ECSJ 2016 Spring

電気化学会第83回大会
2016年3月29－31日
大阪大学　大学院工学研究科（吹田キャンパス）

講演要旨集





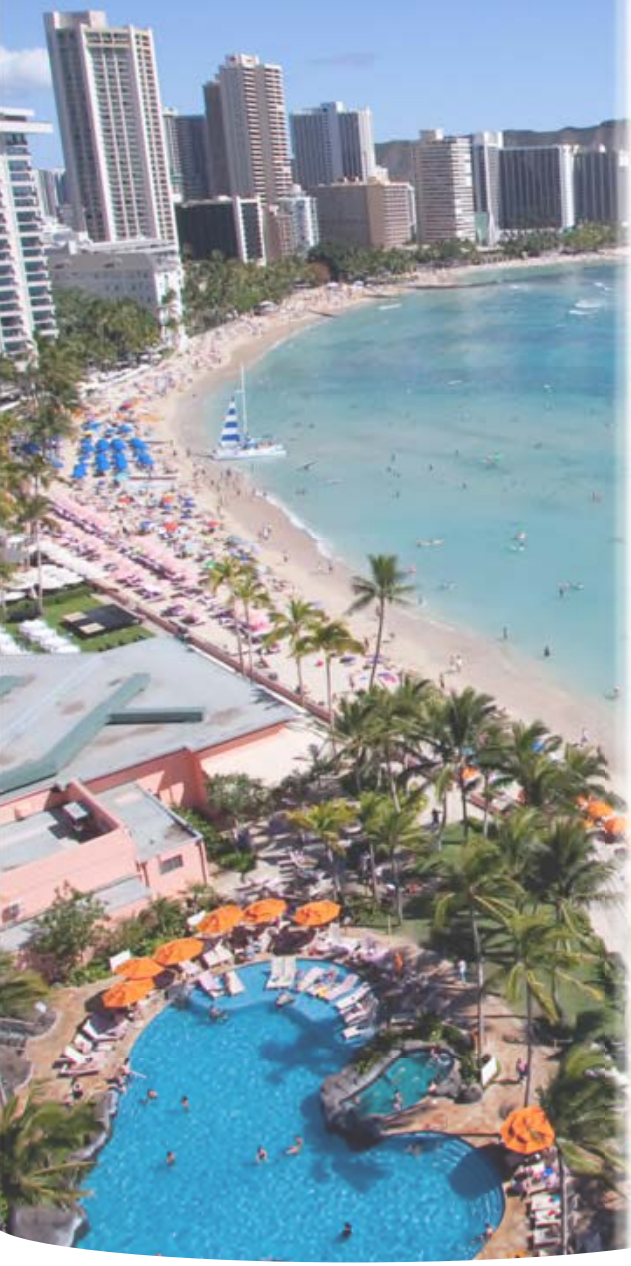
大阪大学
公式マスコットキャラクター
「ワニ博士」



公益社団法人　電気化学会
国立大学法人　大 阪 大 学

PRiME 2016

PRIME™
PACIFIC RIM MEETING
ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE SCIENCE
2016



2016年電気化学会 (ECSJ)秋季大会
第230回米国電気化学会(ECS)大会
2016年韓国電気化学会(KECS)秋季大会

会期　**2016年10月2日～10月7日**
会場　**米国ハワイ州ホノルル**
　　ハワイコンベンションセンター

アブストラクト　受付中
※ 受付締切 ※　2016年4月15日

発表・参加申込詳細は、下記サイトでご覧いただけます。
http://www.electrochem.org/

公式旅行代理店　TOBU GROUP 東武トップツアーズ

東武トップツアーズ株式会社　東京法人西事業部
PRiME2016　オフィシャルツアー事務局
東京都千代田区三番町5-7　精糖会館4階
TEL : 03-5212-7103　　FAX : 03-5212-7096
EMAIL : prime2016@tobutoptours.co.jp

◎ 航空券・宿泊のセットプランだけでなく航空券・ご宿泊のみのお申込も承ります。
◎ PRiME2016申込専用ホームページを開設します。
　＊近日開設予定

PRiME2016 に関しての問い合わせ先：
〒102-0074
東京都千代田区九段南4-8-30 アルス市ヶ谷202
公益社団法人電気化学会PRiME2016係
TEL : 03-3234-4213　FAX : 03-3234-3599
EMAIL : ecsj@electrochem.jp
WEB　: http://www.electrochem.jp/

HAWAI'I CONVENTION CENTER
Where Business and Aloha Meet
AEG facilities

The Electrochemical Society of Japan
ECS
THE KOREAN ELECTROCHEMICAL SOCIETY 한국전기화학회

後援：中国電気化学会、王立オーストラリア化学会、応用物理学会ほか

PRiME2016 ～2016年電気化学会秋季大会～
公式旅行代理店からのオトクなお知らせ

TOBU TOP TOURS

アラモアナホテル（部屋指定なし）利用・6日間(10月２日出発)

旅行代金 **１６５，０００円** / お1人様あたり

羽田発着／JAL または ANA エコノミークラス利用

（燃油サーチャージ、国内・海外空港諸税は含まれておりません）

7月２０日(水)
15：00受付まで
限定

その他、各種コースをご用意しております！！！

申込特典 1
ハワイリゾートブック
プレゼント

申込特典 2
レインボートロリー
無料乗車券を期間中
プレゼント！

申込特典 3
出入国書類無料作成！

申込特典 4
ESTA（渡航認証システム）
代行申請を通常￥4,320-
を¥2,160-にて承ります
（別途実費$14必要）

申込特典 5
ハワイ情報誌LaniLani
プレゼント

※申込特典は７月２０日（水）15時00分 まで に受付させていただいた方限定です。
※このチラシでは、まだお申込を受付けておりません。
※専用申込サイトは３月２９日（火）15時00分 より受付開始いたしますのでWEBにてお申込ください。
（受付開始時間は若干変更になる場合もございます。予めご了承くださいませ）
※下記申込欄にメールアドレスをご記入 または 名刺の添付をお願いします。
※下記「個人情報の取扱いについて」同意の上、ご記入・ご提出ください。

【 お客様控え 】

E-mail:

（個人情報の取扱いについて）　※必ずお読みください。
東武トップツアーズ株式会社（以下、「当社」とします。）とハワイ州観光局は、「個人情報の保護に関する法律」ならびに「当社個人情報保護方針」に基づき、お客様の個人情報を以下のようにお取扱いし、保護に努めております。
（1）お客様個人情報の利用目的
当社は、本書面によりお預かりするお客様の個人情報につきまして、３月29日(火)に受付を開始するPRiME2016オフィシャルツアーお申込サイトのご案内とお客様とのご連絡のために利用させていただきます。
また、ハワイ州観光局は、本書面によりお預かりするお客様の個人情報につきまして、PRiME2016実施に向けてマーケット分析や客層データの集計、メールマガジンの配信のために利用させていただきます。
（2）ご旅行の申込みにあたって
申込サイトからの旅行のお申込にあたっては、旅行手配に関する個人情報の取扱いについて、改めてお客様にご同意をいただいたうえで契約を締結させていただきます。
（3）お客様個人情報に関するお問合せ、開示、削除等のご請求手続について
当社が保有するお客様の個人情報につきまして、利用目的の通知、個人情報の開示、個人情報の訂正・追加・削除、個人情報の利用の停止、個人情報の消去もしくは第三者提供の停止等をご希望の場合は、必要となる手続についてご案内いたしますので、下記のお問合せ先までお申出ください。なお、個人情報管理責任者は当社コンプライアンス室長となります。
個人情報の取扱いに関するお問合せ、苦情等は、下記にお申出ください。
東武トップツアーズ株式会社　東京法人西事業部　顧客個人情報取扱管理者　千田　淳　TEL　03-5212-7103
東武トップツアーズ株式会社　コンプライアンス室長　個人情報管理責任者　坂巻　徹也　TEL　03-3622-6099
ハワイ州観光局　営業本部長　寺本　竜太　TEL 03-5212-4643

【お問合せ先】PRiME2016 オフィシャルツアー事務局
（東武トップツアーズ株式会社　東京法人西事業部内 ）
TEL:03-5212-7103/FAX:03-5212-7096
E-mail:prime2016@tobutoptours.co.jp

＊学会スケジュールに合わせて、航空券・ご宿泊のみのお手配も承ります＊
【PRiME2016申込専用ホームページ 】 https://conv.toptour.co.jp/shop/evt/PRiME2016japan/

キリトリ

【PRiME2016メール配信申込欄】 ※本チラシ掲載の「個人情報の取扱いについて」に同意の上、本書を提出します。

E-mail ：

所属:　　お名前：　　電話番号：

ご記入後、総合受付そばにあります【PRiME2016専用デスク】までお持ちください。

電気化学会第83回大会

参加のご案内

平成 28 年 3 月 29 日（火）～ 31 日（木）

大阪大学大学院工学研究科

（大阪府吹田市山田丘 2-1）

大会本部　電話 090-8946-6786（携帯）

公益社団法人　電 気 化 学 会

東京都千代田区九段南4－8－30 アルス市ヶ谷202

講演要旨集取扱いの注意

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

電気化学会第83回大会実行委員

実行委員長	桑畑　進	大阪大学	大学院工学研究科
大会学術企画委員・幹事	津田　哲哉	大阪大学	大学院工学研究科
	跡部　真人	横浜国立大学	大学院環境情報研究院
	安部　武志	京都大学	大学院工学研究科
	雨夜　徹	大阪大学	大学院工学研究科
	有吉　欽吾	大阪市立大学	大学院工学研究科
	五百蔵　勉	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
	石川　正司	関西大学	化学生命工学部
	稲葉　稔	同志社大学	理工学部
	今中　信人	大阪大学	大学院工学研究科
	今西　哲士	大阪大学	大学院基礎工学研究科
	上松　太郎	大阪大学	大学院工学研究科
	内田　悟史	関西大学	先端科学技術推進機構
	内本　喜晴	京都大学	大学院人間・環境学研究科
	江口　浩一	京都大学	大学院工学研究科
	大堺　利行	神戸大学	大学院理学研究科
	折笠　有基	京都大学	大学院人間・環境学研究科
	加納　健司	京都大学	大学院農学研究科
	川口　健次	同志社大学	研究開発推進機構
	北隅　優希	京都大学	大学院農学研究科
	倉谷　健太郎	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
	後藤　琢也	同志社大学	理工学部
	小西　宏和	大阪大学	大学院工学研究科
	栄部　比夏里	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
	作田　敦	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
	作花　哲夫	京都大学	大学院工学研究科
	佐藤　縁	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 省エネルギー研究部門
	佐野　光	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
	白井　理	京都大学	大学院農学研究科
	城間　純	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
	妹尾　博	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
	辰巳砂昌弘	大阪府立大学	大学院工学研究科
	田村　真治	大阪大学	大学院工学研究科
	土谷　博昭	大阪大学	大学院工学研究科
	土井　貴之	同志社大学	理工学部
	鳥本　司	名古屋大学	大学院工学研究科
	永井　つかさ	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
	西　直哉	京都大学	大学院工学研究科
	布谷　直義	大阪大学	大学院工学研究科
	野平　俊之	京都大学	エネルギー理工学研究所
	萩原　理加	京都大学	大学院エネルギー科学研究科
	林　晃敏	大阪府立大学	大学院工学研究科
	樋口　栄次	大阪府立大学	大学院工学研究科
	深見　一弘	京都大学	大学院工学研究科
	福塚　友和	京都大学	大学院工学研究科
	藤本　慎司	大阪大学	大学院工学研究科
	前田　耕治	京都工芸繊維大学	大学院工芸科学研究科
	牧　秀志	神戸大学	大学院工学研究科
	松井　敏明	京都大学	大学院工学研究科
	松本　一彦	京都大学	大学院エネルギー科学研究科
	松本　一	産業技術総合研究所	エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
	水畑　穣	神戸大学	大学院工学研究科
	宮崎　晃平	京都大学	大学院工学研究科
	邑瀬　邦明	京都大学	大学院工学研究科
	盛満　正嗣	同志社大学	理工学部
	門間　聰之	早稲田大学	先進理工学部
	南本　大穂	北海道大学	大学院理学研究院
	棟方　裕一	首都大学東京	都市環境学部
	村越　敬	北海道大学	大学院理学研究院
	山縣　雅紀	関西大学	化学生命工学部
	山本　雅博	甲南大学	理工学部
	吉井　一記	慶應義塾大学	理工学部
本部庶務理事	昆野　昭則	静岡大学	大学院工学研究科
	斉藤　美佳子	東京農工大学	大学院工学研究院

電気化学会第83回大会プログラム

2016年3月29日（火）～31日（木）　　大阪大学 大学院工学研究科（大阪府吹田市山田丘２－１）

	第1日・3月29日（火）	第2日・3月30日（水）	第3日・3月31日（木）
A会場 C1-111	「電気化学反応・基礎一般, 応用一般, 測定法, 環境化学」 1A17 ～ 1A29（13:00 ～ 16:15）		
B会場 C1-211	S6「溶融塩化学の最前線」 1B01 ～ 1B30（9:00 ～ 16:30）		
C会場 C1-212	S1「溶液化学の新しい展開」 特1C05 ～ 1C24（9:00 ～ 15:00）		
D会場 C1-312	S12「腐食科学と表面処理：新技術の応用」 1D01 ～ 1D27（9:00 ～ 15:45）		
E会場 R1-211	S17「ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス」 1E05 ～ 1E32（10:00 ～ 17:00）	S17「ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス」 2E05 ～ 2E11（10:00 ～ 11:45）	
F会場 R1-212	S14「マイクロ～ナノ構造・デバイス形成の最先端技術」 1F19 ～ 1F34（13:30 ～ 17:30）		
G会場 R1-213	S15「蛍光体とその応用」 特1G17 ～ 1G26（13:00 ～ 15:30）		
H会場 R1-214	S2「分子機能電極－界面電子移動制御とその応用」 1H03 ～ 1H36（9:30 ～ 18:00）	S2「分子機能電極－界面電子移動制御とその応用」 2H03 ～ 2H12（9:30 ～ 12:00）	S2「分子機能電極－界面電子移動制御とその応用」 3H03 ～ 3H12（9:30 ～ 12:00）
I会場 R1-311	S10「キャパシタ技術の新しい展開」 1I05 ～特1I30（10:00 ～ 17:00）	S10「キャパシタ技術の新しい展開」 2I04 ～特2I10（9:45 ～ 12:00）	
J会場 R1-312	S19「電力貯蔵技術の新しい展開」 特1J17 ～ 1J37（13:00 ～ 18:15）	S3「光電気化学とエネルギーの変換」 2J03 ～ 2J10（9:30 ～ 11:30）	S3「光電気化学とエネルギーの変換」 3J01 ～ 3J33（9:00 ～ 17:15）
K会場 U2-311	S9-1「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 1K05 ～ 1K32（10:00 ～ 17:00）	S9-1「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 2K01 ～特2K10（9:00 ～ 12:00）	S9-1「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 3K01 ～ 3K23（9:00 ～ 14:45）
L会場 U2-312	S8「電池の新しい展開」 1L03 ～ 1L37（9:30 ～ 18:15）	S8「電池の新しい展開」 2L01 ～ 2L12（9:00 ～ 12:00）	S8「電池の新しい展開」 3L01 ～ 3L27（9:00 ～ 15:45）
M会場 U3-211	S8「電池の新しい展開」 1M03 ～ 1M37（9:30 ～ 18:15）	S8「電池の新しい展開」 2M01 ～受2M11（9:00 ～ 12:00）	S8「電池の新しい展開」 3M01 ～ 3M29（9:00 ～ 16:15）
N会場 E1-115	S9-2「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 1N05 ～ 1N32（10:00 ～ 17:00）	S9-2「燃料電池の展開－材料からシステムまで」 2N01 ～ 2N05（9:00 ～ 10:15）	
O会場 E1-216	S16「クロモジェニック材料の新展開」 特1O18 ～ 1O31（13:15 ～ 16:45）		
P会場 E1-217	S7「固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性」 1P01 ～ 1P33（9:00 ～ 17:15）	S7「固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性」 2P01 ～特2P12（9:00 ～ 12：15）	
Q会場 M1-211	S20「電子材料及びナノ機能素子技術」 特1Q01 ～ 1Q27（9:00 ～ 15:45）	S20「電子材料及びナノ機能素子技術」 特2Q01 ～ 2Q11（9:00 ～ 11:45）	S11「電解技術の新展開」 3Q05 ～ 3Q29（10:00 ～ 16:15）
R会場 M1-213	S18「明日をひらく技術・教育シンポジウム」 1R07 ～ 1R33（10:30 ～ 17:15）		
S会場 M1-214	S4「有機電気化学のフロンティア」 1S05 ～特1S29（10:00 ～ 16:45）	S4「有機電気化学のフロンティア」 招2S05 ～特2S10（10:00 ～ 12:00）	
T会場 M1-311	S8「電池の新しい展開」 1T03 ～ 1T37（9:30 ～ 18:15）	S8「電池の新しい展開」 2T01 ～ 2T12（9:00 ～ 12:00）	S8「電池の新しい展開」 3T01 ～ 3T28（9:00 ～ 15:15）
U会場 M3-211	S13「化学センサの新展開」 1U04 ～ 1U33（9:45 ～ 17:15）	S13「化学センサの新展開」 2U03 ～受2U11（9:30 ～ 12:00）	S13「化学センサの新展開」 3U02 ～ 3U28（9:15 ～ 16:00）
V会場 M3-212	S5「生命科学と電気化学」 1V01 ～ 1V32（9:00 ～ 17:00）	S5「生命科学と電気化学」 2V01 ～受2V11（9:00 ～ 12:00）	S5「生命科学と電気化学」 3V01 ～ 3V30（9:00 ～ 16:30）
U2-211 U2-212 U2-213	「ポスターセッション」「ミキサー」 PS01 ～PS102（18:00 ～ 20:00） PBT01 ～PBT16（18:00 ～ 20:00） PFC01 ～PFC41（17:30 ～ 19:30）		
式典会場		「各賞表彰」　（15:00 ～ 16:00） 「学会賞受賞講演」　（16:00 ～ 16:45） 「加藤記念講演」　（16:55 ～ 17:40）	
懇親会等	「ランチョンセミナー」 （12:00 ～ 12:50）	「男女共同参画交流昼食会」 （12:00 ～ 12:50） 「企業説明会」　（13:00 ～ 17:00） 「懇親会」　（18:00 ～ 20:00）	

第2日・3月30日（水）

【学会賞受賞講演】

（16：00 ～ 16：45）

イオン液体の基礎物性理解に基づく機能設計と材料化（横浜国立大学）渡邉　正義

【加藤記念講演】

（16：55 ～ 17：40）

細胞の電気化学（東京農工大学）松永　　是

A会場

第1日・3月29日（火）

【電気化学反応・基礎一般，応用一般，測定法，環境化学】

（13：00 ～ 14：00）

1A17　Electrochemical Properties of Ball-milled Hexagonal Boron Nitride（h-BN）for Lithium Intercalation（京都大学）○金玎亮，山末 英嗣，奥村 英之，石原 慶一，市坪 哲

1A18　高磁場中で生じる気体発生反応なしのマイクロバブルの発生（職業能力開発総合大学校，物質・材料研究機構，埼玉県庄和浄水場，港湾職業能力開発短期大学校横浜校，東北大学，早稲田大学，北海道職業能力開発大学校，山形県立産業技術短期大学校）○青柿 良一，森本 良一，三浦 美紀，茂木 巖，杉山 敦史，三浦 誠，押切 剛伸，山内 悠輔

1A19　サイクロトロン電極によるフェリシアン・フェロシアンイオン酸化還元反応で生じるイオン空孔寿命の測定（早稲田大学，埼玉県庄和浄水場，東北大学，港湾職業能力開発短期大学校横浜校，北海道職業能力開発大学校，山形県立産業技術短期大学校，物質・材料研究機構，職業能力開発総合大学校）○杉山 敦史，森本 良一，逢坂 哲彌，茂木 巖，三浦 美紀，三浦 誠，押切 剛伸，山内 悠輔，青柿 良一

1A20　銅電析における磁気デンドライト効果（北海道職業能力開発大学校，山形県立産業技術短期大学校，早稲田大学，埼玉県庄和浄水場，東北大学，港湾職業能力開発短期大学校横浜校，物質・材料研究機構，職業能力開発総合大学校）○三浦 誠，押切 剛伸，杉山 敦史，森本 良一，茂木 巖，三浦 美紀，山内 悠輔，青柿 良一

（14：00 ～ 15：00）

1A21　マイクロ電極における磁気電気化学キラリティの挙動（東北大学，職業大）○茂木 巖，青柿 良一，高橋 弘紀

1A22　銅電極上での硝酸イオンの還元反応における振動現象の発生機構（東京電機大学，大阪大学）○久下 晃雅，山田 祐理，中西 周次，向山 義治

1A23　白金電極上での過酸化水素還元に対するアルカリ金属イオンの影響（東京電機大学，大阪大学）○原 大輔，川﨑 裕和，菊池 光延，山田 祐理，中西 周次，向山 義治

1A24　重力電極による塩化物溶液中の銅の溶解析出反応におけるイオン空孔電荷測定（山形県立産業技術短期大学校，北海道職業能力開発大学校，早稲田大学，埼玉県庄和浄水場，東北大学，港湾職業能力開発短期大学校横浜校，物質・材料研究機構，職業能力開発総合大学校）○押切 剛伸，三浦 誠，杉山 敦史，森本 良一，茂木 巖，三浦 美紀，山内 悠輔，青柿 良一

（15：00 ～ 16：15）

1A25　安価な汎用ADコンバータ／任意波形発生器を用いる電気化学計測（千葉大学）大川 祐輔

1A26　水素前方散乱測定を用いた界面近傍の水素濃度その場観察（東北大学，東レリサーチセンター）○大口 裕之，齋藤 正裕，佐藤 豊人，桑野 博喜，折茂 慎一，一杉 太郎

1A27　酸化還元種が共存する溶液¦電極界面における電気毛管方程式（京都大学，JST-CREST，甲南大学）○北隅 優希，白井 理，山本 雅博，加納 健司

1A28　白金電析のEQCM解析-水素吸着の影響-（兵庫県立大学，神港精機）○八重 真治，萩原 泰三，横山 綾乃，岡本 真，福室 直樹

1A29　各種貴金属電極を用いた二酸化炭素飽和水溶液中の電気化学測定（長岡技術科学大学）○高田 晴旭，白仁田 沙代子，梅田 実

B会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：溶融塩化学の最前線】

主催：溶融塩委員会

（9：00 ～ 10：00）

1B01　室温イオン液体中におけるバインダーフリーSiナノ粒子負極の表面生成物の解析（岩手大学，本田技術研究所）宇井 幸一，○菊池 研太，門磨 義浩，竹口 竜弥，川村 壮史，垣木 智行，鋤柄 宜

1B02　光学顕微鏡によるバイオフィルム観察のためのイオン液体を用いた試料固定の可能性（鈴鹿工業高等専門学校，和歌山工業高等専門学校）○兼松 秀行，平井 信充，綱島 克彦，小川 亜希子

1B03　溶媒和イオン液体へのCO_2の溶解性と物性変化（横浜国立大学，産業技術総合研究所）○渡辺 桂矢，加藤 めぐみ，牧野 貴至，Morgan L. Thomas，亀井 優太朗，万代 俊彦，金久保 光央，獨古 薫，渡邉 正義

1B04　CO_2を共溶媒に用いた溶媒和イオン液体のリチウム系二次電池電解液への適用（横浜国立大学，産業技術総合研究所）○加藤 めぐみ，渡辺 桂矢，牧野 貴至，Morgan L.，Thomas，亀井 優太朗，万代 俊彦，金久保 光央，獨古 薫，渡邉 正義

（10：00 ～ 10：45）

1B05　$AlCl_3$-[C_2mim]Cl室温溶融塩からのAl-Nb合金電析（大阪大学）○松井 郷，津田 哲哉，桑畑 進

1B06　イオン液体¦水界面における酸化還元反応によるポリチオフェン・金複合体の作製：イオン種が構造に及ぼす影響（京都大学）○矢島 郁実，柿並 達也，西 直哉，天野 健一，作花 哲夫

1B07　分子動力学法を用いた四級アンモニウム系イオン液体¦電極界面構造の研究：長鎖、短鎖アルキル基の組み合わせが及ぼす影響（京都大学）○片倉 誠士，西 直哉，小林 和弥，天野 健一，作花 哲夫

（11：00 ～ 12：00）

1B09　アミド系イオン液体中におけるビス（アセチルアセトナト）パラジウムの電極反応（慶應義塾大学）○吉井 一記，押野 洋輔，立川 直樹，片山 靖

1B10　Electrochemical preparation of platinum nanoparticles from bis(acetylacetonato)platinum(II) in some amide-type ionic liquids（慶應義塾大学，ミラノ工科大学）○スルタナ シャルミン，立川 直樹，吉井 一記，マガグニン ルカ，片山 靖

1B11　イオン液体／金属スパッタリングによるAu系合金ナノ粒子の作製と電極触媒活性（名古屋大学，大阪大学）○亀山 達矢，板谷 和哉，桑畑 進，鳥本 司

1B12　金属スパッタリングにより作製したRu-Ni複合ナノ粒子の尿素酸化活性（名古屋大学，大阪大学）○棗山 裕紀，板谷 和哉，亀山 達矢，桑畑 進，鳥本 司

（13：00 ～ 14：00）

1B17　溶融$CaCl_2$中におけるホウケイ酸ガラスの電解還元（京都大学）○片所 優宇美，楊 肖，安田 幸司，野平 俊之

1B18　易水溶性KF-KCl溶融塩中におけるチタンの電析反応（京都大学）○法川 勇太郎，安田 幸司，野平 俊之

1B19　溶融$CaCl_2$中でのV_2S_3の電解還元（北海道大学）○松崎 隆洋，鈴木 宣好，南家 綾江，夏井 俊悟，菊地 竜也，鈴木 亮輔

1B20　易水溶性KF-KCl溶融塩中からの結晶Si膜電析における最適電解条件の検討（京都大学，早稲田大学）○佐伯 一麦，安田 幸司，野平 俊之，萩原 理加，本間 敬之

（14：00 ～ 15：00）

1B21　溶融$CaCl_2$中における液体Zn陰極上でのSiO_2直接電解還元挙動（京都大学，早稲田大学）○井戸 彬文，楊

肖，安田 幸司，野平 俊之，萩原 理加，本間 敬之

1B22　低融点アルカリ金属溶融塩中における合剤電極の界面電荷移動抵抗（産業技術総合研究所）○窪田 啓吾，松本 一

受1B23　イオン液体および常温溶融錯体のイオン輸送特性の解析と蓄電デバイスへの応用（山口大学）上野 和英

（15：00 ～ 15：45）

1B25　グライム-マグネシウム塩錯体の基礎物性および熱的・電気化学的安定性（横浜国立大学，産業技術総合研究所，京都大学）○鈴木 聡真，寺田 尚志，万代 俊彦，都築 誠二，渡辺 桂矢，亀井 優太朗，上野 和英，獨古 薫，渡邉 正義

1B26　酸化還元活性イオン液体のモデル系としての高粘性媒質中のビオロゲンの電気化学解析（長崎大学）○田原 弘宣，松村 裕登，池田 知弥，相樂 隆正

1B27　Au電極表面ナノスケール構造が界面イオン液体の電気二重層形成に及ぼす効果（大阪大学）○宮口 奈穂，福井 賢一，今西 哲士

（16：00 ～ 16：45）

1B28　二次電池用電解質としてのイオン液体の合成と評価（VI)-充放電特性に及ぼす双性イオンの効果-Synthesis and Characterization of Ionic Liquids as Electrolytes for Battery Applications (VI)-Effect of zwitterion on charge/discharge properties-（上智大学）○堀内 俊輔，藤田 正博，竹岡 裕子，陸川 政弘

1B29　クラウンエーテル包摂ヒドロニウムイオンを用いた新規イオン液体の合成（京都大学）○竹岡 駿，北田 敦，深見 一弘，邑瀬 邦明

1B30　ホスホニウムイオン液体中でのアニリンの電解重合反応（和歌山工業高等専門学校，横浜国立大学，富山大学）○綱島 克彦，伊藤 大樹，松宮 正彦，小野 恭史

C会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：溶液化学の新しい展開】

主催：溶液化学懇談会

（10：00 ～ 10：45）

特1C05　超強塩基DBU―低級アルコール―CO_2混合系の溶液構造（佐賀大学）梅木 辰也

（11：00 ～ 11：45）

1C09　電位差滴定法によるスルホン系電解液中のMg^{2+}ーCl^-錯生成反応の平衡解析（（株）デンソー，新潟大学）○北川 寛，成瀬 淳一，加藤 江里子，齊藤 蒼思，梅林 泰宏

1C10　イオン液体塩橋を用いた硫酸中の水素イオンおよび硫酸イオンの単独イオン活量測定（甲南大学，JST-CREST，pH計測科学ラボラトリー）○中村 稜雅，橋本 凌，山本 雅博，垣内 隆，村上 良

1C11　分子スケールから見るナノ粒子のStokes-Einsteinの関係とstick境界条件の起源（新潟大学）○石井 良樹，大鳥 範和

（13：15 ～ 14：00）

1C18　様々な電解液中におけるリチウムポリスルフィドの溶解性評価（山口大学）○余語 裕隆，上野 和英，堤 宏守

1C19　LiPF6を溶解したフッ素化アルキルリン酸エステル溶液のイオン構造と熱分析Ion structure and thermal analysis of fluorinated alkyl-phosphate solutions dissolving LiPF6（山口大学，東ソー有機化学（株））○トドロフ ヤンコ マリノフ，藤井 健太，青木 雅裕，三村 英之，吉本 信子，森田 昌行

1C20　低振動数偏光Ramanスペクトルおよび同位体置換法中性子回折によるテトラヒドロフラン溶液中におけるリチウムイオンの溶媒和構造（山形大学）○亀田 恭男，蛯名 咲，天羽 優子，臼杵 毅

（14：15 ～ 15：00）

1C22　高濃度電解質水溶液における電位窓の検討（京都大学）○横山 悠子，宮崎 晃平，福塚 友和，安部 武志

1C23　$(Na, K)_3AlF_6 : Mn^{4+}$蛍光体の合成と発光特性（大阪大学）○町田 憲一，高濱 裕子，西本 聖久，半澤 弘昌

1C24　ハイドロフルオロエーテルで希釈したリチウム-グライム錯体系溶媒和イオン液体中のリチウム局所構造（新潟大学，山口大学，Chalmers University of Technology，電力中央研究所，産総研，山形大学，横浜国立大学）齊藤 蒼思，渡辺 日香里，上野 和英，万代 俊彦，関 志朗，都築 誠二，亀田 恭男，獨古 薫，渡邉 正義，○梅林 泰宏

D会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：腐食科学と表面処理；新技術の展開】

主催：腐食専門委員会

（9：00 ～ 10：00）

1D01　耐候性鋼のさび/鋼模擬界面の腐食挙動に及ぼすNi添加の影響（東北大学，JFEスチール（株））○菅原 優，井上 和香，蓬田 綾香，武藤 泉，原 信義，釣 之郎

1D02　燃料電池セパレータ環境におけるステンレス鋼の耐食性に及ぼす鋼中Cr量の影響（JFEスチール（株））○矢野 孝宜，石川 伸，上 力

1D03　ステンレス鋼の腐食に及ぼす有機酸の影響（横浜国立大学，国際石油開発帝石）○滝口 頌平，岡崎 慎司，笠井 尚哉，紀平 寛，砂場 敏行，平野 奨

1D04　炭素鋼の動電位分極曲線に対する添加アニオンの影響（北海道大学）西村 基，北川 裕一，中西 貴之，長谷川 靖哉，○伏見 公志

（10：00 ～ 11：00）

1D05　Platinum Dissolution in Alkaline Electrolytes（東京工業大学）○王 中奇，多田 英司，西方 篤

1D06　隙間での鉄のアノード分極下でみられる電流振動（京都大学）○万ノ 友哉，深見 一弘，北田 敦，邑瀬 邦明

1D07　加速腐食試験における金属表面近傍pH分布の化学イメージ測定（東北大学）○宮本 浩一郎，榊田 さくら，吉信 達夫

1D08　伝送線モデルを用いた黄銅のインピーダンススペクトルの解析（東京理科大学）○星 芳直，田部井 梢，四反田 功，板垣 昌幸

（11：00 ～ 12：00）

1D09　表面ナノホール構造を有する316Lステンレス鋼の水溶液環境での疲労寿命（大阪大学）○山田 夏子，土谷 博昭，藤本 慎司

1D10　ナノホール構造を有する医療用金属材料の水溶液中摩擦摩耗特性（大阪大学）○田路 千恵，宮部 さやか，土谷 博昭，藤本 慎司

1D11　低電圧領域におけるマグネシウム合金のアノード酸化に及ぼす電解液種の影響（工学院大学）○兵藤 礼司，橋本 英樹，阿相 英孝，小野 幸子

1D12　アノード酸化チタンの皮膜厚分布に対するUV光照射の影響（北海道大学）金澤 友美，北川 裕一，中西 貴之，長谷川 靖哉，○伏見 公志

（13：00 ～ 14：00）

1D17　アルミニウムの陽極酸化を用いたガラス上への微細パターンの形成（京都大学）○加藤 美奈子

1D18　核磁気共鳴分光法によるアノード酸化ポーラスアルミナの局所構造解析（工学院大学，（株）JEOL RESONANCE，日本電子（株））○橋本 英樹，阿相 英孝，矢澤 宏次，島 政英，小野 幸子

1D19　二層アノード酸化にもとづく大周期ポーラスアルミナの形成挙動（首都大学東京）○柳下 崇，石井 崇之，益田 秀樹

1D20　窒素吸着法による陽極酸化ポーラスアルミナの細孔径分布評価（首都大学東京）○大塚 雅也，武井 孝，柳下 崇，益田 秀樹

（14：00 ～ 15：00）

1D21　カ ソード分極によるメソポーラスブラックTiO_2皮

膜の作製とその電気化学的特性（北海道大学，鳥取大学）○岡崎 有杜，朱 春宇，辻 悦司，青木 芳尚，幅崎 浩樹

1D22　銀のアノード酸化による多孔質皮膜の形成（東京工科大学）西尾 和之

1D23　QCM法を用いたNi-Al_2O_3複合めっきの解析（岡山大学）○村上 雅大，林 秀考，寺西 貴志，岸本 昭

1D24　異種金属多層めっき膜の作製とその物性評価（北海道大学，東北大学）○坂入 正敏，三浦 誠司，永田 晋二

（15：00 ～ 15：45）

1D25　油水界面に吸着した微粒子と電析金属薄膜との相互作用（京都大学）○作花 哲夫，笹尾 一将，深見 一弘，天野 健一，西 直哉

1D26　カソード還元法を用いた大気中における錫の酸化被膜の成長に関する検討（東京電機大学，ニホンハンダ）○齋藤 博之，熊倉 正明，山田 和喜，三谷 進

1D27　EQCM法を用いたバイオフィルム形成挙動の解析（鈴鹿工業高等専門学校，（株）ディ・アンド・ディ）○幸後 健，駒田 悠如，平井 信充，兼松 秀行，生貝 初，佐野 勝彦

E会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

（10：00 ～ 11：00）

1E05　分子動力学法を用いた水溶液/グラファイト電極界面に形成される電気二重層の局所解析（大阪大学）○今井 雅也，横田 泰之，稲垣 耕司，森川 良忠，福井 賢一

1E06　プラズモン光増強電場による単一単層カーボンナノチューブの光化学反応（北海道大学，東京大学）○保田 諭，吉井 孝拓，千足 昇平，丸山 茂夫，村越 敬

1E07　電気化学手法を用いた金ナノ二量体構造の精密制御（北海道大学）○南本 大穂，及川 隼平，大貫 温順，保田 諭，村越 敬

1E08　ナノ電気化学セル顕微鏡を用いたMoS_2の触媒活性サイトの電気化学イメージング（金沢大学，JSTさきがけ，東北大学）○高橋 康史，猪又 宏貴，王 子謙，伊藤 良一，熊谷 明哉，珠玖 仁，福間 剛士，陳 明偉，末永 智一

（11：00 ～ 11：45）

1E09　ナノ電気化学セル顕微鏡を用いたグラファイト/グラフェン表面の電気化学活性の可視化（東北大学，金沢大学）○熊谷 明哉，高橋 康史，三浦 千穂，珠玖 仁，末永 智一

招1E10　単分子素子の電子物性計測と機能発現（大阪大学）山田 亮

（13：00 ～ 14：00）

特1E17　Spectroelectrochemistry：電極界面に「光」をあてた50年（北海道大学）大澤 雅俊

1E20　リン酸イオンの金電極表面への吸着：pH依存性（北海道大学，信州大学，名古屋工業大学）○矢口 桃，内田 太郎，本林 健太，大澤 雅俊

（14：00 ～ 15：00）

1E21　イオン液体修飾電極によるシアノ鉄錯体の捕捉と酸化還元応答：表面増強赤外吸収分光による検討（名古屋工業大学，北海道大学）北川 竜也，猪股 智彦，小澤 智宏，増田 秀樹，○本林 健太，大澤 雅俊

1E22　非水溶媒中における酸素還元反応：リチウム空気電池の基礎研究（北海道大学）喬 羽，劉 燦，○叶 深

1E23　IV-SFG法を用いたイオン液体/Pt電極界面構造のLi^+添加効果に関する研究（II）（東京工業大学，関西大学，上海大学）○三輪 祐次郎，岩橋 崇，酒井 康成，山縣 雅紀，石川 正司，周 尉，大内 幸雄

1E24　高速AFMによる立方体型及び八面体型PtNi合金ナノ微粒子の溶解過程の形状依存性観測（千葉大学）○守田 一帆，中村 将志，星 永宏

（15：00 ～ 16：00）

特1E25　イオン液体を用いるナノ材料の合成法と観察法の開発（大阪大学，名古屋大学）○桑畑 進，津田 哲哉，上松 太郎，鳥本 司

1E28　電子移動による蛍光消光を利用した半導体ナノ粒子表面微細構造の分析（大阪大学，名古屋大学）○上松 太郎，下村 栄介，鳥本 司，桑畑 進

（16：00 ～ 17：00）

1E29　酸化亜鉛一次元ナノ構造体の表面形状が色素増感太陽電池の性能に及ぼす影響（中央大学）長村 佳祐，高橋 憲成，○松永 真理子

1E30　Au（111）電極界面におけるCu-UPDの構造ダイナミクス（千葉大学，JASRI，物材機構）○坂西 貴広，中村 将志，田尻 寛男，坂田 修身，星 永宏

1E31　Au（111）電極上における金属イオンの吸着構造ダイナミクス（千葉大学，JASRI/spring8，NIMS（物質・材料研究機構））○前畑 雄飛，中村 将志，田尻 寛男，坂田 修身，星 永宏

1E32　表面X線散乱法を用いたハロゲン化物イオンを含むイオン液体中でのAu（111）電極表面のその場構造解析 -カチオン種依存性-（日本原子力研究開発機構）○田村 和久，西畑 保雄

第2日・3月30日（水）

（10：00 ～ 11：00）

2E05　金属ポルフィセン単分子膜の作製と電気化学界面における相転移現象（熊本大学，九州大学，兵庫県立大学）川本 鉄平，○吉本 惣一郎，大川原 徹，阿部 正明，久枝 良雄

2E06　イオン液体電気化学界面におけるハロゲン化物イオンが吸着した金単結晶電極の溶解現象（熊本大学）西守 功一，上田 博幸，西山 勝彦，○吉本 惣一郎

2E07　ホスホリルコリン基およびスルホベタイン基を持つナノ構造分子膜の表面構造解析および機能評価（産業技術総合研究所）○澤口 隆博，田中 睦生

2E08　Au（111）上に修飾したフラーレン薄膜のイオン液体への溶解に対する掃引速度および測定温度の影響（熊本大学，くまもと有機薄膜技術高度化支援センター）○上田 博幸，西山 勝彦，吉本 惣一郎

（11：00 ～ 11：45）

2E09　イオン液体電解液中におけるチタン酸リチウム表面の原子スケールAFM構造分析（京都大学，産業技術総合研究所）○一井 崇，内田 辰徳，橘田 晃宜，宇都宮 徹，杉村 博之

2E10　スズで修飾した単結晶金属電極を用いた硝酸還元。（北海道大学）奥井 学

2E11　電気化学的にリチウム化したシリコン合金の構造特性（お茶の水女子大学，物質・材料研究機構）○近藤 敏啓，青木 菜々，大間知 麻未，魚崎 浩平

F会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：マイクロ～ナノ構造・デバイス形成の最先端技術】

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

（13：30 ～ 14：30）

1F19　電析CoPtナノドットアレイの高保磁力化に向けた微細構造制御（早稲田大学）○ヴォダルツ ジギー，阿部 純也，本間 敬之

1F20　白金マイクロ粒子の析出に起因する絶縁性基板上での白金薄膜形成（京都大学）○小山 輝，深見 一弘，北田 敦，邑瀬 邦明

1F21　ナノポーラス電極の細孔内におけるZn電析：Zn錯体種の影響（京都大学）鈴木 湧也，小山 輝，○深見 一弘，北田 敦，安部 武志，邑瀬 邦明

1F22　陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型としたAl電析によるAlナノ構造体の形成（首都大学東京）○近藤 敏彰，柳下 崇，益田 秀樹

（14：30 ～ 15：30）

1F23　In-Sn合金を前駆体とするイオン液体中でのITOナノ粒子コロイドの作製（名古屋大学，大阪大学）○杉岡 大輔，亀山 達矢，桑畑 進，鳥本 司

1F24　球状粒子を足場にしたチタン酸ナノチューブの作製（東京工業大学）○桑木 聴，北本 仁孝

1F25　アルミナ基板への銅めっき配線形成における酸化亜鉛ナノロッドのバインダー効果（大阪市立工業研究所，ニッコー（株））○品川 勉，谷 淳一，千金 正也，長瀬 歩美，亀井 寛

1F26　陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいたZnOナノロッドアレーの形成（首都大学東京）○中薗 貴志，近藤 敏彰，柳下 崇，益田 秀樹
（15：45 ～ 16：15）

受1F28　界面の持つ機能に着目したナノ材料研究（東京工業大学）松下 祥子
（16：15 ～ 17：30）

1F30　Facile synthesis of anatase TiO2 aerogel as photocatalysts designed for air and water purification（東京工業大学）○李 福志，北本 仁孝

1F31　電析亜鉛のスポンジ構造形成に着目した電極反応過程の解析（早稲田大学）○大谷 智博，永田 雅人，福中 康博，本間 敬之

1F32　陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいたLiナノ規則構造の形成（首都大学東京）○吉田 正弥，近藤 敏彰，柳下 崇，益田 秀樹

1F33　イオン液体を用いたSi電析プロセスにおける$SiCl_4$反応経路の理論的解析（早稲田大学）○藤村 樹，内藤 健博，露木 康博，國本 雅宏，福中 康博，本間 敬之

1F34　電析およびフォトリソグラフィーを利用したナノ/マイクロモーターの作製と評価（東京理科大学）○四反田 功，座間 賢太郎，鈴木 拓真，淺野 裕介，星 芳直，板垣 昌幸

G会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：蛍光体とその応用】

主催：蛍光体研究懇談会

（13：00 ～ 14：15）

特1G17　多層膜誘電体シェルによるナノ蛍光体の発光制御（神戸大学）今北 健二

1G19　コア/シェル構造化による$AgInS_2$ナノ粒子からのバンド端発光（大阪大学，名古屋大学）○輪島 知卓，上松 太郎，鳥本 司，桑畑 進

1G20　液中レーザーアブレーションによるYVO_4：Euナノ粒子の作製と光学評価（東京工業大学）王 浩浩，小田原 修，和田 裕之

1G21　応力発光センサを用いた内面疲労き裂検出法の開発（産業技術総合研究所，九州大学，佐賀大学）○藤尾 侑輝，徐 超男，坂田 義太朗，上野 直広，寺崎 正
（14：30 ～ 15：30）

1G23　Ce^{3+}を中心金属とした有機金属錯体の蛍光特性評価（新潟大学）小泉 敦也，長谷川 拓哉，板谷 篤司，上松 和義，戸田 健司，佐藤 峰夫

1G24　メルト法による透明蛍光体の探索（新潟大学）○戸田 健司，金 善旭，上松 和義，中川 博子，佐藤 峰夫

1G25　Ba-Ca-Al-Si-N系で合成された新規Eu付活赤色蛍光体の結晶構造と発光特性（（株）三菱化学科学技術研究センター，東北大学）○吉村 文孝，山根 久典

1G26　$M^{I}_{2}SiF_6:Mn^{4+}$（M^{I}=K，Rb，Cs）蛍光体を用いたLEDモジュールの試作と発光特性（大阪大学）○町田 憲一，西本 聖久，高濱 裕子，半澤 弘昌

H会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

主催：分子機能電極研究会

（9：30 ～ 10：00）

1H03　MnO_2担持高比表面積ダイヤモンド電極の電気化学キャパシタへの応用（東京理科大学，JST ACT-C）○上田 聖，近藤 剛史，寺島 千晶，相川 達男，湯浅 真

1H04　導電性ダイヤモンドパウダーインクを用いた塗布型ダイヤモンド電極の作製（東京理科大学，JST ACT-C，神奈川科学技術アカデミー）石田 直輝，○近藤 剛史，落合 剛，相川 達男，湯浅 真
（10：00 ～ 11：00）

1H05　ホウ素ドープダイヤモンド電極を用いた電気化学測定用マイクロ流路デバイスの作製（慶應義塾大学，JST-ACCEL）○渡辺 剛志，柴野 修平，前田 英人，若松 邦彦，松本 佳宣，栄長 泰明

1H06　誘電泳動による多層カーボンナノチューブ配向型バイポーラ電極アレイの作製と機能評価（東北大学，トロント大学）○内藤 潮，山田 淑代，珠玖 仁，Samad Ahadian，伊野 浩介，井上 久美，末永 智一

1H07　硫化銅ナノ粒子のプラズモン共鳴に基づく近赤外高速エレクトロクロミック素子（東京大学）○西 弘泰，浅見 啓輔，立間 徹

1H08　二酸化炭素をエチレングリコールに変換するイミダゾリウム塩誘導体修飾電極の検討（（株）東芝）○田村 淳，菅野 義経，西沢 秀之，小野 昭彦，御子柴 智
（11：00 ～ 12：00）

1H09　Efficient One Electron Transfer CO2 Reduction at Modified BDD Photoelectrode（東京理科大学）○ロイ ニティッシュ，平野 裕衣里，栗山 晴男，寺島 千晶，中田 一弥，藤嶋 昭

1H10　金属担持を制御した炭素電極によるCO_2電解還元（九州工業大学，先端エコフィッティング技術開発センター，JST ACT-C）○高辻 義行，川野 明日香，森本 将行，春山 哲也

1H11　UPDを利用した銅被覆パラジウムナノ粒子電極触媒による二酸化炭素還元（山梨大学）○高嶋 敏宏，鈴木 智博，入江 寛

1H12　CO_2 Reduction in Aqueous Ammonium Hydroxide Solution（慶應義塾大学，東京理科大学，JST-ACCEL）○プラステイカ クリスマス ジワンテイ，夏井 敬介，中田 一弥，栄長 泰明
（13：00 ～ 14：00）

1H17　ダイヤモンド電極を用いたオキシトシンの電気化学測定（慶應義塾大学，JST-ACCEL）○浅井 開，栄長 泰明

1H18　金ナノ粒子埋め込みスパッタカーボン薄膜電極の砒素イオン検出への応用（埼玉工業大学，産業技術総合研究所，筑波大学，千葉工業大学）○丹羽 修，加藤 大喜，鎌田 智之，柳澤 博幸，加藤 大

1H19　カーボンナノチューブ/グラフェンハイブリッド膜の電気化学バイオセンシングへの利用（東京大学，カリフォルニア大学）○小森 喜久夫，Terse-Thakoor Trupti，酒井 康行，Mulchandani Ashok

1H20　光電気化学式グルタチオンセンサーにおけるインピーダンス解析法の開発（東京理科大学）○片岸 賢翼，倉賀野 朝子，寺島 千晶，中田 一弥，勝又 健一，星 芳直，四反田 功，近藤 剛史，湯浅 真，板垣 昌幸，藤嶋 昭
（14：00 ～ 15：00）

特1H21　Designing inorganic-organic nanosurfaces for selective and accurate determination in live rat brains（East China Normal Univarsity）田 陽

1H24　尿素のウレアーゼ反応中間体の電解酸化による含窒素カーボン電極の作製（埼玉工業大学）○松浦 宏昭，赤部 周平，内山 俊一
（15：00 ～ 16：00）

1H25　異種金属複合活性中心を有する電極触媒の酸素還元活性（北海道大学）○室谷 岳志，加藤 優，八木 一三

特1H26　ORR電極触媒の新展開（東京工業大学）大坂 武男

（16：00 ～ 17：00）

1H29　Pdをベースとした種々の合金触媒のアルカリ性水溶液中における酸素還元反応の触媒活性（神奈川大学）○郡司 貴雄，田邉 豊和，金子 信悟，松本 太

1H30　Pt系ナノ粒子/TiO2/カップスタックカーボンナノチューブの電極触媒特性と耐久性の向上（神奈川大学）○安藤 風馬，郡司 貴雄，田邉 豊和，金子 信悟，松本 太

1H31　水溶性鉄ポルフィリン酸素還元触媒構築のためのイオン架橋と熱処理の役割（金沢大学）○岡田 大志，村井 直樹，山口 孝浩，桑原 貴之，髙橋 光信

1H32　ナノマンガン酸化物担持積層グラフェンアノードを用いる高効率酸素発生反応（山口大学）藤本 航太朗，藤井 悠介，○中山 雅晴

（17：00 ～ 18：00）

1H33　大環状テトラアザアヌレン金属錯体の合成と酸素還元活性（産業技術総合研究所）○朝日 将史，山崎 眞一，五百蔵 勉

1H34　有機物存在下におけるホウ素ドープダイヤモンド電極の電解腐食（慶應義塾大学, JST-ACCEL）○柏田 健，渡辺 剛志，栄長 泰明

1H35　Electrosyntheses of nanomaterials on carbon electrodes（東京大学）○ウー グオ フェイ，坂本 良太，西原 寛

1H36　Electrogeneration of Persulfate Using BDD Electrodes for Ruthenium Electrogenerated Chemiluminesence System（慶應義塾大学，JST-ACCEL）○イ ルハム，渡辺 剛志，栄長 泰明

第2日・3月30日（水）

（9：30 ～ 10：00）

2H03　ポリアニリン修飾電極における有機還元剤の電気化学応答（千葉大学）○松本 晃，柴 史之，大川 祐輔

2H04　現像法銀ナノワイヤを出発材料とする新規金-銀複合ナノ構造体の電気化学特性（千葉大学）○島田 剛徳，柴 史之，大川 祐輔

（10：00 ～ 11：00）

特2H05　非白金材料を用いた金属酸化物PEFCカソード触媒（福岡大学）久保田 純

2H08　ボロンドープダイヤモンド電極を用いた電解質フリーオゾン生成技術の開発（東京理科大学）○原 愛我，寺島 千晶，中田 一弥，勝又 健一，近藤 剛史，湯浅 真，藤嶋 昭

（11：00 ～ 12：00）

2H09　イオン移動ボルタンメトリーによるフッ素系高分子電解質膜のイオン透過反応の解析（京都工芸繊維大学）吉田 匡志，福山 真央，吉田 裕美，○前田 耕治

2H10　PEDOT被覆ポリ（4-ビニルピリジン）微粒子を用いたカチオン吸脱着の電気化学的制御（名古屋工業大学）○谷口 裕香，前田 友梨，安井 孝志，高田 主岳，湯地 昭夫

2H11　環境濃度レベルのオゾンに曝露した不飽和脂質単分子膜の構造変化と安定性に関する研究（北海道大学）梁 益民，○喬 琳，叶 深

2H12　ホウ素ドープダイヤモンドを用いた電着法による廃水中の銅回収（慶應義塾大学，JST-ACCEL）○山口 千珠，夏井 敬介，栄長 泰明

第3日・3月31日（木）

（9：30 ～ 10：00）

3H03　アミノエタンチオール修飾電極のキノンに対する電気化学的応答（名古屋工業大学）○内藤 久実，市川 功二，前田 友梨，安井 孝志，高田 主岳，湯地 昭夫

3H04　金電極上のヘキサデカン液滴の電位応答-電極表面構造及び電解質の効果（長崎大学）○諸岡 哲朗，田原 弘宣，相樂 隆正

（10：00 ～ 11：00）

特3H05　イオン液体中における金属錯体の電極反応とレドックス電池への応用（慶應義塾大学）片山 靖

3H08　フェロセン誘導体/Si接合の電気化学反応に対する電解質依存性（京都大学）○宇都宮 徹，小野 恵三，鄭 安純，一井 崇，杉村 博之

（11：00 ～ 12：00）

3H09　グラフェン誘導体被覆シリコン電極の電子移動特性（京都大学）國府 翔，○宇都宮 徹，曽我 正寛，寶 雄也，一井 崇，杉村 博之

3H10　疎水化ITO電極への多層カーボンナノチューブの固定化とその電気化学的特性（千葉大学）○高橋 亮，柴 史之，大川 祐輔

3H11　多結晶リンドープダイヤモンドの合成および電気化学特性の評価（慶應義塾大学，JST-ACCEL）○夏井 敬介，中野 浩輔，栄長 泰明

3H12　SF_6 プラズマ処理によるダイヤモンド電極の表面改質（東京理科大学，JST ACT-C）○川村 優実，近藤 剛史，早瀬 仁則，相川 達男，湯浅 真

I会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：キャパシタ技術の新しい展開】

主催：キャパシタ技術委員会

（10：00 ～ 11：00）

1I05　硫化物固体電解質とCNTを用いたリチウムイオンキャパシタの全固体化（大阪府立大学）○吉見 俊亮，林 晃敏，辰巳砂 昌弘

1I06　単層カーボンナノチューブ電極の多価イオン吸着特性（名古屋工業大学）○石井 陽祐，竹内 裕，谷口 慶充，近藤 俊輔，川崎 晋司

1I07　ナノカーボン上に担持した鉄系化合物のキャパシタ特性（山口大学）○秋澤 瑞樹，吉本 信子，藤井 健太，森田 昌行

1I08　スーパーグロースカーボンナノチューブを用いたバインダーフリー電極のキャパシタへの応用（産業技術総合研究所，日本ケミコン（株））○加登 裕也，井元 清明，曽根田 靖，吉澤 徳子，堀井 大輔，末松 俊造

（11：00 ～ 11：45）

特1I09　電気化学FM-AFMと分子動力学計算による電気二重層界面の局所構造解析（仮題）（大阪大学）福井 賢一

（13：30 ～ 14：15）

特1I19　炭化珪素由来炭素の物性とキャパシタ電極材への適用（住友電気工業（株））斎藤 崇広

（14：15 ～ 15：15）

1I22　籾殻を原料とした炭化珪素由来炭素のキャパシタ電極材としての特性（住友電気工業（株））○斎藤 崇広，桑原 一也，石川 真二

1I23　シームレス活性炭電極のフロート耐久試験による劣化解析（群馬大学，アイオン）○白石 壮志，神谷 研，遠藤 有希子，塚田 豪彦

1I24　ポリアクリロニトリル由来炭素ビーズの賦活処理によるキャパシタ特性の向上（大阪大学，大阪市立工業研究所）○天明 裕，太田 淳史，朝野 泰介，曺 永祐，津田 哲哉，丸山 純，岩崎 訓，宇山 浩，桑畑 進

1I25　多孔質ダイヤモンド電極を用いた全固体スーパーキャパシタの作製（東京理科大学，JST ACT-C）○加藤 敢，近藤 剛史，寺島 千晶，相川 達男，湯浅 真

（15：15 ～ 16：15）

1I26　電気化学プロセッシングによるカーボンクロスの高容量化（山口大学）○小峰 恭平，中山 雅晴

1I27　イオン液体キャパシタの規則性多孔質カーボン電極の高容量化（横浜国立大学）○稲垣 怜史，黒田 直人，中尾 太一，近藤 裕毅，山口 哲平，窪田 好浩

1I28　3次元多孔質アルミニウムを用いた高電圧作動の電気二重層キャパシタの開発（三菱マテリアル（株））秋草 順

1I29　溶媒和状態を制御したLiイオンのEDLC用吸着種

としての利用（関西大学）○大城 早等，内田 悟史，山縣 雅紀，石川 正司
（16：15 ～ 17：00）
特1I30　384セルのキャパシタを搭載したハイブリッドトラックの開発（日本工業大学）岡崎 昭仁

第2日・3月30日（水）
（9：45 ～ 10：30）
2I04　Liイオンキャパシタ用電極作製のための穴空き集電銅箔を用いたLiプレドープ反応の高速化（神奈川大学）○松本 太，井波 祐貴，郡司 貴雄，望月 康正，金子 信悟，田邉 豊和
2I05　キノン系有機材料を用いた高エネルギー密度型スラリーフローキャパシタの開発（東北大学）○斎藤 颯，笘居 高明，本間 格
2I06　非水系臭化物イオンレドックスキャパシタの高容量化を可能にする正極構成材料およびその作動条件の検討（関西大学）○槇 綾子，山縣 雅紀，石川 正司
（10：30 ～ 11：15）
2I07　亜鉛負極と活性炭素正極からなる水系ハイブリッドキャパシタのキャラクタリゼーション（大阪府立大学）○小西 絹太郎，樋口 栄次，知久 昌信，井上 博史
2I08　バーネサイトを電析させたカーボンクロスを組み込んだ水系フレキシブルハイブリッドキャパシタの最適動作制御（山口大学）○金重 光貴，押 尚吾，中山 雅晴
2I09　アルギン酸ゲルを用いたLiC_6複合負極とその水系ハイブリッドキャパシタの室温下におけるキャパシタ特性（信州大学，中部電力）○牧野 翔，杉本 重幸，杉本 渉
（11：15 ～ 12：00）
特2I10　天然材料の活用による高性能蓄電デバイスの創生（関西大学）○山縣 雅紀，石川 正司

J会場

第1日・3月29日（火）
【シンポジウム：電力貯蔵技術の新しい展開】
主催：エネルギー会議電力貯蔵技術研究会
（13：00 ～ 13：45）
特1J17　伊豆大島における鉛蓄電池とリチウムイオンキャパシタのハイブリッド蓄電システム実証（（株）日立製作所）高橋 宏文
（13：45 ～ 14：30）
特1J20　電力系統用大型蓄電池システム（（株）東芝 社会インフラシステム社）草野 日出男
（14：30 ～ 15：15）
特1J23　再生可能エネルギー導入を支える蓄電池制御技術（三菱電機（株））小島 康弘
（15：30 ～ 16：15）
特1J27　系統用レドックスフロー電池の実証（住友電気工業（株））柴田 俊和
（16：15 ～ 17：00）
特1J30　有機レドックス系とレドックス電池（RB）（産業技術総合研究所）○佐藤 縁，野崎 健
（17：00 ～ 18：15）
1J33　黒鉛質炭素繊維の極微細エッチング処理によるバナジウムイオン酸化還元反応の促進（大阪市立工業研究所，住友電気工業（株））○丸山 純，長谷川 貴洋，岩﨑 訓，福原 知子，花房 慶
1J34　ボロンドープダイヤモンド電極を用いたレドックスフローバッテリーに関する研究（宇都宮大学）○涌田 俊亮，吉原 佐知雄
1J35　カーボンシングルファイバー電極を用いたRFB用電極の評価（産業技術総合研究所，）○成田 あゆみ，金子 祐司，佐藤 縁，根岸 明，野崎 健，嘉藤 徹
1J36　小型フローセルを用いるレドックスフロー電池の正負極の過電圧の測定（産業技術総合研究所）○金子 祐司，成田 あゆみ，佐藤 縁，根岸 明，野崎 健，嘉藤 徹
1J37　新規ﾁﾀﾝ／ﾏﾝｶﾞﾝ系ﾚﾄﾞｯｸｽﾌﾛｰ電池（住友電気工業（株））○董 雍容，加來 宏一，花房 慶，森内 清晃，重松 敏夫

第2日・3月30日（水）
【シンポジウム：光電気化学とエネルギーの変換】
主催：光電気化学研究懇談会
（9：30 ～ 10：30）
2J03　Ultrasmooth perovskite thin film with low scattering and high transparency prepared by short spinning with vacuum annealing（SSVA）（東京大学）○キム ギュミン，立間 徹
2J04　酸化チタン結晶面の特性を利用したペロブスカイト太陽電池の界面制御（東京工業大学，南洋理工大学）○竪山 瑛人，米谷 真人，大村 葵，椿 俊太郎，MULMUDI Hemant Kumar，BOIX P. Pablo，MATHEWS Nripan，和田 雄二
2J05　低温焼成酸化チタン薄膜を用いた色素増感太陽電池のマイクロ波界面加熱による高効率化（東京工業大学）○米谷 真人，佐藤 友香，筑紫 洋平，橿渕 耕平，椿 俊太郎，鈴木 栄一，和田 雄二
2J06　大気中で安定なCs_2SnI_6の量子ドット化検討及び光電子特性評価（九州工業大学，東京大学，宮崎大学，電気通信大学，産業技術総合研究所）小柳 嗣雄，太田 剛，Gaurav，Kapil，尾込 裕平，吉野 賢二，沈 青，豊田 太郎，村上 拓郎，瀬川 浩司，○早瀬 修二
（10：30 ～ 11：30）
2J07　Perovskite太陽電池へのXanthate応用に関する物性評価（九州工業大学，JST-CREST，電気通信大学，宮崎大学）西村 昭美，○廣谷 太佑，尾込 裕平，沈 青，吉野 賢二，豊田 太郎，早瀬 修二
2J08　Perovskite太陽電池におけるイオン傾斜と半導体特性（九州工業大学，JST-CREST，電気通信大学）○廣谷 太佑，尾込 裕平，沈 青，豊田 太郎，早瀬 修二
2J09　低温製膜 SnOx 緻密層を用いるFA/MA混合ペロブスカイト太陽電池の高性能化（桐蔭横浜大学，国立台湾大学）ピンピタック ピラタット，陳 信偉，○池上 和志，宮坂 力
2J10　Incorporation of interfacial modifiers to boost the performance and stability of perovskite solar cell（桐蔭横浜大学）チャウダリ ブミカ，クルカニ アシシ，ジェナ アジェイ，○池上 和志，宮坂 力
特2J11　Honda-Fujishima Prize「金属・半導体ナノ構造制御による固液界面の光機能性賦与」（室蘭工業大学）○高瀬 舞

第2日・3月31日（木）
（9：00 ～ 10：00）
3J01　多重反射を利用した色素増感太陽電池の高効率化検討（奈良教育大学）○堀田 弘樹，西村 友里
3J02　プラスチック基板を用いた先染め色素増感太陽電池の高性能化（静岡大学）○土居 史明，小野寺 透，西岡 拓磨，張 亮，昆野 昭則
3J03　色素増感太陽電池の酸化チタン内における電子移動に対する温度の影響（信州大学）西川 真弘
3J04　SnO_2とZnOを用いた有機系色素増感太陽電池の性能比較（信州大学）小野寺 浩
（10：00 ～ 11：00）
3J05　有機薄膜太陽電池のpn界面におけるポテンシャル差と電荷移動の評価（信州大学）中島 幸弘
3J06　色素増感太陽電池におけるヨウ化物イオンの輸送過程と電池特性の関係（物質・材料研究機構）柳田 真利
3J07　密度汎関数理論（DFT）によるヨウ素・ヨウ化物イオン電解質の半導体特性の検証（東京大学，大阪大学，琉球大学）○柳田 祥三，柳澤 将，瀬川 浩司
3J08　白金フリー色素増感太陽電池用PEDOT対極の開発Ⅰ - PEDOT対極を用いた色素増感太陽電池の基本特性 -（日本ケミコン（株））○小関 良弥，竹内 慎吾，町田 健治，玉光 賢次
（11：00 ～ 12：00）
3J09　白金フリー色素増感太陽電池用PEDOT対極の開発II-PEDOT対極を用いたセルの耐久性評価-（日本ケミコン（株））○町田 健治，小関 良弥，竹内 慎吾，玉光 賢次

特3J10　ハイブリッド太陽電池開発の新展開（東京大学）瀬川 浩司
（13：00 ～ 14：15）
特3J17　光電気化学的な水素と有用化学品の同時製造の実用化への展望（産業技術総合研究所）○佐山 和弘
3J20　ポルフィリン-ビオローゲン-ヒドロゲナーゼ連結単分子層を用いた固相光水素発生反応系における電子移動系の高速化（東京工業大学）○井上 智裕，小出 翔太，朝倉 則行
3J21　赤外光音響分光法を用いた半導体微粒子の電子物性の評価（九州工業大学）○古賀 宣憲，村上 直也
（14：15 ～ 15：15）
3J22　$ZnRh_2O_4$光カソード電極を用いた可視光照射下での水分解反応（九州工業大学）○上村 直，横野 照尚
3J23　光化学系Ⅱ複合体で表面修飾された層状複水酸化物電極による水の光酸化（北海道大学，愛媛大学）○加藤 優，佐藤 久子，杉浦 美羽，八木 一三
3J24　PSII反応中心と酸化マンガンにおける有機物配位子の安定性の比較（東京大学，理研CSRS）○林 徹，山口 晃，橋本 和仁，中村 龍平
3J25　混合価数酸化物Sn_3O_4光触媒を用いた各種犠牲剤溶液からの水素発生及び酸素発生の検討（神奈川大学）○田邉 豊和，橋本 真成，谷川 龍弘，郡司 貴雄，金子 信悟，松本 太
（15：15 ～ 16：15）
3J26　Preparation and photocatalytic activity of metallic bismuth-modified titania photocatalysts（北海道大学，パリ南大学）池田 玲雄，○大谷 文章，レミタ インド，コルボー・ジャスティン クリストフ，コワルスカ エバ
3J27　The Development and Evaluation of a Cu-Zn Bimetallic Catalyst for Carbon Dioxide Reduction.（東京工業大学，物質・材料研究機構）○殷 鴿，Srinivasan Nagarajan，阿部 英樹，坂井 悦郎，宮内 雅浩
3J28　Photoelectrochemisty of plasmonic two-dimensional halfshell arrays and their applications（東京大学，日本大学）○呉 玲，恒成 夏弥，キム ギュミン，西 弘泰，須川 晃資，大月 穣，立間 徹
3J29　電解重合反応を利用したプラズモニック光電変換電極における反応活性サイトの可視化（北海道大学）○南本 大穂，戸田 貴大，二島 諒，李 笑玮，保田 諭，村越 敬
（16：15 ～ 17：15）
3J30　プラズモン誘起電荷分離による空間選択的ピロール重合法の開発（九州大学）○髙橋 幸奈，古川 喜崇，石田 拓也，山田 淳
3J31　量子ドット蛍光体と金ナノ粒子間に生じるエネルギー移動に関する研究（大阪大学，名古屋大学）○佐藤 桐生，下村 栄介，上松 太郎，鳥本 司，桑畑 進
3J32　Cu^+ドープ$AgInS_2$ナノ粒子の合成と組成に依存して変化する光電気化学特性（名古屋大学，大阪大学）○久保 勇希，亀山 達矢，桑畑 進，鳥本 司
3J33　バンド端発光を示すZnTe-AgInTe2固溶体ナノ粒子の合成と光電気化学特性（名古屋大学，大阪大学）○杉浦 航太，亀山 達矢，桑畑 進，鳥本 司

K会場

第1日・3月29日（火）
【シンポジウム：燃料電池の展開ー材料からシステムまで】
主催：燃料電池研究会
（10：00 ～ 11：00）
1K05　Gas exchange induced deterioration effects on different carbon supported Pt cathode catalysts in PEFC studied by in-situ XAFS, STEM-EDS, and electrochemical methods（電気通信大学，SPring-8/JASRI）○Samjeske, Gabor，東 晃太朗，鷹尾 忍，関澤 央輝，金子 拓真，宇留賀 朋哉，岩澤 康裕
1K06　固体高分子形燃料電池に対するin-situ 3次元イメージング計測法の開発（電気通信大学，JASRI/SPring-8，理研/SPring-8，名古屋大学）○関澤 央輝，宇留賀 朋哉，東 晃太朗，石黒 志，松井 公佑，岩澤 康裕，唯 美津木
1K07　シリコンワンチップ型燃料電池の開発 -モノマー重合による電解質層の形成-（東京理科大学）○郡山 剛志，早瀬 仁則
1K08　シリコン電極板を用いた薄型燃料電池の開発―Pd-Pt触媒の耐一酸化炭素特性―（東京理科大学）○宮内 俊光，早瀬 仁則
（11：00 ～ 12：00）
1K09　アニオン交換膜の化学的劣化機構（産業技術総合研究所）崔 隆基
1K10　白金コバルト合金ナノ粒子触媒の調製とアルカリ溶液中での酸素還元活性評価（山梨大学）○清水 佑馬，宮武 健治，内田 誠
1K11　ｱﾆｵﾝ形燃料電池用ｶｿｰﾄﾞ複合触媒（鉄錯体触媒/ﾍﾟﾛﾌﾞｽｶｲﾄ酸化物）の酸素還元特性（ﾀﾞｲﾊﾂ工業（株），産業技術総合研究所，UNM（University of New Mexico））○高野 葵，朝澤 浩一郎，岸 浩史，坂本 友和，山口 進，永井 つかさ，五百蔵 勉，Alexey Serov，Kateryna Artyushkova，Plamen Atanassov，田中 裕久
1K12　層状マンガン酸化物の電気化学的合成と酸素電極触媒特性（九工大院工，九州工業大学）○濱田 勝秀，高瀬 聡子，清水 陽一
（13：00 ～ 14：00）
1K17　液相一段合成法による白金担持炭素ナノ材料の合成と電気化学特性評価（東京理科大学，東京工業高等専門学校，東京農工大学）○木島 匡彦，城石 英伸，齋藤 守弘，桑野 潤，田中 優実
1K18　固体高分子型燃料電池用Pt担持触媒のカソード性能における炭素担体構造の影響（山梨大学）○朴 英哲，常盤 春輝，柿沼 克良，飯山 明裕，渡辺 政廣，内田 誠
1K19　PEFCの作動条件とカソード触媒層劣化の相関性検討（九州大学）○林 灯，北村 晶彦，野田 志云，佐々木 一成
1K20　Pt-M合金の溶解挙動に及ぼす添加元素の影響（東京工業大学）○大井 梓，多田 英司，西方 篤
（14：00 ～ 15：00）
1K21　IL-FE-SEMによるPt/C触媒の劣化機構の検討（大分大学）○池山 美紗子，衣本 太郎，北山 小和圭，松岡 美紀，津村 朋樹，豊田 昌宏
1K22　ナノ微粒子表面増強ラマン分光法を用いた酸素還元反応中のPt基本指数面上の酸化物種検出（千葉大学）○杉村 文也，中村 将志，星 永宏
1K23　Accelerated Durability Tests of Carbon Nanotubes and their Platinum Composites for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalyst.（九州大学，，JST-PRESTO，JST-CREST）○ウイラツンガ ドンテランスダンミカ，藤ヶ谷 剛彦，中嶋 直敏
1K24　ケッチェンブラックおよび各種カーボンブラックの構造物性と燃料電池触媒性能との関係について（ライオン（株），ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ（株））○菊地 真衣子，五十嵐 翔太，安藤 博明，椙山 崇，戸堀 悦雄，河野 洋一郎
（15：00 ～ 16：00）
1K25　Epitaxial growth of Pt monolayer by Surface Limited Redox Replacement（University of Bristol，UK，SUNY at Binghamton，USA，信州大学）○Nutariya Jeerapat，Rawlings Benjamin，Fayette Mathew，Dimitrov Nikolay，杉本 渉，Vasiljevic Natasa
1K26　白金/プレートレットカーボンナノファイバーの酸素還元特性（北海道大学，鳥取大学，忠北大学校）○坂下 良介，朱 春宇，辻 悦司，青木 芳尚，朴 秀吉，幅崎 浩樹
1K27　Pt含有率の異なるPt/C触媒における質量活性とMEA評価の関係（岩手大学）竹口 竜弥，○中井 裕太，門磨 義浩，宇井 幸一
1K28　Pt-Pd系触媒の高活性化処理法の検討（同志社大学）○大門 英夫，野口 優衣，川崎 久志，樋口 俊哉，松井

佑貴，土井 貴之，稲葉 稔
（16：00 ～ 17：00）

1K29　N_2雰囲気下でドライプロセス合成したPt-Co合金ナノ微粒子の電気化学特性（東北大学）○高橋 俊太郎，高橋 直己，轟 直人，和田山 智正

1K30　Pt/Pd(111) モデル触媒の最表面構造と電気化学的安定性（東北大学）○轟 直人，番土 陽平，谷 佑樹，渡邊 裕文，金子 聡真，和田山 智正

1K31　イオンビームによる炭素担体の格子欠陥を利用したPtナノ微粒子触媒の作製（1）：酸素還元活性（東京大学，原子力機構，理研）○垣谷 健太，木全 哲也，八巻 徹也，山本 春也，寺井 隆幸，小林 知洋

1K32　イオンビームによる炭素担体の格子欠陥を利用したPtナノ微粒子触媒の作製（2）：局所構造解析（東京大学，原子力機構，大阪府立大学，理研）○木全 哲也，八巻 徹也，山本 春也，松村 大樹，下山 巖，寺井 隆幸，岩瀬 彰宏，藤村 勇貴，小林 知洋，箱田 照幸

第2日・3月30日（水）
（9：00 ～ 10：00）

2K01　新規ロジウム錯体による低過電圧CO酸化反応（産業技術総合研究所）○山崎 眞一，朝日 将史，五百蔵 勉

2K02　Stabilized Pt Skin-PtCo/C as Highly Active, CO-Tolerant and Robust Hydrogen Anode Catalyst（山梨大学）史 国玉，矢野 啓，Donald Tryk，飯山 明裕，渡辺 政廣，○内田 裕之

2K03　PEFCアノードにおけるPtスキンPtCo合金触媒の不純物耐性の第一原理計算（東北大学）○尾澤 伸樹，加地 剛史，久保 百司

2K04　固体高分子形燃料電池のアノード電極に用いられるPt-Co合金ナノ粒子触媒の不純物被毒現象の第一原理計算（東北大学）○加地 剛史，大谷 優介，西松 毅，樋口 祐次，尾澤 伸樹，久保 百司
（10：00 ～ 10：30）

2K05　表面処理したステンレス鋼製セパレータを用いたPEFCの発電特性（岩手大学，富山大学，不二越）○小澤 卓也，八代 仁，畠山 賢彦，砂田 聡，熊谷 昌信，吉野 一郎

2K06　Mechanistic investigation of the improved corrosion resistance of Ni-free nitriding treated stainless steel as bipolar plate for PEFC（長岡技術科学大学，中津山熱処理，日立産機システム）○于 洋，白仁田 沙代子，中津山 國雄，相馬 憲一，梅田 実
（10：30 ～ 11：15）

特2K07　SOFC-MGTハイブリッド機の 実用化に向けた取り組みについて（三菱日立パワーシステムズ（株））岸沢 浩
（11：15 ～ 12：00）

特2K10　HONDAの燃料電池自動車開発と水素社会にむけて（本田技術研究所）守谷 隆史

第3日・3月31日（木）
（9：00 ～ 10：00）

3K01　カーボンナノバルーンの触媒担持および直接メタノール型燃料電池セルにおける触媒活性評価（豊橋技術科学大学）大廣 達郎

3K02　直接メタノール型燃料電池における様々な燃料極触媒層を適用した膜電極接合体の性能評価（豊橋技術科学大学）水井 康平

3K03　金属間化合物-金属酸化物-カーボン複合触媒によるエタノール電極酸化活性の促進（群馬大学）○石飛 宏和，包 多多，登丸 紘行，中川 紳好

3K04　グラフェンに多核銅錯体を組み込んだ酸素還元電極触媒（北海道大学）武藤 毬佳
（10：00 ～ 11：00）

3K05　有機金属構造体と鉄フタロシアニンを前駆体とする酸素還元触媒の合成（東京理科大学，東京工業高等専門学校，東京農工大学）○堀切 文裕，城石 英伸，齋藤 守弘，桑野 潤，田中 優実

3K06　Mesoporous metal doped carbons（Fe/N/C）derived from protic ionic salt as a high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction（横浜国立大学）○Mahfuzul Hoque，張 世国，トマス モーガン，獨古 薫，渡邉 正義

3K07　電子線照射による非平衡反応を利用した炭素系カソード触媒への窒素導入（日本原子力研究開発機構，埼玉工業大学）○杉本 雅樹，太田 智紀，山本 春也，越川 博，八巻 徹也，萩原 時男

3K08　Annealing effect on the ORR activity of carbon nanotube based electrocatalyst（東京工業大学）○CHEN Ti，Oktaviano Haryo Satriya，脇 慶子
（11：00 ～ 12：00）

3K09　炭素担体を用いないルチル型酸化チタン触媒の硫酸溶液中における酸素還元活性（弘前大学）○千坂 光陽，安藤 優大，山本 悠介，板垣 威亮

3K10　PEFC用カーボン担持チタン酸化物系触媒の酸素還元活性（横浜国立大学，日産アーク）○武 楚萌，石原 顕光，濱崎 真，永井 崇昭，河野 雄次，松澤 幸一，光島 重徳，太田 健一郎，荒尾 正純，松本 匡史，今井 英人

3K11　PEFC非白金カソード触媒用担体としての導電性チタン酸化物の検討（横浜国立大学，熊本県産業技術センター，物質・材料研究機構，IC2MP UMR 7285 CNRS University of Poitiers）○五十嵐 光，石原 顕光，永井 崇昭，大城 善郎，冨中 悟史，河野 雄次，松澤 幸一，Teko，Napporn，光島 重徳，太田 健一郎

3K12　銅担持共有結合性トリアジン構造体の酸素還元触媒能（東京大学，JST さきがけ，大阪大学）○神谷 和秀，岩瀬 和至，橋本 和仁，中西 周次
（13：00 ～ 14：00）

3K17　触媒微粒子修飾ディスク電極上の触媒の分散状態を解析するソフトの開発（東京工業高等専門学校）○大屋 彼野人，城石 英伸，原田 祐弥，白坂 亮

3K18　中温・無加湿燃料電池の実現に向けたイオン液体含有多孔質ポリイミドコンポジット電解質膜の開発（首都大学東京）○菊池 翔二郎，橋詰 修平，棟方 裕一，金村 聖志

3K19　導電性酸化物担体を用いたPEM型燃料電池・水電解可逆セルの低貴金属化（産業技術総合研究所）○五百蔵 勉，城間 純，山崎 眞一，藤原 直子，朝日 将史，永井 つかさ

3K20　炭素源にポリイミドを用いたMgO鋳型炭素の燃料電池への適用検討（新日鐵住金（株））古川 晋也
（14：00 ～ 14：45）

3K21　導電性ダイヤモンドパウダーをカソード触媒担体に用いたMEAの発電性能評価（東京理科大学，JST ACT-C）○勝俣 文耶，近藤 剛史，相川 達男，湯浅 真

3K22　SnO_2担持PEFC電極触媒を用いた燃料電池セルの開発（九州大学）○中里 佳樹，堀口 大，岩見 雅弘，奥村 真己人，野田 志云，林 灯，佐々木 一成

3K23　SnO_2担持PEFC合金電極触媒の調製法に関する研究（九州大学）○松本 匠平，堀口 大，岩見 雅弘，野田 志云，松田 潤子，林 灯，佐々木 一成

L会場

第1日・3月29日（火）
【シンポジウム：電池の新しい展開】
主催：電池技術委員会
（9：30 ～ 10：15）

1L03　表面被覆LiCoO2薄膜電極のLi拡散性と電気化学的効果（住友金属鉱山（株），東北大学）○林 徹太郎，宮崎 孝道，松田 康孝，桑田 直明，栗原 好治，河村 純一

1L04　量子ビームによるLiイオン電池正極材料$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$の充放電過程におけるin-situおよびex-situ構造解析（東京理科大学）○三ヶ尻 翔平，石田 直哉，北村 尚人，井手本 康

1L05　$Lix(Ni_{0.933}Co_{0.031}Al_{0.036})O_2$（$0.06 \leq x \leq 0.12$）におけるリチウム脱離後の緩和解析（京都大学，香川高等専門学校）○田村 明寛，高井 茂臣，藪塚 武史，八尾 健

（10：15 ～ 11：15）

1L06　金属イオンのレドックス反応を用いた$LiMn_2O_4$薄膜電極の表面状態の解析（3）（京都大学）○稲本 純一，福塚 友和，宮崎 晃平，安部 武志

1L07　Li-rich $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$スピネル正極における5Vプラトーと LT-Li_2MnO_3不純物相（九州大学）○葛西 昌弘，西村 伸，土肥 英幸

1L08　リチウム塩高濃度電解液の溶液物性と5V級正極への適用（横浜国立大学）○渡部 大樹，寺田 尚志，松前 義治，獨古 薫，渡邉 正義

1L09　5V級スピネル正極の単粒子計測と高濃度電解液適用（横浜国立大学）○松前 義治，渡部 大樹，寺田 尚志，獨古 薫，渡邉 正義

（11：15 ～ 12：00）

1L10　フラックス法により作成した$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$1粒子の電気化学特性（物質・材料研究機構，信州大学，首都大学東京）○西川 慶，是津 信行，手嶋 勝弥，金村 聖志

1L11　非フッ素PAN系バインダーを用いて作製した高電圧スピネル正極の電気化学特性（東京電機大学，デンカ（株））○田中 槙一，藪内 直明，成冨 拓也，鈴木 茂

1L12　$LiNi_{0.5}\ Mn_{1.5}\ O_{4-x}$ 結晶電極のサイクル特性と負荷特性に及ぼすFアニオン置換の効果（信州大学）○是津 信行，Kim Dae-wook，椎葉 寛将，手嶋 勝弥

（13：00 ～ 14：00）

1L17　元素置換したスピネル型$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$の物性予測およびその電池特性（信州大学，名古屋工業大学）○椎葉 寛将，是津 信行，喜田 聡，中山 将伸，手嶋 勝弥

1L18　フルオロアルキルシラン単分子膜修飾による$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$結晶電極の高電圧耐久性の向上（信州大学）○内田 修平，喜田 聡，是津 信行，手嶋 勝弥

1L19　充放電過程における Ni-Co-Mn 三元系層状酸化物の体積変化（Ⅲ）（兵庫県立大学）○石津 功介，岡 好浩，中村 龍哉

1L20　第一原理計算を用いたリチウムイオン二次電池用正極材料開発（住友金属鉱山（株））○鈴木 淳，山地 浩司，牛尾 亮三

（14：00 ～ 15：00）

1L21　粒子内部組成傾斜を有する Li（Ni，Mn，Co）O_2正極材料の粉体特性および電気化学特性（住友金属鉱山（株））山内 充

1L22　講演中止

1L23　$LiNi_xCo_yMn_zO_2$中空活物質の開発（Ⅰ）（住友金属鉱山（株））○相田 平，東間 崇洋，小田 周平，小向 哲史，戸屋 広将，葛尾 竜一

1L24　$LiNi_xCo_yMn_zO_2$中空活物質の開発（Ⅱ）（住友金属鉱山（株））○金田 理史，東間 崇洋，相田 平，小向 哲史，戸屋 広将，葛尾 竜一

（15：00 ～ 15：45）

1L25　三元系正極材料における熱安定性の検討①（住友金属鉱山（株））○江崎 立，岡田 治朗，大下 寛子，林 徹太郎，漁師 一臣，栗原 好治

1L26　Li_2TiO_3-$LiMeO_2$（Me = Cr，V and Mn）系材料の結晶構造と電極特性（東京電機大学）○小林 佑輝，藪内 直明

1L27　リチウム過剰固溶体のサイクル特性に影響を与える各種要因の検討（首都大学東京）○佐々木 謙，棟方 裕一，金村 聖志

（15：45 ～ 16：30）

1L28　オペランド軟X線吸収法によるリチウム過剰系正極材料の電子構造解析（京都大学，JASRI，立命館大学）○渡辺 有人，小林 貴宣，中西 康次，森 拓弥，折笠 有基，谷田 肇，為則 雄祐，光原 圭，山中 恵介，太田 俊明，内本 喜晴

1L29　リチウムイオン電池正極材料 0.5Li_2MnO_3-0.5Li（$Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}$）O_2の異なるレートにおける充放電時の平均・局所構造変化（東京理科大学）○関根 拓也，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康

1L30　リチウム過剰酸化物 $Li_{3+x}Ni_{2-2x}Cr_xNbO_6$のカチオン不規則性と電気化学特性（東京理科大学，ユミコアジャパン）○鈴木 慎也，熊倉 真一，白尾 陽太郎，田原 禎之，久保田 圭，駒場 慎一

（16：30 ～ 17：15）

1L31　各種SBR系バインダーを用いたリチウムイオン電池用正極の電気化学特性（東京理科大学，日本エイアンドエル（株））○五十棲 隼太，山際 清史，久保田 圭，中西 真梨恵，肥田 和男，松山 貴志，駒場 慎一

1L32　骨格と層間内の構造に基づくリチウム過剰系層状型正極材料の表面構造設計（KAIST，KETI，JAIST）○金 相侖，Cho Woosuk，Zhang Xiaobin，大島 義文，Choi，Jang Wook

1L33　リチウム欠損系ニッケル・マンガン酸化物の合成と電気化学特性（京都大学，産業技術総合研究所）○千葉 一毅，鹿野 昌弘，栄部 比夏里

（17：15 ～ 18：15）

1L34　フッ化物ゾル-ゲル法で作製したリチウム二次電池正極用 LiF/FeF_2複合体の充放電特性（京都大学）○田和 慎也，松本 一彦，萩原 理加

1L35　新規ポリアニオン系正極材料$LiFeSi_2O_6$の電気化学特性の改善（東京理科大学）○坂爪 一匡，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康

1L36　Re-heating effect of Ni-rich cathode material on structure and electrochemical properties（Sejong university）○趙 材晛

1L37　コバルトドープ酸化リチウムを正極材料とした高容量リチウムイオン二次電池（東京大学，日本触媒）○小林 弘明，日比野 光宏，小笠原 義之，山口 和也，工藤 徹一，奥岡 晋一，米原 宏司，小野 博信，住田 康隆，水野 哲孝

第2日・3月30日（水）

（9：00 ～ 10：00）

2L01　溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池の電解液量に依存しない容量発現（横浜国立大学，京都触媒電池）○亀井 優太朗，北沢 侑造，生駒 和，金子 翔太，安藤 歩未，小畑 健造，獨古 薫，渡邉 正義

2L02　溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池特性のバインダーおよび炭素担持材料依存性（横浜国立大学，京都触媒電池）○安藤 歩未，生駒 和，金子 翔太，小畑 健造，亀井 優太朗，獨古 薫，渡邉 正義

2L03　溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池における正極中の導電助剤効果（横浜国立大学，京都触媒電池）○小畑 健造，生駒 和，金子 翔太，松前 義治，亀井 優太朗，獨古 薫，渡邉 正義

2L04　ポリスルフィド溶出抑制を目的としたリチウム二次電池用S/KB/カチオン交換ポリマー複合体正極の作製（早稲田大学）○野口 貴之，横島 時彦，奈良 洋希，門間 聰之，逢坂 哲彌

（10：00 ～ 11：00）

2L05　多孔質集電体を適用したリチウム - 硫黄電池（LIS）の高エネルギー密度化の検討（関西大学，アイ・エレクトロライト）○松井 由紀子，河野 通之，山縣 雅紀，石川 正司

2L06　酸化ルテニウムナノシートを用いた薄膜型全固体電気化学キャパシタの作製と曲げ特性評価（東京大学）○本宮 徹也，鈴木 真也，宮山 勝

2L07　PLDで成膜したLi_{3PO4}固体電解質/$LiCoO_2$電極界面のイオン伝導（東北大学，東京大学，東京工業大学）○白木 将，鈴木 竜，河底 秀幸，清水 亮太，白澤 徹郎，一杉 太郎

2L08Li（$Ni_{0.5}Mn_{1.5}$）O_4/Li_3PO_4界面におけるイオン伝導とその充放電サイクル依存性（東北大学，東京工業大学）○河底 秀幸，白木 将，鈴木 竜，清水 亮太，一杉 太郎

（11：00 ～ 12：00）

2L09　Li_2MnO_3エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池の作製と電気化学特性評価（東京工業大学，原子力研究開発機構）○引間 和浩，田港 聡，平山 雅章，鈴木 耕太，菅野 了次，田村 和久

2L10　PLD法による非晶質Li_3PS_4電解質薄膜の合成と電気化学特性（東京工業大学）○権 振，佐藤 大智，鈴木

耕太，平山 雅章，菅野 了次

2L11　深さ分解X線吸収法による硫化物全固体リチウム二次電池電極・電解質界面の反応機構解明（京都大学，大阪府立大学，JASRI）○陳 科政，森 拓弥，折笠 有基，伊東 裕介，由淵 想，松山 拓矢，林 晃敏，辰巳砂 昌弘，新田 清文，宇留賀 朋哉，内本 喜晴

2L12　透光性$Li_7La_3Zr_2O_{12}$固体電解質を用いた電池作製と特性評価（物質・材料研究機構，東北大学）○姿 祥一，齋藤 紀子，渡邉 賢，大西 剛，田村 直貴，金 済徳，本間 格

第3日・3月31日（木）

（9：00 ～ 10：00）

3L01　高リチウムイオン伝導性$Li_7La_3Zr_2O_{12}$系固体電解質材料の作製と評価（日本特殊陶業（株））○竹内 雄基，獅子原 大介，彦坂 英昭，水谷 秀俊

3L02　Interfacial resistance between garnet-type $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ solid electrolyte and lithium metal（長崎大学）○ホンガハリー バサッパ ラジェンドゥラ，伊藤 知子，山田 博俊

3L03　LLZN結晶/LBOガラス混合固体電解質複合体のイオン伝導度に及ぼす結晶育成条件の影響（信州大学）○是津 信行，金子 咲南，小野寺 仁志，山田 哲也，手嶋 勝弥

3L04　リチウムイオン伝導性Li_3BO_3-Li_2SO_4-Li_2CO_3系固体電解質を用いた全固体電池の構築（大阪府立大学）○長尾 賢治，林 晃敏，辰巳砂 昌弘

（10：00 ～ 11：00）

3L05　3D電池の特性向上を目的とした複合電解質の検討（首都大学東京，東京応化工業（株））○柴田 喜行，近藤 智之，浅井 隆宏，高木 利哉，棟方 裕一，金村 聖志

3L06ガーネット型酸化物固体電解質上におけるリチウム金属の析出溶解反応（名古屋大学）○米元 文洋，本山 宗主，入山 恭寿

3L07　複合固体電解質/Pt，Au界面で起こるリチウム析出溶解反応のin-situ SEM観察（名古屋大学，JST-ALCA）○本山 宗主，木村 俊雄，江尻 誠，入山 恭寿

3L08　Li_2S-P_2S_5-Li_3N系固体電解質の作製と全固体電池への応用（大阪府立大学，トヨタ自動車）○福嶋 晃弘，林 晃敏，山村 英行，辰巳砂 昌弘

（11：00 ～ 12：00）

3L09　One-pot Synthesis of $2(75Li_2S.75P_2S_5)$-xLiI Solid Electrolytes（$0<x<2$）（豊橋技術科学大学）○Nguyen Huu Huy Phuc，森川 桂，平原 栄人，武藤 浩行，松田 厚範

3L10　液相加振法により調製した$Li_7P_2S_8I$固体電解質を用いた全固体電池の特性評価（豊橋技術科学大学）○森川 桂，Nguyen Huu Huy Phuc，平原 栄人，武藤 浩行，松田 厚範

3L11　$FePS_3$電極と硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の構築（北海道大学）○藤井 雄太，三浦 章，樋口 幹雄，忠永 清治

3L12　機械混合法による硫黄正極複合体の合成と全固体リチウム電池特性（東京工業大学）○鈴木 耕太，加藤 大，眞下 直大，平山 雅章，菅野 了次

（13：00 ～ 14：00）

3L17　粒径の異なる$LiCoO_2$上への硫化物電解質コーティングによる全固体電池電極複合体の構築（大阪府立大学，トヨタ自動車（株））○伊東 裕介，大友 崇督，林 晃敏，辰巳砂 昌弘

3L18　X線光電子分光法による全固体リチウム電池用黒リン電極の評価（大阪府立大学）○王 誼群，出口 三奈子，林 晃敏，辰巳砂 昌弘

3L19　全固体Na/S電池に向けた硫黄-硫化リン複合体の構造と組成（大阪府立大学，京都大学 ESICB）○谷端 直人，林 晃敏，辰巳砂 昌弘

3L20　$Na_3V_2(PO_4)_3$への異元素添加による電気伝導度向上と単相型全固体電池特性への影響（九州大学）○猪石 篤，大牟田 拓也，小林 栄次，喜多條 鮎子，岡田 重人

（14：00 ～ 14：45）

3L21　錯体水素化物を適用した高耐熱全固体電池のサイクル特性向上（（株）日立製作所，東北大学）○鈴木 渉平，川治 純，吉田 浩二，宇根本 篤，折茂 慎一

3L22　分子結晶の融解を利用した新規擬固体電解質（salty-gel電解質）の開発と二次電池への応用（静岡大学，JST さきがけ，名古屋大学）○守谷 誠，鍋野 昇平，塙 勇太朗，坂本 渉，余語 利信

3L23　エアロゾルデポジション法を用いた全固体リチウム二次電池のための正極層の形成およびその評価（首都大学東京）○小塚 恭子，新田 慶子，庄司 真雄，木村 豪志，棟方 裕一，金村 聖志

（14：45 ～ 15：45）

3L24　電気泳動堆積法によるバルク型全固体リチウムイオン電池の正極複合層の作製と特性評価（豊橋技術科学大学，物質・材料研究機構）○東 翔太，山田 英登，河村 剛，武藤 浩行，角田 範義，打越 哲郎，松田 厚範

3L25　ラマンマッピングを用いたバルク型全固体リチウム電池における$LiCoO_2$正極複合体の反応分布評価（大阪府立大学）○乙山 美紗恵，伊東 裕介，林 晃敏，辰巳砂 昌弘

3L26　全固体リチウムイオン電池における緩和時間分布解析（産業技術総合研究所，トヨタ自動車）○鷲見 裕史，大崎 真由子，中西 真二，射場 英紀

3L27　固体電解質中Liイオン濃度分布の電圧印加下その場測定（東北大学，東京工業大学，㈱東レリサーチセンター）○杉山 一生，齋藤 正裕，青木 靖二，大塚 祐二，清水 亮太，一杉 太郎

M会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：電池の新しい展開】

主催：電池技術委員会

（9：30 ～ 10：30）

1M03　分離された正極辺部および負極辺部を設けた5極Ref付きリチウムイオン電池セルの電位挙動解析および交流インピーダンス試験（三菱電機（株））○光田 憲朗，原 聡，竹村 大吾

1M04　リチウムイオン二次電池負極のインピーダンススペクトルの誘導性半円に対するファラデーインピーダンスによる解析（東京理科大学）○堀澤 侑平，星 芳直，四反田 功，板垣 昌幸

1M05　「れいめい」衛星における長期運用中の軌道上データにもとづく内部状態の解釈（宇宙航空研究開発機構，東京大学，総合研究大学院大学，東京理科大学，（株）エイ・イー・エス）○曽根 理嗣，渡邊 宏弥，田中 康平，福田 盛介，板垣 昌幸，小川 啓太，浅村 和史，山﨑 敦，永松 弘行，福島 洋介，齋藤 宏文

1M06　繰り返し充放電によるオリビン型リチウムイオン二次電池の交流インピーダンスの性能変化（総合研究大学院大学，宇宙航空研究開発機構，東京理科大学）○田中 康平，曽根 理嗣，福田 盛介，板垣 昌幸

（10：30 ～ 11：30）

1M08　高温保管劣化後18650型リチウムイオン二次電池の熱量計測試験（長岡技術科学大学，宇宙航空研究開発機構，茨城県工業技術センター）谷口 修一，○オマールメンドサ，石川 洋明，曽根 理嗣，梅田 実

1M09　4.5V$LiCoO_2$-黒鉛系電池のARCでの発熱挙動評価（リチウムイオン電池材料評価研究センター）○喜多 房次，永川 桂大，加門 慶一，西村 大，水野 悠，田中 俊，江田 信夫，太田 璋

1M10　定置用リチウムイオン電池の長期寿命試験における容量変化の定量的評価（2）（電力中央研究所）○吉田 洋之，小林 陽，三田 裕一，小林 剛，宮代 一

（11：30 ～ 12：00）

受1M11　ハイブリッド自動車用角型リチウムイオン電池の開発（（株）GSユアサ，ブルーエナジー）○河野 健次，井口 隆明，中村 純，佐々木 丈，森 澄男

（13：00 ～ 13：30）

特1M17　RISINGにおける革新型蓄電池の研究開発（京都大学）小久見 善八
（13：30 ～ 14：30）
1M19　コンバージョン型FeF_3正極をもちいたリチウムイオン二次電池におけるアニオンレセプター添加効果（京都大学）○松井 啓太郎，熊谷 潔，堀野 秀幸，中田 明良，岡崎 健一，平井 敏郎，山木 準一，小久見 善八
1M20　$CuCl_2$ /Liコンバージョン電池の電解液改良による特性改善（京都大学）土橋 晋作，橋崎 克雄，矢久間 一，平井 敏郎，○山木 準一，小久見 善八
1M21　高塩濃度電解液による多価金属塩化物の溶解性調整と充放電反応（京都大学）○松井 徹，中田 明良，平井 敏郎，山木 準一，小久見 善八
1M22　アルミニウム二次電池用電解液の開発（京都大学）○矢久間 一，平井 敏郎，山木 準一，小久見 善八
（14：30 ～ 15：30）
1M23　フッ化物塩含有電解液を用いた金属電極の電気化学反応（京都大学）○中本 博文，堀野 秀幸，山木 準一，安部 武志，小久見 善八
1M24　フッ化物イオンを含むイオン液体中での金属電極の酸化還元挙動（京都大学）○岡崎 健一，内本 喜晴，山木 準一，小久見 善八
1M25　フッ化物イオン二次電池用フッ化ビスマス電極の電気化学反応機構の検討（京都大学）○小西 宏明，湊 丈俊，堀野 秀幸，井上 正志，安部 武志，小久見 善八
1M26　フッ化物イオン二次電池用フッ化ビスマス電極反応の”その場”AFM観察（京都大学）○湊 丈俊，小西 宏明，安部 武志，小久見 善八
（15：30 ～ 16：30）
1M27　フッ化物イオンシャトル型二次電池の反応解析 1.作動原理実証（京都大学）○中野 広幸，中西 康次，森 拓弥，折笠 有基，内本 喜晴，小久見 善八
1M28　フッ化物イオンシャトル型二次電池の反応解析 2.電荷移動抵抗解析（京都大学）○中野 広幸，森 拓弥，折笠 有基，内本 喜晴，小久見 善八
1M29　フッ化物全固体電池用負極の充放電とそのメカニズム解明（京都大学，トヨタ自動車（株），（株）豊田中央研究所，本田技研工業（株））○井手 一人，中野 広幸，森田 善幸，内本 喜晴，小久見 善八
1M30　フッ素-黒鉛層間化合物のフッ化物イオン電池正極特性（兵庫県立大学，京都大学）○松尾 吉晃，平田 佐恵子，嶺重 温，内本 喜晴，山木 準一，小久見 善八
（16：30 ～ 17：15）
1M31　非晶質TiS_4電極の充放電時の構造変化（産業技術総合研究所，京都大学，立命館大学）○作田 敦，小久見 善八，蔭山 博之，鹿野 昌弘，栄部 比夏里，竹内 友成，河口 智也，尾原 幸治，福田 勝利，中西 康次，荒井 創，内本 喜晴，太田 俊明
1M32　Operando 2D-XAS測定を用いたLiイオン電池合材正極における反応分布形成要因の解明（東北大学，東北大学，京都大学）○千葉 一暉，渡邊 俊樹，木村 勇太，中村 崇司，雨澤 浩史，谷田 肇，内本 喜晴，小久見 善八
1M33　マイクロプローブラマン分光による電池内電解液のイオンの濃度変化のその場観察（京都大学）○山中 俊朗，安部 武志，小久見 善八
（17：15 ～ 18：15）
1M34　走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いたリチウムイオン二次電池電極表面の形状観察（東北大学，金沢大学，日立製作所，東京理科大学）○小笠原 航汰，熊谷 明哉，高橋 康史，猪又 宏貴，井田 大貴，高松 大郊，山際 清史，久保田 圭，珠玖 仁，駒場 慎一，末永 智一
1M35　軟X線発光分光用電極チップの開発によるLiイオン電池電極活物質のオペランド測定（産業技術総合研究所，東京大学）○細野 英司，朝倉 大輔，丹羽 秀治，木内 久雄，宮脇 淳，難波 優輔，大久保 將史，松田 弘文，尾嶋 正治，原田 慈久
1M36　コンバージョン反応を伴うFe_2O_3負極のオペランド軟X線発光分光（産業技術総合研究所，東京大学）○朝倉 大輔，細野 英司，丹羽 秀治，木内 久雄，宮脇 淳，難波 優輔，大久保 將史，松田 弘文，尾嶋 正治，原田 慈久
1M37　キトサン由来窒素ドープカーボンを用いたガス拡散型電極の酸素還元活性（九州大学，近畿大学）○中野 皓太，奥田 龍之介，湯浅 雅賀，西堀 麻衣子，島ノ江 憲剛

第2日・3月30日（水）

（9：00 ～ 9：45）
2M01　NMR緩和測定による濃厚電解質水溶液を媒体とする高濃度分散系におけるダイナミクス（神戸大学）○牧 秀志，十川 廉，水畑 穣
2M02　シリカナノ粒子分散系における非水系電解液の粘弾性とイオン伝導（神戸大学）○北野 浩生，牧 秀志，水畑 穣
2M03　イミダゾリウム系FSAイオン液体のリチウム二次電池用電解質としての物性と電気化学特性（京都大学）○西脇 絵里沙，細川 誉史，松本 一彦，野平 俊之，萩原 理加
（9：45 ～ 10：30）
2M04　大気雰囲気でのハーフセル充放電（産業技術総合研究所）○松本 一，赤井 尚人
2M05　高い酸化電位を有する新規リチウムイオン電池電解質の調製と機能評価（静岡大学）○細川 拓也，田中 康隆
2M06　リチウムイオン電池電解質添加剤としての含ケイ素環状ホウ酸エステル類（静岡大学，デンソー）○山内 祐輝，田中 康隆，橘 勇樹，小峰 重樹
（10：30 ～ 11：30）
2M07　窒素界面修飾による$LiFePO_4$-$FePO_4$二相反応の高速化（京都大学）○加藤 愛梨，吉成 崇宏，森 拓弥，折笠 有基，中西 康次，内本 喜晴
2M08　$LiFe_xMn_{1-x}PO_4$の電気化学特性の単粒子測定評価（首都大学東京，（株）デンソー）○大村 智洋，山田 悠登，野田 祐作，宮本 祥平，棟方 裕一，大平 耕司，吉田 周平，柴田 大輔，金村 聖志
2M09　水熱法により合成した金属置換$LiCoPO_4$のサイクル特性評価（首都大学東京，（株）デンソー）○宮本 祥平，野田 祐作，棟方 裕一，大平 耕司，吉田 周平，柴田 大輔，金村 聖志
2M10　$LiCoPO_4$の水熱合成におけるカーボン源が電気化学特性に及ぼす影響（首都大学東京）○前吉 雄太，宮本 祥平，野田 祐作，棟方 裕一，金村 聖志
（11：30 ～ 12：00）
受2M11　2次電池材料の開発と反応機構に関する体系的研究（東京大学）山田 淳夫

第3日・3月31日（木）

（9：00 ～ 10：00）
3M01　規則性カーボン多孔体を空気極担体材料に用いたリチウム空気二次電池の電気化学特性（NTT，東京工業大学）○由井 悠基，阪本 周平，野原 正也，林 政彦，小松 武志，中村 二朗，鈴木 耕太，平山 雅章，菅野 了次
3M02　リチウム-空気二次電池用炭素電極の細孔と放電生成物の関係性について（岩手大学，ALCA-SPRING）○松橋 望，竹口 竜弥，松友 愛香莉，小島 三由紀，門磨 義浩，宇井 幸一
3M03　正極用炭素材料の細孔構造がリチウム-空気二次電池の放充電特性に及ぼす影響（岩手大学，ALCA-SPRING，JST）竹口 竜弥，○坂本 俊，松友 愛香莉，小島 三由紀，門磨 義浩，宇井 幸一
3M04　バクテリアセルロース由来カーボンを空気極担体に用いたリチウム空気二次電池の電気化学特性（NTT）○野原 正也，由井 悠基，阪本 周平，林 政彦，小松 武志
（10：00 ～ 10：45）
3M05　Single wall carbon nanotube as an air electrode for rechargeable Li-O_2 batteries（九州大学）○JANG, Il-

Chan，石原 達己

3M06　リチウム空気2次電池のためのポリアニリンで被覆したMnO_2空気極（九州大学，I2CNER）○江口 雅人，Jang，Il-Chan，伊田 進太郎，石原 達己

3M07　Bi，Ruパイロクロア型金属酸化物の作製と酸素電極反応の評価（大分大学）○江藤 誠，衣本 太郎，小野 晃平，津村 朋樹，豊田 昌宏

（10：45 ～ 11：30）

3M08　鉄空気二次電池の充放電過程における$LaSr_3Fe_3O_{10}$正極の反応挙動（（株）三徳）○松田 基史，室田 忠俊

3M09　Decorating polymer-wrapped pristine multi-wall carbon nanotubes with MCo_2O_4（M=Ni，Mn，and Co）nanoparticles for oxygen reduction-evolution reactions（九州大学）○楊 鈞，白木 智丈，藤ヶ谷 剛彦，中嶋 直敏

3M10　ペロブスカイト型酸化物の酸素電極反応活性における酸素不定性比の影響（京都大学）○宮原 雄人，宮崎 晃平，福塚 友和，安部 武志

（11：30 ～ 12：00）

受3M11　原子・ナノスケール構造に着目した機能性金属酸化物の創製とクリーンエネルギー変換技術への応用（鳥取大学）○辻 悦司

（13：00 ～ 13：45）

3M17　溶媒和イオン液体を電解質とするリチウム空気電池の充電過電圧の低減（横浜国立大学）○仲西 梓，權 會旻，小林 祐貴，小田 佳輝，多々良 涼一，Thomas Morgan L.，獨古 薫，渡邉 正義

3M18　Li-O_2電池の放電生成物に電解質のアニオンが及ぼす影響（横浜国立大学）○權 會旻，多々良 涼一，小田 佳輝，小林 祐貴，仲西 梓，Thomas Morgan L.，獨古 薫，渡邉 正義

3M19　放射光利用によるグライム系リチウム空気二次電池の反応解析（（株）日産アーク，高輝度光科学研究センター）○与儀 千尋，高尾 直樹，渡辺 剛，久保渕 啓，松本 匡史，今井 英人

（13：45 ～ 14：30）

3M20　DME溶媒中における酸素還元反応の研究（北海道大学）周 莹莹，○喬 羽，劉 燦，叶 深

3M21　リチウムイオン空気電池の可逆性向上へ向けた高濃度電解液への添加剤効果（三菱自動車工業（株），（独）産業技術総合研究所，東京大学）○田丸 奏，恒川 肇，棚田 浩，Fujun，Li，周 豪慎，山田 裕貴，山田 淳夫

3M22　Li空気電池の負極材料と有機溶媒の反応によるSEI膜成長に関する量子分子動力学シミュレーション（東北大学）○渡辺 敬太，大谷 優介，樋口 祐次，西松 毅，尾澤 伸樹，久保 百司

（14：30 ～ 15：15）

3M23　全固体リチウム-空気電池の充放電特性に対する水分の影響（三重大学，DENSO）○佐久間 翔丸，鈴木 洋介，今西 誠之

3M24　全固体型Li-O_2電池用空気極への$Li_xAl_yGe_{2-y}(PO_4)_3$ガラスセラミック電解質の適用（産業技術総合研究所）○北浦 弘和，周 豪慎

3M25　酸化カーボン-空気燃料電池型バッテリーの充放電特性と高容量化（名古屋大学）○長尾 征洋，小林 和代，日比野 高士

（15：15 ～ 16：15）

3M26　リチウム空気電池への適用を志向した過酸化リチウムの電子伝導性制御（（国）物質・材料研究機構，東京大学，大阪大学）○松田 翔一，久保 佳実，魚崎 浩平，橋本 和仁，中西 周次

3M27　In-situ AFM observations of oxygen reduction reaction on the cathode surface of the Li-O_2 battery（北海道大学）○劉 燦，叶 深

3M28　モデル電極を用いた金属―空気二次電池空気極三相界面の局所反応解析（2）（京都大学）○池澤 篤憲，宮崎 晃平，福塚 友和，安部 武志

3M29　流路-マクロ構造を有する金属酸化物触媒の空孔率が酸素還元反応活性に及ぼす影響（岩手大学）竹口 竜弥，○小林 良，門磨 義浩，宇井 幸一

N会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：燃料電池の展開－材料からシステムまで】

主催：燃料電池研究会

（10：00 ～ 11：00）

1N05　プロセス解析による燃料電池システム設計の性能への影響の定量化（九州大学，東京ガス（株））○立川 雄也，松崎 良雄，染川 貴亮，谷口 俊輔，佐々木 一成

1N06　Comparison of theoretical reaction parameters by micro-kinetic modeling for patterned anode in solid oxide fuel cell（九州大学）○劉 世学，石元 孝佳，古山 通久

1N07　分子動力学法を用いた固体酸化物形燃料電池における水蒸気がNi粒子シンタリングに及ぼす効果（東北大学）○許 競翔，樋口 祐次，尾澤 伸樹，久保 百司

1N08　SOFCの燃料リン不純物による劣化現象に関する研究（九州大学）○菊池 勇大，砂田 恭平，松田 潤子，白鳥 祐介，谷口 俊輔，佐々木 一成

（11：00 ～ 11：45）

1N09　高燃料利用率発電用SOFCアノード材料に関する研究（九州大学）○二村 聖太郎，沈 雪松，立川 雄也，白鳥 祐介，谷口 俊輔，佐々木 一成

1N10　Ni多孔体の低温酸化による構造変化（東北大学）超 飛，○八代 圭司，橋本 真一，川田 達也

1N11　SOFCにおける緊急停止・再起動操作がNi-GDC燃料極の微構造変化と性能変化に与える影響（京都大学）○白井 敬介，岡西 岳太，室山 広樹，松井 敏明，江口 浩一

（13：00 ～ 14：00）

1N17　炭化水素含有ガス中のNi-YSZサーメットにおける炭素析出および変形に及ぼす温度の影響（東北大学，JX日鉱日石エネルギー（株））○四宮 由貴，大村 信亮，中村 崇司，工藤 孝夫，松岡 孝司，八代 圭司，川田 達也，雨澤 浩史

1N18　Doped $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ as Oxide Anode for SOFC Using $LaGaO_3$ Electrolyte Using Dry Propane for Fuel（九州大学）○Kamarul Bahrain，Audi Majdan，伊田 進太郎，石原 達己

1N19　（La，Sr）CoO_3表面でのSr偏析と安定性に関する理論解析（九州大学）○石元 孝佳，佐藤 賢治，古山 通久

1N20　燃料電池カソード材料 $La(Ni_{1-x}Fe_x)O_{3-\delta}$のx≦0.4における導電率の再評価（京都大学，同志社大学）○足立 善信，畑田 直行，廣田 健，加藤 将樹，宇田 哲也

（14：00 ～ 15：00）

1N21　$Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+d}$空気極と電解質界面の安定性（日本大学）○千葉 玲一，石井 寛人，近藤 友貴，苫米地 彰人，小形 武美，小林 巧征

1N22　パターン緻密膜電極を用いたSOFC空気極におけるCr析出現象の解析（東北大学）○進藤 勇佑，藤巻 義信，中村 崇司，八代 圭司，井口 史匡，湯上 浩雄，川田 達也，雨澤 浩史

1N23　低濃度Cr含有蒸気によるLSCF空気極の被毒現象解明：通電の効果（産業技術総合研究所，東京大学）○石山 智大，趙 度衡，バガリナオ カテリン・デベロス，岸本 治夫，山地 克彦，堀田 照久，横川 晴美

1N24　LSCF-SDC酸素極の可逆作動特性に対するSDC中間層の影響（山梨大学）○志村 和樹，西野 華子，柿沼 克良，マヌエル イー ブリト，内田 裕之

（15：00 ～ 16：00）

1N25　Microstructural changes in PLD-grown GDC interlayer and its influence on electrochemical properties of LSCF/GDC/YSZ triplets（産業技術総合研究所，東京大学）○デベロ ジェフリー，バガリナオ カテリン・デベロス，趙 度衡，岸本 治夫，石山 智大，山地 克彦，堀田 照久，横川 晴美

1N26　中低温域駆動型SOFC用（La，Sr）（Co，Ni）O_3薄

膜電極の組成が電気特性に及ぼす影響（東京工業大学，静岡大学）○永原 和聡，塩田 忠，西山 昭雄，脇谷 尚樹，Cross，Jeffrey Scott，櫻井 修，篠崎 和夫

1N27　ランタンシリケート系電解質の正極界面抵抗の評価（兵庫県立大学，兵庫県立工業技術センター）小林 美緒，○嶺重 温，斉藤 篤史，丹下 実香，矢澤 哲夫，吉岡 秀樹

1N28　ランタンシリケート系電解質の粒界構造観察（兵庫県立大学，東北大学，スプリングエイトサービス，兵庫県立工業技術センター）早川 光，○嶺重 温，西本 琢磨，平郡 章絵，矢澤 哲夫，篭島 靖，高野 秀和，竹田 晋吾，吉岡 秀樹

（16：00 ～ 17：00）

1N29　ドーパントがZrO_2系電解質のイオン伝導度に及ぼす影響（京都大学）李 思斉

1N30　SOFC用酸化物イオン導電体としての$Ce_{1-x}RE_xO_{2-d}$（RE=Gd，La，Y）の組成検討（電力中央研究所，産業技術総合研究所，東京理科大学，阿南化成（株））○森 昌史，山田 進，鷲見 裕史，伊藤 孝憲，須田 栄作

1N31　触媒修飾Fe粉末を用いる全固体鉄ー空気2次電池のくり返し特性向上（九州大学）○金 学鎬，伊田 進太郎，石原 達己

1N32　中温作動有機ハイドライド燃料電池創成へ向けたプロトン伝導酸化物のin situ XAS解析（京都大学）矢原 竜馬

第2日・3月30日（水）

（9：00 ～ 10：15）

2N01　SOFC高効率化に向けたBa(Zr，Ce)O_3系プロトン伝導電解質の導電特性の研究（東京ガス，九州大学）○染川 貴亮，松崎 良雄，立川 雄也，松本 広重，谷口 俊輔，佐々木 一成

2N02　プロトン伝導性固体電解質および自己再生型電極触媒を用いたアンモニア電解合成反応（東京大学，JST-CREST）○高坂 文彦，中村 剛久，大友 順一郎

2N03　プロトン伝導体を用いた水素セラミックコンプレッサの開発（産業技術総合研究所，（株）ノリタケカンパニーリミテド）○島田 寛之，山口 十志明，鷲見 裕史，藤代 芳伸，高橋 洋祐，鈴木 伸輔

2N04　カルシウム鉄酸化物をカソードに用いた固体酸化物水蒸気電解の検討（九州大学）○伊田 進太郎，宮崎 歩，細井 浩平，酒井 孝明，石原 達己

2N05　Effect of preparation method on cathode microstructure and performance for high temperature CO_2 electrolysis(京都大学，The Kansai Electric Power Co., Inc.) ○シング ワンダナ，橋上 聖，室山 広樹，松井 敏明，稲垣 亨，江口 浩一

O会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：クロモジェニック材料の新展開】

主催：クロモジェニック研究会

（13：15 ～ 14：15）

特1O18　光応答液晶の分子配向制御を基盤とした機能材料の創成と解析（東京工業大学，McGill University）○宍戸 厚，赤松 範久，王 静，Barrett，Christopher

1O21　低抵抗多孔質エレクトロクロミック電極の応答特性（産業技術総合研究所）○渡邉 雄一，末森 浩司，星野 聰

（14：15 ～ 15：00）

1O22　五酸化バナジウムキセロゲルの水熱合成とエレクトロクロミック特性（産業技術総合研究所）○岡田 昌久，胡 致維，山田 保誠，吉村 和記

1O23　銀析出型エレクトロクロミック素子中における銀イオン濃度が析出銀形状および光学特性に与える影響（千葉大学）○洪 ジニ，木村 遼太郎，中村 一希，小林 範久

1O24　銀析出型エレクトロクロミック素子の発消色特性に溶媒種が与える影響（千葉大学）○手嶋 里帆，木村 遼太郎，中村 一希，小林 範久

（15：00 ～ 16：00）

1O25　酸化／還元発色種混合型有機EC素子による透明-黒表示の実現とその発色機構解明（千葉大学）○行川 真広，浦 直樹，中村 一希，小林 範久

1O26　電解重合法による透過型導電性高分子膜エレクトロクロミック素子の作製（名古屋工業大学）○牧浦 将太，青木 純

1O27　Ru(bpy)$_3^{2+}$系交流電気化学発光におけるTiO_2微粒子添加機構（千葉大学）○常安 翔太，市原 一輝，中村 一希，小林 範久

1O28　ルテニウム錯体を用いた電気化学発光トランジスタ（名古屋工業大学）○青木 純，中野 資之

（16：00 ～ 16：45）

1O29　Pd-WO3薄膜を用いた新しいガスクロミック調光シート（産業技術総合研究所）吉村 和記

1O30　化学的手法による$Pd\text{-}WO_3$ガスクロミック調光膜の新規作製法（産業技術総合研究所）○西澤 かおり，山田 保誠，吉村 和記

1O31　Fabrication of nickel oxyhydroxide（NiOOH）thin film for gasochromic application(産業技術総合研究所) ○胡 致維，山田 保誠，吉村 和記

P会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

（9：00 ～ 10：00）

1P01　アルカリ混合水溶液中におけるアクセプター型黒鉛層間化合物の合成（2）(京都大学）○飯塚 明日香，宮崎 晃平，福塚 友和，安部 武志

1P02　全固体Liイオン電池正極材料における応力-Li化学ポテンシャル間相互作用の理論的解析（東北大学）○木村 勇太，舟山 啓太，Mahunnop，Fakkao，中村 崇司，桑田 直明，川田 達也，河村 純一，雨澤 浩史

1P03　リチウムイオン電池正極材料$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$の電池特性と原子配列の合成条件依存（東京理科大学）○久保 佑介，北村 尚斗，石田 直哉，井手本 康

1P04　中温型溶融塩電解質による$LiFePO_4\text{-}FePO_4$の相変化挙動解析（京都大学）○宗定 暁之，大谷 和史，森 拓弥，折笠 有基，野平 俊之，萩原 理加，小山 幸典，尾原 幸治，福田 勝利，内本 喜晴

（10：00 ～ 11：00）

1P05　結晶水のインターカレーション反応によるスピネル型から層状型への相転移の直接観察（KAIST，東工大，JAIST，Bar-Ilan University）○金 相侖，Nam，Kwan Woo，李 少淵，大島 義文，Aurbach，Doron，Choi，Jang Wook

1P06　液中レーザーアブレーション法によるリチウムイオン二次電池正極材料用$LiCoO_2$ナノ粒子の作製と評価（東京工業大学，九州大学）○山田 悠斗，平山 雅章，菅野 了次，辻 正治，小田原 修，和田 裕之

1P07　ガーネット型リチウムイオン導電体$Li_{7-3x}M_xLa_3Zr_2O_{12}$（$M$：Al，Ga）の合成と電気化学特性（三重大学，JST さきがけ）○松田 泰明，坂井田 麻珠，杉本 薫，山本 治，武田 保雄，松井 雅樹，今西 誠之

1P08　Investigation on the Reactivity of Garnet-Type Li Ion Conducting Oxides with Carbon(リチウムイオン導電性ガーネット型酸化物のカーボンに対する安定性の調査)(NIMS，NITech，JST-PRESTO，京都大学）○ハレム ランディ，森下 泰行，岡島 宇史，中山 将伸

（11：00 ～ 12：00）

1P09　$Li_2CO_3\text{-}Li_3BO_3$固体電解質の焼結性とイオン伝導性の関係（産業技術総合研究所）○奥村 豊旗，竹内 友成，小林 弘典

1P10　理論計算によるMgイオン伝導体$Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}Nb_x)_4(PO_4)_6$のイオン拡散機構と電子構造の検討（東京理科

大学）○桑島 秀明，北村 尚斗，石田 直哉，井手本 康

1P11　$PbSnF_4$におけるイオン伝導の研究（京都大学，高エネルギー加速器研究機構）○村上 美和，下田 景士，森田 善幸，森 正弘，小山 幸典，河口 智也，福田 勝利，米村 雅雄，神山 崇，内本 喜晴，小久見 善八

1P12　Tysonite型固体電解質のフッ化物イオン導電特性（兵庫県立大学，京都大学）辻岡 拓真，○嶺重 温，藤野 東志一，矢澤 哲夫，松尾 吉晃，折笠 有基，内本 喜晴，小久見 善八

（13：30 ～ 14：30）

1P19　n-Si/ β -$FeSi_2$/$CuZr(PO_4)_3$を用いた高温作動型電池の構築（東京工業大学）○鶴岡 あゆみ，小林 郁夫，上田 光敏，磯部 敏宏，中島 章，松下 祥子

1P20　ナノイオニクスデバイスを用いた磁化率、及び磁気抵抗効果のその場制御（東京理科大学，物質・材料研究機構）○土屋 敬志，寺部 一弥，尾地 真典，樋口 透，長田 実，山下 良之，上田 茂典，青野 正和

1P21　クラマース-クローニヒ変換法の比較（物質・材料研究機構）○小林 清，目 義雄

1P22　水素／酸素の二雰囲気に曝したCuの高温酸化と表面酸素活量（東京工業大学）○河村 憲一，上西 祐一郎

（14：30 ～ 15：15）

1P23　TiO_2ナノ粒子バルク体における電気伝導特性の解明（東京大学）○本多 慶一郎，山口 周，三好 正悟

1P24　窒素不定比TiNx薄膜のヒドリドイオン伝導性と水素透過能（北海道大学，鳥取大学，東北大学）○倉 千晴，青木 芳尚，辻 悦司，永田 晋二，幅崎 浩樹

1P25　$BaCe_{0.85}Ru_{0.05}Y_{0.10}O_{3-d}$スパッタ薄膜の電子 - イオン混合伝導性と電子構造（東京理科大学，高エネルギー加速器研究機構）○尾地 真典，土屋 敬志，前田 大輝，簑原 誠人，小林 正起，堀場 弘司，組頭 広志，樋口 透

（15：30 ～ 16：15）

1P27　$LaYbO_3$系プロトン伝導性酸化物の酸素イオン伝導度の評価（九州大学，宮崎大学）○酒井 孝明，兵頭 潤次，石原 達己，奥山 勇治

1P28　Inをドープした$BaZrO_3$のプロトン溶解へのNiO固溶効果（宮崎大学，パナソニック（株））○奥山 勇治，新名 美城，酒井 剛，松永 直樹，見神 祐一，山内 孝祐，黒羽 智宏

1P29　固体電解質の混合伝導性に着目したプロトン伝導型燃料電池の電解質最適膜厚の検討（東北大学，パナソニック（株））○水沼 秀介，中村 崇司，山内 孝祐，見神 祐一，黒羽 智宏，雨澤 浩史

（16：15 ～ 17：15）

1P30　固体電解質の混合伝導性に着目したプロトン伝導型燃料電池の開発指針（東北大学，パナソニック（株））○中村 崇司，水沼 秀介，山内 孝祐，見神 祐一，黒羽 智宏，雨澤 浩史

1P31　水により加速する固相反応（新潟大学，N-ルミネセンス）○戸田 健司，金 善旭，上松 和義，佐藤 峰夫，小出 順子，戸田 雅子，工藤 嘉昭

1P32　収束電子回折・X線回折による$BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$（RE=Y，Nd）の構造解析（日本大学，高知大学，東北大学）○橋本 拓也，保坂 友美，尾上 貴弘，丹羽 栄貴，藤代 史，森川 大輔，横山 悠介，津田 健治

1P33　Co，Fe，Y をドープした$BaZrO_3$における相関係（東京大学）○上原 大輝，三好 正悟，山口 周

第2日・3月30日（水）

（9：00 ～ 10：00）

2P01　ペロブスカイト酸化物$LaBO_3$の酸素発生触媒活性（大阪府立大学，冨士ダイス（株））○瀬野 晃大，山田 幾也，和田 光平，八木 俊介

2P02　ペロブスカイト酸化物の電子状態と酸素発生触媒活性との関連性（大阪府立大学）○小槻 日出夫，池野 豪一，山田 幾也，八木 俊介

2P03　ペロブスカイト型マンガン酸化物における酸素発生触媒材料の開発（大阪府立大学，冨士ダイス（株））○藤井 央，山田 幾也，和田 光平，八木 俊介

2P04　Mn系酸素発生触媒の第一原理計算（大阪府立大学）○高松 晃彦，池野 豪一，山田 幾也，八木 俊介

（10：00 ～ 11：00）

2P05　様々な価数状態を有する鉄ペロブスカイト酸化物の酸素発生触媒（大阪府立大学，富士ダイス（株））○白川 拓人，村上 誠，山田 幾也，和田 光平，塚崎 裕文，森 茂生，八木 俊介

2P06　SOFC空気極材料における強弾性挙動の評価（東北大学）宍戸 康平，木村 勇太，村松 眞由，○八代 圭司，橋本 真一，川田 達也

2P07　Sc添加の$CaTiO_3$電解質を用いたSOFCの電気化学特性（東北大学）○橋本 真一，洪 炫珍，八代 圭司，川田 達也

2P08　格子間酸化物イオンをもつ$PbWO_4$系酸化物イオン伝導体の高温中性子回折（京都大学，香川高等専門学校）○鍛治 宗騎，高井 茂臣，藪塚 武史，八尾 健

（11：00 ～ 11：45）

2P09　CeO_2固溶体のRamanスペクトルに関する考察（東京大学）○原 将之，三好 正悟，山口 周

2P10　$La_2Zr_2O_7$パイロクロア酸化物の輸送特性（産業技術総合研究所，神奈川大学）○野村 勝裕，蔭山 博之，萩原 健司

2P11　$Ba_{2x}La_xFe_2O_{5+\delta}$の構造相転移および電気伝導機構（東京工業大学，日本大学，東京大学，高知大学）○丹羽 栄貴，佐藤 翼，大木葉 隆史，小豆川 勝見，松尾 基之，藤代 史，藤井 孝太郎，橋本 拓也，八島 正知

（11：45 ～ 12：15）

特2P12　ナノイオニクスデバイスの研究（東京理科大学，物質・材料研究機構）土屋 敬志

Q会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：電子材料及びナノ機能素子技術】

主催：電子材料委員会

（9：00 ～ 9：45）

特1Q01次世代半導体製造用レーザー駆動極端紫外（EUV）光源の開発（大阪大学）西村 博明

（9：45 ～ 10：30）

特1Q04　Exascale 2.5D/3D Heterogeneous Integration Technology for Multifunctional Convergence Integrated Systems（東北大学）李 康旭

（10：45 ～ 11：30）

1Q08　陽極酸化された金電極を有するQCM（ブラックQCM）の作製（関西大学）浅井 直人

1Q09　マイクロ流路を用いた流水環境下における銅の腐食観察-電極電位測定-（東京理科大学，荏原製作所）○大場 森暁，大保 忠司，嶋 昇平，濱田 聡美，早瀬 仁則

1Q10　コアシェル構造粒子を用いたSiC基板の電解複合CMP技術の開発（近畿大学）○村田 順二，淀川 恒史

（13：00 ～ 13：45）

特1Q17　混載キャッシュメモリ用MRAMプロセス技術（富士通（株））杉井 寿博

（13：45 ～ 14：30）

特1Q20　抵抗変化型不揮発性メモリReRAMの材料・デバイスと信頼性（パナソニックセミコンダクターソリューションズ（株））安原 隆太郎

（14：45 ～ 15：45）

1Q24　Hole trapping characteristics of SiCN-based charge trapping memories using the constant-current carrier injection method（東海大学）○Sheikh Rashel Al Ahmed，Sheikh Rashel Al Ahmed，田中 伸，小林 清輝

1Q25　ナノシリンダ型太陽電池の作製とプロセスの検討（関西大学）○西田 智彦，武 衡，西田 光佑，伊藤 健，清水 智弘，新宮原 正三

1Q26　CuSnナノツリー酸化物の形成と電気伝導特性評価（関西大学，室蘭工業大学，情報通信機構）○金子 直人，清水 智弘，伊藤 健，夛田 芳広，田中 秀吉，新宮原 正三

1Q27　CuSn合金ナノツリー酸化物の電気的特性とガスセンサ評価（室蘭工業大学，関西大学）○夛田 芳広，金子 直人，新宮原 正三，清水 智弘，伊藤 健

第2日・3月30日（水）

（9：00 ～ 9：45）

特2Q01　触媒表面基準エッチング法による酸化・窒化・炭化物材料の原子スケール平坦化（大阪大学）山内 和人

（10：00 ～ 10：45）

特2Q05　金属粒子焼結を用いた高耐熱実装技術（大阪大学）長尾 至成

（10：45 ～ 11：15）

2Q08　インターコネクト用ポリマー/金属コンポジットのフッ素樹脂への密着機構（（独）物質・材料研究機構）○川喜多 仁，Barbara Horvath，知京 豊裕

2Q09　レベラーによるシリコン貫通電極の銅めっきボトムアップ（東京理科大学）○秋田 貴誉，石井 貴大，江越 晴樹，早瀬 仁則

（11：15 ～ 11：45）

2Q10　SiO2上への無電解Co合金めっき膜の形成と膜質の評価（関西大学）○平手 惇史，太田 晃平，新宮原 正三

2Q11　陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型としたCdSナノドットアレーの形成（首都大学東京）○稲田 裕美，近藤 敏彰，柳下 崇，益田 秀樹

第3日・3月31日（木）

【シンポジウム：電解技術の新展開】

主催：電解科学技術委員会

（10：00 ～ 11：00）

3Q05　海水電解を用いたCO_2固定化に向けた電極材料の作製（静岡大学）○須田 聖一，南端 友哉，滝澤 紀文

3Q06　Pt/CおよびPt-Ru/Cを用いたMEAにおけるCO_2還元のDEMS測定（長岡技術科学大学）○白仁田 沙代子，佐藤 和生，賈 思遠，梅田 実

3Q07　アルカリ水溶液中でのPt電極のグリセリン酸化活性に及ぼすAg修飾の影響（大阪府立大学）○越智 晃久，知久 昌信，樋口 栄次，井上 博史

3Q08　Ag修飾Pd電極上でのグリセリン酸化反応機構の解析（大阪府立大学）○寺岡 夕希，知久 昌信，樋口 栄次，井上 博史

（11：00 ～ 12：00）

3Q09　高原子価Mn（V）酸化物$Ba_3(MnO_4)_2$を用いた水の電極酸化反応（北海道大学，鳥取大学）○小林 泰星，青木 芳尚，朱 春宇，辻 悦司，幅崎 浩樹

3Q10　p型酸化銅電極の特性（静岡大学）○千野 光貴，三浦 恭平，河野 芳海，前田 康久

3Q11　金属フタロシアニン系触媒の電気化学的炭酸ガス還元特性（九州工業大学，JST・ACT-C）○坂本 遥一郎，高瀬 聡子，清水 陽一

3Q12　新規な貴金属的性質を有する遷移金属リン化合物系水電解用酸素生成アノード材料（（株）豊田中央研究所）○鈴木 伸明，堀江 俊男，北原 学，村瀬 雅和，篠崎 数馬，森本 友

（13：00 ～ 14：00）

3Q17　Development of novel electrocatalyst for oxygen evolution reaction based on iridium-based nanoparticles loading on carbon nanotubes（九州大学，PRESTO，JST）○施 奕磊，楊 鈞，藤ヶ谷 剛彦，中嶋 直敏

3Q18　過電圧自己制御機能を有するナノ/アモルファスハイブリッド触媒の開発（同志社大学）○川口 健次，盛満 正嗣

3Q19　アルカリ形燃料電池・水電解による重水素同位体分離係数の測定（北海道大学）○小河 亮太，松島 永佳，上田 幹人

3Q20　バイポーラ型電解槽のリーク電流および逆電流の評価（横浜国立大学）小林 貴之

（14：00 ～ 15：00）

3Q21　マイクロエマルションを用いたトルエンの電解水素化反応（山梨大学，熊本大学）○脇坂 暢，國武 雅司

3Q22　大電極面積化トルエン電解水素化用電解槽の性能評価及び特性向上（横浜国立大学，デノラ・ペルメレック（株））○長澤 兼作，澤口 裕喜，森田 直人，河野 雄次，松澤 幸一，加藤 昭博，錦 善則，光島 重徳

3Q23　トルエン電解水素化用電解槽におけるアノード構造の検討（横浜国立大学，デノラ・ペルメレック（株））○森田 直人，澤口 裕喜，長澤 兼作，河野 雄次，松澤 幸一，加藤 昭博，錦 善則，光島 重徳

3Q24　プロトン交換膜のトルエン透過度への影響（横浜国立大学）○谷本 圭亮，池上 芳，長澤 兼作，河野 雄次，松澤 幸一，光島 重徳

（15：00 ～ 15：45）

3Q25　Method of Evaluating of Toluene Electro-Hydrogenation Reaction：Charge and Mass Transfer（横浜国立大学，University of Poitiers）○包 賛，Teko Napporn，永井 航平，河野 雄次，松澤 幸一，光島 重徳

3Q26　Pt_3Ru/CB担持ガス拡散電極を用いるトルエンの電解水素化（大阪府立大学）○樋口 栄次，上田 陽介，宮脇 直弥，知久 昌信，井上 博史

3Q27　ダイヤモンド電極による水溶液中のp-ニトロフェノールの酸化特性（静岡大学，オーエスジー）○水野 貴文，小玉 大雄，河野 芳海，前田 康久，櫻井 正俊，羽生 博之

（15：45 ～ 16：15）

3Q28　フルオロハイドロジェネート室温溶融塩におけるフッ素ガス発生反応に及ぼす電極材料の影響（京都大学）○井上 貴弘，田和 慎也，松本 一彦，萩原 理加

3Q29　酸化マンガン電極膜を用いた水中のトリチウムの分離と回収（（株）フォワードサイエンスラボラトリ，京都大学）○古屋仲 秀樹，五十棲 泰人

R会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：明日をひらく技術・教育シンポジウム】

主催：技術・教育研究懇談会

（10：30 ～ 11：30）

1R07 「鈴鹿高専の専門力を結集して三重の海を守ろう」プロジェクト～3年を経過して～（鈴鹿工業高等専門学校）甲斐 穂高，山口 雅裕，○平井 信充

1R08　炭酸系水溶液電解質中における亜鉛の電気化学的酸化還元挙動（奈良工業高等専門学校）○石田 智也，山田 裕久，片倉 勝己

1R09　電解沈降法を用いた金属空気二次電池用LDHイオノマーの合成と評価（奈良工業高等専門学校）○北口 雄也，山田 裕久，片倉 勝己

1R10　PEFC用Pt/C触媒上での酸素還元反応の解析と反応機構の考察（奈良工業高等専門学校，産業技術総合研究所，同志社大学）○川上 望美，山田 裕久，小林 貴宣，城間 純，稲葉 稔

（13：00 ～ 14：00）

1R17　イオン半導体由来の活性種に対する物性と熱的性質の考察（首都大学東京 東京都立産業技術高等専門学校）田村 健治

1R18　サインシートの使用期間延長に対する関連技術の開発（首都大学東京 東京都立産業技術高等専門学校）田村 健治

特1R19　日本発科学技術を教育的立場から顧みて（福井工業高等専門学校）吉村 忠与志

（14：00 ～ 15：00）

1R21　色素増感型太陽電池を用いたエネルギー教育の取り組み（和歌山工業高等専門学校）綱島 克彦

1R22　高校教科書に見るリチウムイオン電池正極活物質と、リチウムイオン電池の正極電位決定反応（神奈川工科大学）○神崎 愷，佐藤 生男

1R23　ホスホニウムイオン液体を電解質として用いたチオフェン類の電解重合反応（和歌山工業高等専門学校，横浜国立大学，富山大学）○西畑 慶一，綱島 克彦，松宮 正彦，小野 恭史

1R24　種々の芳香族ジアミン化合物の電気化学挙動解析

（和歌山工業高等専門学校，セイカ（株））○南 尚希，綱島 克彦，井本 充隆，森 清一，竹田 元則
（15：00 ～ 15：45）
1R25　ホスホニウムイオン液体を含有するポリメチルメタクリレート系ポリマー電解質の調製と物理化学特性（和歌山工業高等専門学校）○土田 裕介，綱島 克彦
1R26　液相還元法を用いて合成したPt-Cu合金触媒のメタノール酸化活性（神戸市立工業高等専門学校）○渡邉 祐作，久貝 潤一郎
1R27　$Pb_xIn_{1-x}Ru_2O_{7-\delta}$触媒による光化学的水の酸化およびプロトン還元能の研究（東京工業高等専門学校，東京農工大学，東京理科大学）○大堀 歩，髙橋 優，城石 英伸，齋藤 守弘，田中 優実
（15：45 ～ 16：30）
1R28　Pt担持多層カーボンナノチューブ触媒の酸素還元およびアンモニア酸化触媒活性に与える分散法の影響(2)（東京工業高等専門学校，東洋大学，東京工業大学）○原田 祐弥，大屋 彼野人，白坂 亮，城石 英伸，蒲生西谷 美香，長井 圭治
1R29　水溶性チタンおよびニオブ錯体を前駆体とした非白金系酸素還元触媒の開発（東京工業高等専門学校，東京農工大学，東京理科大学，電力中央研究所）○大屋 彼野人，城石 英伸，齋藤 守弘，田中 優実，関 志朗
1R30　低電圧ソリューションプラズマ法による金属ナノ粒子の合成（6）（東京工業高等専門学校，東洋大学，産業技術総合研究所）○平出 有吾，近岡 優，城石 英伸，白石 美佳，安藤 圭祐，蒲生西谷 美香，上原 雅人，松田 直樹，亀田 直弘
（16：30 ～ 17：15）
1R31　鉄コバルト金属有機構造体を前駆体とした非白金系酸素還元触媒の開発（東京工業高等専門学校，東京農工大学，東京理科大学）高橋 勝國，○新堀 雄麻，城石 英伸，齋藤 守弘，田中 優実
1R32　中温作動型燃料電池用固体電解質としてのZrO_2-$1.6P_2O_5$とその改良（3）（東京工業高等専門学校，東京理科大学，東京農工大学）○小笠原 気八，城石 英伸，齋藤 守弘，田中 優実
1R33　ソルボサーマル法による形状を制御した$Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$触媒の合成（東京工業高等専門学校，東京理科大学）○小林 昌広，城石 英伸，木島 匡彦，田中 優実

S会場

第1日・3月29日（火）
【シンポジウム：有機電気化学のフロンティア】
主催：有機電子移動化学研究会
（10：00 ～ 11：00）
1S05　自己ドープ型導電性高分子ポリアニリンホスホン酸の開発（大阪大学，大八化学工業，大阪大学）○雨夜 徹，阿部 靖，杉原 良介，倉田 和泉，秦 大，稲田 雄飛，山本 洋揮，古澤 孝弘，平尾 俊一
1S06　光学活性熱応答性グラフト炭素電極を用いた水中での分子認識と電解還元反応（近畿大学）石船 学
1S07　ニート及び高濃度モノマー溶液を利用する電解重合に関する研究（横浜国立大学，九州大学）○田中 栄作，松村 吉将，中林 康治，跡部 真人
1S08　電解法を利用するNi金属と導電性高分子の交互多層構造体の作製（横浜国立大学）○木村 隆広，舘野 拓之，松村 吉将，跡部 真人
（11：00 ～ 11：45）
1S09　カルコゲノフェン含有π共役高分子の電解塩素化反応（東京工業大学）○岡崎 大地，信田 尚毅，西山 寛樹，冨田 育義，稲木 信介
1S10　電解還元によるβ-アセトキシスルホン類のオレフィン化反応（北海道大学）○仙北 久典，鈴木 裕登，片山 朝陽，原 正治
1S11　電気化学的な反応点制御による両末端にアミノ基を有するπ拡張ブタジインの合成と蛍光ソルバトクロミズム（岡山大学）○光藤 耕一，神本 奈津代，中村 成明，堤 明菜，菅 誠治
（13：00 ～ 14：00）
招1S17　分子燃料電池（九州大学）松本 崇弘
1S19　アジン環を電子求引性吸着基として有するD-π-A色素の開発と色素増感太陽電池特性（広島大学）○大山 陽介，上中 康史，大下 浄治
1S20　ピレン誘導体である液体発光体の光物性および電気化学発光特性（九州大学，早稲田大学，日産化学工業）田代 修也，○石松 亮一，笠原 崇史，大島 寿郎，水野 潤，安達 千波矢，中野 幸二，今任 稔彦
（14：00 ～ 15：00）
1S21　軟X線吸収分光によるキノンのレドックス反応過程での電子状態解析（東北大学）○谷木 良輔，北田 祐太，永村 直佳，本間 格
1S22　酸素酸化を利用するイソキノリン誘導体のカップリング反応（浜松医科大学）○黒野 暢仁，記野 順
1S23　フローマイクロリアクター中での電解カルボキシル化を用いたアミノ酸の合成（横浜国立大学）○常石 千晶，舘野 拓之，松村 吉将，跡部 真人
1S24　ジアリールテルロフェン類の電解酸化による超原子価テルロフェンの合成（東京工業大学，トロント大学）○信田 尚毅，小松崎 佑介，Dwight Seferos，西山 寛樹，冨田 育義，稲木 信介
（15：00 ～ 16：00）
1S25　有機電気化学的手法による芳香族化合物と官能基を有する第一級アミンとのクロスカップリング（京都大学）○清水 章弘，諸藤 達也，吉田 潤一
1S26　電解グリコシル化反応の立体選択性に対する支持電解質の影響（鳥取大学）○野上 敏材，磯田 悠太，佐々木 紀彦，北村 京，佐藤 匠，伊藤 敏幸
1S27　生体分子の間接電解による分子内ジスルフィド結合の形成（東京農工大学，キユーピー（株））○高橋 優士，川島 里紗，半田 明弘，千葉 一裕
1S28　Alkene Reduction Followed by C-F Bond Activation using B_{12}-TiO_2 Hybrid Catalyst（九州大学）○田 輝，嶌越 恒，久枝 良雄
（16：00 ～ 16：45）
特1S29　金属添加光触媒を用いた芳香環の直接的官能基化反応（京都大学）吉田 寿雄
第2日・3月30日（水）
（10：00 ～ 11：15）
招2S05　生体関連分子を規範とした金属錯体分子の基板修飾による機能性電極材料の開発（名古屋工業大学）猪股 智彦
2S07　ビタミンB_{12}をメデイエーターとするアルケン類の電解還元（九州大学）○嶌越 恒，羅 中力，久枝 良雄
2S08　Rhポルフィリンを利用した新規錯体系アルコール酸化触媒（産業技術総合研究所）○山崎 眞一，朝日 将史，藤原 直子，城間 純，永井 つかさ，五百蔵 勉
2S09　ノルトロピン型ニトロキシルラジカルを用いたアミン類の中性水溶媒系電解触媒酸化反応（奥羽大学，東北大学）○柏木 良友，和泉 かおる，小野 哲也，佐藤 勝彦，吉田 健太郎
（11：15 ～ 12：00）
特2S10　光エネルギーを利用した過酸化水素合成とその利用技術（大阪市立大学）山田 裕介

T会場

第1日・3月29日（火）
【シンポジウム：電池の新しい展開】
主催：電池技術委員会
（9：30 ～ 10：30）
1T04　ISS車用鉛蓄電池の硫酸イオン拡散性に及ぼす親水セパレータの表面張力の影響（（株）日立製作所，日立化成（株））○原田 素子，荒城 真吾，柴原 敏夫，岩崎 富生，高橋 心，大越 哲郎
1T05　ニッケル水素二次電池の劣化を抑制する正極導電ネットワーク形成と性能改善に関する検討（神戸大学，

川崎重工業，大阪府立大学）○森本 勝哉，中山 耕輔，牧 秀志，井上 博史，水畑 穣

1T06　Ni-Al層状複水酸化物の電荷移動反応における層間距離依存性（神戸大学）○井上 将慶，牧 秀志，水畑 穣
（10：30 ～ 11：15）

1T07　ニッケル水素ガス電池の負極特性向上（（株）日本製鋼所，エクセルギー・パワー・システムズ（株））○上野 智裕，久保 和也，兜森 俊樹，田中 博樹，堤 香津雄

1T08　HEV用電池の再利用評価（3）～交流インピーダンス解析による負極SOC推定～（プライムアースEVエナジー（株），早稲田大学）木庭 大輔，西 弘貴，伊藤 慎一郎，八尾 剛史，向山 大吉，奈良 洋希，津田 信悟，門間 聰之，逢坂 哲彌

1T09　HEV用電池の再利用評価（4）～交流インピーダンス解析を用いた負極活性状態の検知によるSOC推定精度の向上～（プライムアースEVエナジー（株），早稲田大学）○西 弘貴，木庭 大輔，伊藤 慎一郎，八尾 剛史，向山 大吉，奈良 洋希，津田 信悟，門間 聰之，逢坂 哲彌
（11：15 ～ 12：00）

1T10　小粒径アセチレンブラックを用いた電極構造とリチウムイオン二次電池特性（デンカ（株））○永井 達也，園田 峻，伊藤 哲哉，名古 裕輝，與田 晃，大角 真一朗，堀越 蓉子，武内 豊，横田 博

1T11　アセチレンブラックを用いたリチウムイオン二次電池における高分子分散剤PVP添加の影響（デンカ（株））○大角 真一朗，永井 達也，園田 峻，與田 晃，名古 裕輝，堀越 蓉子，武内 豊，伊藤 哲哉，横田 博

1T12　LIB用タングステン酸化物ウィスカー電極のレート因子調査および特性向上（関西大学，九州大学）○住友 俊介，内田 悟史，山縣 雅紀，内山 誠，石川 正司
（13：00 ～ 13：45）

1T17　黒鉛合剤電極内における有機電解液のイオン輸送挙動（京都大学）李 西濛，丸山 翔平，○福塚 友和，宮崎 晃平，安部 武志

1T18　ミリング加工断面を用いた黒鉛負極の充放電リアルタイム観察（日立マクセル（株））○澤木 裕子，岸見 光浩，出雲 裕樹

1T19　CFx官能基の導入によるLi-ion電池用黒鉛負極材のレート特性の改善に関する研究（九州大学）中林 康治
（13：45 ～ 14：45）

1T20　グラフェンライクグラファイトの充放電特性に及ぼす酸素の影響（兵庫県立大学，日本電気）○橋口 克樹，松尾 吉晃，村松 康司，程 騫，岡本 穏治，田村 宜之，村上 朝夫

1T21　Liイオン電池負極向けのTiO_2-TiN複合アノード酸化皮膜の微細構造および充放電特性（岩手大学，NIMS）呉 松竹，○作山 春喜，叶 榮彬，八代 仁，瀬川 浩代，和田 健二，井上 悟

1T22　TFSA系中温溶融塩中におけるリチウム二次電池用LTO負極の充放電特性（京都大学）○濱田 光司，田和 慎也，松本 一彦，野平 俊之，萩原 理加

1T23　鱗片状Si負極の溶媒和イオン液体中におけるサイクル特性と表面形態変化（同志社大学，尾池工業）○春田 正和，森安 貴士，日置 龍矢，益尾 雄太，富田 明，竹中 利夫，土井 貴之，稲葉 稔
（14：45 ～ 15：30）

1T24　亜鉛還元法により調製された微細シリコン粉末のリチウムイオン二次電池負極への適用（TMC（株），産業技術総合研究所）○岩成 大地，島宗 孝之，吉田 一馬，田中 一誠，向井 孝志，池内 勇太，柳田 昌宏

1T25　シリコン切粉からのシリコンナノ粒子の創製とリチウムイオン電池の負極材料への応用（大阪大学，東北大学）○松本 健俊，喜村 勝矢，小林 光，西原 洋知，粕壁 隆敏，京谷 隆

1T26　切粉から創製したSiナノ粒子を負極材料に用いたリチウムイオン電池の充放電特性：粒径と形状依存性（大阪大学，東北大学）○喜村 勝矢，松本 健俊，小林 光，西原 洋知，粕壁 隆敏，京谷 隆
（15：30 ～ 16：30）

1T27　リンをドープしたケイ素からなる負極の反応挙動の解明（鳥取大学，鳥取大学GSC研究センター，お茶の水女子大学）○道見 康弘，柿本 裕太，清水 雅裕，薄井 洋行，青木 菜々，近藤 敏啓，坂口 裕樹

1T28　リチウムイオン電池Si系負極の構成材料が及ぼす電池特性ならびに安全性について（産業技術総合研究所）○柳田 昌宏，向井 孝志，池内 勇太，坂本 太地，山下 直人，田中 秀明

1T29　PVBバインダーを用いたリチウム二次電池用Siナノ粒子負極の作製とその充放電特性（岩手大学，日本合成化学工業）宇井 幸一，○熊林 慧，門磨 義浩，竹口 竜弥，青山 眞人，渋谷 光夫

1T30　ポリイミドバインダーを用いたSi負極における充放電挙動のin situ SEM観察（大阪大学，関西大学）○澤村 周，佐野 輝樹，内田 悟史，山縣 雅紀，陳 致堯，津田 哲哉，石川 正司，桑畑 進
（16：30 ～ 17：15）

1T31　ナノ電気化学セル顕微鏡による中和型ポリアクリル酸バインダーを用いたSi-黒鉛複合負極の特性評価（東北大学，，金沢大学，東京理科大学）○渡邊 徹弥，熊谷 明哉，高橋 康史，山際 清史，久保田 圭，井田 大貴，珠玖 仁，駒場 慎一，末永 智一

1T32　リチウム二次電池用電析Si-O-C複合負極のglyme系溶媒和イオン液体中における添加剤効果（早稲田大学）○瀬古 祥平，Jeong，Moongook，奈良 洋希，横島 時彦，門間 聰之，逢坂 哲彌

1T33　Enhanced electrochemical performance of SiOx by Ti doping using wet chemistry process as anode materials for lithium-ion batteries（Sejong University）梁 鉉寓
（17：15 ～ 18：15）

1T34　電析法によるZn-Sn合金の作製とリチウムイオン電池負極材料への適用（山口大学）○河村 道雄，吉本 信子，藤井 健太，森田 昌行

1T35　リチウム金属電池のサイクル安定性向上を目的としたリチウム金属負極の構造制御（首都大学東京）○小堀 直洋，生原 雅貴，金村 聖志，棟方 裕一

1T36　Li[N(CF_3SO_2)$_2$]-glyme溶媒和イオン液体中におけるリチウム金属析出・溶解反応のin situ測定（慶應義塾大学，横浜国立大学）○立川 直樹，細田 伸，吉井 一記，渡邉 正義，片山 靖

1T37　LIB用鉄酸化物電極の電気化学特性（九州大学，関西大学）岩屋 健人，有働 正隆，長山 森，泥 健太郎，山縣 雅紀，石川 正司，○内山 誠

第2日・3月30日（水）
（9：00 ～ 10：00）

2T01　新規マグネシウム二次電池正極材料岩塩型（$Mg_xNi_yCo_{1-y}O_2$）の合成及び結晶構造と電池特性（東京理科大学）○髙橋 月子，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康

2T02　膜乳化法による単分散$MgCo_2O_4$微粒子の作製とマグネシウム二次電池への応用（首都大学東京）○斉藤 裕樹，柳下 崇，益田 秀樹

2T03　マグネシウム二次電池用炭酸エステル系電解液の開発（同志社大学）○杉田 美樹，土井 貴之，稲葉 稔

2T04　マグネシウムアミド塩を用いたエーテル系電解液中の金属マグネシウムの析出溶解挙動（2）（京都大学）稲生 朱音，○福塚 友和，宮崎 晃平，安部 武志
（10：00 ～ 11：00）

2T05　Grignard誘導体/イミド型マグネシウム塩からなる混合電解質のマグネシウム電析挙動（首都大学東京，日本大学）○秋田 康宏，井上 裕基，棟方 裕一，江頭 港，金村 聖志

2T06　多座配位ハロゲン化マグネシウム錯体を含む電解液中でのマグネシウム電析（日本大学，福岡大学，物質・材料研究機構，首都大学東京）○江頭 港，平塚 香織，松原 公紀，袖山 慶太郎，館山 佳尚，秋田 康宏，棟方 裕一，金村 聖志

2T07　Mg二次電池の特性に及ぼすグライム系電解液中の水分の影響（産業技術総合研究所，山梨大学）○妹尾 博，清水 暸，内田 誠，佐野 光，栄部 比夏里，八尾 勝，竹市 信彦，清林 哲

2T08　オペランド軟X線吸収分光法によるマグネシウム二次電池負極の負極・電解質界面における反応機構解析（京都大学，JASRI）○服部 将司，山本 健太郎，森 拓弥，折笠 有基，中西 康次，谷田 肇，下田 景二，森 正弘，小山 幸典，為則 雄祐，内本 喜晴

（11：00 ～ 12：00）

2T09　マグネシウム金属間化合物負極の電気化学特性（科学技術振興機構，三重大学）○松井 雅樹，山内 将嗣，真鍋 友輔，桑田 紘子，今西 誠之

2T10　アモルファスな二酸化マンガンを正極に用いたアルミニウム二次電池の作製と評価（大阪府立大学）○田一涵，樋口 栄次，知久 昌信，井上 博史

2T11　グラフェン・ナノ・プレートレットを正極活物質とするアルミニウム二次電池（大阪大学）○上村 祐也，陳 致堯，津田 哲哉，桑畑 進

2T12　Development of Aqueous Lithium-Ion Battery for Large Scale Energy Storage（Nazarbayev University, Institute of Batteries LLC）○Zhumabay Bakenov, Aishuak Konarov, Nurzhan Umirov, Indira Kurmanbayeva, Almagul, Mentbayeva

第3日・3月31日（木）

（9：00 ～ 10：00）

3T01　ピリミジン環を側鎖に有するアクリルアミド誘導体を用いた真性ポリマー電解質の調製とその特性評価（山口大学）○山本 敏暉，中野 陽平，上野 和英，堤 宏守

3T02　TFSIアニオンのインターカレーションに及ぼす溶媒の影響（九州大学）○栗原 拓哉，伊田 進太郎，石原 達己

3T03　電池用高濃度電解液の基礎物性とイオン輸送（産業技術総合研究所，関西大学）○倉谷 健太郎，岸本 伊織，西田 康弘，近藤 亮太，竹下 博之，妹尾 博，清林 哲

3T04　モンテカルロシミュレーションによる電池用高濃度電解液におけるイオン輸送機構の理解（産業技術総合研究所）尾崎 弘幸，○倉谷 健太郎，清林 哲

（10：00 ～ 11：00）

3T05　グライム - ナトリウム塩錯体/フッ素系溶媒混合電解液中におけるナトリウム析出溶解挙動のアニオン依存性（横浜国立大学，京都大学）○須佐 紘子，寺田 尚志，上野 和英，獨古 薫，渡邉 正義

3T06　ナトリウム塩濃厚電解液中におけるグラファイトのインターカレーション反応（横浜国立大学）○寺田 尚志，須佐 紘子，獨古 薫，渡邉 正義

3T07　低温焼成易黒鉛化炭素単繊維負極におけるナトリウムの吸蔵・放出速度（Ⅲ）-表面改質をした炭素繊維のナトリウム反応速度の評価-（松江工業高等専門学校）○久保田 成海，小村 五和，湯浅 雅之，鈴木 純二

3T08　ハードカーボン合剤電極のナトリウムイオン挿入脱離挙動（京都大学）○近藤 靖幸，宮崎 晃平，福塚 友和，安部 武志

（11：00 ～ 12：00）

3T09　室温溶融塩電解液を用いたナトリウムイオン電池の炭素負極特性（東京理科大学，日本エイアンドエル（株），名古屋大学，（高輝度光科学研究センター）○木曽 愛実，ムアッド ダビ，久保田 圭，福西 美香，長谷川 辰弥，肥田 和男，松山 貴志，陰地 宏，安野 聡，駒場 慎一

3T10　セルロース由来ハードカーボンの微細構造とナトリウムイオン電池負極特性（東京理科大学，（株）三菱化学科学技術研究センター）○山本 聖，久保田 圭，福西 美香，渡邉 展，金 呈珉，駒場 慎一

3T11　レピドクロサイト型チタン酸化物の合成とナトリウム二次電池特性（東京理科大学，京都大学）○加藤木 晶大，久保田 圭，宮本 浩司，智原 久仁子，長谷川 辰弥，駒場 慎一

3T12　FeP_4 as a New Negative Electrode Material for Na-ion Batteries（東京理科大学，京都大学）○Zhang Wanjie，ムアッド ダビ，天笠 翔太，山田 康洋，駒場 慎一

（13：00 ～ 14：00）

3T17　CuP_2電極の電気化学的Na吸蔵-放出特性（鳥取大学）○藤原 康平，清水 雅裕，道見 康弘，薄井 洋行，坂口 裕樹

3T18　アモルファスGe酸化物におけるNa脱挿入特性（東北大学）○梶田 徹也，伊藤 隆

3T19　Naイオン電池正極材料$Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$、$Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$の合成と電気化学特性（（株）コベルコ科研，九州大学）○坪田 隆之，金山 直樹，西内 万聡，河野 研二，林 良樹，阿知波 敬，喜多條 鮎子，岡田 重人

3T20　ナトリウムイオン電池用Na-Cr-Ti-O 系層状酸化物の結晶構造と電極特性（東京電機大学，京都大学）○土屋 由佳，藪内 直明

（14：00 ～ 15：00）

3T21　$P2\text{-}Na_{2/3}[Cu, Ni, Mn]O_2$の合成とナトリウム電池特性（東京理科大学，三菱化学科学技術研究センター）○依田 祐輔，橋本 和樹，橋本 康一，久保田 圭，金 呈珉，渡邉 展，駒場 慎一

3T22　$Na_xFe[Fe(CN)_6]$の沈殿合成とナトリウム電池特性（東京理科大学，京都大学）○保坂 知宙，別 暁非，久保田 圭，廣中 裕也，駒場 慎一

3T23　Synthesis and characterization of $Na_{0.7}MnO_2$ Cathode Material by spray pyrolysis（Sejong University）○崔 智雄

3T24　ナトリウム過酸化物ー遷移金属酸化物複合体のNa挿入脱離特性（産業技術総合研究所）○片岡 理樹，清林 哲，竹市 信彦

（15：00 ～ 16：00）

3T25　ナトリウム過剰層状酸化物における酸素レドックス能の発現条件（東京大学，物質・材料研究機構，電気通信大学）○大久保 將史，Mortemard de Boisse Benoit，Liu Guandong，Ma Jiangtao，西村 真一，Chung Sai-Cheong，木内 久雄，原田 慈久，吉川 純，小林 義男，山田 淳夫

3T26　高Naイオン濃度 FSA系イオン液体電解質を用いたNa二次電池の挙動（京都大学，住友電気工業（株））○三橋 和史，山本 貴之，松本 一彦，野平 俊之，萩原 理加，福永 篤史，酒井 将一郎，新田 耕司

3T27　ヨウ化物レドックス正極と炭素負極を用いたナトリウムイオン電池の開発（関西大学）○浜上 弘行，山縣 雅紀，石川 正司

3T28　マグネシウム電池正極材料MgV_2O_4の合成および構造、電池特性（東京理科大学）○池田 駿介，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康

U会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：化学センサの新展開】

主催：化学センサ研究会

（9：45 ～ 10：30）

1U04　フェロセン修飾DNAアプタマ被覆電極の電気化学応答に対する加熱処理の効果（パナソニック（株），兵庫県立大学）○有本 聡，田中 真司，下野 健，安川 智之，水谷 文雄，吉岡 俊彦

1U05　住環境中ダニアレルゲンの半連続計測のための表面弾性波免疫センサ（東京医科歯科大学，日本無線（株），日本学術振興会，OJ-Bio Ltd.）○當麻 浩司，三木 大輔，吉村 直之，宮島 久美子，荒川 貴博，谷津田 博美，三林 浩二

1U06　カーボンナノチューブ修飾電極へのドーパミンの電気化学挙動（芝浦工業大学，日本資材）井上 侑紀，岡崎 優太，○六車 仁志，井上 均，大澤 達也

（10：30 ～ 11：15）

1U07　紙を基板とした電気化学イムノクロマトアッセイデバイス開発に向けたインピーダンスメトリーによる金ナノ粒子の定量法の確立（東京理科大学）○木城 香菜子，星 芳直，四反田 功，鳥越 幹二郎，板垣 昌幸

1U08　体液の低侵襲的なセンシングを目指した連続的な細孔構造を持つポリマーマイクロニードルの開発（東北大学）○甲斐 洋行，劉 利明，長峯 邦明，小川 雄大，西澤 松彦

1U09　フッ素化ナノカーボン電極による食品・生体分子センシング（産業技術総合研究所，沖縄工業高等専門学校，熊本大学，千葉工業大学，JNC，埼玉工業大学）○加藤 大，吉岡 恭子，蔵屋 英介，國武 雅司，鎌田 智之，戸所 正美，丹羽 修

（11：15 ～ 12：00）

特1U10　白金電析させた含窒素官能基導入カーボンの触媒作用と化学センサへの応用（埼玉工業大学）内山 俊一

（13：00 ～ 13：30）

特1U17　表面化学を利用した生体分子計測法の開発とそのマイクロデバイス化（産業技術総合研究所）栗田 僚二

（13：30 ～ 14：30）

1U19　テトラゾリウム塩を用いた細菌の電気化学的センシング（大阪府立大学）森下 綾，椎木 弘，○長岡 勉

1U20　凍結乾燥大腸菌を用いた好中球の殺菌活性測定（筑波大学，防衛医科大学校）○田邊 皓司，横川 雅俊，木下 学，守本 祐司，鈴木 博章

1U21　マイクロコロニーのレンズレスイメージングに基づく簡易・迅速な菌種判別法の開発（東京農工大学，（株）マルコム）○前田 義昌，土橋 弘典，佐伯 達也，林 泰圭，原田 学，松永 是，吉野 知子，田中 剛

1U22　マイクロ流路ディスクを用いたPCR法による微生物種の識別法の検討（創価大学）○久保 いづみ，内田 健一，伊藤 佑子

（14：30 ～ 15：30）

1U23　電界効果トランジスタを用いたタンパク質検出に界面活性剤処理が及ぼす影響（早稲田大学，日本製粉（株））○齊藤 真衣，藤田 圭祐，秀島 翔，原田 義孝，綱美香，黒岩 繁樹，中西 卓也，逢坂 哲彌

1U24　分子インプリント固定電極による血液中ヘパリンセンシングの安定化（芝浦工業大学，泉工医科工業）○吉見 靖男，閑田 美穂，井上 将

1U25　集積化オプトフルイディックデバイスによるリンパ球の薬剤応答測定（筑波大学，Centre Nacional de Microelectronica）○薄葉 亮，横川 雅俊，Llobera Andreu，村田 聡一郎，大河内 信弘，鈴木 博章

1U26　A patch type biosensor for low-invasive continuous glucose monitoring（徳島大学，産業技術総合研究所）○李 江，安澤 幹人，渕脇 雄介

（15：30 ～ 16：30）

1U27　新規β-セクレターゼ用FRET基質の構築とその評価（神奈川工科大学）○飯田 泰広，安達 稔，大工原 七星，政木 貴樹

1U28　ウリカーゼ・ペルオキシダーゼ固定化カーボンフェルトを利用するFIA式尿酸センサ（埼玉工業大学，遼寧科技大）○長谷部 靖，王 月，関 真一

1U29　化学修飾済みの炭素繊維に固定化した酵素を用いるフロー計測（神奈川工科大学）○佐藤 生男，川上 洋輔，神崎 愷

1U30　長尺カーボンナノチューブと酵素で修飾されたカーボン電極を用いるバイオセンサ（芝浦工業大学，日本資材）○根本 健太郎，古高 元，井上 侑紀，六車 仁志，井上 均，大澤 達也

（16：30 ～ 17：15）

1U31　Kinetics study of Au nanoparticle-labeled Antibody for SPR Immunosensing（北海道大学，ウシオ電機（株））○川口 俊一，KABIRAZ DULAL，森田 金市

1U32　細胞呼吸活性評価のための高空間分解能バイオLSIの開発（東北大学）○井上（安田）久美，橋 由佳，伊野 浩介，珠玖 仁，末永 智一

1U33　化学イメージセンサを用いた新規細胞遊走アッセイ（東北大学）○宮本 浩一郎，于 冰，吉信 達夫

第2日・3月30日（水）

（9：30 ～ 10：15）

2U03　電解質ゲート型高分子トランジスタの作製とその化学センサ応用（山形大学）○南木 創，南 豪，時任 静士

2U04　ジピコリルアミンを修飾した延長ゲート型有機トランジスタによる水銀（II）イオン検出（山形大学）○南 豪，佐々木 由比，南木 創，時任 静士

2U05　電位応答型局在表面プラズモンセンサの高機能化の試み（東京大学）○秋吉 一孝，渡邊 智，川脇 徳久，西 弘泰，立間 徹

（10：15 ～ 11：00）

2U06　バイポーラ電極を用いた新規測定システムの開発（東北大学）○池川 未歩，高野 真一朗，井上（安田）久美，伊藤（佐々木）隆広，伊野 浩介，珠玖 仁，末永 智一

2U07　匂いセンサとしてのマウス嗅覚系の超高感度・高識別性（産業技術総合研究所）○佐藤 孝明

2U08　RuO_2-Ta_2O_5触媒上での炭酸水素イオンの酸化（同志社大学）○本田 愛，盛満 正嗣

（11：00 ～ 11：30）

特2U09　定電位電解式ガスセンサの基礎および実用化に関する研究開発（理研計器（株））○今屋 浩志

（11：30 ～ 12：00）

受2U11　超低消費電力ガスセンサの開発（大阪ガス（株），富士電機（株））○大西 久男，田畑 総一，野中 篤，中島 崇，鈴木 卓弥，長瀬 徳美

第3日・3月31日（木）

（9：15 ～ 10：00）

3U02　Zr添加による多孔質$CaFe_2O_4$のガス検知特性（北九州工業高等専門学校，宮崎大学，九州大学）○小畑 賢次，水田 圭介，松嶋 茂憲，小袋 由貴，酒井 剛，萩原 英久，石原 達己

3U03　Zr表面修飾SnO_2ガスセンサの水蒸気存在下での応答特性（九州大学）○内野 穂高，西堀 麻衣子，島ノ江 憲剛

3U04　SnO_2系MEMSガスセンサにおける膜厚とガス検知特性の関係（九州大学，福岡工業技術センター）○大山 旬春，馬 楠，末松 昂一，西堀 麻衣子，島ノ江 憲剛

（10：00 ～ 10：45）

3U05　白金担持酸化タングステン薄膜を用いた光学式水素センサの応答特性に及ぼす雰囲気の影響（横浜国立大学）○高橋 創，岡崎 慎司，松浦 みづき

3U06　多孔質ガラスとPTIOを用いたNO検出素子の研究Ⅱ（東北工業大学）○日野 慎司，堀井 貴秋，鈴木 義史，丸尾 容子

3U07　多孔質ガラスと2，4-ジニトロフェニルヒドラジンを組み合わせたアセトン検出法の検討（東北工業大学）○橘 謙太，山本 実央，丸尾 容子

（10：45 ～ 11：15）

3U08　脱水素酵素の還元反応を用いたアセトアルデヒドガス用探嗅カメラ（可視化計測システム）（東京医科歯科大学）○飯谷 健太，ナセデン ムニラ，佐藤 敏征，當麻 浩司，荒川 貴博，三林 浩二

3U09　二級アルコール脱水素酵素を用いたアセトン用バイオスニファと生体ガス計測への応用（東京医科歯科大学）○簡 伯任，叶 明，鈴木 卓磨，當麻 浩司，荒川 貴博，三林 浩二

（11：15 ～ 12：00）

特3U10　車載型自動車排ガス計測システムを用いたリアルワールド計測（（株）堀場製作所）○武田 賢二，井上 香

（13：00 ～ 14：00）

3U17　極短パルス駆動SnO_2ガスセンサの表面吸着酸素状態（大阪ガス（株），富士電機（株））○野中 篤，大西

久男，岡村 誠，村田 尚義，鈴木 卓弥

3U18　ガスセンサに用いる新規薄膜触媒$Sn_{1-x}Pt_xO_2$の構造および熱安定性（富士電機（株），大阪ガス（株），北大触媒セ）○村田 尚義，岡村 誠，鈴木 卓弥，野中 篤，大西 久男，朝倉 清高

3U19　湿度と模擬室内不純物の存在下における疾患由来の呼気VOCの分離検知（産業技術総合研究所）○伊藤 敏雄，鶴田 彰宏，赤松 貴文，申 ウソク

3U20　高濃度ガスによる感度変化を抑制する半導体式ガスセンサの制御方法（エフアイエス（株））○福地 健一，黒江 靖，松本 晋一
（14：00 ～ 15：00）

3U21　MEMSセンサを活用したガス置換状態確認手法の開発（東京ガス（株））五味 保城

3U22　低消費電力ビーズ型接触燃焼式メタンセンサ（新コスモス電機（株））○宮崎 洋，丹上 博雅，鈴木 健吾，神田 奎千，中谷 幹哉

3U23　吸着燃焼式ガスセンサ用触媒のVOC酸化活性（長崎大学）○日浦 健，上田 太郎，兵頭 健生，鎌田 海，清水 康博

3U24　アパタイト型複合酸化物を触媒に用いた接触燃焼式一酸化炭素センサ（大阪大学）○細谷 彩香，田村 真治，今中 信人
（15：00 ～ 16：00）

3U25　触媒反応場の酸素分圧測定法の検討（九州大学，愛媛大学）○脇田 英明，西堀 麻衣子，島ノ江 憲剛，定岡 芳彦

3U26　Au検知極への酸化物添加による固体電解質型VOCセンサの高性能化（長崎大学）○上田 太郎，阿部 寛成，鎌田 海，兵頭 健生，清水 康博

3U27　ゼオライト系レセプタを用いた固体電解質インピーダンス検知型NOxセンサ（九州工業大学）中野 晃，高瀬 聡子，○清水 陽一

3U28　アニオン導電性高分子を利用した電位検出型COセンサ -酸化物検知極へのPt添加効果-（長崎大学，フィガロ技研（株））○兵頭 健生，五島 駿幸，高森 まり，井澤 邦之，鎌田 海，上田 太郎，清水 康博

V会場

第1日・3月29日（火）

【シンポジウム：生命科学と電気化学】

主催：生物工学研究会

（9：00 ～ 10：00）

1V01　乳酸菌およびグラファイトに親和性を示す二機能性ペプチドの設計（東京工業大学）○大河内 美奈，大西 知子，増島 弘顕，田中 祐圭，早水 裕平

1V02　ペプチドアレイにより選抜された金結合性ペプチドを利用した金ナノ粒子合成（東京工業大学，JST・ImPACT）○田中 祐圭，引馬 駿，山下 健仁，大河内 美奈

1V03　抗TNT抗体の相補性決定領域に基づいた爆発物認識ペプチドの開発（東京工業大学，JST・ImPACT，九州大学）○武藤 正記，矢内 健太郎，Wang Jin，田中 祐圭，上田 宏，小野寺 武，都甲 潔，大河内 美奈

1V04　Electrochemical detection of apoptosis based on peptide-bonded$_p$-methoxyaniline（東北大学）○孫 思祥，井上 久美，塩本 周作，伊野 浩介，珠玖 仁，末永 智一
（10：00 ～ 11：00）

1V05　イオン移動ボルタンメトリーに基づく薬剤吸収の理論的評価（神戸大学）○大堺 利行，中村 まゆみ，山田 晃嘉

1V06　膜電位イメージングを用いたアメフラシ神経の学習機能の解析（芝浦工業大学）○吉見 靖男，柳 貴人

1V07　シアノバクテリアの概日時計遺伝子発現と光合成電子伝達系レドックス状態との相関（大阪大学，東京大学，名古屋大学，産総研）○中西 周次，石川 聖人，タンアナンクン ポンピトラー，田中 謙也，西脇 妙子，北山 陽子，加藤 創一郎，橋本 和仁

1V08　細胞接触がコネキシン機能に及ぼす影響（東京農工大学）○斉藤 美佳子，白石 祐太朗，小川 佳英，平床 聖也，今井 慶一
（11：00 ～ 12：00）

1V09　高転移性マウス乳癌細胞株の弾性率の評価（東京農工大学，産業技術総合研究所）高野 勇太，今泉 美玖，山岸 彩奈，加藤 義雄，岡田 知子，○中村 史

1V10　*Fok*Iヌクレアーゼドメインに対するアプタマーの探索（東京農工大学，産業技術総合研究所）○西尾 真初，阿部 公一，松本 大亮，加藤 義雄，中村 史，池袋 一典

1V11　アプタマー構造及び結合能に対するG4リガンドの影響評価（東京農工大学，埼玉大学）○生田 結里，塚越 かおり，阿部 公一，齊藤 大希，横山 智美，飯田 圭介，長澤 和夫，池袋 一典

1V12　光誘起ガス駆動マイクロ流体チップを用いたDNAの電気化学検出（大阪大学）○川端 亮介，山中 啓一郎，斉藤 真人，民谷 栄一
（13：30 ～ 15：00）

特1V19　TBA（Technical University of Applied Sciences Wildau）○Lisdat Fred

特1V22　Coupling of light and electrochemistry for bioanalysis and bioelectrocatalysis（University of Cambridge）○Lowe Christopher
（15：00 ～ 16：00）

1V25　自己変形するハイドロゲル基板電極の開発と生体機能計測応用（東北大学）○岡部 大輝，西澤 松彦，長峯 邦明，甲斐 洋行，梶 弘和

1V26　脂質二分子膜に形成されたグラミシジンAチャネルを介したイオン透過（京都大学）○山口 拓也，白井 理，北隅 優希，加納 健司

1V27　液膜モデル系による活動電位伝播機構の新規提案（京都大学）高野 能成，○白井 理，北隅 優希，加納 健司

1V28　膜電位を利用する生体濃縮を模倣したセシウム回収技術の開発（京都大学）○本池 雅貴，白井 理，木村 圭祐，北隅 優希，加納 健司
（16：00 ～ 17：00）

1V29　走査プローブ顕微鏡用SICM/イオン選択性デュアルプローブの開発（防衛大学校）○山田 弘，佐藤 成通，安永 健治

1V30　イオン対型可塑化PVC被覆PEDOT電極によるアセチルコリンの電解放出の検討（豊橋技術科学大学）○影山 樹，山田 勝紀，加藤 亮，澤田 和明，服部 敏明

1V31　ポリカーボネートメンブレンを用いたPt/Znロッドの作製と新規ナノモーターへの応用（東京理科大学）○加藤木 瞭，星 芳直，四反田 功，板垣 昌幸

1V32　光触媒燃料極を用いた藻類バイオマス燃料電池の特性と生成物の分析（大阪大学，JST，CREST，三重大学）○吉川 裕之，十朱 仁，マズムダル ジョイオツ，柴田 敏行，民谷 栄一

第2日・3月30日（水）

（9：00 ～ 10：00）

2V01　直接電気化学測定によるシトクロムc3の高電位ヘムの特定（東京工業大学）○沈 相勲，大野 渚，朝倉 則行

2V02　ギ酸酸化・二酸化炭素還元の低過電圧・高電流密度のバイオ電解（京都大学，CREST）○阪井 研人，北隅 優希，白井 理，加納 健司

2V03　Surface modification for improved immobilization and bioelectrocatalysis of D-frcutose dehydrogenase（京都大学）○夏 洪斉，北隅 優希，白井 理，加納 健司

2V04　FAD結合型グルコース脱水素酵素複合体の電子伝達サブユニットへの変異導入とその電気化学的評価（東京農工大学，アルティザイム・インターナショナル）○鈴木 南羽，塚田（山下）有紀，廣瀬 奈々，塩田 将起，小嶋 勝博，津川 若子，早出 広司
（10：00 ～ 11：00）

2V05　インスリンのイメージング解析に向けた生物発光

プローブ開発（広島大学）○舟橋 久景，重藤 元，小野 拓人，吉永 圭佑，黒田 章夫

2V06　真菌由来FADグルコース脱水素酵素の結晶構造解析に基づくメディエータとの相互作用の解析（東京農工大学，香川大学，アルティザイム・インターナショナル，）○大栗田 円香，吉田 裕美，森 一茂，小嶋 勝博，早出 広司

2V07　真菌由来FADグルコース脱水素酵素の基質認識残基への変異導入（東京農工大学，アルティザイム・インターナショナル，香川大学）○空田 明日香，森 一茂，小島 勝博，吉田 裕美，早出 広司

2V08　プトレッシンオキシダーゼのアミノ酸置換による基質特異性と熱安定性の改変（神奈川工科大学）○山村 晃，川上 勇希，丹治 樹

（11：00 ～ 12：00）

受2V09　ナノスケールの固液界面計測を実現するナノ電気化学顕微鏡の創成（金沢大学）高橋 康史

受2V11　生体情報の検出と制御のための新規バイオインタフェースの構築（日本電信電話（株））河西 奈保子

第3日・3月31日（木）

（9：00 ～ 10：00）

3V01　メソ・マクロ階層構造を有する多孔質炭素を用いた酵素機能電極の特性評価（筑波大学）○船橋 広人，辻村 清也

3V02　レドックスハイドロゲル型グルコース酸化電極に対する電解質の影響（筑波大学）○辻村 清也，鈴木 愛未

3V03　電気化学測定による簡便な人工甘味料（アスパルテーム）測定法の開発（岡山理科大学，バイオデバイステクノロジー）○永谷 尚紀，松村 紘汰，牛島 ひろみ

3V04　携行型電気化学システムを用いた汗中乳酸の定量測定（大阪大学）○山中 啓一郎，斉藤 真人，民谷 栄一

（10：00 ～ 11：00）

3V05　くし型電極を用いる使い捨て型グルコースセンサーの開発（東京農工大学，アルティザイム・インターナショナル）Loew Noya，内海 京子，○津川 若子，早出 広司

3V06　くし形電極を用いたコエンザイムQ10の電気化学的計測（東京農工大学）○渡邊 健太郎，津川 若子，早出 広司

3V07　印刷電極を使用した可搬型化学剤捕集検知システムの開発（大阪大学，科学警察研究所，岡山理科大学）○村橋 瑞穂，斉藤 真人，名児耶 友樹，大類 保彦，永谷 尚紀，瀬戸 康雄，民谷 栄一

3V08　Printable enzyme electrodes for biofuel cells on non-woven based fabric（東北大学）○謝 昀臻，小川 雄大，加藤 悠人，甲斐 洋行，西澤 松彦

（11：00 ～ 12：00）

3V09　おむつに搭載する新規自己駆動型尿糖バイオセンサ作製と出力評価（東京理科大学，筑波大学）○野原 早貴，星 芳直，四反田 功，辻村 清也，板垣 昌幸

3V10　MgO鋳型炭素修飾カーボンクロス電極を用いた酵素燃料電池の特性評価（筑波大学）新山 歩，大場 貴子，○辻村 清也

3V11　糖および乳酸を燃料としたバイオ燃料電池アレイの作製と評価（東京理科大学，筑波大学）○岩下 梨沙，籾山 美咲，星 芳直，四反田 功，板垣 昌幸，辻村 清也

3V12　ポリドーパミンを用いたバイオ燃料電池アノードの作製と評価（東京理科大学）○猪瀬 春香，星 芳直，四反田 功，板垣 昌幸

（13：00 ～ 14：00）

3V17　カーボンナノチューブ表面への酵素高配向固定化技術の開発（福井大学）○坂元 博昭，向當 綾子，松崎 祥平，里村 武範，末 信一朗

3V18　マルチカラー電気化学イメージングによる神経様細胞塊の多項目同時解析（東北大学，日本航空電子工業）○菅野 佑介，伊野 浩介，阿部 博弥，井上（安田）久美，松平 昌昭，須田 篤史，國方 亮太，珠玖 仁，末永 智一

3V19　微小孔を有するマイクロディスク電極を用いた誘電泳動による細胞の捕捉と再配置（兵庫県立大学）○安川 智之，田中 泰周，水谷 文雄

3V20　生体適合性金めっきを用いた電気化学細胞脱離（横浜国立大学，関東学院大学）○小林 優香，Christopher E.J. Cordonier，永瀬 史憲，本間 英夫，丸尾 昭二，福田 淳二

（14：00 ～ 15：00）

3V21　ハイドロゲル製電気刺激培養システムの開発と細胞機能制御（東北大学）○長峯 邦明，平田 卓也，佐藤 寛崇，阿部 結奈，甲斐 洋行，梶 弘和，西澤 松彦

3V22　プリンタブル電極を用いた好中球が生成する活性酸素のECL解析システムの開発（大阪大学）堀井 拓真，○井上 裕毅，西出 真之，三田 大樹，伊藤 大介，高松 漂太，齋藤 真人，熊ノ郷 淳，民谷 栄一

3V23　薬物応答の2次元SPR観察によるモデル幹細胞の成熟ニューロンへの段階的分化評価（富山大学）○篠原 寛明，藤井 正貴，須加 実

3V24　電子メディエータを用いた細胞内還元活性の電気化学的評価（富山大学）○竹津 寛人，篠原 寛明，須加 実

（15：00 ～ 16：00）

3V25　ヒトiPSC由来ニューロンの高感度活動電位・神経伝達物質を可能とするカーボンナノチューブ微小電極アレイの開発（東北工業大学）○鈴木 郁郎

3V26　リボフラビン分子を用いた微生物電流生成における律速過程の追跡（東京大学）○齋藤 淳貴，岡本 章玄，橋本 和仁

3V27　硫酸還元菌における外膜シトクロムを介した硫酸還元菌における電子受容機構の研究（東京大学）○鄧 驍，岡本 章玄，橋本 和仁

3V28　*Pseudomonas Stutzeri*による細胞外電子移動と脱窒反応（東京工業大学，理化学研究所）○山田 哲也，川市 智史，松下 伸広，中村 龍平

（16：00 ～ 16：30）

3V29　ITO電極による深海放線菌の電気回収（海洋研究開発機構）○小山 純弘，西 真郎，長野 由梨子，能木 裕一，秦田 勇二，坪内 泰志

3V30　アクリジンオレンジの電気化学特性に着目したバクテリアの定量（大阪府立大学）○木下 隆将，Nguyen Dung，岩田 陸，椎木 弘，長岡 勉

ポスターセッション

第1日・3月29日（火曜日）

【燃料電池（S9）ポスターセッション】

主催：燃料電池研究会

（17：30 ～ 19：30）

PFC-1　PEFCの高温作動化に向けたカソード触媒材料の課題抽出（九州大学）○宮本 英昌，北村 晶彦，野田 志云，佐々木 一成，林 灯

PFC-2　メソポーラスカーボンを用いたPEFCカソード触媒層の構造制御（九州大学）○傅 博，南田 靖人，野田 志云，佐々木 一成，林 灯

PFC-3　メソポーラスカーボン材料の構造と吸着特性の相関性検討（九州大学）○片上 正隆，秋葉 悦男，林 灯

PFC-4　高速AFMによる立方体型Pt3Coナノ微粒子の溶解過程のリアルタイム観測（千葉大学）○水本 庸平，中村 将志，星 永宏

PFC-5　PtPdCo/C三元系合金触媒のORR活性と耐久性（同志社大学）○野口 優衣，樋口 峻哉，松井 祐貴，大門 英夫，土井 貴之，稲葉 稔

PFC-6　TiO_2を担体に用いたPEFC用電極触媒の高活性化に関する研究（九州大学）○岩見 雅弘，堀口 大，松本 匠平，野田 志云，佐々木 一成，林 灯

PFC-7　粒径及び構造規整したPtナノ微粒子のORR活性（千葉大学）○鈴木 勇介，中村 将志，星 永宏

PFC-8　SiO_2被覆によるPdコア/Ptシェル触媒の耐久性向上（同志社大学）○川﨑 久志，松井 祐貴，樋口 俊哉，大門 英夫，土井 貴之，稲葉 稔

PFC-9　FIB-SEMを用いたPEFC電極触媒層の微細構造

観察解析法に関する研究（九州大学）○奥村 真己人，松田 潤子，野田 志云，西原 正通，林 灯，佐々木 一成

PFC-10　光学プローブCARS分光法開発と燃料電池発電時の電解質膜の水分量測定（山梨大学）○永田 伊智郎

PFC-11　無機固体酸添加PBIコンポジット電解質膜の均質化と中温燃料電池特性評価（豊橋技術科学大学）○熊澤 圭祐，Bao Jinxiao，河村 剛，服部 敏明，武藤 浩行，松田 厚範

PFC-12　PEFC用脱白金カソード触媒のためのNb-doped TiO_2モデル電極を用いたORR活性評価（横浜国立大学）○田村 柚子，石原 顕光，濱崎 真，永井 崇昭，河野 雄次，松澤 幸一，光島 重徳，太田 健一郎

PFC-13　窒素ビーム照射単結晶基板上に形成したPtシェルの電極触媒特性（東北大学）○浅野 真仁，川村 隆太郎，轟 直人，和田山 智正

PFC-14　Sn/Pt(hkl)電極表面におけるエタノール酸化反応のオンライン質量分析（東北大学）○中村 大樹，井上 達彦，松田 哲彦，轟 直人，和田山 智正

PFC-15　ホランダイト型イリジウム酸塩の酸素発生，酸素還元反応活性（信州大学）○石田 貴信，滝本 大裕，綾戸 勇輔，望月 大，杉本 渉

PFC-16　TiO_2ナノシート-Pt/C複合触媒の水素酸化反応活性（信州大学）○大西 智弘，滝本 大裕，綾戸 勇輔，望月 大，杉本 渉

PFC-17　PEFCカソード用4族酸化物系触媒の酸素還元反応機構（横浜国立大学）○永井 崇昭，石原 顕光，林 智輝，河野 雄次，松澤 幸一，光島 重徳，太田 健一郎

PFC-18　金属ルテニウム触媒の耐久性に関する触媒形態の効果（信州大学，環境・エネルギー材料科学研究所）○滝本 大裕，綾戸 勇輔，望月 大，杉本 渉

PFC-19　ポリオキシメチレンジメチルエーテル燃料を用いた液体燃料系触媒設計とMEA評価（山梨大学）○平山 尚樹，朴 英哲，柿沼 克良，飯山 明裕，渡辺 政廣，内田 誠

PFC-20　Ir(111)上に構築したPtシェル表面の酸素還元反応活性（東北大学）○渡邊 裕文，金子 聡真，轟 直人，和田山 智正

PFC-21　PEFCの水素透過起動停止におけるカソード触媒の劣化機構解析（山梨大学，本田技術研究所,）○山下 侑耶，伊丹 俊輔，江口 拓，高野 純，柿沼 克良，原 正則，内田 裕之，渡辺 政廣，飯山 明裕，内田 誠

PFC-22　Pt/マリモカーボンを用いた単セル内におけるORR活性と発電性能（茨城大学，東洋大学，物材機構）○馬場 恒生，蒲生西谷 美香，安藤 寿浩，江口 美佳

PFC-23　酸化スズに高分散担持したPt-Co合金カソード触媒の合成と活性評価（山梨大学）○林 美月，柿沼 克良，内田 誠，飯山 明裕

PFC-24　多孔性材料を利用した非白金電極触媒の開発（(株)KRI）○朝倉 典昭，定塚 哲也，壜内 孝祐，安藤 太志，松田 敏彦

PFC-25　金属酸化物上に担持したPt系触媒の酸素還元反応に関する触媒活性（神奈川大学）○郡司 貴雄，田邉 豊和，金子 信悟，松本 太

PFC-26　導電補助材を骨格 に用いたSnO_2担体のPEFCカソード電極触媒 の開発（九州大学）堀口 大，○中里 佳樹，野田 志云，林 灯，佐々木 一成

PFC-27　マイクロ波メタン分解による機能性炭素の酸素還元における粒子径の影響（旭川工業高等専門学校，長岡技術科学大学）○小寺 史浩，齋藤 僚，中川 省吾，梅田 実，宮越 昭彦

PFC-28　吸着アミンによるPt単結晶電極のORR高活性化（千葉大学）斎川 慶一郎，中村 将志，○星 永宏

PFC-29　Ni-YSZアノードの機械的特性に対する金属相と幾何学的な微細構造の影響（東北大学）○井口 史匡，赤座 由樹，Akrasevee Sarana，清水 信，湯上 浩雄

PFC-30　BaPrO3スパッタ薄膜のイオン伝導性における膜厚効果（東京理科大学，高エネルギー加速器研究機構）○古市 想人，村上 友梨，土屋 敬志，小林 正起，組頭 広志，樋口 透

PFC-31　スパッタ法により作製した$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$薄膜の構造とイオン伝導性（東京理科大学，高エネルギー加速器研究機構）○本橋 宏大，尾地 真典，土屋 敬志，小林 正起，組頭 広志，樋口 透

PFC-32　バイオガス直接内部改質型SOFCにおける三次元熱温度分布解析（関西学院大学）○若松 勝洋，小倉 鉄平

PFC-33　SOFCカソード/電解質界面での$SrZrO_3$の生成メカニズムとセル性能への影響（九州大学）○金江 秀，豊福 泰大，川畑 勉，井上 侑子，松田 潤子，周 致霆，白鳥 祐介，谷口 俊輔，佐々木 一成

PFC-34　SOFCの高加湿条件下における金属Niの酸化劣化に関する研究（九州大学）○川﨑 達也，杉本 遵吉，立川 雄也，白鳥 祐介，谷口 俊輔，佐々木 一成

PFC-35　Development of durable, efficient solid oxide cell electrodes: a combined theory-experiment approach(九州大学，Massachusetts Institute of Technology，MA，USA，Colorado School of Mines，CO，USA，National Renewable Energy Laboratory，CO，USA，Northwestern University，IL，USA）○ペリーニコラ，Vladan Stevanovic，Thomas O. Mason，Dario Marrocchelli，Sean R. Bishop，Harry L. Tuller

PFC-36　Growth，structural characterization，and in situ optical studies of thin film Sr(Ti，Fe)O3 oxygen electrodes(九州大学）○陈 婷

PFC-37　ペロブスカイト型プロトン導電体を用いた中低温作動型SOFC/SOECの開発（東北大学，東北電力）鈴木 優介，○井口 史匡，大内 崇広，湯上 浩雄

PFC-38　$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$（BZY20）電解質における遷移金属元素の拡散挙動（京都大学）○大谷 祐基，韓 東麟，宇田 哲也

PFC-39　GDCを用いたSOFCセルの開回路起電力および漏れ電流と電極性能の関係（東京都市大学，産業技術総合研究所）○小沢 将司，石山 智大，岸本 治夫，バガリナオ カテリン・デベロス，山地 克彦，宗像 文男

PFC-40　$SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-d}$上での$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-d}$空気極における電気化学的特性評価（東北大学）野田 俊介，○橋本 真一，八代 圭司，川田 達也

PFC-41　様々な燃料に適用可能なSOFC三相界面反応シミュレータの開発（関西学院大学）○田渕 貴久，小倉 鉄平

【電池（S8）ポスターセッション】

主催：電池技術委員会

（18：00 ～ 20：00）

PBT01　実験室系装置を用いた高エネルギーX線による電池製品及び無機正極材の透過XRD測定（スペクトリス(株)，PANalytical B.V.）○瀬尾 公一，Milen Gateshki，Fabio Masiello

PBT02　Li_4MoO_5-$LiFeO_2$系正極材料の充放電反応機構と電極特性（東京電機大学）松原 嵩，○藪内 直明

PBT04　Vクラスターを正極活物質とする二次電池の性能と反応機構解明（関西学院大学）○吉川 浩史，磯部 仁，王 恒

PBT05　単層カーボンナノチューブによるリチウム空気電池空気極の設計（物質・材料研究機構）○野村 晃敬，伊藤 仁彦，久保 佳実

PBT06　講演中止

PBT07　フッ化物イオンをキャリアとした全固体2次電池の正極反応機構解析（京都大学）○森田 善幸，中西 康次，内本 喜晴，小久見 善八

PBT08　電析法による$LiCoO_2$正極薄膜の合成 ～全固体電池の作製に向けて～（名古屋工業大学）○吉田 有希，水野 晃爾，園山 範之

PBT09　Enhanced the rate capability of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers cathode material by conductive polymer coating(Chungbuk National University，Korea National University of Transportation，忠北大学校，北海道大学）○金 清，Son Jongtae，

朴 秀吉，幅崎 浩樹

PBT10　Li空気電池用グライム系電解液におけるイオン輸送挙動の解析（東京農工大学，物質・材料研究機構）山田 晋矢，刀川 祐亮，久保 佳実，伊藤 仁彦，○齋藤 守弘

PBT11　液相加振法によるLi_3PS_4固体電解質と三元系正極活物質NMCからなる複合体の調製と電気化学的特性（豊橋技術科学大学）○松田 麗子，N.H.H，Phuc，東 翔太，戸谷 光尋，森川 桂，武藤 浩行，松田 厚範

PBT12　ポリマー材料を用いたSiOC複合負極の作製と評価（大阪府立大学）○船橋 誓良，李 柏辰，辻本 悠一，岡本 尚樹，齊藤 丈靖

PBT13　微細な硫化物固体電解質を用いた正負電極複合体シートの作製と充放電特性（大阪市立工業研究所，産業技術総合研究所，豊橋技術科学大学）○高橋 雅也，山本 真理，池田 慎吾，小林 靖之，作田 敦，Nguyen. H.H，Phuc，武藤 浩行，松田 厚範

PBT14　TiO_2(B）の新規固相合成法の開発とその充放電特性（同志社大学）○松本 正憲，春田 正和，土井 貴之，稲葉 稔

PBT15　鉄/空気電池における酸化鉄多孔体負極の特性評価（豊橋技術科学大学，神戸製鋼所）○鈴木 翼，Tan Wai，Kian，河村 剛，武藤 浩行，松田 厚範，坂本 尚敏，林 和志

PBT16　マグネシウム二次電池用電解質の合成と評価（I）-エーテル基を有するイオン液体-Synthesis and Evaluation of Magnesium Secondary Battery Electrolytes（I）-Ionic liquids with ether group-（上智大学）○福間 大介，堀内 俊輔，藤田 正博，竹岡 裕子，陸川 政弘

【学生ポスターセッション】

（18：00 ～ 20：00）

PS01　水溶液からのTFSAアニオンの黒鉛層間へのインターカレーション（岡山大学）○松尾 早紀子，林 秀考，寺西 貴志，岸本 昭

PS02　リチウムイオン二次電池負極用Sn-グラファイト複合皮膜の作製と電池評価（岡山大学）○松竹 真吾，林 秀考，寺西 貴志，岸本 昭

PS03　$CuBi_2O_4$光触媒電極の二酸化炭素還元特性（九州工業大学）○相良 暢宏，上村 直，横野 照尚

PS04　二酸化炭素還元を指向したCu_2ZnSnS_4電極の表面修飾の検討（九州工業大学）○佐々木 洋亮，上村 直，横野 照尚

PS05　電気化学クリック反応を用いた^{TL}DNAの合成（東北大学）○坂本 ちか，阿部 博弥，伊野 浩介，藤野 智子，磯部 寛之，珠玖 仁，末永 智一

PS06　電解酸化を用いたPrins環化反応による含フッ素2環式化合物の合成（近畿大学）松本 浩一，○柳 里奈，山口 航志，柏村 成史

PS07　スプレードライ法を用いたニードル型TiO_2凝集体の作製と太陽電池への応用（東海大学）○水野 真帆，関 彩希江，冨田 恒之，功刀 義人

PS08　非対称アルキルフェニルクリセン誘導体を用いた有機薄膜トランジスタの作製と特性評価（東海大学，ウシオケミックス（株））○村田 修平，大槻 裕之，岡本 一男，功刀 義人

PS09　マルトースを燃料とした多酵素型バイオアノードの作製及び電気化学特性（東京理科大学）○安島 怜甫，山際 清史，安枝 賢吾，半田 裕，駒場 慎一

PS10　PEFC用触媒Pt/マリモカーボンの酸性溶液中における耐久性評価（茨城大学，東洋大学，物材機構）○小田倉 圭祐，馬場 恒生，蒲生西谷 美香，安藤 寿浩，江口 美佳

PS11　リチウムイオン二次電池正極材料$LiFePO_4$における非平衡相変化挙動と低温特性の関係（京都大学）○森 拓弥，小山 幸典，折笠 有基，宇山 健，中 貴弘，小松 秀行，下田 景士，村山 美乃，福田 勝利，荒井 創，内本 喜晴

PS12　高級炭化水素のSOFCへの供給を可能にするフレキシブル触媒材料の開発（九州大学）○甲斐田 拓，坂本 美緒，楽 豪，Tran Quang-Tuyen，白鳥 祐介

PS13　$Li_{1.3}Nb_{0.3}V_{0.4}O_2$の合成と熱処理が電極特性に与える影響（東京電機大学）○中島 聖都，藪内 直明

PS14　酸化物電解質$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$と硫化物電解質Na_3PS_4ガラスの界面抵抗評価（大阪府立大学）○野井 浩祐，鈴木 健治，林 晃敏，辰巳砂 昌弘

PS15　水熱法による部分置換したランタンシリケート系酸化物イオン伝導体の合成と逆モンテカルロ法による原子配列解析（東京理科大学）○藤澤 翔平，北村 尚斗，石田 直哉，井手本 康

PS16　マグネシウム電池用スピネル型正極材料の第一原理計算を用いた探索および電池特性と結晶・電子構造（東京理科大学）○水谷 友亮，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康

PS17　$0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$の平均・局所構造変化に及ぼす作動温度の影響（東京理科大学）○平沼 拓弥，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康

PS18　マグネシウム塩を用いた新規分子結晶の合成と電解質材料への応用（静岡大学）○太田 隆明，守谷 誠

PS19　4級ホスホニウムをカチオンとするイオン液体¦電極界面のその場表面増強赤外分光法による研究（東京工業大学）○倉知 明史，北村 房男

PS20　$LiMn_2O_4$マリモカーボン複合体の合成（茨城大学，東洋大学，物材機構）○後藤 駿人，岩澤 健太，蒲生西谷 美香，安藤 寿浩，江口 美佳

PS21　ビオローゲン修飾プローブ金電極を用いたシトクロムc_3の電子移動指向性測定（東京工業大学）○前田 仁，早崎 詩織，澁谷 直哉，小林 永佑，朝倉 則行

PS22　間接通電法によるポーラスアルミナ皮膜の作製（工学院大学）○石野 真美，橋本 英樹，阿相 英孝

PS23　アノード酸化ポーラスアルミナのバリヤー層の均一性に及ぼすセル形態の影響（工学院大学）○高尾 彩花，橋本 英樹，阿相 英孝，小野 幸子

PS24　銅三次元ナノ構造に電析スズ層を形成したリチウムイオン電池負極の作製とその電気化学的評価（信州大学）○ムンフバト メンデサイハン，新井 進

PS25　ピロロキノリンキノン依存性アルコール脱水素酵素の電極への固定化法の検討（東京農工大学）○櫻田 雄希，杉本 親宣，武田 康太，大野 弘幸，中村 暢文

PS26　アクリロニトリルを炭素源とした規則性メソポーラスカーボン電極の炭化過程の検討（横浜国立大学）○山口 哲平，中尾 太一，黒田 直人，窪田 好浩，稲垣 怜史

PS27　溶液プロセスによるGa_2O_3合成とその窒化によるGaN光触媒合成（岐阜大学）佐野 達哉

PS28　エレクトロクロミック材料を指向したジヒドロキシナフトキノン骨格の特性評価（関西大学，産業技術総合研究所）○梅谷 真司，八尾 勝，安藤 尚功，清林 哲，竹市 信彦，近藤 亮太，竹下 博之

PS29　MWCNT配向制御を目的とした電気析出法を用いたCu/MWCNT複合集電体の作製（中央大学）○山村 拓也，牧野 直樹，松永 真理子

PS30　電気化学析出法を用いた酸化銅（Ⅰ）/CNTコンポジット光触媒の作製（中央大学）○斎藤 裕樹，高橋 憲成，松永 真理子

PS31　色素増感太陽電池用対極への応用に向けたシラン付加電気泳動法によるナノホーン薄膜の形成（中央大学）○須田 健斗，烏野 力哉，松永 真理子

PS32　固体高分子形水電解セル用のSnO_2担持Ir系電極触媒の作製（九州大学）○穴井 裕喜，松田 潤子，野田 志云，立川 雄也，林 灯，伊藤 衡平，佐々木 一成

PS33　電気泳動堆積と凍結乾燥により細孔構造を制御した垂直配向グラフェン電極の創製（信州大学）○田中 諒，綾戸 勇輔，望月 大，杉本 渉

PS34　リチウム硫黄二次電池において規則性メソポーラスカーボンの細孔構造が硫黄担持状態に与える影響（横浜国立大学）○近藤 裕毅，黒田 直人，窪田 好浩，稲垣 怜史

PS35　ルテニウム環状クラスターの組織化とレドックス制御（熊本大学，九州大学，兵庫県立大学）○木下 翔，稲富 敦，阿部 正明，久枝 良雄，吉本 惣一郎

PS36　酵素ヒドロゲナーゼと光増感剤の高配向性単分子層光バイオカソードの調製（東京工業大学）○小出 翔太，井上 智裕，若林 健太，朝倉 則行

PS37　微小Ag担持した炭素電極によるCO_2電解還元（九州工業大学，JST ACT-C）○森本 将行，高辻 義行，春山 哲也

PS38　Cu担持制御した炭素電極によるCO_2電解還元（九州工業大学，JST ACT-C）○川野 明日香，高辻 義行，春山 哲也

PS39　滴定法による水溶液系Cu_2O電析浴中の錯体種の検討（京都大学）○陳 天羽，北田 敦，深見 一弘，邑瀬 邦明

PS40　リチウムイオン伝導性酸化物LATPのLLTO分散によるイオン伝導率の向上（京都大学，香川高専）○大西 玄将，高井 茂臣，藪塚 武史，八尾 健

PS41　ペロブスカイト型ジルコン酸カルシウムセラミックスの分極特性（東京理科大学）○永井 佑一，田中 優実

PS42　様々な溶媒を用いたLi塩濃厚電解液の輸送特性評価（横浜国立大学）○渡辺 健太，池田 幸平，多々良 涼一，獨古 薫，渡邉 正義

PS43　^{18}O同位体を用いた$Li_2Cu_{1-x}Ni_xO_2$の電池反応に伴う酸素発生の観察（関西大学）○尾崎 智行，田浦 有，山下 和子，荒川 隆一，荒地 良典

PS44　配向制御した抗体表面によるミオグロビンの電気化学インピーダンス計測（東京海洋大学，物質・材料研究機構）○次村 海輝，大貫 等，呉 海雲，津谷 大樹，遠藤 英明，和泉 充

PS45　プロトン伝導性を有する$Y(CrO_4)_{1-x}(PO_4)_x$の作製とPCFCカソードへの応用（北海道大学，鳥取大学）○黒田 孝亮，青木 芳尚，朱 春宇，辻 悦司，幅崎 浩樹

PS46　グラフェンライクグラファイトの充放電中の構造変化（兵庫県立大学，日本電気）○丸山 舜也，松尾 吉晃，程 騫，岡本 穏治，田村 宜之，村上 朝夫

PS47　共振を利用したEIS容量化学センサの新規測定モードの開発（東北大学）○林 昂佑，宮本 浩一郎，吉信 達夫

PS48　バイオLSIを用いた光合成における酸素産生リアルタイムイメージング（東北工業大学，東北大学）○杉浦 大和，橋 由佳，井上 久美，伊野 浩介，末永 智一，葛西 重信

PS49　DLC保護膜を用いたリチウムイオン電池正極に関する研究（Ⅲ）(兵庫県立大学，㈱栗田製作所）○福井 亮太，石津 功介，岡 好浩，西村 芳実，中村 龍哉

PS50　先染め酸化亜鉛ナノ粒子を用いたフレキシブル色素増感太陽電池の多層化による高効率化（静岡大学）○西岡 拓磨，張 亮，昆野 昭則

PS51　ヨウ化銅を正孔輸送材とするペロブスカイト型太陽電池における種々の炭素層挿入効果（静岡大学）○酒井 正樹，松野 剛光，昆野 昭則

PS52　ペロブスカイト型太陽電池におけるペロブスカイト層へのチオシアン酸イオン添加の効果（静岡大学）○山中 菜緒，松野 剛光，昆野 昭則

PS53　クラウンエーテルを用いたMg二次電池用電解液の擬固体化（静岡大学，日本大学，首都大学東京）○枡谷 智矢，嵯峨根 史洋，昆野 昭則，江頭 港，金村 聖志

PS54　イオン液体¦金電極界面におけるハロゲン化物イオンの酸化還元反応：電気化学表面プラズモン共鳴法による研究（京都大学）○宮武 宏行，西 直哉，天野 健一，作花 哲夫

PS55　鉄ポルフィリン修飾電極を用いたTHP-1細胞由来のスーパーオキシド検出（東北工業大学，北斗電工(株)，東京理科大学）○髙橋 明美，松岡 涼，菅井 智也，菊地 紘幸，青柳 重夫，相川 達男，近藤 剛史，湯浅 真，葛西 重信

PS56　Radical Vapor Reactorで発生させた活性酸素による殺菌効果（九州工業大学，JST ACT-C）○石川 祥子，見寄 暢宏，春山 哲也

PS57　電気めっき法による銅 - スズ異方性 コア - シェル粒子の創製（旭川工業高等専門学校，室蘭工業大学）○渡邉 七海，岡 紗雪，大間 伸彦，高瀬 舞，兵野 篤，千葉 誠

PS58　クエン酸保護金ナノ粒子の有機薄膜修飾電極上への固定化制御手法（長崎大学）○吉谷 勇亮，田原 弘宣，相樂 隆正

PS59　α -Na_xFeO_2（x= 0.7）におけるナトリウム脱離後の緩和解析（京都大学，香川高等専門学校）○田村 明寛，高井 茂臣，藪塚 武史，八尾 健

PS60　ポーラスシリコン電極におけるTb^{3+}・Co^{2+}系水溶液系の電気化学（京都大学）○八十嶋 珠仁，深見 一弘，北田 敦，邑瀬 邦明

PS61　格子歪を抑制した二相系電極材料$LiFePO_4$の高出力特性と非平衡挙動（京都大学，シャープ（株），）○吉成 崇宏，加藤 愛梨，森 拓弥，折笠 有基，西島 主明，大平 耕司，江崎 正悟，末木 俊次，大谷 拓也，上村 雄一，尾原 幸治，福田 勝利，小山 幸典，内本 喜晴

PS62　ポリチオフェン類の電解合成反応と重合膜特性に及ぼすホスホニウムイオン液体の効果（和歌山工業高等専門学校，横浜国立大学，富山大学）○西畑 慶一，綱島 克彦，松宮 正彦，小野 恭史

PS63　高La/W比領域におけるタングステン酸ランタンの合成とプロトン伝導特性（東京大学）○小城 元，大友 順一郎

PS64　Enhanced high voltage performance of electrolyte for electrochemical double layer capacitors(Chungbuk National University，北海道大学，九州大学）○金 清，朴 秀吉，幅崎 浩樹，岡田 重人

PS65　パルス反転電流を用いたニオブの電解研磨に関する研究（岩手大学，マルイ鍍金工業，高エネルギー加速器研究機構）○川村 翔磨，八代 仁，呉 松竹，井田 義明，仁井 啓介，文珠四郎 秀昭

PS66　Caを配位した金属フタロシアニン誘導体焼成物のORR活性評価（日本大学，イハラケミカル工業（株））○山崎 哲，小林 以弦，荒川 学賜，藤井 智紀，湯澤 拓也，秋本 雅史，梅津 一登，根本 修克

PS67　ニオブの電解研磨に用いる新規電解研磨液の研究（岩手大学，マルイ鍍金工業，高エネルギー加速器研究機構）○川村 翔磨，八代 仁，呉 松竹，井田 義明，仁井 啓介，文珠四郎 秀昭

PS68　オキシ水酸アパタイトエレクトレットの帯電状態および劣化挙動に及ぼす表面改質効果（東京理科大学）○吉田 夏弥，重本 洋平，好野 則夫，田中 優実

PS69　Electrochemical Application of Capacitive Deionization Process for Chemical Free Water Treatment（Tron Co.，Ltd，忠北大学校）○劉 善京，李 濟均，朴 秀吉，金 洪壹

PS70　バリウム/ゲルマニウム置換系アパタイト型ランタンシリケートのイオン伝導特性（東京理科大学，東京都市大学）○田村 俊介，宗像 文男，田中 優実

PS71　エタノール中での液中レーザー溶融法による窒化チタン球状の作製と評価（東京工業大学，北海道大学）○吉田 卓，榊 祥太，越崎 直人，川添 晃祐，和田 裕之，小田原 修

PS72　イオン移動ボルタンメトリーを用いた紙中のイオン拡散の評価（京都工芸繊維大学）○高階 広樹，福山 真央，吉田 裕美，前田 耕治

PS73　抗体フリー検出を指向したニッケル（II)-ニトリロ三酢酸導入型有機トランジスタの開発（山形大学）○佐々木 由比，南 豪，南木 創，時任 静士

PS74　磁場中を流れる海水の電気分解の数値シミュレーション（神戸大学）○福島 啓太，梅田 民樹，赤澤 輝彦，岩本 雄二

PS75　グラフェンライクグラファイトの結晶子サイズの制御と充放電への影響（兵庫県立大学）○谷中 淳一

PS76　インピーダンス測定による加圧型SOFCカソード

の電気化学特性に関する研究（九州大学）砂田 恭平，○菊池 勇大，川畑 勉，白鳥 祐介，谷口 俊輔，佐々木 一成

PS77　水系バインダー適用のための高電圧正極材料粒子の表面コーティングと充放電特性の向上（神奈川大学，JSR）○本間 陽平，郡司 貴雄，松本 太，望月 康正，田邉 豊和，金子 信悟，鵜川 晋作，大塚 巧治，イ ボジン

PS78　ビスマステルル熱電薄膜の構造・電気的特性に与えるめっき液組成を析出電位の影響（東海大学）○竹森 大地，奥畑 充啓，初田 直樹，高尻 雅之

PS79　Electrochemical behavior of spherical carbon composite for capacitive deionization（Tron Co.，Ltd.，Tron Co.，Ltd）○金 洪壹，Lee Jekyun，劉 善京

PS80　Biを添加した$La_2Mo_2O_9$の導電率の熱履歴（京都大学，香川高等専門学校）○廖 筠雯，高井 茂臣，藪塚 武史，八尾 健

PS81　電解析出法を用いたグルコースオキシダーゼ固定電極の作製及びそのセンサ特性評価（徳島大学，産業技術総合研究所）○内丸 正宏，日裏 健太郎，安澤 幹人，渕脇 雄介

PS82　アークプラズマ堆積法を用いた$LiCoO_2$薄膜への表面修飾と電気化学特性（東京工業大学）○畠 純一，平山 雅章，鈴木 耕太，菅野 了次

PS83　印刷電極を用いた電気化学発光による細胞特性評価（大阪大学）○喜澤 由佳，井上 裕毅，ESPULGAR Wilfred，斎藤 真人，民谷 栄一

PS84　セルロースナノファイバーを用いて酵素固定したグルコースセンサの作製およびその評価（徳島大学）○礒合 俊輔，安澤 幹人

PS85　円筒状アルミナスルーホールメンブレンの高効率形成とろ過膜への応用（首都大学東京）○加藤 敦士，柳下 崇，益田 秀樹

PS86　ポーラスアルミナを用いた紡糸プロセスによる炭素・無機微粒子複合ナノファイバーの形成（首都大学東京）○花岡 樹，柳下 崇，益田 秀樹

PS87　亜セレン酸電極還元の促進効果に対するビオロゲン化合物の官能基の影響（芝浦工業大学）○村上 大昌，○今林 慎一郎

PS88　フッ化物溶融塩を用いた金属Tiの電析における電解温度の影響（関西大学）○西川 和良，澤田 郁弥，森重 大樹，竹中 俊英

PS89　溶融塩電解でのSiC陽極界面おける酸化皮膜の形成と耐久性（関西大学）○高橋 佳大，伊勢田 桂生，森重 大樹，竹中 俊英

PS90　金ナノ粒子修飾ポリエチレンイミン薄膜上の$[Ru(NH_3)_6]^{2+}/Ru(NH_3)_6]^{3+}$電荷移動反応における電子/イオン伝導カップリング（神戸大学）○大川 博之，牧 秀志，水畑 穣

PS91　微小空間内での交流バイポーラ電解重合による直線状PEDOTファイバーの合成（東京工業大学）○大平 雅人，小泉 裕貴，西山 寛樹，冨田 育義，稲木 信介

PS92　神経細胞の機能化に向けた培養基板表面修飾に関する基礎検討（東北工業大学，NTT（株））○澤石 諒，河西 奈保子，田中 あや，住友 弘二，中島 寛

PS93　ナトリウムを添加したケイ酸ストロンチウムの合成と導電メカニズムの調査（京都大学）○岡田 隆宏，畑田 直行，宇田 哲也

PS94　くし型電極を用いる糖化アルブミン計測用使い捨て型高感度酵素センサの開発（東京農工大学）○畑田 実香，Loew，Noya，津川 若子，早出 広司

PS95　バイオキャパシタ型グルコース連続計測システムの開発˜直接電子移動型酵素の固定化方法の検討˜（東京農工大学，アルティザイム・インターナショナル）○李 仁榮，Loew，Noya，津川 若子，早出 広司

PS96　層状復水酸化物を前駆体とした複合金属酸化物のリチウム電池負極特性と反応機構（名古屋工業大学）○青井 智克，園山 範之，小笠原 佳孝，吉田 怜史

PS97　塩基性溶液中での過酸化水素の還元反応における電気化学振動現象（東京電機大学，大阪大学）○川崎 裕和，原 大輔，菊池 光延，山田 祐理，中西 周次，向山 義治

PS98　$NaYF_4$：Yb，Erの液中レーザーアブレーション法によるアップコンバージョンナノ粒子の作製と評価（東京工業大学）○八木 薫郎，森 一起，小田原 修，和田 裕之

PS99　低温焼成易黒鉛化炭素単繊維負極におけるナトリウムの吸蔵・放出速度（Ⅱ）-焼成温度の異なる炭素繊維中のナトリウム移動速度の評価-（松江工業高等専門学校）○久保田 成海，小村 五和，木佐 賢人，鈴木 純二

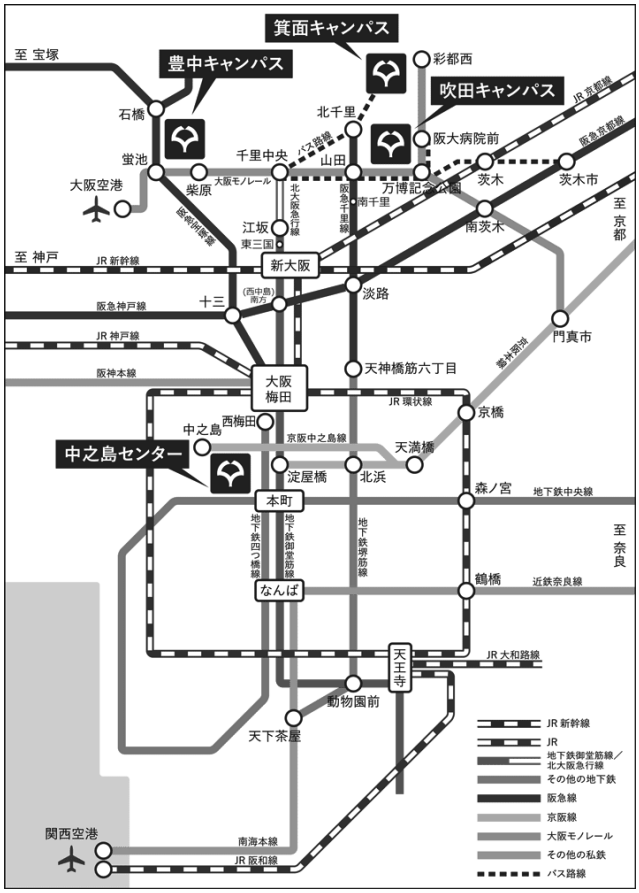
PS100　Au（111）及びAu（100）電極からの還元脱離によるネライストキシンの電気化学的高感度検出（熊本大学，長崎県警科捜研，熊本有機薄膜技術高度化支援センター）○鶴田 敬祐，池田 美月，嶋田 裕史，北村 裕介，吉本 惣一郎，井原 敏博，西山 勝彦

PS101　10 V級の電位窓をもつアルミニウム二次電池用新規電解液の開発（大阪府立大学）○松村 祥太，樋口 栄次，知久 昌信，井上 博史

PS102　$LiCoO_2$正極材料内の応力変化の3次元Phase-fieldシミュレーション（東京農工大学，日立製作所）○露木 智咲，山中 晃徳，浅利 祐介，岩崎 富生

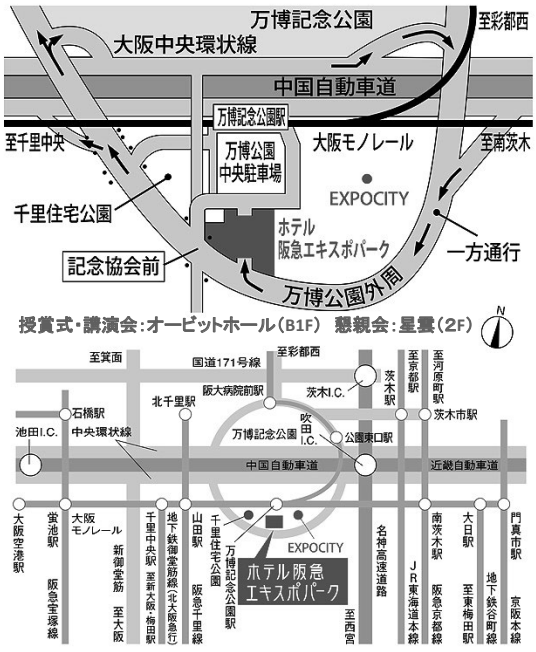
電気化学会第83回大会　会場地図・アクセス

広域マップ



表彰式・懇親会アクセスマップ

会場：ホテル阪急エキスポパーク



■梅田・新大阪駅から
地下鉄御堂筋線（北大阪急行）「千里中央駅」で大阪モノレールに乗り換え
門真市方面（彩都西方面）「万博記念公園駅」下車 徒歩5分

■大阪空港駅から
大阪モノレールで「万博記念公園駅」下車 徒歩5分

■京都駅から
・JR東海道線本線「茨木駅」下車、バスまたはタクシー10分
・阪急京都線「南茨木」で大阪モノレールに乗り換え
大阪空港方面「万博記念公園駅」下車 徒歩5分

吹田キャンパスアクセスマップ

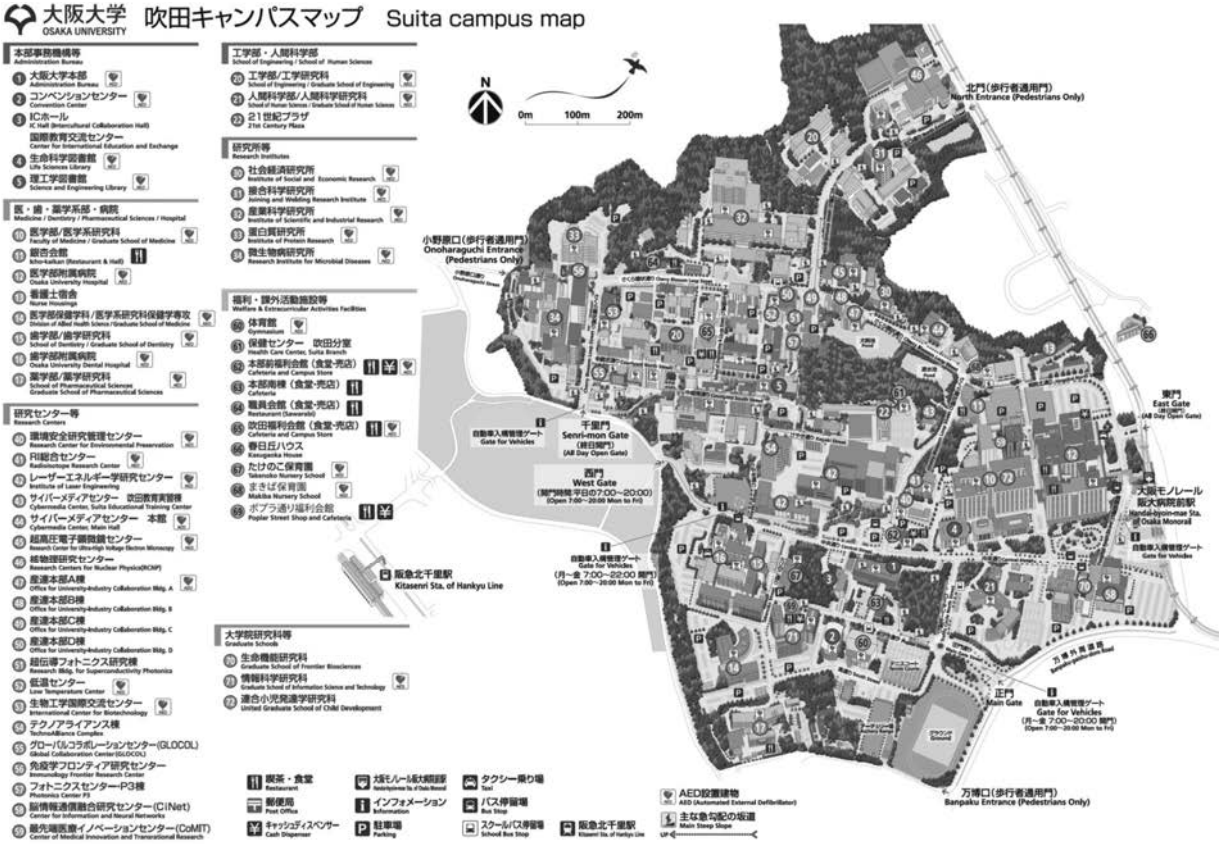


■　最寄の各駅から会場付近までの所要時間は、阪急北千里駅・モノレール阪大病院前駅ともに徒歩15分、阪大本部前バス停から徒歩5分です。

■　JR茨木・阪急茨木市駅からは近鉄バス24系統 阪大本部前行きが便利です。

■　モノレール・北大阪急行電鉄（地下鉄御堂筋線）千里中央駅からは阪急バス164, 103, 105系統も利用可能です。阪大本部前で下車下さい。

■　タクシーでお越しの方は、「阪大吹田キャンパス　千里門」とお伝えください。



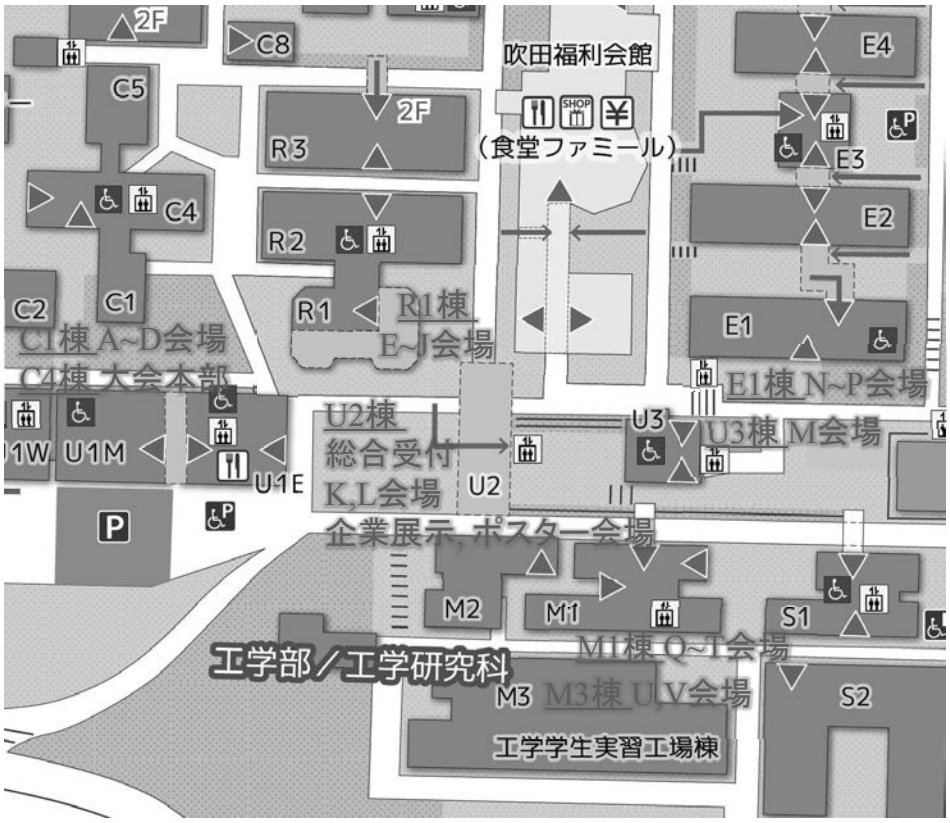
会場近辺マップ（バリアフリー情報あり）



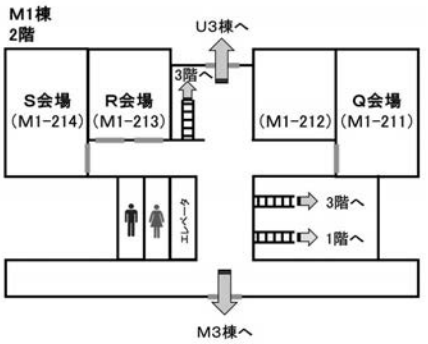
↓（30 m先の三叉路　東方向）
千里中央、茨木駅方面バス停へ

↓
千里中央、茨木駅方面バス停へ

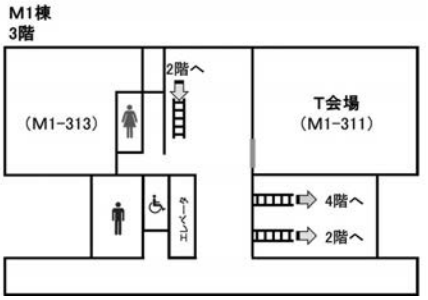
会場マップ（バリアフリー情報あり）

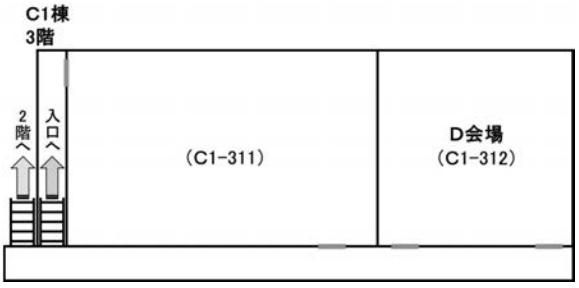


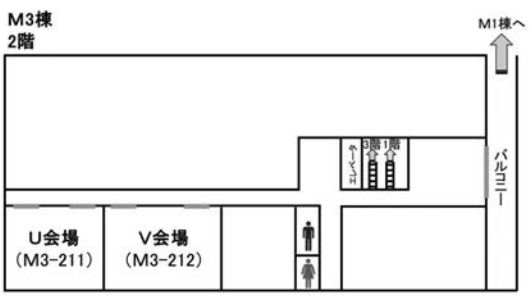


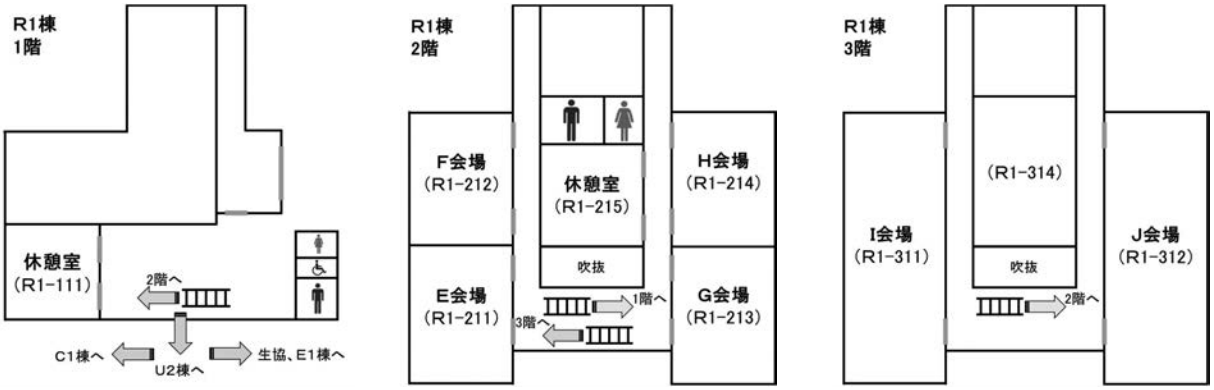


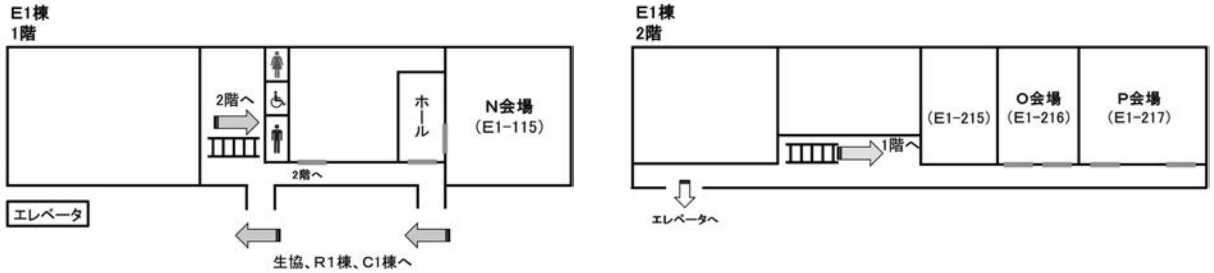


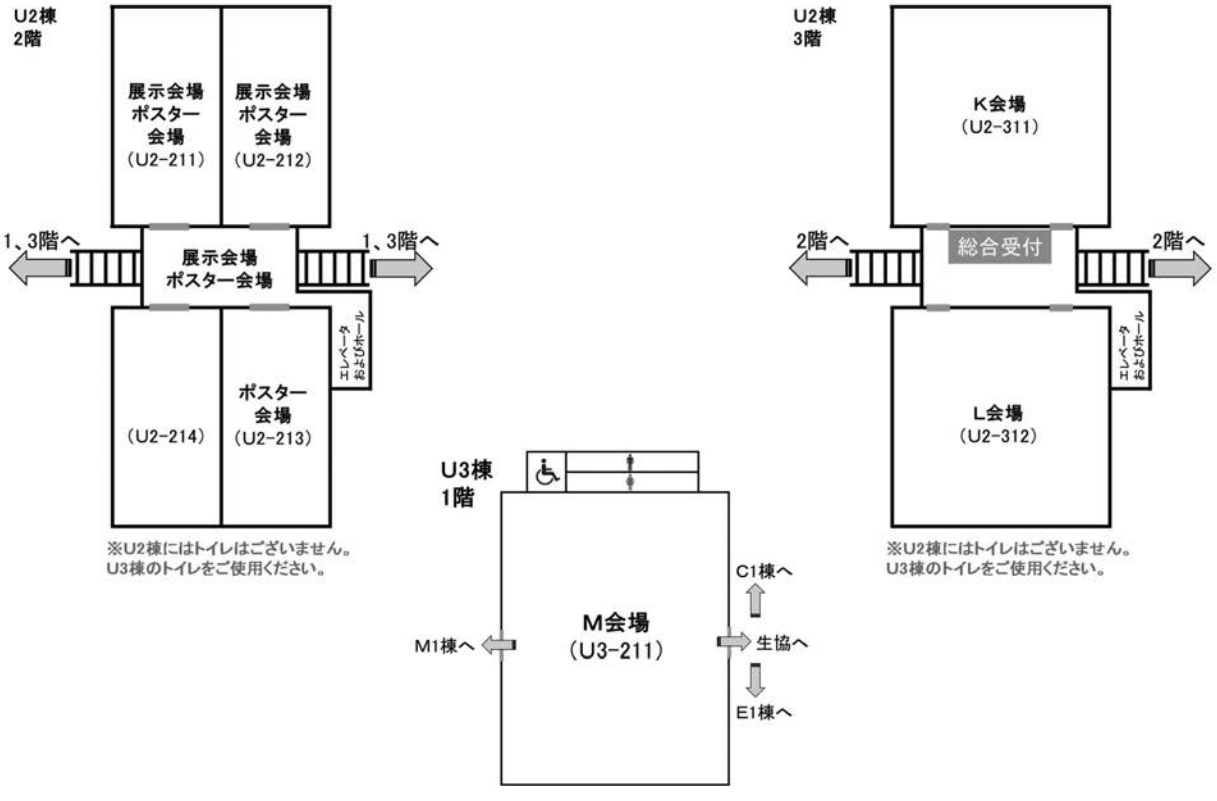







R1棟
1階
休憩室
(R1-111)
2階へ
C1棟へ
U2棟へ
生協、E1棟へ
R1棟
2階
F会場
(R1-212)
休憩室
(R1-215)
H会場
(R1-214)
吹抜
E会場
(R1-211)
G会場
(R1-213)
1階へ
3階へ
R1棟
3階
I会場
(R1-311)
(R1-314)
吹抜
J会場
(R1-312)
2階へ


E1棟
1階
2階へ
ホール
N会場
(E1-115)
2階へ
エレベータ
生協、R1棟、C1棟へ
E1棟
2階
(E1-215)
O会場
(E1-216)
P会場
(E1-217)
1階へ
エレベータへ


U2棟
2階
展示会場
ポスター
会場
(U2-211)
展示会場
ポスター
会場
(U2-212)
1、3階へ
展示会場
ポスター会場
1、3階へ
エレベータおよびホール
(U2-214)
ポスター
会場
(U2-213)
※U2棟にはトイレはございません。
U3棟のトイレをご使用ください。
U3棟
1階
C1棟へ
M1棟へ
M会場
(U3-211)
生協へ
E1棟へ
U2棟
3階
K会場
(U2-311)
2階へ
総合受付
2階へ
エレベータおよびホール
L会場
(U2-312)
※U2棟にはトイレはございません。
U3棟のトイレをご使用ください。

講　演　座　長

第 1 日・3 月 29 日（火）

時　刻	No.	A 会場【一般】	B 会場【S6】	C 会場【S1】	D 会場【S12】	E 会場【S17】
9:00	01		桑畑　進 （9:00 ～ 10:00）		多田英司 （9:00 ～ 10:00）	
	02					
	03					
	04					
10:00	05		宇井幸一 （10:00 ～ 10:45）	亀田恭男 （10:00 ～ 10:45）	菅原　優 （10:00 ～ 11:00）	中村将志 （10:00 ～ 11:00）
	06					
	07					
	08					
11:00	09		兼松秀行 （11:00 ～ 12:00）	藤井健太 （11:00 ～ 11:45）	坂入正敏 （11:00 ～ 12:00）	村越　敬 （11:00 ～ 11:45）
	10					
	11					
	12					
12:00	13					
	14					
	15					
	16					
13:00	17	山本雅博 （13:00 ～ 14:00）	松本　一 （13:00 ～ 14:00）	梅林泰宏 （13:00 ～ 14:00）	伏見公志 （13:00 ～ 14:00）	星　永宏 （13:00 ～ 14:00）
	18					
	19					
	20					
14:00	21	大川祐輔 （14:00 ～ 15:00）	鈴木亮輔 （14:00 ～ 15:00）		柳下　崇 （14:00 ～ 15:00）	保田　諭 （14:00 ～ 15:00）
	22			梅木辰也 （14:15 ～ 15:00）		
	23					
	24					
15:00	25	青柿良一 （15:00 ～ 16:15）	片山　靖 （15:00 ～ 15:45）		土谷博昭 （15:00 ～ 15:45）	澤口隆博 （15:00 ～ 16:00）
	26					
	27					
	28		津田哲哉 （15:45 ～ 16:15）			
16:00	29					近藤敏啓 （16:00 ～ 17:00）
	30					
	31					
	32					
17:00	33					
	34					
	35					
	36					
18:00	37					
	38					
	39					
	40					

第 2 日・3 月 30 日（水）

時　刻	No.	A 会場【一般】	B 会場【S6】	C 会場【S1】	D 会場【S12】	E 会場【S17】
9:00	01					
	02					
	03					
	04					
10:00	05					本林健太 （10:00 ～ 11:00）
	06					
	07					
	08					
11:00	09					吉本惣一郎 （11:00 ～ 11:45）
	10					
	11					
	12					
12:00	13					
	14					
	15					
	16					
13:00	17					
	18					
	19					
	20					
14:00	21					
	22					
	23					
	24					
15:00	25					
	26					
	27					
	28					
16:00	29					
	30					
	31					
	32					
17:00	33					
	34					
	35					
	36					
18:00	37					
	38					
	39					
	40					

講　演　座　長

第 1 日・3 月 29 日（火）

時　刻	No.	F 会場【S14】	G 会場【S15】	H 会場【S2】	I 会場【S10】	J 会場【S19】	K 会場【S9-1】
9:00	01						
	02						
	03			西　弘泰 （9:30 ～ 10:00）			
	04						
10:00	05			小森 喜久夫 （10:00 ～ 11:00）	中山 雅晴 （10:00 ～ 11:00）		内田　誠 （10:00 ～ 11:00）
	06						
	07						
	08						
11:00	09			叶　深 （11:00 ～ 12:00）	石川 正司 （11:00 ～ 11:45）		林　灯 （11:00 ～ 12:00）
	10						
	11						
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17		戸田 健司 （13:00 ～ 14:15）	松浦 宏昭 （13:00 ～ 14:00）		太田 健一郎 （13:00 ～ 13:45）	衣本 太郎 （13:00 ～ 14:00）
	18						
	19				白石 壮志 （13:30 ～ 14:15）	佐藤 完二 （13:45 ～ 14:30）	
	20	北本 仁孝 （13:30 ～ 14:30）					
14:00	21			丹羽　修 （14:00 ～ 15:00）			多田 英司 （14:00 ～ 15:00）
	22				曽根田　靖 （14:15 ～ 15:15）	嘉藤　徹 （14:30 ～ 15:15）	
	23						
	24	本間 敬之 （14:30 ～ 15:30）	中西 洋一郎 （14:30 ～ 15:30）				
15:00	25			松本　太 （15:00 ～ 16:00）			轟　直人 （15:00 ～ 16:00）
	26				藤井 健太 （15:15 ～ 16:15）	玉越 富夫 （15:30 ～ 16:15）	
	27						
	28	北本 仁孝 （15:45 ～ 16:15）					
16:00	29			五百蔵　勉 （16:00 ～ 17:00）	森田 昌行 （16:15 ～ 17:00）	光島 重徳 （16:15 ～ 17:00）	大門 英夫 （16:00 ～ 17:00）
	30						
	31	伊崎 昌伸 （16:15 ～ 17:30）					
	32						
17:00	33			八木 一三 （17:00 ～ 18:00）		三田 裕一 （17:00 ～ 18:15）	
	34						
	35						
	36						
18:00	37						
	38						
	39						
	40						

第 2 日・3 月 30 日（水）

時　刻	No.	F 会場【S14】	G 会場【S15】	H 会場【S2】	I 会場【S10】	J 会場【S3】	K 会場【S9-1】
9:00	01						
	02						白仁田 沙代子 （9:00 ～ 10:00）
	03			高田 主岳 （9:30 ～ 10:00）			
	04				杉本　渉 （9:45 ～ 10:30）	村上 拓郎 （9:30 ～ 10:30）	
10:00	05			大坂 武男 （10:00 ～ 11:00）			山崎 眞一 （10:00 ～ 10:30）
	06						
	07				山縣 雅紀 （10:30 ～ 11:15）	米谷 真人 （10:30 ～ 11:30）	堀田 照久 （10:30 ～ 11:15）
	08						
11:00	09						
	10			近藤 剛史 （11:00 ～ 12:00）	直井 勝彦 （11:15 ～ 12:00）	昆野 昭則 （11:30 ～ 12:00）	内田 裕之 （11:15 ～ 12:00）
	11						
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17						
	18						
	19						
	20						
14:00	21						
	22						
	23						
	24						
15:00	25						
	26						
	27						
	28						
16:00	29						
	30						
	31						
	32						
17:00	33						
	34						
	35						
	36						
18:00	37						
	38						
	39						
	40						

第 3 日・3 月 31 日（木）

時　刻	No.	F 会場【S14】	G 会場【S15】	H 会場【S2】	I 会場【S10】	J 会場【S3】	K 会場【S9-1】
9:00	01						
	02						
	03			夏井 敬介 （9:30 ～ 10:00）		柳田 真利 （9:00 ～ 10:00）	田中 優美 （9:00 ～ 10:00）
	04						
10:00	05			相樂 隆正 （10:00 ～ 11:00）		池上 和志 （10:00 ～ 11:00）	千坂 光陽 （10:00 ～ 11:00）
	06						
	07						
	08						
11:00	09			中山 雅晴 （11:00 ～ 12:00）		昆野 昭則 （11:00 ～ 12:00）	石飛 宏和 （11:00 ～ 12:00）
	10						
	11						
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17						
	18					横野 照尚 （13:00 ～ 14:15）	松澤 幸一 （13:00 ～ 14:00）
	19						
	20						
14:00	21						城間　純 （14:00 ～ 14:45）
	22						
	23					立間　徹 （14:15 ～ 15:15）	
	24						
15:00	25						
	26					烏本　司 （15:15 ～ 16:15）	
	27						
	28						
16:00	29						
	30					村越　敬 （16:15 ～ 17:15）	
	31						
	32						
17:00	33						
	34						
	35						
	36						
18:00	37						
	38						
	39						
	40						
19:00	41						
	42						
	43						
	44						

講　演　座　長

第 1 日・3 月 29 日（火）

時刻	No.	L 会場【S8】	M 会場【S8】	N 会場【S9-2】	O 会場【S16】	P 会場【S7】	Q 会場【S20】
9:00	01					嶺重　温 (9:00 ～ 10:00)	早瀬仁則 (9:00 ～ 10:30)
	02						
	03						
	04	西川　慶 (9:30 ～ 10:15)	奈良洋希 (9:30 ～ 10:30)				
10:00	05			橋本真一 (10:00 ～ 11:00)		北村尚斗 (10:00 ～ 11:00)	
	06						
	07	山田裕貴 (10:15 ～ 11:15)	岡崎健一 (10:30 ～ 11:30)				新宮原正三 (10:45 ～ 11:30)
	08			古山通久 (11:00 ～ 11:45)		椎葉寛将 (11:00 ～ 12:00)	
11:00	09						
	10						
	11	栄部比夏里 (11:15 ～ 12:00)	菅野了次 (11:30 ～ 12:00)				
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17		稲葉　稔 (13:00 ～ 13:30)				
	18	北村尚斗 (13:00 ～ 14:00)		松井敏明 (13:00 ～ 14:00)	吉村和記 (13:15 ～ 14:15)		新宮原正三 (13:00 ～ 14:30)
	19		辰巳砂　昌弘 (13:30 ～ 14:30)			堀田照久 (13:30 ～ 14:30)	
	20						
14:00	21			伊田進太郎 (14:00 ～ 15:00)	青木　純 (14:15 ～ 15:00)		
	22	鈴木耕太 (14:00 ～ 15:00)				奥山勇治 (14:30 ～ 15:15)	
	23		門間聰之 (14:30 ～ 15:30)				小林清輝 (14:45 ～ 15:45)
	24						
15:00	25	井手本　康 (15:00 ～ 15:45)		千葉玲一 (15:00 ～ 16:00)	山田保誠 (15:00 ～ 16:00)		
	26					小林　清 (15:30 ～ 16:15)	
	27		渡邉正義 (15:30 ～ 16:30)				
	28						
16:00	29	藪内直明 (15:45 ～ 16:30)		嶺重　温 (16:00 ～ 17:00)	小林範久 (16:00 ～ 16:45)	土屋敬志 (16:15 ～ 17:15)	
	30						
	31						
	32	是津信行 (16:30 ～ 17:15)	岡田重人 (16:30 ～ 17:15)				
17:00	33						
	34						
	35	鹿野昌弘 (17:15 ～ 18:15)	内本喜晴 (17:15 ～ 18:15)				
	36						
18:00	37						
	38						
	39						
	40						

第 2 日・3 月 30 日（水）

時刻	No.	L 会場【S8】	M 会場【S8】	N 会場【S9-2】	O 会場【S16】	P 会場【S7】	Q 会場【S20】
9:00	01		立川直樹 (9:00 ～ 9:45)				新宮原正三 (9:00 ～ 9:45)
	02	石川正司 (9:00 ～ 10:00)		山地克彦 (9:00 ～ 10:15)		八代圭司 (9:00 ～ 10:00)	
	03		上野和英 (9:45 ～ 10:30)				
	04						
10:00	05						
	06	鈴木耕太 (10:00 ～ 11:00)				丹羽栄貴 (10:00 ～ 11:00)	新宮原正三 (10:00 ～ 11:15)
	07		中村龍哉 (10:30 ～ 11:30)				
	08						
11:00	09					中村崇司 (11:00 ～ 11:45)	早瀬仁則 (11:15 ～ 11:45)
	10	本山宗主 (11:00 ～ 12:00)					
	11		森田昌行 (11:30 ～ 12:00)			山口　周 (11:45 ～ 12:15)	
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17						
	18						
	19						
	20						
14:00	21						
	22						
	23						
	24						
15:00	25						
	26						
	27						
	28						
16:00	29						
	30						
	31						
	32						
17:00	33						
	34						
	35						
	36						
18:00	37						
	38						
	39						
	40						

第 3 日・3 月 31 日（木）

時刻	No.	L 会場【S8】	M 会場【S8】	N 会場【S9-2】	O 会場【S16】	P 会場【S7】	Q 会場【S20】
9:00	01						
	02	入山恭寿 (9:00 ～ 10:00)	宮崎晃平 (9:00 ～ 10:00)				
	03						
	04						
10:00	05		竹口竜弥 (10:00 ～ 10:45)				
	06	山田博俊 (10:00 ～ 11:00)					辻　悦司 (10:00 ～ 11:00)
	07						
	08		北浦弘和 (10:45 ～ 11:30)				
11:00	09						
	10	林　晃敏 (11:00 ～ 12:00)					白仁田　沙代子 (11:00 ～ 12:00)
	11		今西誠之 (11:30 ～ 12:00)				
	12						
12:00	13						
	14						
	15						
	16						
13:00	17						
	18	守谷　誠 (13:00 ～ 14:00)	齋藤守弘 (13:00 ～ 13:45)				高瀬聡子 (13:00 ～ 14:00)
	19						
	20		衣本太郎 (13:45 ～ 14:30)				
14:00	21						
	22	猪石　篤 (14:00 ～ 14:45)					川口健次 (14:00 ～ 15:00)
	23		藤ヶ谷剛彦 (14:30 ～ 15:15)				
	24						
15:00	25						
	26	棟方裕一 (14:45 ～ 15:45)					脇坂　暢 (15:00 ～ 15:45)
	27		松井雅樹 (15:15 ～ 16:15)				
	28						樋口栄次 (15:45 ～ 16:15)
16:00	29						
	30						
	31						
	32						
17:00	33						
	34						
	35						
	36						
18:00	37						
	38						
	39						
	40						
19:00	41						
	42						
	43						
	44						

講　演　座　長

第 1 日・3 月 29 日（火）

時　刻	No.	R 会場【S18】	S 会場【S4】	T 会場【S8】	U 会場【S13】	V 会場【S5】
9:00	01					斉　藤　美佳子 （9:00 ～ 10:00）
	02					
	03			堀　場　達　雄 （9:30 ～ 10:30）		
	04				加　藤　　大 （9:45 ～ 10:30）	
10:00	05		光　藤　耕　一 （10:00 ～ 11:00）			中　村　　史 （10:00 ～ 11:00）
	06			柳　田　昌　宏 （10:30 ～ 11:15）	六　車　仁　志 （10:30 ～ 11:15）	
	07	城　石　英　伸 （10:30 ～ 11:30）				
	08		清　水　章　弘 （11:00 ～ 11:45）			
11:00	09			宇　井　幸　一 （11:15 ～ 12:00）	丹　羽　　修 （11:15 ～ 12:00）	大河内　美　奈 （11:00 ～ 12:00）
	10					
	11					
	12					
12:00	13					
	14					
	15					
	16					
13:00	17			松　尾　吉　晃 （13:00 ～ 13:45）	水　谷　文　雄 （13:00 ～ 13:30）	
	18	綱　島　克　彦 （13:00 ～ 14:00）	野　上　敏　材 （13:00 ～ 14:00）			
	19			道　見　康　弘 （13:45 ～ 14:45）	栗　田　僚　二 （13:30 ～ 14:30）	
	20					
14:00	21					早　出　広　司 （13:30 ～ 15:00）
	22	田　村　健　治 （14:00 ～ 15:00）	大　山　陽　介 （14:00 ～ 15:00）			
	23			坂　口　裕　樹 （14:45 ～ 15:30）	長谷部　　靖 （14:30 ～ 15:30）	
	24					
15:00	25	平　井　信　充 （15:00 ～ 15:45）	稲　木　信　介 （15:00 ～ 16:00）			山　田　　弘 （15:00 ～ 16:00）
	26			春　田　正　和 （15:30 ～ 16:30）	井上（安田）久美 （15:30 ～ 16:30）	
	27					
	28	片　倉　勝　己 （15:45 ～ 16:30）				
16:00	29		菅　　誠　治 （16:00 ～ 16:45）			白　井　　理 （16:00 ～ 17:00）
	30			本　間　　格 （16:30 ～ 17:15）	吉　見　靖　男 （16:30 ～ 17:15）	
	31	山　田　裕　久 （16:30 ～ 17:15）				
	32					
17:00	33					
	34			薄　井　洋　行 （17:15 ～ 18:15）		
	35					
	36					
18:00	37					
	38					
	39					
	40					

第 2 日・3 月 30 日（水）

時　刻	No.	R 会場【S18】	S 会場【S4】	T 会場【S8】	U 会場【S13】	V 会場【S5】
9:00	01					舟　橋　久　景 （9:00 ～ 10:00）
	02			妹　尾　　博 （9:00 ～ 10:00）		
	03				盛　満　正　嗣 （9:30 ～ 10:15）	
	04					
10:00	05					篠　原　寛　明 （10:00 ～ 11:00）
	06		雨　夜　　徹 （10:00 ～ 11:15）	吉　本　信　子 （10:00 ～ 11:00）	南　　豪 （10:15 ～ 11:00）	
	07					
	08				清　水　陽　一 （11:00 ～ 11:30）	
11:00	09					
	10		寫　越　　恒 （11:15 ～ 12:00）	江　頭　　港 （11:00 ～ 12:00）		早　出　広　司 （11:00 ～ 12:00）
	11				清　水　康　博 （11:30 ～ 12:00）	
	12					
12:00	13					
	14					
	15					
	16					
13:00	17					
	18					
	19					
	20					
14:00	21					
	22					
	23					
	24					
15:00	25					
	26					
	27					
	28					
16:00	29					
	30					
	31					
	32					
17:00	33					
	34					
	35					
	36					
18:00	37					
	38					
	39					
	40					

第 3 日・3 月 31 日（木）

時　刻	No.	R 会場【S18】	S 会場【S4】	T 会場【S8】	U 会場【S13】	V 会場【S5】
9:00	01					
	02			福　塚　友　和 （9:00 ～ 10:00）		長　峯　邦　明 （9:00 ～ 10:00）
	03				野　中　　篤 （9:15 ～ 10:00）	
	04					
10:00	05				當　麻　浩　司 （10:00 ～ 10:45）	
	06			駒　場　慎　一 （10:00 ～ 11:00）		四反田　　功 （10:00 ～ 11:00）
	07				丸　尾　容　子 （10:45 ～ 11:15）	
	08					
11:00	09					
	10			野　平　俊　之 （11:00 ～ 12:00）	兵　頭　健　生 （11:15 ～ 12:00）	津　川　若　子 （11:00 ～ 12:00）
	11					
	12					
12:00	13					
	14					
	15					
	16					
13:00	17					
	18			松　本　一　彦 （13:00 ～ 14:00）	西　堀　麻衣子 （13:00 ～ 14:00）	辻　村　清　也 （13:00 ～ 14:00）
	19					
	20					
14:00	21					
	22			大久保　將　史 （14:00 ～ 14:45）	伊　藤　敏　雄 （14:00 ～ 15:00）	安　川　智　之 （14:00 ～ 15:00）
	23					
	24					
15:00	25					
	26			久保田　　圭 （14:45 ～ 15:45）	小　畑　賢　次 （15:00 ～ 16:00）	民　谷　栄　一 （15:00 ～ 16:00）
	27					
	28					
16:00	29					
	30					鈴　木　郁　郎 （16:00 ～ 16:30）
	31					
	32					
17:00	33					
	34					
	35					
	36					
18:00	37					
	38					
	39					
	40					
19:00	41					
	42					
	43					
	44					

学会賞受賞講演

学会賞（武井賞）受賞講演

イオン液体の基礎物性理解に基づく機能設計と材料化

渡邉　正義（横浜国大院工）

Design and Materialization of Ionic Liquids Based on Understanding of Their Fundamental Properties

Masayoshi Watanabe (Yokohama National University)

イオン液体は，現在，水，有機溶媒に次ぐ第三の溶媒として注目されている．これらは容易に得ることができ，不揮発性，熱安定性，分子設計の多様性などの特長を有するために，目的に応じた設計，さらに従来の溶媒では使用不可能な条件での利用を可能にして来ている．著者は一貫して，有機イオニクスとその材料化に関する研究を展開して来ているが，特に 1993 年以降，イオン液体の研究に注力，基礎物性の解明を進め，その理解に基づき，持続的社会構築に寄与する材料やデバイスの新しい電解質そして溶媒としての先導的な研究を進めてきた．より具体的には，イオン液体が電気化学的エネルギー変換系の電解質として機能し得るという観点から，H^+そして Li^+伝導性さらに電子輸送性イオン液体を設計し，革新的な燃料電池，リチウム電池，色素増感太陽電池に適用する研究を展開した．またイオン液体が高分子やコロイドのユニークな溶媒になることを先駆けて提案し，新しい先端材料，インテリジェント材料化学の扉を開いた．これら挑戦的研究は，国際的にも注目され，**これまで発表された 335 報の査読付原著論文の被引用回数は約 20,000 回，h-index = 70** (http://scholar.google.co.jp/citations?user=nKWbAtYAAAAJ&hl=ja&oi=ao)**となっている**．

著者は，1980 年代～1990 年代前半，ポリエーテル代表されるイオン伝導性高分子を用いた固体電解質の設計，高分子ダイナミックスとイオンダイナミックスの相関，ポリマー電解質を溶媒に用いた固体電気化学測定を中心とする研究を展開していた．その過程で，ポリマー電解質においてはイオン輸送とポリマーダイナッミクスがカップリングしているため，キャリヤーイオン数増大とそのダイナッミクスは相反することが高いイオン伝導性発現の障害になるという問題に遭遇していた．これを解消すべく，1993 年に，世界に先駆けてイオン液体を電解質として用いたポリマー電解質を提案した．これ以降著者は，**「イオン液体の基礎物性理解に基づく機能設計と材料化」に関する，系統的，革新的，かつ詳細な研究を展開**してきている．研究業績は以下の 9 項目に関する内容である．

Ⅰ．イオン液体の基礎物性の解明：イオン伝導率測定から求まるモル伝導率 (Λ_{imp})と PGSE-NMR から測定されるカチオン，アニオンの自己拡散係数と Nernst-Einstein 式から求まるモル伝導率 (Λ_{NMR})の比($\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$)をイオン性 (ionicity)と定義して，多くの汎用イオン液体について系統的に調査した．イオン液体の特性はクーロン力と分子間力の微妙なバランスで決定されていることを証明，学会に大きなインパクトを与えた．

Ⅱ．イオン液体を用いたポリマー電解質の特性と応用：従来のポリエーテル系電解質と比較したときの顕著な違いは，セグメント運動からデカップルしたイオン輸送であった．その結果イオン液体に匹敵するイオン輸送性が実現し，同時に不揮発性と熱安定性はイオン液体の特性から確保された．

Ⅲ．H^+-伝導性イオン液体（プロトン性イオン液体）の特性と燃料電池適用：プロトン性イオン液体(PIL)が無加湿燃料電池の電解質になる可能性に先駆けて着目した．その結果，PIL とポリイミドを用いた高分子固体電解質形燃料電池を構築し，無加湿，100℃以上の温度での発電を実証した．

Ⅳ．電子輸送性イオン液体と色素増感太陽電池：I^-/I_3^-レドックス対の電荷輸送は濃度増加に比例して拡散係数が増大，これは I^-/I_3^-間の交換反応が電荷輸送に寄与するためであり，I^-/I_3^-間の静電反発が高いイオン強度によって遮蔽されるためと結論した．この現象を利用し，色素増感太陽電池に適用した．

Ⅴ．Li^+-伝導性イオン液体とリチウム二次電池：新規リチウムイオン液体を創製しその電池適用を示した．

Ⅵ．溶媒和イオン液体の提案と電解質としての特異性：ある種のグライム類とリチウム塩の当モル混合物が「溶媒和イオン液体」に分類できることを明らかにした．溶媒和イオン液体は，酸化安定性増大，グラファイトインターカレーション，弱配位性などの特長を有し，リチウムイオン電池，リチウム硫黄電池の電解質として優れた特性を発揮することを見出した．

Ⅶ．高分子のイオン液体中での相挙動とこれを利用した機能材料：新しい刺激応答材料を提案した．

Ⅷ．イオン液体中のコロイドの安定性と機能材料化：イオン液体中のコロイド粒子の安定性に応じて，ゲル化して疑似固体電解質，分散して構造色コロイドガラスとなることを示した．

Ⅸ．イオン液体とナノカーボン材料：PIL を原料とした新しい N-doped C の合成法を開発した．

講演では，これらの研究がどのように興味の糸を紡いで進められて来たのかを紹介したい．また，これまでお世話になった諸先生方，共同研究者，大学院生，博士研究員の皆さまに深くお礼申し上げたい．

加藤記念講演

第 35 回加藤記念講演

細胞の電気化学

松永 是（東京農工大学）

Electrochemistry for Cells

Tadashi Matsunaga (Tokyo University of Agriculture and Technology

---

１．はじめに

生物学的反応の本質的理解を追求する時、電気化学的視点は欠かすことが出来ない。全ての生物は、特定の電子供与体から電子を引き抜き、電子受容体に渡すことで呼吸を行い、エネルギーを得る。光合成生物では、光エネルギーを使って水などから還元力と化学エネルギーを取り出し、それらを用いて二酸化炭素から有機物を合成する。これらの生命活動の解明には、古くから電気化学的研究手法が広く用いられてきた。一方、生物学的反応と電気化学的手法を組み合わせることで、バイオセンサやバイオ燃料電池などが開発されており、健康・環境・エネルギーなど幅広い分野で応用されている。本講演では、生物の基本単位である細胞と電気化学との関わりに焦点を当て、講演者が取り組んできた研究と細胞電気化学の展望について述べる。

２．細胞バイオセンサ

バイオセンサは生物の持つ分子認識機構をトランスデューサーと組み合わせることで物質を測定するデバイスである。1962 年に Leland C. Clark Jr.がバイオセンサの概念を提唱して以来、酵素センサ、免疫センサ、微生物センサ等、様々なタイプのバイオセンサが開発されている。講演者は 1977 年に、細胞固定化膜と酸素電極を組み合わせた細胞バイオセンサを開発し、水質基準である生物化学的酸素要求量（BOD）測定への応用を報告している。本センサの基本原理を応用し、酸性環境下で生育可能な *Acidithiobacillus ferrooxidans* を固定化したバイオセンサによる環境水中の毒性物質の検出や、化粧品の腐敗の原因となる微生物を固定化したバイオセンサによる防腐剤の保存抗力試験などの用途で実用展開している。

３．電気化学的な微生物制御

細胞と電極間の直接的、あるいは間接的な電子の授受により、微生物の検出や制御が可能となる。講演者が開発した微生物の電気化学的殺菌法は、消毒副生成物前駆体である遊離塩素の発生を最小限に抑制するべく、塩素の発生し得ない低電位の印加においても効率的な殺菌作用を示す。本手法は飲用水や配管給水中の微生物殺菌や配水管内のバイオフィルム形成制御、海洋構造物における生物付着制御に有効である。殺菌メカニズムには活性酸素の関与が示唆されており、活性酸素を利用した病原性ウィルスなどの不活化にも適用可能である。

４．単一細胞解析

細胞集団中にある細胞の挙動は必ずしも同一ではなく、細胞ごとに異なる。そのため、従来までの細胞のバルク解析は、それぞれの単一細胞の挙動を正確に測定しているとは限らない。そこで近年、単一細胞ごとの性質をハイスループットに解析する様々な技術が開発されている。講演者は平面基板に貫通微細孔を配置したマイクロキャビティーアレイを開発し、細胞を吸引・捕捉することで、細胞を迅速に高密度集積することに成功した。本手法は極少数の細胞も捕捉・解析できることから、転移性がん患者の血液 1 ml に数個程度存在し、治療効果の評価や予後予測に有用な情報を与える、循環腫瘍細胞（CTC）の解析に応用されている。医療機関と共同で行った臨床試験では、従来の解析法と比較して CTC 検出能力が高いことが示されている。現在はマイクロキャビティーアレイ技術を中心として、細胞操作技術やイメージング技術との統合を図り、高効率な CTC 解析プラットフォームの構築を行っている。

５．生物磁石

磁性細菌は細胞内にナノサイズの磁性粒子を合成する。粒子はマグネタイト（Fe_3O_4）からなるコアを持ち、多くのタンパク質を含む脂質二重膜で覆われている。講演者はこれまでに、磁性粒子上に強固に結合する複数のタンパク質を同定し、それらがマグネタイト結晶化に関与することを示している。一方、粒子上のタンパク質をアンカー分子として用い、遺伝子組み換え技術により機能性分子を固定化することができる。磁性細菌の磁性粒子が脂質膜で覆われていることから、人工的な磁性粒子上に固定化することが困難な膜タンパク質などを、機能を保ったまま固定化することができ、様々なバイオセンシング技術に活用できると期待される。

A 会 場

第 1 日

1A17-1A29

1A17

Electrochemical Properties of Ball-milled Hexagonal Boron Nitride (h-BN) for Lithium Intercalation

○金　玎亮[1]，山末　英嗣[1]，奥村　英之[1]，石原　慶一[1]，市坪　哲[2]（京都大学大学院エネルギー科学研究[1]，京都大学大学院工学研究[2]）

Jungryang Kim, Eiji Yamasue, [1]Hideyuki Okumura, [1]Keiichi N. Ishihara[1] and Tetsu Ichitsubo[2] (Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ. [1], Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.[2])

1. Introduction

Hexagonal boron nitride (h-BN) has been explored for lithium intercalation[1, 2] due to its similar crystal structure to graphite, a well-known anode material for Li-ion secondary batteries. The lithium boron nitride intercalation compound (Li-BNIC) has been synthesized through heat treatment[1]. With the larger interlayer distance of Li-BNIC compared with LiC_6, the counterpart lithium graphite intercalation compound, more Li atoms could be intercalated into h-BN than graphite (372 mAh/g)[2]. The purpose of this study is then to investigate the potential physical properties relating to electrical conductivity using pristine and milled h-BN, which is further combined with milled graphite.

2. Method

For a working electrode (WE), pristine h-BN or milled h-BN (with or without milled graphite) powder was mixed with a binder [5.34wt% polyvinylidene fluoride (PVDF) in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)], coated on Cu foil, and dried at 120°C for 12 hours. For the milled sample, h-BN and graphite powders were set in a stainless vessel with 9 stainless balls (about 3.58g per a ball) under Ar atmosphere and milled for 2.5 hours using a vibration ball mill (710 rpm). The electrochemical properties were studied using a beaker cell with three electrodes in ethylene carbonate/dimethyl carbonate (EC/DMC 1:2 by vol.) containing 1 M $LiPF_6$. The counter and reference electrodes are lithium ribbons. Cell-assembly processes and all electrochemical measurements were conducted in a glove box filled with Ar gas, with moisture and oxygen level below 2 ppm. The electrochemical properties were characterized by cyclic voltammetry (CV) with 1 mV/s scanning rate in a range of 0~2V and using a potentiostat / galvanostat.

3. Results and discussion

Figure 1 shows cyclic voltammograms of (a) pristine h-BN, (b) 2.5h-milled h-BN, and (c) 2.5h-milled h-BN with 2.5h-milled graphite, where the weight ratio of h-BN to graphite is being 8). The equilibrium intercalation potential of h-BN is around 1.0 V vs. Li^+/Li, which is also exhibited in the milled h-BN (b), the surface of the latter sample, however. appears metastable[3], thereby, at the first cycle two kinds of shoulders about 1.1 V and 0.5 V vs. Li^+/Li are exhibited. In case of (c), on the other hand, lithium intercalation reactions for both graphite and h-BN exhibited: the lithium intercalation potential around 1.0 V vs. Li^+/Li is assigned to h-BN and around 0.3 V to graphite. The CV results show that, although Li-BNICs are more stable than Li-GICs in terms of thermodynamics, Li intercalation into h-BN is more difficult than into graphite through an electrochemical process.

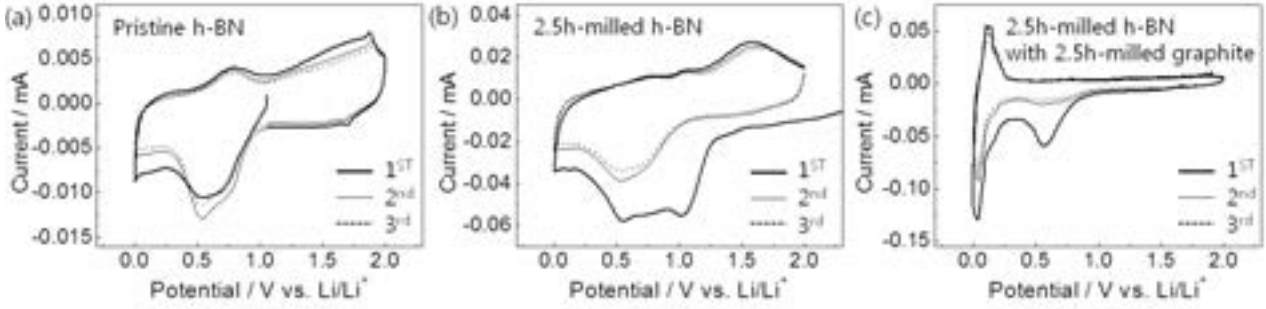


Fig.1 Cyclic voltammograms of a pristine h-BN (a), 2.5h-milled h-BN (b) and 2.5h-milled h-BN with 2.5h-milled graphite (c).

(1) A. Sumiyoshi, H. Hyodo, K. Kimura, *J. Phys. Chem. Solids,* **71** 569-571 (2010).
(2) A. Sumiyoshi, H. Hyodo, K. Kimura, *J. Solid State Chem.*, **187** 208-210 (2012).
(3) A.N. Streletskii, D.G. Permenov, B.B. Bokhonov, I.V. Kolbanev, A.V. Leonov, I.V. Berestetskaya, K.A. Streletzky, *J. Alloys Compd.*, **483** 313-316 (2009).

1A18

高磁場中で生じる気体発生反応なしのマイクロバブルの発生

○青柿良一[1,9]，森本良一[2]，三浦美紀[3]，茂木巖[4]，杉山敦史[5]，三浦誠[6]，押切剛伸[7]，高木智士[8]，山内悠輔[9]

（職業大[1]，埼玉県庄和浄水場[2]，港湾職能短大横浜校[3]，東北大金研[4]，早大ナノ理工学研究機構[5]，北海道職能大[6]，山形産技短大[7]，テクノアカデミー郡山[8]，物材機構[9]）

Microbubble formation without gas evolution reaction under a high magnetic field

R. Aogaki[1,8], R. Morimoto[2], M. Miura[3], I. Mogi[4], A. Sugiyama[5], M. Miura[6], Y. Oshikiri[7], S. Takagi[8], Y. Yamauchi[9]

(Polytechnic Univ.[1], Saitama Pref. Showa Water Filtration Plant[2], Harbor Polytechnic College Yokohama[3], Tohoku Univ.[4], Waseda Univ. Research Organization for Nano and Life Innovation[5], Hokkaido Polytechnic College[6], Yamagata College of Industry and Technology[7], Koriyama Technical Academy[8], National Institute for Materials Science[9])

---

1. 目的 高磁場中では電極反応の種類によらず水素や酸素発生反応とは無関係にマイクロバブルが発生する。電極反応では同時にイオン空孔が生成するが、この現象は磁場による溶液の回転運動が引き起こすイオン空孔同士の衝突が原因であることが明らかになった。ここではその機構について報告する。

2. 実験結果 近年、垂直磁場の下で微小電極上に現れる垂直MHD流れと呼ばれる渦流回転（～1 Hz）の中で、フェリシアン・フェロシアン酸化還元反応[1)]（図 1）、銅のカソード析出[2)]（図 2）、銅のアノード溶解[3)]（図 3）において、いずれも酸素・水素発生反応とは無関係にマイクロバブルが発生することが見出された。この結果は電極反応で普遍的にマイクロバブルが生じることを示唆している。マイクロバブルは溶存気体を含み、この渦流の下で生じたナノバブルの衝突・合体から生み出されると考えられている。それではナノバブルは何から生み出されるのだろうか？

3. 理論解説 ナノバブルはイオン空孔から生成するというのがその答えである。イオン空孔は 0.1 nm 程度の分極した真空部分からなり、その周りを反対電荷のイオンの雲が取り囲んだ構造をとる。その生成過程は、1）運動量保存則から電子移動により初期空孔が生成し、電荷保存則から電気分極により空孔に電荷が付与される（～10^{-14}s）。2）熱運動により反対電荷をもつイオンの雲が形成されて定常状態に達する（＞10^{-10}s）という二段階で表される。空孔生成時間は電子移動時間（～10^{-15}s）より10倍ほど長いので複数電荷をもつ空孔生成が可能となる。したがって、イオン空孔生成を含む反応式は下記のようになる。V_{n-}と V_{n+}がイオン空孔である。

$$A^{za} + ne^- \rightarrow B^{zb} + V_{n-} \qquad \text{還元反応}$$
$$B^{zb} - ne^- \rightarrow A^{za} + V_{n+} \qquad \text{酸化反応}$$

謝辞 本研究の一部は，東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用重点研究課題（15H0034）および物質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた。

[1] Sugiyama et al, *Electrochemistry*, **81**, 890 (2013).
[2] M. Miura et al, *Electrochemistry*, **82**, 654 (2014).
[3] Y. Oshikiri et al, *Electrochemistry*, **83**, 549 (2015).

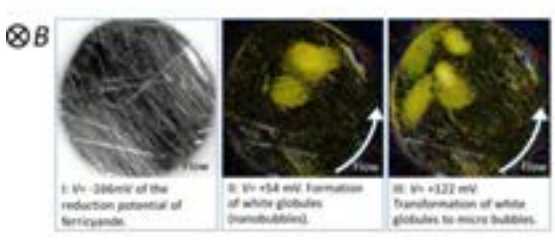


Fig. 1 Microbubble evolution on the electrode in ferricyanide reduction (Modified from ref. [1]).

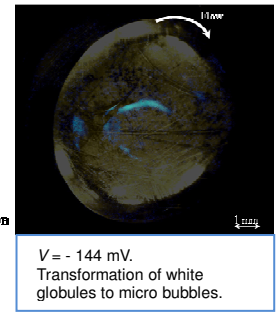


Fig.2 Microbubble evolution on the electrode in copper deposition[2].

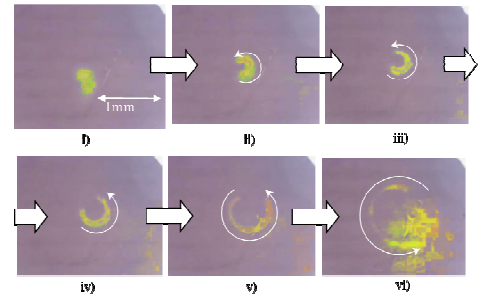


Fig.3 Continuous images of microbubble globules under 8T taken at a 0.33 s interval[3].

1A19

サイクロトロン電極によるフェリシアン・フェロシアンイオン酸化還元反応で生じるイオン空孔寿命の測定

○杉山敦史[1]，森本良一[2]，逢坂哲彌[1,3]，茂木 巖[4]，三浦美紀[5]，三浦 誠[6]，押切剛伸[7]，山内悠輔[8]，青柿良一[8,9]（[1]早大ナノ理工学研究機構，[2]埼玉県庄和浄水場，[3]早大理工学術院，[4]東北大金研，[5]港湾職能短大横浜校，[6]北海道職業大，[7]山形産技短大，[8]物材研，[9]職業大）

Measurement of the lifetime of ionic vacancy in ferricyanide-ferrocyanide redox reaction by cyclotron MHD electrode

Atsushi Sugiyama[1], Ryoichi Morimoto[2], Tetsuya Osaka[1,3], Iwao Mogi[4], Miki Miura[5], Makoto Miura[6], Yoshinobu Oshikiri[7], Yusuke Yamauchi[8], and Ryoichi Aogaki[8,9] ([1] Waseda Univ. Research Organization for Nano and Life Innovation, [2]Saitama Pref. Showa Water Filtration Plant, [3]Faculy of Science and Engineering, Waseda Univ., [4]IMR, Tohoku Univ., [5]Harbor Polytechnic College Yokohama, [6]Hokkaido Polytechnic College, [7]Yamagata College of Industry and Technology, [8]National Institute for Material Science, [9]Polytechnic Univ.)

１．目的 代表的な酸化還元反応であるフェリシアン・フェロシアンイオン反応で生じるイオン空孔の寿命を測定したところ、酸化および還元反応のいずれの反応で生じる空孔の寿命も実験誤差の範囲で一致することがわかったので報告する[1].

２．理論 イオン空孔は 0.1 nm オーダーの帯電した真空部分の周りを反対電荷のイオンの雲が取り囲んだ構造を取り，電極反応において運動量と電荷の保存則を満たす条件下で生成する．さらに，帯電した空孔境界と反対電荷のイオンの雲の間の電気的仕事は空孔生成に消費され，生成において外部環境にエントロピーを放出しない．そこでイオン空孔の移動に際しては粘性抵抗が生じない．このような特性を生かしてイオン空孔の寿命は図 1 に示すサイクロトロン電極により測定される，この電極は同心円状に配置された一組の円筒電極からなり電極表面は一部を除いて絶縁されている。垂直に加えられた磁場により，電極間の溶液はローレンツ力によって回転運動する．低磁場で流れが低速のときは，絶縁領域を超える間にイオン空孔は消滅するが，高磁場下の高速の流れでは生き残るために、円筒壁上に非粘性イオン空孔層が形成される．その結果、低磁場で生じる粘性流では磁束密度の 1/2 乗に比例した電流、高磁場の非粘性流では 1 乗に比例した電流が求まる．両者の違いからイオン空孔の寿命を求めることができる．

３．実験方法 100 molm^{-3} 塩化カリを支持塩とするフェリシアン化カリ・フェロシアン化カリ溶液と WE 内径 4.6 mm，CE 外径 2 mm の白金サイクロトロン電極により、酸化反応、還元反応の両方で生じるイオン空孔の寿命を測定した．東北大金研の 15 Tesla 超伝導磁石(CSM-15)を用いて実験を行った．

４．結果 図 2 に寿命測定用の電流―磁束密度両対数プロットを示す．酸化・還元反応ともに，低磁場領域では傾き 1/2，高磁場領域では傾き 1 の直線が求まる．交点から求まる臨界磁束密度と電流値から、図 3 に示す様にセル定数 γ に対してイオン空孔寿命 τ が求まる．セル定数はイオン空孔の衝突効率を意味するので、γ= 0 は自然寿命、γ= 1 はナノバブル生成時間を意味する。この結果から酸化・還元反応の空孔寿命は同一であると結論される。また、およそ 1 秒の自然寿命は電子移動時間 10^{-15} 秒に比べると異常に長い．

謝辞 本研究の一部は，東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用重点研究課題（15H0034）および物質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた．

[1] A. Sugiyama, R. Morimoto, T. Osaka, I. Mogi, M. Asanuma, M. Miura, Y. Oshikiri, Y. Yamauchi, and R. Aogaki, “Lifetime of Ionic Vacancy Created in Redox Electrode Reaction Measured by Cyclotron MHD Electrode”, *Sci. Rep.*, **6**, 19795 (2016).

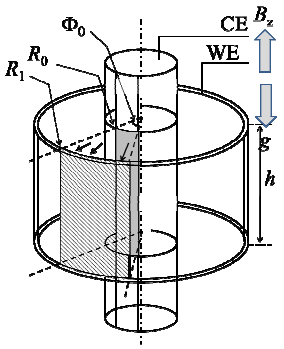


Fig.1 Cyclotron electrode [1].

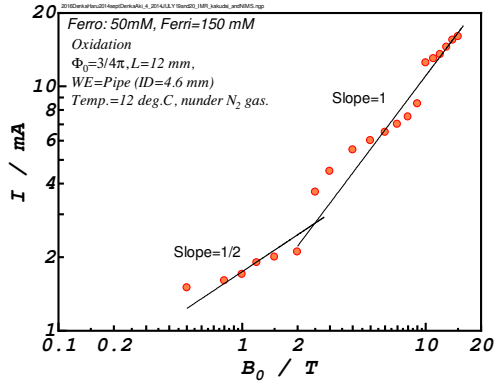


Fig. 2 Current vs. magnetic flux density for the redox of ferrocyanide / ferricyanide. PEG6000 = 60g dm^{-3}

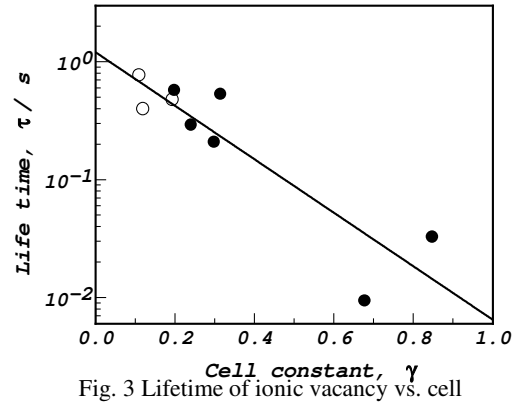


Fig. 3 Lifetime of ionic vacancy vs. cell constant. ○, ferrocyanide oxidation and •, ferricyanide reduction in a 10^3 mol m^{-3} KCl solution [1].

1A20

銅電析における磁気デンドライト効果

○三浦 誠[1], 押切剛伸[2], 杉山敦史[3], 森本良一[4], 茂木 巖[5], 三浦美紀[6], 高木智士[7], 山内悠輔[8], 青柿良一[8,9]
(北海道職能大[1], 山形産技短大[2], 早大ナノ・ライフ研究創新機構[3], 埼玉県庄和浄水場[4], 東北大金研[5], 港湾職能短大横浜校[6], テクノアカデミー郡山[7], 物料機構[8], 職業大[9])

Magneto-dendrite effect in copper electrodeposition

M. Miura[1], Y. Oshikiri[2], A. Sugiyama[3], R. Morimoto[4], I. Mogi[5], M. Miura[6], S. Takagi[7], Y. Yamauchi[8], R.Aogaki[8,9]
(Hokkaido Polytechnic College[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], Waseda University Research Organization for Nano and Life Innovation[3], Saitama Pref. Showa Water Filtration Plant[4], Tohoku Univ.[5], Harbor Polytechnic College Yokohama[6], Koriyama Technical Academy[7], National Institute for Materials Science[8], Polytechnic Univ.[9])

1. 目的

高磁場中で銅の電析を行ったところ、プロトン吸着や水素発生とは無関係に、磁束密度に依存する電流値の増加と著しいデンドライト生成が見出された。これはイオン空孔の化学的作用を示す初めての例と考えられるので報告する。

2. 理論

電極反応とともに溶液中で生成するイオン空孔は分極した 0.1nm オーダーの真空部分の周りを反対電荷をもつイオンの雲が取り囲んだ構造を持つ。さらに、空孔が飽和濃度に達すると空孔同士の衝突によりナノバブルが生じ、最後にマイクロバブルが現れることが知られている[1]。このような挙動から、イオン空孔はプロトンなどとよく似た化学的性質をもつと考えられる。そこで、プロトン吸着や水素ガス発生が銅デンドライト生成を著しく促進させる事実を参考にして、イオン空孔による銅デンドライト生成を試みた。

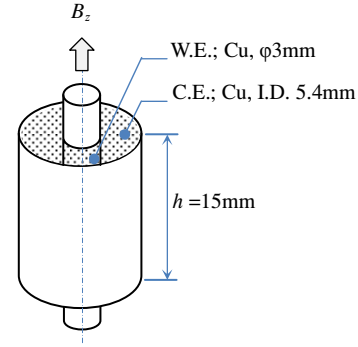


Fig. 1 Cyclotron MHD electrode

3. 実験方法

図1に示す銅のサイクロトロンMHD電極(CMHDE)を用いて硫酸銅酸性溶液から銅電析を行った。この電極は一対の同心円状の銅の円筒電極（直径3mm、内径 5.4mm）からなり、内側の円筒面を作動極、外側の円筒面を対極として用いる。電極面に平行に加わる磁場により溶液とイオン空孔は円形通路を周回する。低磁場ではイオン空孔は途中で消滅するが、高磁場では回転速度が増すためにイオン空孔は生き残り、電極面はイオン空孔で覆われる。その結果、電流値は磁場に依存しない状態から磁場の一次に比例して増加するようになる。このように電極面上のイオン空孔濃度は磁場により制御することができる。ここではイオン空孔が飽和濃度に達する 15T の場合について電析を行った。実験には東北大金研強磁場センターの 15T 超伝導マグネットを使用した。

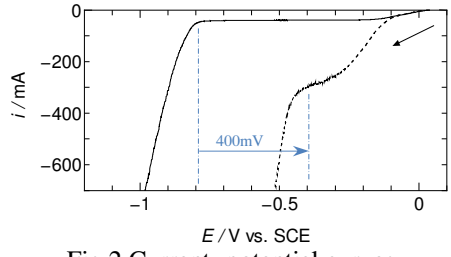
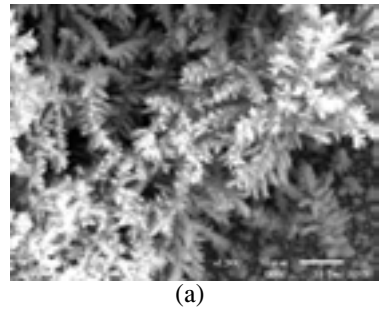


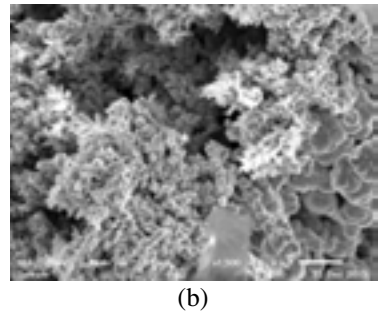
Fig.2 Current- potential curves
— at B = 0 T, --- at B = 15 T

4. 結果と議論

図 2 にゼロ磁場と 15T 磁場における電流―電位曲線（300molm^{-3}$CuSO_4$ + 500molm^{-3} H_2SO_4）を示す。ゼロ磁場では電流は水素ガス発生電位で急激に立ち上がる。一方、15T の磁場では立ち上がり電位が 400mV 近くプラス側にシフトする。さらに、ゼロ磁場の電流立ち上がりでは水素バブルの発生が認められるのに対して、15T ではバブル発生は観察されない。図 3 に示す様にどちらの場合も著しいデンドライト発生がみられることから、15T の場合の電流立ち上がりはデンドライト生成によるものと結論できる。したがって、この水素ガス発生を伴わないデンドライトの生成はイオン空孔から生じたナノバブルの吸着によると結論できる。



(a)



(b)

Fig.3 SEM images of copper dendrite
(a) with H_2 gas evolution at 0T
(b) without H_2 gas evolution at 15T.

謝辞:本研究の一部は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題（15H0034）および物質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた。

[1] M. Miura, R. Aogaki, Y. Oshikiri, A. Sugiyama, R. Morimoto, M. Miura, I. Mogi, and Y. Yamauchi, *Electrochemistry*, **82**, 654 (2014).

1A21

マイクロ電極における磁気電気化学キラリティの挙動

○茂木　巖[1]，青柿良一[2]，高橋弘紀[1]（東北大金研[1]，職業大[2]）

Magnetoelectrochemical Chirality on Micro-Electrodes

Iwao Mogi,[1] Ryoichi Aogaki,[2] and Kohki Takahashi[1] (Tohoku Univ. IMR,[1] Polytech Univ.[2])

１．目的

我々はこれまで，銅の磁気電析や磁気電解エッチングが界面にキラリティを誘発することを報告してきた[1-3]．この磁気電気化学キラリティの発現は，マイクロ MHD 渦流にマクロな垂直 MHD 対流が作用し，マイクロ MHD 渦流の対称性が破れることにより起こる．電極径が小さくなっていくと，垂直 MHD 対流がマイクロ MHD 渦流に強い作用をおよぼすものと予想され，そのとき磁気電気化学キラリティがどのような振舞いを示すか興味深い．今回は，マイクロ電極を用いて，磁気電析と磁気電解エッチングを行いキラリティの挙動を調べてみた．

２．実験

銅の磁気電析(MED)および磁気電解エッチング(MEE)ともに，50 mM (M = mol dm^{-3}) 硫酸銅 + 0.5 M 硫酸水溶液中，定電流（4 ~ 30 mA cm^{-2}）電解で 0.4 C cm^{-2} の電気量まで行った．基盤電極には 100，25 10 ∝m の径の白金電極を用いた． 磁場は 5T で，電極面に垂直に印加した．このとき磁場とファラデー電流が平行な配置で電析させた膜を +5T 膜，反平行な配置のものを –5T 膜と呼ぶ．作製した MED 膜や MEE 膜を電極に用いて，アラニンのエナンチオマーのボルタモグラムを，0.1M NaOH 水溶液中で測定した．ボルタモグラムにおけるキラル挙動を定量化するために，*ee* (enantiometric excess)を次のように定義した．$ee = (i_p^L - i_p^D) / (i_p^L + i_p^D)$，ここで i_p^L と i_p^D は L 体および D 体のピーク電流である．

３．結果および考察

Fig. 1 は電極径 100 ∝m のときの，MED 膜(a:+5T 膜, b:–5T 膜) および MEE 膜(c:+5T 膜, d:–5T 膜) の ee の電解電流依存性を示す．ee の値が正とき，膜は L-活性であることを意味し，負のときは D-活性を意味する．通常の 3 mm の電極では，電解磁場を反転するとキラリティが逆転するキラル対称性が観察される．しかし，100 ∝m の電極では，MED 膜，MEE 膜ともにほとんど L-活性のみが観察され，磁場反転に対しキラル対称性が破れているようにみえる．この結果は，生体分子のホモキラリティとの関連で極めて興味深い．電極径を 10 ∝m まで小さくすると，MED 膜，MEE 膜ともにキラル挙動は消失した．

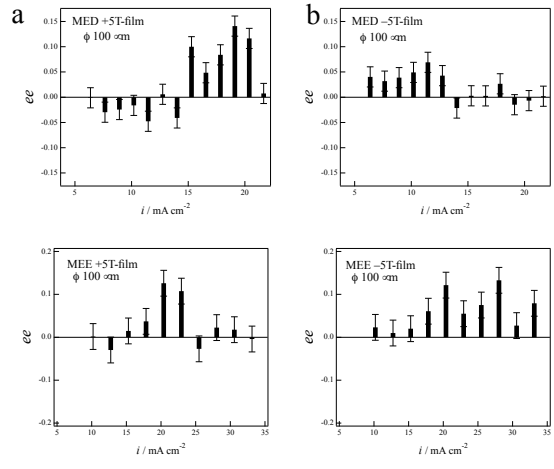


Fig. 1 The ee ratio profiles of 100 ∝m electrodes. a; MED +5T-film, b; MED –5T-film, c; MEE +5T-film, d; MEE -5T-film.

[1] I. Mogi, K. Watanabe, Int. *J. Electrochem.*, 2011, ID: 239637 (2011).

[2] I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, *Magnetohydrodynamics*, 51 (2) (2015) 361-368.

[3] I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, (2015) 1479-1485.

1A22

銅電極上での硝酸イオンにおける振動現象の発生機構

○久下晃雅[1]，中西周次[2]，向山義治[1]（東京電機大[1]，大阪大[2]）

Mechanism of Oscillations during Reduction of Nitrate Ions on Cu
Terumasa Kuge[1], Shuji Nakanishi[2], and Yoshiharu Mukouyama[1] (Tokyo Denki Univ.[1], Osaka Univ.[2])

１．はじめに

硝酸イオンが湖沼等の閉鎖性水域に滞留すると公害や環境問題へと発展することや，飲用水が硝酸イオンで汚染されると人体へ悪影響を及ぼすことが知られている。そのため硝酸イオンの還元処理が必要であり，その電気化学的な還元反応が古くから研究されている。我々は，この反応に対する触媒能が高い銅電極を用いて硝酸イオンの還元反応を調べてきた。その結果，3 種類の電気化学振動を見出している[1, 2]。これらの振動は発生する電位が異なり，発生電位が高い方から振動 I，II，III と呼ぶ。一般に振動の発生には負性微分抵抗（Negative Differential Resistance, NDR）が関与しており，NDR 特性がなぜ発現するかを明らかにすることが振動の発生機構の解明に繋がる。これまでの研究で 1 つの NDR 特性が振動 II と III の両方に関与していることを明らかにしている。そこで，本研究は，この NDR 特性の発現要因について検討した。

２．実験方法

0.2 M NaOH + 0.2 M KNO_3 水溶液を電解液にして，三電極方式で電気化学測定を行った。作用極には銅線（長さ：4 mm，直径：0.5 mm），対極には炭素棒，参照極には硫酸水銀電極を使用した。ただし，電位は SHE 基準に換算した。また，高速度カメラ（500 fps）を用いて電極から気泡が発生する様子を観察した。

３．結果と考察

電流規制下における電流(*I*)－電位(*E*)曲線を図 1a に示す。電流が-15 mA のとき振動 II の低電位側で振動 III が出現した（図 1b）。気泡の発生する様子が振動 II に同期して変化した。低電位側では気泡が多く発生し，高電位側では気泡が少なかった。低電位側で出現する振動 III の周期は短く，この間は気泡の挙動は変化していなかった。次に，振動 II と III の発生に関与する NDR 特性と気泡の挙動の関係を調べた。このとき，電位規制下の *I*－*E* 曲線が NDR 特性を明瞭に示すように K_2SO_4 を溶液に加えている（図 2a）。-1.46 V（A 点）は NDR 領域の中で還元電流が最も小さい（-3 mA）電位であり，電極表面より微細な気泡が大量に発生している。電位が正にシフトすると還元電流が増加し気泡の発生量も減少する（B 点）。-1.29 V（C 点）で気泡の発生が止まり，それより正の電位では気泡が生成することがなかった（例えば D 点）。したがって，この NDR は微細な気泡が電極表面を包むことによる反応場の減少に起因していると考えられる。発表では，この NDR 特性を基に振動 II と III の発生機構を説明する。

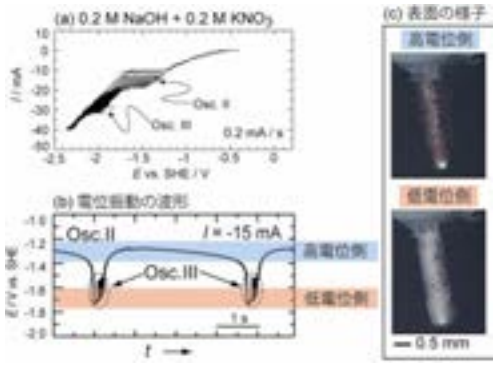


図 1　電流規制下での *I-E* 曲線（a），振動 II の波形（b）と電極表面の様子（c）．
溶液：0.2 M NaOH + 0.2 M KNO_3

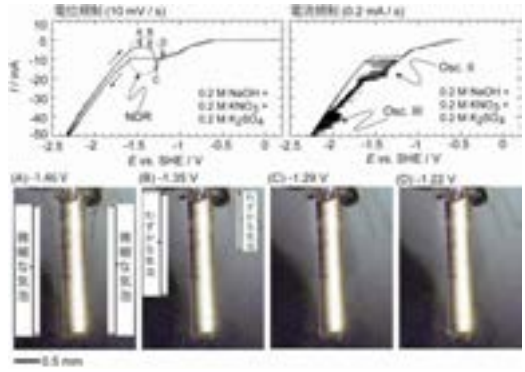


図 2　*I-E* 曲線（上）と電極表面の様子（下）．
溶液：0.2 M NaOH + 0.2 M KNO_3 + 0.2 M K_2SO_4

(1) Y. Mukouyama, S. Yamamoto, R. Nakazato, S. Nakanishi, H. Okamoto, *ECS Trans*., **50** (48) 61-70 (2013).
(2) Y. Mukouyama, S. Yamamoto, S. Nakanishi, H. Okamoto, *ECS Trans*., **58** (25) 85-97 (2014).

1A23

白金電極上での過酸化水素の還元反応に対するアルカリ金属イオンの影響

○原大輔[1]，川﨑裕和[1]，菊池光延[1]，山田祐理[1]，中西周次[2]，向山義治[1]（東京電機大[1]，大阪大[2]）

Electrochemical reduction of H_2O_2 at Pt electrode in the presence of alkaline metal ions.

Daisuke Hara,[1] Hirokazu Kawasaki,[1] Yuri Yamada,[1] Hironobu Kikuchi,[1] Shuji Nakanishi,[2] and Yoshiharu Mukouyama,[1]
(Tokyo Denki Univ.,[1] Osaka Univ.,[2])

１．背景

燃料電池の正極では，酸素の還元反応が重要な役割を担っている。しかし，この反応の反応速度が遅いことが燃料電池の普及に向けての大きな課題として残されている。そこで，酸素に代わる酸化剤として過酸化水素が注目されており，過酸化水素の還元反応（$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$）の研究が進められている。

一方，塩基性溶液中では白金電極上にアルカリ金属イオン M^+（M: Li, Na, K など）が吸着することが報告されている [1]。これは，水和したアルカリ金属イオンと表面酸素種（Pt-OH など）が非共有結合性相互作用（Pt-OH－$M^+(H_2O)_x$）するためとされている。その相互作用は $K^+ < Na^+ < Li^+$の順に強くなるため，塩基性溶液での H_2O_2 の還元反応は $K^+ < Na^+ < Li^+$ の順に阻害される [2]。本研究では，酸性溶液における H_2O_2 還元反応に対するアルカリ金属イオンによる影響を調べた。

２．実験

三電極方式で電気化学測定を行った。作用極には Pt-plate（4 × 4 mm^2）を，対極には Pt-wire（0.5 mmϕ，長さ 100 mm）を，参照極には硫酸水銀電極を用いた。ただし，電位は標準水素電極（SHE）基準に換算した。塩基性の電解液として 0.05 M の LiOH，NaOH，KOH 各溶液（Fig. 1a では MOH と称する）を，酸性の電解液として 0.05 M の H_2SO_4 溶液を用いて，それぞれに 0.01 M の H_2O_2 を添加した。また，酸性溶液には 0.05 M の Li_2SO_4，Na_2SO_4，K_2SO_4（Fig. 1b では M_2SO_4 と称する）を添加した。

３．結果および考察

Fig. 1 に電位規制下における電流（*I*）－電位（*E*）曲線を示す。塩基性溶液での阻害効果（自然電位の負側へのシフト）は文献 [2] の通り約 0.1 V（0.8 V vs. RHE）よりも正側の電位で現れ，阻害の程度は Li^+が最も強かった（Fig. 1a）。酸性溶液では約 0.8 V（0.9 V vs. RHE）以下の電位で阻害効果（還元電流の減少）が表れ，その程度は $Li^+ < Na^+ < K^+$の順に強くなった（Fig. 1b）。したがって，酸性溶液で H_2O_2 還元が阻害される主な要因は，塩基性溶液中で働く非共有結合性相互作用ではないことが分かった。

酸性溶液中で H_2O_2 の還元反応が起こると電極表面近傍の H^+が消費される。溶液バルクから H^+が拡散と電気泳動によって，電極表面に向かって供給される。溶液中にアルカリ金属イオンなどのカチオンが存在すると，H^+の電気泳動が阻害されることが分かっている [3]。アルカリ金属イオンを含む水溶液は，$Li^+ < Na^+ < K^+$ の順に電気伝導率が高く，電気泳動の阻害効果もこの順に大きくなる。このため，アルカリ金属イオンを含む酸性溶液において H_2O_2 の還元反応が起こると，電極表面の H^+の濃度が $Li^+ < Na^+ < K^+$の順に低くなり，H_2O_2 の還元電流が小さくなっていく。つまり，酸性溶液における H_2O_2 の還元反応が阻害されるのは，アルカリ金属イオンによる H^+の電気泳動阻害効果によるものである。

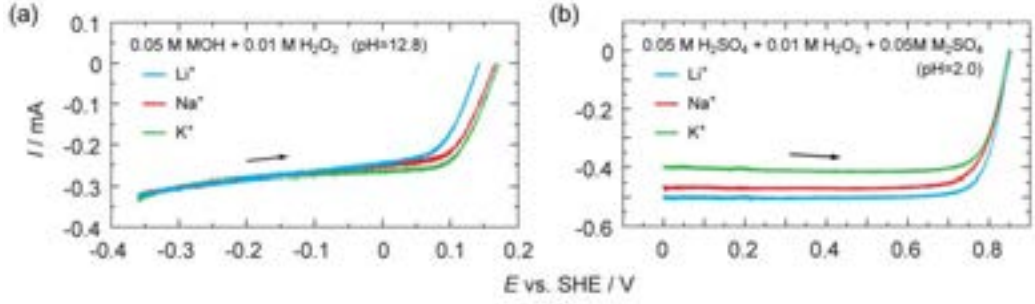


Fig. 1. *I* - *E* curves in (a) basic solutions and (b) acidic solutions. Scan rate is 0.01Vs^{-1}.

(1) D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, *Nat. Chem.*, **1**, 466-472 (2009).
(2) I. Katsounaros and K. J. J. Mayrhofer, *Chem. Commun.*, **48**, 6660-6662 (2012).
(3) Y. Mukouyama, H. Kawasaki, D. Hara, M. Kikuchi, Y. Yamada, and S. Nakanishi, *ECS Trans.*, **69**, 37-45, (2015).

1A24

重力電極による塩化物溶液中の銅の溶解析出反応におけるイオン空孔電荷測定

○押切剛伸[1]、三浦誠[2]、杉山敦史[3]、森本良一[4]、茂木 巖[5]、三浦美紀[6]、山内悠輔[7]、青柿良一[7,8]
([1]山形産技短大，[2]北海道職業大，[3]早大ナノ理工学研究機構，[4]埼玉県庄和浄水場，[5]東北大金研，[6]港湾職能短大横浜校，[7]物質材料研究機構，[8] 職業大,)

Measurement of the electric charge of ionic vacancy in copper dissolution/depositionin chloride solution by gravity electrode

Y. Oshikiri[1], M. Miura[2], A. Sugiyama[3], R. Morimoto[4], I. Mogi[5], M. Miura[6], Y. Yamauchi[7], R. Aogaki[7,8] ([1]Yamagata College of Industry and Technology, [2] Hokkaido Polytechnic College,[3] Waseda Univ. Research Organization for Nano and Life Innovation, [4]Saitama Pref. Showa Water Filtration Plant, [5]Tohoku Univ., [6]Harbor Polytechnic College Yokohama, [7]National Institute for Material Science, [8]Polytechnic Univ.)

１．目的

高磁場中でガス発生反応と無関係なマイクロバブルの発生現象を確認したことにより、イオン空孔が電極反応の副生成物として現れることが明らかになった。[1)]イオン空孔が持つ電荷数は電極反応機構を反映している。そこで安定一価イオンを有する塩化物溶液中で銅の溶解析出反応により生成する空孔電荷の決定を試みたので報告する。

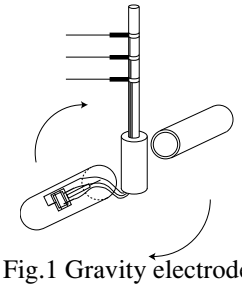


Fig.1 Gravity electrode

２．理論

イオン空孔は電極反応に伴う運動量と電荷の保存により生成する。その生成速度は電子移動速度の１０分の１程度と評価されるので、多電子移動による電極反応ではイオン空孔が獲得する電荷数が空孔生成機構推定上のカギとなる。イオン空孔は直径 0.1nm 程度の分極真空部分をイオンの雲が取り囲んだ構造をとる。したがってイオン空孔の大きさを測定することでイオン空孔の電荷数を知ることができる。硫酸銅溶液からの還元反応では生成するイオン空孔の電荷は二価、塩化銅溶液中の還元反応では一価であることが求まっている。しかしながらイオン空孔の寿命が一秒程度であるために測定中に空孔が消滅することを考慮すると、正確な測定にはこの消滅分の補正が必要となる。

イオン空孔の大きさはイオン空孔の部分モル体積から計算される。その部分モル体積V_Vは反応で生じる溶液密度変化から求められる。図１に示す重力電極を用いると遠心力による垂直重力場により高感度でこの密度変化を測定することができる。銅の還元反応では生成するイオン空孔により垂直重力対流が生じるので、求まる部分モル体積ΔV_{cV}は測定中にイオン空孔が消滅する分だけ小さくなっている。一方、酸化反応では消滅するイオン空孔により対流が生じるから、酸化反応の測定を行うことで消滅分ΔV_{aV}の補正が可能となる。ただし通常の酸化還元反応と異なり、銅の場合は還元反応が拡散律速であるのに対して酸化反応のほうは拡散と反応の混合律速であるために、酸化反応の解析は還元反応に比べてずっと複雑になる。以上から関係式

$$V_V = \Delta V_{cV} + \Delta V_{aV} \qquad (1)$$

が求まる。空孔半径は次のように求まった値をアボガドロ数N_Aで割ることで得られる。

$$r_V = \left(\frac{3V_V}{4\pi N_A} \right)^{1/3} \qquad (2)$$

３．実験

実験では 100 molm^{-3}塩化カリを支持塩とする 10-20 molm^{-3}塩化第二銅溶液を用いた。重力電極は日厚計測製 GE-02 を使用した。

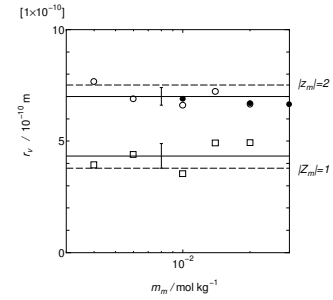


Fig. 2 Vacancy radius vs. molality. Solid line, cathodic average value; Dotted lines, theoretical one.

４．結果および考察

図２示す結果は硫酸銅と塩化銅の還元反応におけるイオン空孔半径の測定結果である。したがって、酸化反応による補正は行われていないが、硫酸銅では二価、塩化銅では一価の値に近いことがわかる。硫酸銅溶液と異なり、塩化銅溶液では第一銅イオンが安定に存在することが知られている。イオン空孔は初めの 10^{-14} s で初期胚空孔が形成され、10^{-10} s 以後に熱運動により完成する。これは電子移動時間 10^{-15} s に比べると遅い過程であり、その結果、多電子移動による多電荷イオン空孔の生成が可能になる。塩化銅における一価の空孔生成が正しいとすると、硫酸銅の場合に比べて電子移動の時間間隔が大きく、胚空孔形成後に第二の電子移動が起こるためと考えられる。

(1) Y.Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83**(7), 549-553 (2015).

1A25

安価な汎用 AD コンバータ/任意波形発生器を用いる電気化学計測

○大川祐輔（千葉大）

Electrochemical Measurements Using an Inexpensive AD Converter/Arbitrary Wave Generator for General Electric Measurements

Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

１．目的

近年，電気化学計測はコンピュータ制御/記録の統合システムが一般的になっている．旧来のアナログタイプのポテンショスタットは計測的に十分な性能を持っていても，ペンレコーダが機械的寿命を迎えるなどで活用できなくなっている場合もあるかと思われる．信号の記録については安価な汎用の AD コンバータを用いて PC に取り込むことは容易であるが，電位制御は電気化学的に有用な制御波形を出力できる任意波形発生器 (AWG，FG) は必ずしも安価とは言えないことが多く，測定の自由度は十分ではない．本報告では，近年，電気系の教育用途に開発された Digilent 社の Analog Discovery を用いた計測について紹介する．Analog Discovery は 2 ch のアナログ入力とアナログ出力を持ち，USB ポートにつなぐだけで使用できる．基本的な電気化学計測に適用した例について述べる．

２．実験

Analog Discovery は国内販売店がいくつかあるが，今回は Digilent 社から直接個人輸入した．実際の使用の前に入力および出力のキャリブレーションを行った (計測ごとに行う必要はない)．ポテンショスタットにはアナログの入出力端子しか持たない北斗電工 HR-101B を使用した．作用極には ITO 被覆ガラス (1.0 cm^2) を用い，1 $mmolL^{-1}$ $K_3Fe(CN)_6$ 溶液 (支持塩 0.1 $molL^{-1}$ KNO_3) に対する応答を計測した．

３．結果および考察

Fig. 1 に掃引速度を変えて測定したサイクリックボルタモグラムを示す．典型的な酸化還元挙動が記録されている．ただし，Analog Discovery を制御する標準ソフト (WaveForms) はあくまでも電気・電子工学での使用を前提にしているため，電気化学的な条件設定から，WaveForms 上での設定値を導くには若干の計算が必要である．発生させる波形パターンはファイルに記録して再利用することもできるが，操作としては電気化学用に特化した AWG には劣る．

Fig. 2 はノーマルパルスボルタンメトリの結果である．波形パターンは Excel 上で数値データとして作成し，これを WaveForms に読み込ませて利用した．この場合，リアルタイムにパルス解析をするのではなく，比較的高い時間分解能 (今回は 1 ms 間隔) で時系列データを全て取り込んでおき，これを後から解析してボルタモグラムを得た．そのため，初期のデータ数は数万点以上と非常に多くなる．一方，WaveForms 上に波形を表示しながら記録を行う場合，仕様上直近の 8000 点のデータしか記録に残せない．そのため，パルス法では画面表示なしで時系列データを記録するモードを使用した．同様の手順で方形波ボルタンメトリにも適用したが，得られたボルタモグラム自体はいずれも良好であり，実用的な計測ができることが確認された．

Analog Discovery は比較的安価であり，一台で記録と制御信号生成の両方をまかなえるため，高校のクラブ活動での研究，あるいは大学での学生実験における電気化学測定等への利用も可能になる．一方で，制御ソフトについては電気化学用に特化したものの作製が望まれる．

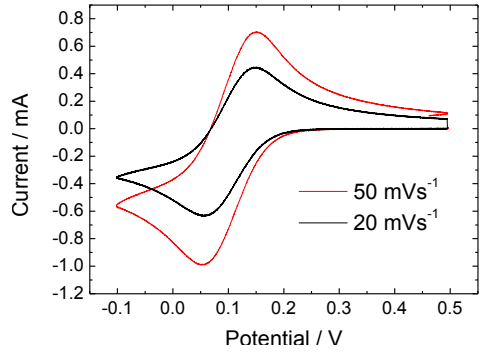


Fig. 1 Cyclic voltammograms.

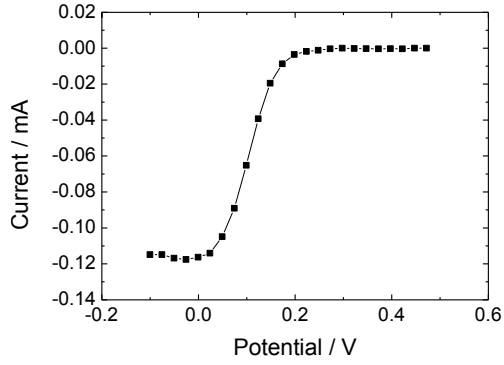


Fig. 2 Normal pulse voltammogram. Step width 50 mV, acquisition time 40 ms.

1A26

水素前方散乱測定を用いた界面近傍の水素濃度その場観察

○大口 裕之[1,2,3], 齋藤 正裕[4], 佐藤 豊人[5], 桑野 博喜[1], 折茂 慎一[5,6], 一杉 太郎[6,7]
(東北大院工[1]、東北大 μSIC[2]、東北大 NICHe[3]、東レ RC[4]、東北大 IMR[5]、東北大 AIMR[6]、東工大[7])

In situ measurement of hydrogen concentration near interface by hydrogen forward scattering spectroscopy

Hiroyuki Oguchi[1,2,3], Masahiro Saito[4], Toyoto Sato[5], Hiroki Kuwano[1], Shin-ichi Orimo[5,6], Taro Hitosugi[6,7]
(Tohoku Univ. Grad. School of Eng.[1], Tohoku Univ. μSIC[2], Tohoku Univ. NICHe[3],
Toray Research Center Inc.[4], Tohoku Univ. IMR[5], Tohoku Univ. AIMR[6], Tokyo Tech.[7])

１．目的

我々は水素化物エレクトロニクス創成を目指して、高品質薄膜成長にこれまで取り組んできた[1, 2]。そして、次に目指すのは界面機能の設計であり、その有力手段として、電界を利用した「界面における水素濃度制御」を狙っている。本研究では、界面近傍の水素濃度その場観察法の確立を目指して、電界に応答する水素濃度変化を、水素前方散乱(HFS: Hydrogen Forward Scattering Spectrometry)により測定した。材料内部の水素濃度をその場観察できる本手法は、燃料電池等への応用が期待される。

２．実験

電界印加が可能な特殊試料セルを用いて、真空中（背圧 : $1e^{-6}$ Torr）にて室温でHFS測定を行った。測定には、ヒドリド(H^-)伝導体として知られるBaH_2の粉末ペレットの上下に、水素吸蔵特性を持つMg薄膜電極（膜厚: 約1 μm）を堆積した試料を使用した。電界印加によってBaH_2からMgへヒドリドが移動し、Mg電極中に水素濃度変化が生じることを観測するため、電極間に最大で8 Vの電位差を与えた。そして、電極表面からHeイオンビームを照射して、前方に散乱される水素の検出を行った。また、電界印加前後における電極間電位差測定によっても、Mg電極の水素化を検証した。なお事前に、インピーダンス測定によって、BaH_2ペレット中におけるヒドリド伝導を、さらにサイクリックボルタメトリー測定によって、8 Vの電位差でもBaH_2が分解しないことを確認した。

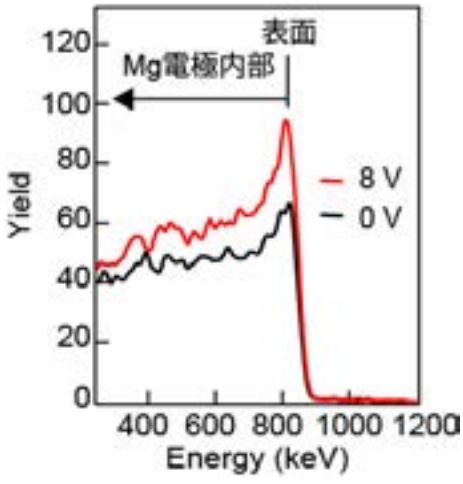


図 1 HFS スペクトル。Mg 電極内部で電圧に依存した水素濃度変化が明確に観察された。表面付近（～800 keV）の鋭いピークは、真空容器中に残留した炭化水素ガスの吸着による。

３．結果および考察

図 1 に、HFS 測定により得られた、電極表面からの深さ方向に対応した HFS スペクトルを示す。イオンビームが照射された電極側に正の電位を与えた場合に信号強度の増加が見られることから、負に帯電したヒドリドイオンが、BaH_2からこの Mg 電極内部に、電界に応答して移動したことが分かる。また信号強度が電極全体で上昇しており、電極がほぼ均一に水素化したことが示唆される。更に、電界印加前にほぼ等電位であった電極間に、印加後に約 500 mV の電位差が生じた事実は、Mg 電極の水素化を裏付けている。以上により、固体中における水素濃度変化を、電界を印加しつつ評価する手法の確立に成功した。

[1] H. Oguchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. 105, 211601 (2014).
[2] H. Oguchi *et al.*, APL Mater. 3, 096106 (2015).

1A27

酸化還元種が共存する溶液|電極界面における電気毛管方程式

○北隅優希[1,3]，白井　理[1]，山本雅博[2,3]，加納健司[1,3]（京大院農[1]，甲南大理工[2]，JST-CREST[3]）

Electrocapillary equation at the electrode-solution interface containing a redox active species
Yuki Kitazumi[1,3], Osamu Shirai,[1] Masahiro Yamamoto[2,3], and Kenji Kano[1,3] (Kyoto Univ.[1], Konan Univ.[2], JST-CREST[3])

１．目的

界面張力(γ)は界面における物質の吸着を強く反映した物理量であり，γ の測定は界面分析の基礎である．電極と電解質溶液間の界面は外部から電位差を制御でき，γ の電位依存性は電気毛管性と呼ばれる．電気毛管曲線は電極溶液界面におけるイオンの吸着を明快に表現し，Lippmann 式によると理想的に分極した界面における電気毛管曲線の傾きは界面の電荷密度を与える．酸化還元種の共存下，すなわち，非分極性界面における電気毛管方程式は Mohilner によって整理され，電気毛管曲線の傾きが界面の電荷密度に加えて酸化還元種の吸着量を反映することが示されている．[1] しかしながら系中の酸化体の化学ポテンシャルを固定しながら電極電位を変化させるという条件で式が整理されており，ボルタンメトリー的に系内の酸化還元対の濃度比を変化させる実験条件に適応することができない．そこで，拘束条件として酸化体と還元体のネルンスト式に加えて物質収支を導入し，電気毛管方程式を解くことで，ボルタンメトリー的に測定可能な電気毛管曲線を解析する基盤構築を行った．

２．理論

単純な酸化還元反応($\mathrm{O}^m + n\mathrm{e}^- \rightleftarrows \mathrm{R}^{m-n}$)を考え，酸化還元種の総量を X，標準電極電位を E°とし，単純のため各成分の活量係数を 1 と仮定する．系中には電極不活性な 1:1 の支持電解質 CA が存在し，電荷をもつ酸化還元種の対イオンは支持電解質の構成イオンと共通とする．そして，支持電解質の構成アニオンと可逆に反応する参照電極に対する電極電位を E^-とする．O と R が共にカチオンの場合に電気毛管方程式を整理すると以下の形で表現される．

$$\mathrm{d}\gamma = -F\left\{-\Gamma_\mathrm{C} + \Gamma_\mathrm{A} - (\Gamma_\mathrm{O} + \Gamma_\mathrm{R})\left(m - \frac{n\xi}{1+\xi}\right)\right\}\mathrm{d}E^- - RT(\Gamma_\mathrm{O} + \Gamma_\mathrm{R})\mathrm{d}\ln X - \Gamma_\mathrm{C}\mathrm{d}\mu_\mathrm{CA} \qquad (1)$$

ここで，Γ_iは溶媒分子に対する化学種 i の相対表面過剰量，$\xi = \exp\left\{-\frac{nF}{RT}(E^- - E^\circ)\right\}$，$\mu_\mathrm{CA}$は CA の化学ポテンシャルである．また，O がカチオン，R が無電荷の場合における電気毛管方程式は以下のように表現される．

$$\mathrm{d}\gamma = -F\left\{-\Gamma_\mathrm{C} + \Gamma_\mathrm{A} - (\Gamma_\mathrm{O} + \Gamma_\mathrm{R})\frac{n}{1+\xi}\right\}\mathrm{d}E^- - RT(\Gamma_\mathrm{O} + \Gamma_\mathrm{R})\mathrm{d}\ln X - \Gamma_\mathrm{C}\mathrm{d}\mu_\mathrm{CA} \qquad (2)$$

同様に O がカチオンで R がアニオンの場合，O が電荷を持たず R がアニオンの場合，O と R がともにアニオンの場合について電気毛管方程式を導出した．

３．考察

式(1)の条件における電極の表面電荷密度は$-F\{\Gamma_\mathrm{C} - \Gamma_\mathrm{A} + m\Gamma_\mathrm{O} + (m-n)\Gamma_\mathrm{R}\}$，式(2)の条件における電極の表面電荷密度は$-F(\Gamma_\mathrm{C} - \Gamma_\mathrm{A} + n\Gamma_\mathrm{O})$でそれぞれ表現される．各式の E^-に関する項より，非分極性界面の電気毛管曲線における傾き$\partial\gamma/\partial E^-$は，電極の表面電荷密度に酸化還元種の相対表面過剰量の和$\Gamma_\mathrm{O} + \Gamma_\mathrm{R}$に対して$\xi$に関する重みを乗じた分を加えたものであることがわかる．非分極性界面における電気毛管極大とゼロ電荷電位は一致しない．十分に E^-が正の条件ではξに関する項が m になり、系中の R が無視できるため、電極の表面電荷密度と一致する．また，E^-が十分に負の条件でも O の寄与が無視できることから電極の表面電荷密度と一致する．よって非分極性界面において記録された電気毛管曲線の特異性は系中に存在する酸化還元種の標準電極電位近傍のみで顕在すると予想される．

一方で，系中における X の増加は γ を低下させる．酸化還元活性があり界面活性のある化合物の吸着特性を議論する上では，過剰量の支持電解質の存在下，電極電位を一定に保持して，γ の濃度依存性を測定することで解析が容易になることがわかる．特に標準電極電位よりも十分に正な電位および負な電位における測定はそれぞれ O および R の吸着特性を直接反映することが期待される．このように新たに整理しなおした電気毛管方程式は，現実に実施可能な電気毛管性測定の結果の解釈を可能にする．

参考文献

(1) D. M. Mohilner, *Electroanalytical Chemistry* (Ed. A. J. Bard), Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York, p.241 (1966).

1A28

白金電析の EQCM 解析　－水素吸着の影響－

○八重真治[1]，萩原泰三[1,2]，横山綾乃[1]，岡本 真[1]，福室直樹[1]（兵庫県立大[1]，神港精機[2]）

Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Platinum Electrodeposition —Effect of Hydrogen Adsorption—

Shinji Yae,[1] Taizo Hagihara,[1,2] Ayano Yokoyama,[1] Makoto Okamoto,[1] and Naoki Fukumuro[1]
(Univ. Hyogo,[1] Shinko Seiki[2])

１．目的

白金は耐食性や耐熱性、触媒活性に優れており、電子機器の接点や不溶性電極、自動車用浄化触媒などに使用されている。我々は、様々な金属のめっき膜中に共析する水素について研究を行っている[1]。本研究では、水素と白金の析出挙動の関係を明らかにするために電気化学水晶振動子マイクロバランス法(EQCM)により塩化物錯体溶液からの白金電析について調べた[2]。

２．実験

電気化学測定システムとそれに連動した QCM（北斗電工、HZ-5000 と HQ-101D)を用いて電流－電位および共振周波数－電位曲線を測定した。作用極に水晶振動子上に蒸着した金(Au)膜、参照極に Ag／AgCl 電極、対極に Pt 線を用いた。金属塩水溶液には、中性 Pt(IV)水溶液(5 mM H_2PtCl_6, 0.5 M Na_2SO_4 とリン酸バッファーで pH 7.0 に調整)または酸性 Pt(II)水溶液(24 mM K_2PtCl_4, 塩酸を用いて pH 0.8 に調整)を用いた。いずれ溶液も測定前にアルゴンバブリングにて脱気した。

３．結果および考察

中性 Pt(IV)水溶液中での電極電位と電流密度および析出速度の関係を Fig. 1 に示す。4 電子反応で電流効率 100%の時に電流密度と析出速度が一致するように縦軸を調整してある。(a)は+0.5 から-0.85 V vs. Ag／AgCl の負方向への電位掃引、(b)はその後の正方向への掃引である。(a)ではカソード電流が 0.35 V から上昇し、析出は 0.2 V から起きている。0.2 V までは 4 価の Pt 錯体（Pt(IV)）が 2 価（Pt(II)）に還元されていて析出には至っていないことが分かる。電流効率は-0.25 V 付近で 100%に達し、その後-0.35 V 付近から減少して-0.6 V 以下では 2%になり、析出はほぼ止まった。電流効率が 100%となる範囲では Pt(IV)から Pt(0)へ直接還元されていると考えられる。(b)では-0.6 V から Pt の析出が急激に起こり、-0.5 V で電流効率が約 200%に達した後に減少した。-0.5 V よりも負電位での電流効率の低下は Pt 上への水素吸着による析出阻害が原因であると考えられる。

酸性 Pt(II)浴では、カソード電流の増加と同時に析出が始まり、-0.2 V で析出速度とカソード電流のピークを迎えた。負の電位範囲では水素の吸着が起こっていることが金属塩を含まない水溶液での測定で分かっている。酸性 Pt(II)浴でめっき膜を作製し、昇温脱離分析により共析水素を測定したところ、水素吸着電位よりも負の電位で電析した膜には多くの水素が共析しており、水素吸着の影響が示唆された。

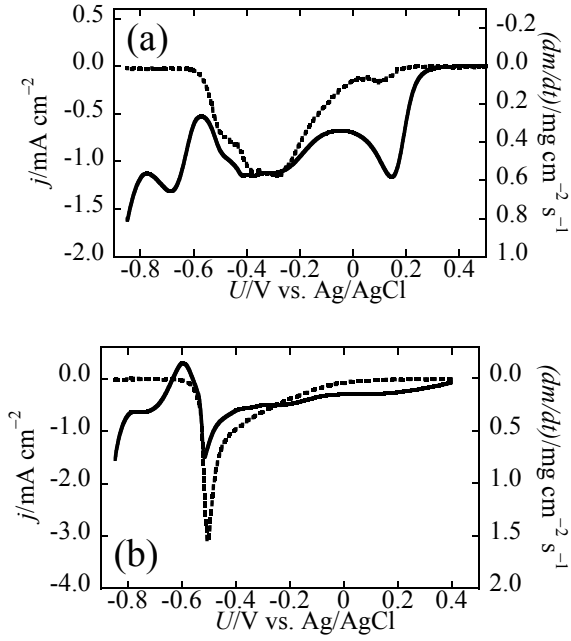


Fig. 1. Current density (*J*) (solid line) and deposition rate (*dm/dt*) (broken line) vs. potential (*U*) curves for a gold electrode in a Pt(IV) solution. a) forward potential sweep toward negative potentials, and b) return potential sweep toward positive potentials.

謝辞　本研究の一部は、日本学術振興会科研費 26289276 により行われた。

(1) 福室直樹, 八重真治, 松田 均, 深井 有, *表面技術* **63**, 222 (2012).
(2) T. Hagihara, K. Yaori, K. Iwakura, N. Fukumuro, and S. Yae, *Electrochimica Acta* **176**, 65 (2015).

1A29

各種貴金属電極を用いた二酸化炭素飽和水溶液中の電気化学測定

○高田晴旭[1]，白仁田沙代子[1]，田中正治[1]，梅田実[1,2]（長岡技科大[1]，JST ACT-C[2]）

Electrochemical measurements of carbon dioxide saturated aqueous solution using various metal electrodes

Haruki Takada, Sayoko Shironita, Shoji Tanaka, and Minoru Umeda (Nagaoka Univ. of Technol.)

１．目的

現在，CO_2 などの温室効果ガスの増加により世界規模で地球温暖化が問題となっており，CO_2 を削減するために，世界中で様々な取り組みがなされている．CO_2 の電気化学的固定化に関しては，以前から種々の電極触媒を用いた水溶液中での CO_2 還元が研究されている．しかし，粉体触媒や合金電極を用いた報告例は多くない．そこで，本報告では，各種貴金属，金属担持粉体触媒およびスパッタ合金電極を用い，水溶液中での CO_2 還元挙動を調査し，CO_2 還元開始電位の比較検討を行うことを目的とした．

２．実験

作用極として各種貴金属，貴金属担持粉体触媒を充填させた多孔質マイクロ電極[1]およびスパッタリング法で作製した合金電極[2]を用いた．対極には Pt コイル，参照極には Ag/Ag_2SO_4 を用いた三電極式セルを用い，電位規制法にて電気化学測定を行った．バックグラウンド測定は，Ar 飽和した 0.5 mol dm^{-3} 硫酸水溶液中で，掃引速度 10 mV s^{-1} で行った．測定後の電極電位は RHE に換算した．次に，CO_2 飽和した 0.5 mol dm^{-3} 硫酸水溶液中で，初期保持電位を 0.047 V vs. RHE から 0.347 V vs. RHE の間で変化させた．この電極電位で 5 min 保持した後，貴方向掃引し 1.2 V vs. RHE で折り返したボルタモグラムを得た．ただし，Ru を含む電極の貴側折り返し電位は 0.7 V vs. RHE とした．

３．結果および考察

CO_2 飽和した 0.5 mol dm^{-3} 硫酸中における Pt/C の初期保持電位を変化させた際のボルタモグラムを Fig. 1 に示す．Fig. 1(g)を見ると，初期保持電位が 0.047 V vs. RHE のとき貴方向掃引時の 0.6～0.8 V vs. RHE 付近に，CO_2 還元により生成した CO_2 還元体の再酸化電流ピークが確認できる．この電流ピークは初期保持電位が貴側になるにつれて減少し，初期保持電位 0.347 V vs. RHE では完全に消失している(Fig. 1(a～f))．そこで CO_2 還元開始電位を定義するため Fig. 1 の初期保持電位に対し再酸化ピークの電荷量をプロットしたものを Fig. 2 に示す．この図より，0.297 V vs. RHE より立ち上がっていることがわかり，この電位を Pt/C の CO_2 還元開始電位とする．Pt/C 以外の電極においても，同様の測定を行い，それぞれの CO_2 還元開始電位を Fig. 3 にまとめた．CO_2 還元開始電位を比較すると，Pt-Ru/C は Pt と Ru の間に位置しており，Ir-Ru においても同様である．しかし，Pt-Ag，Pt-Au，Ir-Au においては逆の傾向が見られた．そのため，他の合金電極触媒についても同様な実験を行い，データ集積を行っている．

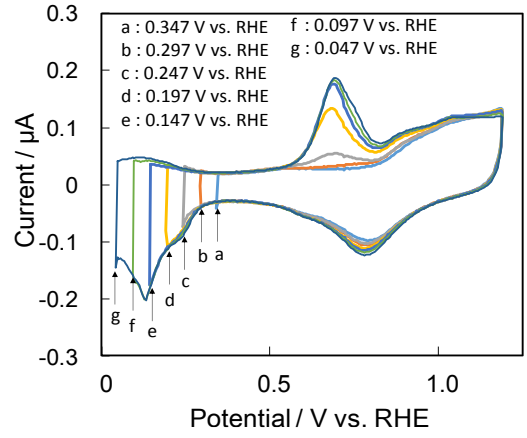


Fig. 1 Cyclic voltammograms obtained by changing the 5-min electrolysis potential at Pt/C in the CO_2-saturated 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 solution. Sweep rate : 10 mV s^{-1}.

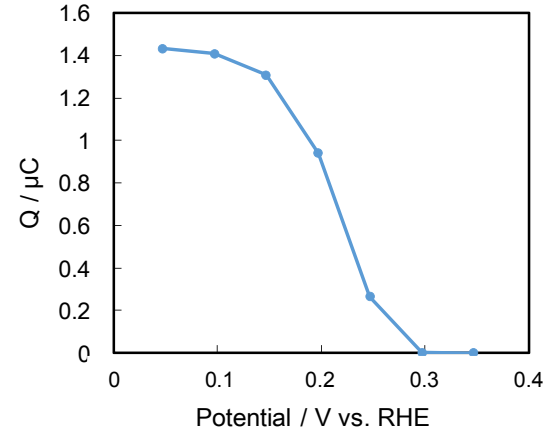


Fig. 2 Coulombic charges of the re-oxidation current versus 5-min electrolysis potential.

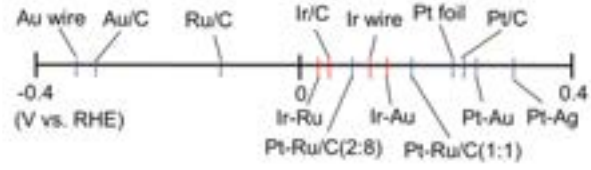


Fig. 3 The onset potential of CO_2 reduction at various electrodes.

(1) M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi, and I. Uchida, *Electrochim. Acta*, **48**, 1367 (2003).
(2) S. Shironita, M. Ueda, Y. Matsumoto, and M. Umeda, *J. Power Sources*, **243**, 635 (2013).

B 会 場

第 1 日

1B01-1B30

1B01

室温イオン液体中におけるバインダーフリーSi ナノ粒子負極の表面生成物の解析

宇井幸一[1], ○菊池研太[1], 齋藤良平[1], 門磨義浩[1], 竹口竜弥[1], 川村壮史[2], 垣木智行[2], 鋤柄　宜[2]
（岩手大[1], 本田技研[2]）

Analysis of Surface Products on the Binder-free Si Nanoparticles Negative Electrode in Room-temperature Ionic Liquid

Koichi Ui[1], Kenta Kikuchi[1], Ryohei Saito[1], Yoshihiro Kadoma[1], Tatsuya Takeguchi[1], Soshi Kawamura[2], Tomoyuki Kakigi[2], and Toru Sukigara[2] (Iwate Univ.[1], Honda R&D[2])

１．目的

リチウム二次電池の車載用電源への適用を考慮し、負極材料のさらなる高容量化の要求に応えるべく、高い理論容量(4200 mAh g^{-1})を有する Si が現行の黒鉛系負極の代替材料として注目されている。一方、リチウム二次電池に用いられている有機溶媒系電解質は、揮発・可燃性を有するために発火・爆発の可能性があり、難揮発・難燃性および高い熱安定性を有する室温イオン液体の電解質への適用が検討されている。近年では、負極材料に Si、電解質に室温イオン液体を用いた電池構成が提案され始め、例えば、カチオン種がガスデポジション法により作製された Si 系厚膜電極の電気化学的特性に及ぼす影響が報告されている[1]。当研究室では、泳動電着(EPD)法により、解析に好適な炭素を含まないバインダーフリーSi ナノ粒子(BF nano-Si)膜電極を作製し、初回充電反応に伴う表面生成物を解析してきた[2]。そこで本研究では、室温イオン液体中における BF nano-Si 膜電極の充放電特性を検討し、さらに、初回充電反応に伴う表面生成物を解析した。

２．実験

電解質として、脂肪族 4 級アンモニウム系室温イオン液体である *N*, *N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium bis(trifluoro-methylsulfonyl)amide(DEME-TFSA)に、支持塩の lithium bis(trifluoro-methylsulfonyl) amide (Li-TFSA)を加え、1 mol dm^{-3} Li-TFSA/DEME-TFSA(DEME 系)を調製した。また、比較用の電解質として、1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EC+DEC (50 : 50 vol. %)(有機溶媒系)を用いた。作用極として EPD 法により作製した BF nano-Si 膜電極[2]、対極として金属 Li 箔、セパレータとして Celgard#2500 を用いて、CR2032 コインタイプセルを作製した。電気化学的測定には、サイクリックボルタンメトリー(CV)および定電流充放電試験を行った。試料の表面観察および分析には FE-SEM、EDX、および XPS(線源 Al Kα (1486.6 eV), スポット径 ϕ = 800 μm, 大気非暴露)を用いた。

３．結果および考察

BF nano-Si 膜電極の充放電作動試験結果より、DEME 系電解質中での初回放電容量および初回充放電効率は 1507 mAh g^{-1} および 67.5%で、有機溶媒系中での初回特性 1968 mAh g^{-1} および 74.6%と比べ、やや低かった。その後のサイクルでは、両電解質中とも初期数サイクルで充放電効率は急激に上昇し、30 サイクル目の充放電効率はほぼ 100%に到達したことから、DEME 系電解質中においても固体電解質界面の機能を有する被膜が生成されていることが示唆された。EDX より、初回充電後の BF nano-Si 膜電極表面では、F、C、および S の原子数濃度が増加し、元素マッピングでは BF nano-Si 膜電極の表面全体に前述の元素が検出された。Fig. 1 に XPS による充電前および初回充電後の BF nano-Si 膜電極の Si_{2p} スペクトルを示す。充電前に検出された Si の束縛エネルギーに起因するピークの強度が初回充電後には減少しているので、表面生成物が nano-Si 全体を覆っていると考えられる。また、C_{1s}、F_{1s}、および S_{2p} スペクトルでは、初回充電後に DEME 系電解質由来と考えられる元素のピークが検出されたことから、nano-Si の表面には DEME 系電解質由来の被膜が生成していると考えられた。

以上より、BF nano-Si 膜電極は DEME 系電解質中においても充放電反応を発現し、初回充電時において BF nano-Si 膜電極の表面全体に電解質由来の被膜が生成することが明らかとなった。

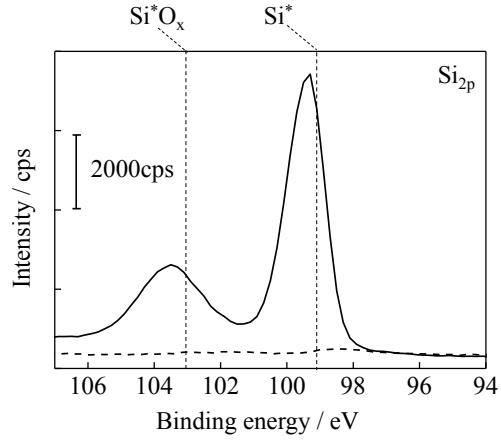


Fig. 1. XPS spectra of Si_{2p} region for the BF nano-Si film electrodes (——) before charging and (- - -) after 1st charging.

(1) M. Shimizu, *et al*., *J. Electrochem. Soc*., **161**, 12 (2014).
(2) 宇井幸一他, 電気化学会第 82 回大会講演要旨集, 1J22 (2015).

1B02

光学顕微鏡によるバイオフィルム観察のためのイオン液体を用いた試料固定の可能性

○兼松秀行[1]，平井信充[1]，綱島克彦[2],小川亜希子[1]（鈴鹿高専[1]，和歌山高専[2]）

Applicability of ionic liquids to fixation of biofilm for optical microscopic observation

Hideyuki Kanematsu,[1] Nobumitsu Hirai,[1] Katsuhiko Tsunashima[2] and Akiko Ogawa[1]
(NIT Suzuka College,[1] NIT Wakayama College[2])

１．目的

バイオフィルム(BF)は材料表面に形成される細菌等生体由来の不均一な薄膜状物質である。バイオフィルムは様々な工業的な問題に複雑に寄与していることが指摘されている。このため、様々な対策、あるいは利用法を確立することは、多岐にわたる問題解決につながることが期待できる。そのためには、BF を適切に評価する技術の確立が不可欠である。BF の構成成分の 80%から 90%が水分であるため、観察時には、水分の蒸散に伴い、その形状が時間とともに変化し、正確な評価が困難である。 従来では、乾燥凍結を行うことにより、経時変化の影響を除去する工夫がなされた。しかし、経時変化は防げたとしても、初期状態でバイオフィルムの主要成分の大部分が水からなるために、これを乾燥凍結することによって、その後の形態の変化は免れない。この問題を解決するためには、全く違った発想によるアプローチが必要である。このため、本研究ではイオン液体を用いて、バイオフィルム中の水とイオン液体を置換し、経時変化の少ない、初期状態をよく保ったバイオフィルム試料を、光学顕微鏡によって観察する可能性を検討した。

２．実験

実験に用いたイオン液体は、1-Butyl-3-methylimidazolium Tetraflouoroboraoborate (MBImBF_4)、1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetraflouroborate (EMImBF_4), Tributhyloctylphosphnium chloride (P3338-Cl), tetrabutylphosphonium chroide(P4444-Cl)の４種類である。これらのイオン液体は常温で液体状態にある。これらの液体中にバイオフィルムリアクター(Laboratory Biofilm Reactor: LBR)中に浸漬した試料を所定時間浸漬し、その後の各種試験に供した。

試料として用いた材料工業用純アルミニウムである（純度 99.9%、板厚 1.0mm)。これを 10mmx20mm の小片に切り出して LBR 中に浸漬した。

本研究の LBR は、上部の透明なアクリル製の円筒形カラム（内径 39mm, 全長 450mm）と下部のポリタンク（容量 70L)、これをつなぐ塩化ビニルパイプからなり、これらの内部を電磁ポンプによって循環させる構造とした。タンクに貯められた水道水は、電磁ポンプにより、6L/min の速度で系内を循環した。アクリル製円筒形カラムの一端から流入した水道水は、他端から流出し、再び塩ビ製のパイプに入り、系内を循環したが、タンクに戻る直前に塩ビパイプを出て、パンチ板上に落ち、ここでファンから送られた大気中の偏在菌が混在した。このプロセスを数日繰り返し、円筒形カラム中に水流に平行に固定された試料上に数マイクロメートルオーダーのバイオフィルムを形成した。浸漬後の試料は、イオン液体中に所定時間浸漬し、その後形態を 3D 機能を持つ光学顕微鏡(Keyence VW-9000)にて観察した。焦点位置に置かれた試料を微小に変化させ、各位置において撮影し、これらの焦点付近の２次元図を重ね合わせることによって、３次元的な表面プロフィールが得られる（以下３D 可視化と呼ぶ。)。これを利用して比較検討を行った。参照試料として、浸漬後大気中にて放置した試料についても同様の測定を行った。また試料上の形成されたバイオフィルムの確認のために、顕微鏡ラマン分光法(Jasco NRS-3100)を用いて、表面の計測を行った。

３．結果および考察

各試料の表面形態を光学顕微鏡で観察した。２節に述べたように、二次元の図を重ね合わせて３次元のマッピングを行った。得られた図面の高さ情報に応じて、色を与えて表示した。高い位置は赤、低い位置は青、中間色はその色合いに応じて変化した。このような 3D 可視化により、バイオフィルムが形成されると、海島構造を取ることがわかっている。3D 可視化浸漬前の試料は、研磨しバイオフィルムが除去されるため、 起伏の少ない表面を呈したが、浸漬後はバイオフィルムが形成されることにより、海島構造が形成された。大気中ではその海島構造が時間とともに変化したが、これはバイオフィルム中に含まれる水分の散逸によるものと思われる。そこで、浸漬後、所定時間ん４種類のイオン液体にそれぞれアルミニウム資料を浸漬し、その経時変化を見た。大気中の場合と比べて、イオン液体に浸漬した試料は、種類に応じてその形態が経時的に変化した。合わせてラマン分光分析の変化についても検討した。講演時にはその結果の詳細について報告する。

1B03

溶媒和イオン液体への CO_2 の溶解性と物性変化

○渡辺桂矢 [1]，加藤めぐみ [1]，牧野貴至 [2]，Thomas, Morgan L.[1]，亀井優太朗 [1]，万代俊彦 [1]，
金久保光央 [2]，獨古薫 [1]，渡邉正義 [1]（横浜国大院工 [1]、産総研 [2]）

Physicochemical Properties of Glyme-Li[TFSA] Solvate Ionic Liquids/CO_2 Mixtures under Pressurized Conditions
Katsuya Watanabe,[1] Megumi Kato,[1] Takashi Makino,[2] Morgan L.Thomas,[1] Yutaro Kamei,[1] Toshihiko Mandai,[1]
Mitsuhiro Kanakubo,[2] Kaoru Dokko,[1] and Masayoshi Watanabe[1]
(Yokohama National Univ.,[1] AIST [2])

1．目的

テトラグライム(G4)と Li[TFSA]の等モル錯体は室温で液体であり、錯カチオン$[Li(G4)]^+$とアニオン$[TFSA]^-$からなる溶媒和イオン液体として振舞う [1]。この溶媒和イオン液体は高リチウム塩濃度、難燃性などリチウムイオン二次電池電解液として機能するが、実用化に際しては高粘性で出力特性が低いという課題があった [2]。これを解決するため、先行研究ではフッ素系溶媒である 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE) や toluene などの低誘電率溶媒を希釈剤として用いることで、溶媒和イオン液体の優れた特性を保持したまま、輸送特性を向上できることを報告している [3]。本研究では不燃性かつ低誘電率であり、汎用イオン液体に高い溶解性を示す CO_2 を希釈剤として選択した。溶媒和イオン液体への CO_2 の溶解度を評価し、溶媒和イオン液体／CO_2 混合電解液の輸送特性を解析したので報告する。

2．実験

Ar 雰囲気のグローブボックス内で G4 と Li[TFSA]をモル比 1:1 で混合し、溶媒和イオン液体 [Li(G4)][TFSA] を調製した。[Li(G4)][TFSA]を耐圧セルに封入し、Ar または CO_2 雰囲気 0.1-6 MPa の加圧条件下、30 ºC の恒温水槽中で溶解度測定 [5] および交流インピーダンス法によるイオン伝導率測定を行った。

3．結果および考察

Fig. 1にArおよびCO_2加圧下における [Li(G4)][TFSA] のイオン伝導率測定結果を示す。Ar雰囲気下では、圧力の上昇に伴い伝導率にほとんど変化がないのに対して、CO_2雰囲気下では加圧に伴い伝導率が上昇した。5 MPa 以上の高圧下では実用有機電解質と同等の10 mS cm^{-1}程度の伝導率を示した。汎用イオン液体の場合、高圧条件下でのCO_2溶解度はArのような気体と比較して非常に大きいことが知られている[4,5]。[Li(G4)][TFSA] の場合にもCO_2が溶解し、その結果、[Li(G4)][TFSA]の粘度が低下することによりイオン伝導率が大幅に向上した。**Fig. 2** に低誘電率溶媒 (toluene, diethyl carbonate (DEC), HFE) [3] およびCO_2を希釈剤として用いた際の [Li(G4)][TFSA] の伝導率のLi塩濃度依存性を示す。CO_2希釈時のLi塩濃度は測定したCO_2溶解度から算出した。CO_2を希釈剤として用いることにより、同程度のLi塩濃度であっても他の希釈剤を用いた場合よりも高いイオン伝導性を示すことがわかった。当日は、溶媒和イオン液体のCO_2溶解度および溶媒和イオン液体／CO_2混合電解液の電気化学特性の詳細について報告する。

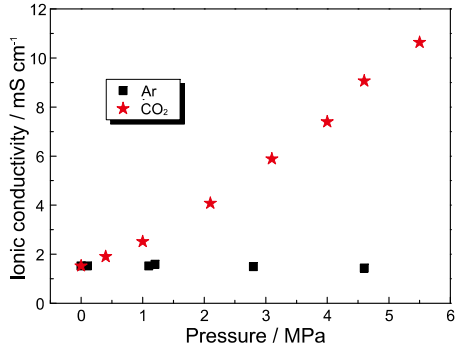


Fig. 1. Ionic conductivity of [Li(G4)][TFSA] as a function of pressure for CO_2 and Ar at 30 ºC.

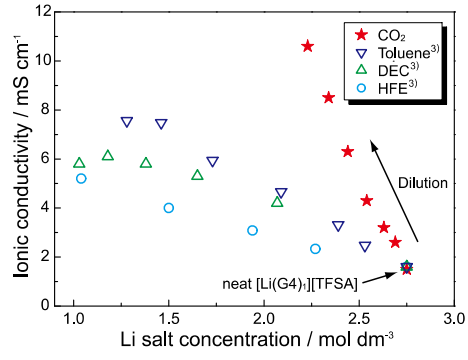


Fig. 2. Ionic conductivity of [Li(G4)][TFSA] / diluent as a function of concentration of Li salt at 30 ºC.

参考文献

1) T. Mandai *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8761 (2014). 2) K. Yoshida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011). 3) K. Ueno *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, doi:10.1021/acs.jpcc.5b11642. 4) J. E. Brennecke, and B. E. Gurkan, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3459 (2010). 5) T. Makino, M. Kanakubo *et al.*, *Fluid Phase Equilibr.*, **357**, 64 (2013).

謝辞：本研究は、科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の一環として実施された。

1B04

CO_2 を共溶媒に用いた溶媒和イオン液体のリチウム系二次電池電解液への適用

○加藤めぐみ [1]，渡辺桂矢 [1]，牧野貴至 [2]，Thomas, Morgan L.[1]，亀井優太朗 [1]，万代俊彦 [1]，
金久保光央 [2]，獨古薫 [1]，渡邉正義 [1]（横浜国大院工 [1]、産総研 [2]）

Binary Mixture of Glyme-Li[TFSA] Solvate Ionic Liquid and CO_2: Application as Electrolyte for Lithium-Ion Battery
Megumi Kato,[1] Katsuya Watanabe,[1] Takashi Makino,[2] Morgan L.Thomas,[1] Yutaro Kamei,[1] Toshihiko Mandai,[1]
Mitsuhiro Kanakubo,[2] Kaoru Dokko,[1] and Masayoshi Watanabe[1]
(Yokohama National Univ.,[1] AIST,[2])

1．目的

当研究室は、tetraglyme (G4)と Li[TFSA]の等モル混合物である溶媒和イオン液体[Li(G4)][TFSA] [1]がリチウム硫黄電池 [2]やリチウム空気電池 [3]などの電解液として適用可能であることを報告している。さらに、低誘電率溶媒である 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE)で希釈することで溶媒和イオン液体の優れた特性を保持しながら出力特性が向上可能であることを見出している [4]。そこで本研究では低誘電率であり、汎用イオン液体が高い溶解度 [5]を示すと報告がある CO_2 を希釈剤として選択し、溶媒和イオン液体／CO_2 混合電解液のリチウム二次電池電解質への適用を試みたので報告する。

2．実験

正極は $LiCoO_2$ 、アセチレンブラック(AB)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を重量比 85:9:6 で混合し、作製し、負極に Li 金属を用いてグローブボックス内で電池を組み立て、電解液 [Li(G4)][TFSA] と共に耐圧セルに導入した。電池の充放電試験は、1-2 サイクル目は Ar 雰囲気 5 MPa、3-4 サイクル目は CO_2 5 MPa の加圧条件下で、30 ºC の恒温水槽中で充放電試験を行った。また、同じ電池構成で 3 サイクルずつ電流密度を 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 1C (1C = 1 mA cm^{-2})と変化させて行ったレート試験により出力特性を評価した。

3．結果および考察

Fig. 1 に電池の充放電試験結果を示す。Ar、CO_2 加圧条件下ともに、$LiCoO_2$ の理論容量である 137 mA h g^{-1} とほぼ等しい放電容量を発現し、安定な充放電挙動が観測された。**Fig. 2** に電池の充放電レート試験の結果を示す。充放電レートが上昇するにつれて、Ar 雰囲気下では急速な容量低下が起こるのに対して、CO_2 雰囲気下では高い放電容量を維持したことから出力特性の向上が確認された。電池の充放電反応の過電圧の低下および出力特性の向上は、CO_2 の溶解により[Li(G4)][TFSA]のイオン伝導率が上昇し、電池の内部抵抗が減少したためである。当日は Graphite 負極を用いた電池の充放電試験の結果についても報告する。

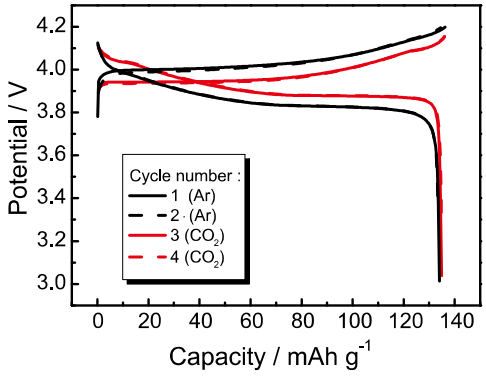


Fig. 1. Charge-discharge curves of [Li | [Li(G4)][TFSA]/Ar or CO_2 (5 MPa)] | $LiCoO_2$] cell at 30 ºC. Ar gas was used for 1-2 cycle, and CO_2 gas was used for 3-4 cycle.

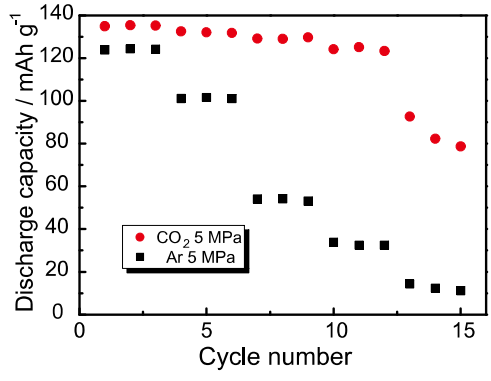


Fig. 2. Discharge capacity of [Li | [$Li(G4)_1$][TFSA] / Ar or CO_2 (5 MPa) | $LiCoO_2$] cell at 30 ºC. Gas was Ar (black squares) or CO_2 (red circles).

参考文献

1) T. Tamura, *et al*., *Chem. Lett*., **39**, 753 (2010); K. Yoshida, e*t al*., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 18384 (2011). 2) N. Tachikawa *et al*., *Chem. Commun*., **47**, 8157 (2011). 3) R. Tatara, *et al*., *Chem. Lett* ., **42**, 1053 (2013). 4) K. Dokko, *et al*., *J. Electrochem. Soc*., **160**, A1304 (2013). 5) J. E. Brennecke and B. E. Gurkan, *J. Phys. Chem. Lett*. **1**, 3459 (2010); T. Makino, M. Kanakubo *et al*., *Fluid Phase Equilibr*., **357**, 64 (2013).

謝辞：本研究は、科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の一環として実施された。

1B05

$AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$ 室温溶融塩からの Al–Nb 合金電析

○松井　郷，津田哲哉，桑畑　進（阪大院工）

Electrodeposition of Al-Nb Alloy in $AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$ Molten Salt

Go Matsui, Tetsuya Tsuda, and Susumu Kuwabata (Osaka Univ.)

１．目的

アルミニウムの融点は 933 K と金属の中では比較的低く、高い温度で用いる内燃機関等への応用は必然的に制限される。これを解決するための方法として、高融点金属との合金化が挙げられる [1]。なかでも 2750 K という高い融点を持つニオブ（Nb）は合金化のペアとして有力な候補の 1 つである。Al 合金は冶金学的手法により作製されることが多いが、融点差が極端に大きいと容易ではなく、Nb も例外ではない。そこで、我々は $AlCl_3$−1-ehtyl-3-methylimidazolium chloride（$[C_2mim]Cl$）室温溶融塩中での Nb イオンの電気化学挙動の解明に取り組み、ルイス酸性条件下（$AlCl_3$ のモル分率が 50 mol%を超える組成域）において Al-Nb 合金電析が可能なことを明らかにした [2]。本研究では、様々な電析条件において Al-Nb 合金電析を行い、反応条件が合金組成や表面形態に及ぼす影響について調査した。

２．実験

$AlCl_3$ と $[C_2mim]Cl$ は使用前に精製し、モル比 2：1 になるよう混合した。得られた室温溶融塩（66.7-33.3 mol% $AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$）は電解精製を行った後、電解液として使用した。Nb イオンの電解浴への添加は Nb コイルのアノード溶解により行った。合金電析の作用極には Cu 棒（ϕ 2 mm, 0.314 cm^2）を用い、対極は Al コイル、参照極には Al 線（ϕ 1 mm）を使用した。Cu 棒を 2,000 rpm で回転させながら−5 ~ −80 mA cm^{-2} の一定電流を通電し、電気量は 28.99 C cm^{-2} となるように制御した。電析時の温度は 313 K または 353 K とした。すべての実験は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。得られた電析物は超純水で洗浄後、走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察、エネルギー分散型蛍光 X 線分析（EDX）による組成分析を行った。結晶構造については X 線回折（XRD）により同定した。

３．結果および考察

既に $AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$ 電解浴からの Al-Nb 合金電析に関する基礎的知見を得ており [2]、本研究では電解浴の Nb(V)濃度、浴温度、電析電流密度の 3 つのパラメータに着目した。353 K での電析では、Nb(V)濃度が 5.0、25.6、48.4 mM の 3 つの電解液で定電流電解することにした。Fig. 1 に、得られた電析物の Nb 含有量と電析電流密度の関係を示す。小さい電流密度で電析を行うと電析物中の Nb 含有量が増加する傾向が得られ、25.6 mM よりも高い濃度でそれは顕著となった。これらの結果から部分電流密度を計算すると、低電流密度域において Nb(V)の還元に関与する部分電流密度が大きく増加しており、Nb 含有量の高い Al-Nb 合金を得るには低い電流密度で電析しなければならないことが明らかとなった。得られた Al-Nb 合金の表面形態は電析条件によらず、平滑とは言い難いものが多く、Nb 含有量が増加するに従って、粗く不均一になることがわかった。XRD の結果から Al-Nb 合金の結晶性は Nb 含有量の増加とともに低下することが示唆され、Al-W 合金の電析時に得られるものと類似していた [3]。電解浴の温度が電析物に与える影響についても検討した。313 K では Nb(V)の濃度を飽和量の 34.0 mM にしても、電析物中の Nb 含有量は 353 K, 25.6 mM Nb(V)の条件で得られるものを超えることはなく、合金中の Nb 含有量は Nb(V)の濃度よりも浴温度に大きく支配されることが明らかとなった。

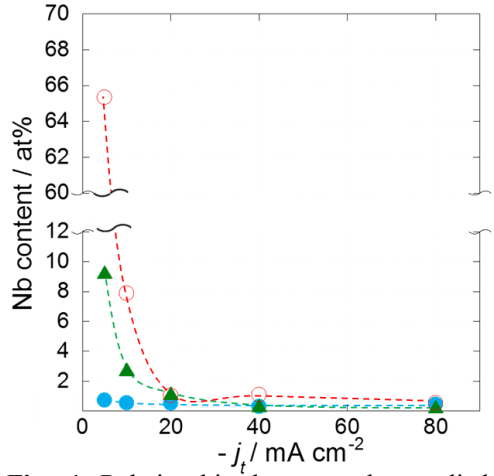


Fig. 1 Relationship between the applied current densities and the Nb content in the resulting alloys in 66.7-33.3 mol% $AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$ with (●) 5.0, (▲) 25.6, and (○) 48.4 mM Nb(V) at 353 K. The electrode rotation rate was 2,000 rpm.

1) H. Okamoto, *Desk Handbook Phase Diagrams for Binary Alloys*, *Second Edition*, 2010, ASM International.
2) 松井, 津田, 桑畑, 第 47 回溶融塩化学討論会要旨集, p. 90 (2015).
3) T. Tsuda, Y. Ikeda, S. Kuwabata, G. R. Stafford, C. L. Hussey, et. al., *J. Electrochem Soc*., **161**, D405 (2014).

1B06

イオン液体｜水界面における酸化還元反応によるポリチオフェン・金複合体の作製：イオン種が構造に及ぼす影響

○矢島郁実，柿並達也，西　直哉，天野健一，作花哲夫（京大院工）

Preparation of polythiophene-gold composites by redox reaction at the ionic liquid|water interface: effect of ion species on the structure

Ikumi Yajima, Tatsuya Kakinami, Naoya Nishi, Ken-ichi Amano, and Tetsuo Sakka (Kyoto Univ.)

１．緒言

油水界面における酸化還元反応を利用する金属析出は金属ナノ構造を作製する方法の一つであることが知られている。当研究室では、疎水性イオン液体(IL)|水(W)界面を反応場として金属析出を行うことで、界面に金の樹枝状ナノファイバーが生成することを見出している[1]。この構造は従来の油水界面における金属析出では見られない新規なナノ構造である。本研究では、金の樹枝状ナノファイバーと導電性ポリマーの新規複合材料を創製することを目的とし、IL|W 界面を反応場として塩化金イオンとチオフェントリマーを酸化還元反応させた。また、IL 構成イオンの金やポリチオフェンに対する吸着が生成物の構造に関係していると考え、IL の構成アニオンやカチオンの界面活性能が生成物の構造に与える影響を調べた。

２．実験

界面活性カチオン trioctylmethylammonium: $TOMA^+$、界面活性アニオン bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide: $C_4C_4N^-$、界面不活性カチオン trihexyltetradecylphosphonium: $THTDP^+$、界面不活性アニオン tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate: $TFPB^-$を組み合わせた 4 種類の IL を使用した。まず、$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$を使用し、IL 相に 2,2':5,'2"-terthiophene(T_3)を溶解させ、W と液液二相系を形成させてガラス管中に一晩静置した。T_3 の酸化剤として W 相に $HAuCl_4$ を溶解させた。また、IL 構成イオン種が生成物の構造に及ぼす影響を調べるため、$[THTDP^+][C_4C_4N^-]$、$[TOMA^+][TFPB^-]$、$[THTDP^+][TFPB^-]$を用いて上記と同じ実験を行った。$[TOMA^+][TFPB^-]$、$[THTDP^+][TFPB^-]$については、室温で固体なので恒温槽を用いて融点以上の 50℃で実験した。生成物の構造と元素組成を走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)で分析した。液液界面サイクリックボルタンメトリー(CV)を用いて界面を横切る電子移動・イオン移動過程を解析した。

３．結果および考察

$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$を使用し、チオフェントリマーの酸化剤として $HAuCl_4$(W)を用いてポリチオフェン・金複合体を作製した。反応は自発的に進行し一晩で界面に黒い膜が生成した。この系の CV を測定した結果、非分極性界面の挙動を示したことから、反応が自発的に進行する系であることを確認した。SEM、EDX 測定の結果、生成物はポリチオフェンプレート上に樹枝状金ナノファイバーが付着した構造(Fig. 1)であり、Cl^-もしくは $AuCl_4^-$がドープされていることが分かった。また、SEM 画像には金ナノファイバーが付着した花びら状構造のプレート面と付着していないフラットなプレート面が確認された。これらの結果から、T_3 の酸化重合と金の還元析出が同時に進行しているものの反応点は異なると考えられる。また、$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$以外に 3 種類の IL を用いて、IL 構成イオン種が生成物の構造に与える影響を調べた。SEM、EDX 測定の結果、いずれの IL を用いた場合でも、ポリチオフェンプレート上に樹枝状金ナノファイバーが付着した構造を持つ生成物が得られた。しかし、構成アニオンが界面活性能を持つ$[TOMA^+][C_4C_4N^-]$、$[THTDP^+][C_4C_4N^-]$を用いた場合と異なり、構成アニオンが界面活性能を持たない$[TOMA^+][TFPB^-]$、$[THTDP^+][TFPB^-]$を用いた場合では、マイクロサイズの金が主生成物であった(Fig. 2)。IL 構成アニオンの界面活性能の有無が生成物の構造に影響を与えている可能性があるが、温度の影響も検討する必要がある。温度の影響については当日に報告する。

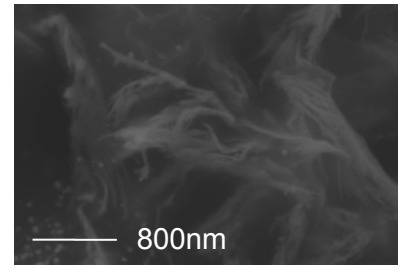


Fig. 1　ポリチオフェンプレート上に付着した樹枝状金ナノファイバー

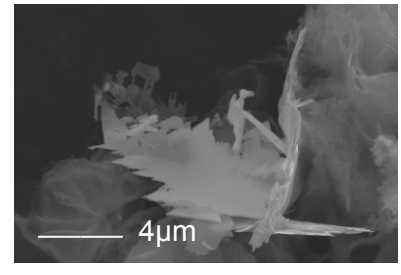


Fig. 2　ポリチオフェンプレート上に付着したマイクロサイズの金

(1) N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka, *Chem.Commun*., 51 (2015) 13638.

1B07

分子動力学法を用いた四級アンモニウム系イオン液体｜電極界面構造の研究：長鎖、短鎖アルキル基の組み合わせが及ぼす影響

○片倉誠士，西　直哉，小林和弥，天野健一，作花哲夫（京大院工）

Molecular dynamics study of structure at quaternary ammonium based ionic liquids | electrode interface: effect of combination of long and short alkyl groups

Seiji Katakura, Naoya Nishi, Kazuya Kobayashi, Ken-ichi Amano, Tetsuo Sakka (Kyoto Univ.)

１．目的

四級アンモニウム系イオン液体(QaILs)は数あるイオン液体(ILs)の中でも最も電位窓の広い種のひとつであり、電気二重層キャパシタなどへの応用が期待される。しかし、イミダゾリウム系 ILs などと比較して研究例が少なく、基礎的な知見が十分得られていない。電気化学的応用には、電極界面構造を念頭に置いたイオン設計が有効だと考えられる。これまでに我々は QaIL｜電極界面構造に着目して、分子動力学法(MD)を用いた研究を行った[1]。QaIL は電極界面でイオン多層構造を形成し、その第一層の Qa カチオンは電極表面電荷密度 q を変化させると層内のイオン同士の競合に由来した配向変化が生じることを明らかにした。QaILs ではアルキル基の組み合わせでカチオン構造が大きく変化するため、界面構造が劇的に変化する可能性がある。本研究では、MD によりその検証を行った。

２．実験

MD計算はDL_POLYを用いて行った。Qaカチオンには、アルキル基の組み合わせとして長鎖アルキル基にブチル基を、短鎖アルキル基にメチル基を持つtributylmethylammonium (N_{1444}^+)およびdibutyldimethylammonium (N_{1144}^+)を用い。また、アニオンには共通して bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($C_1C_1N^-$)を用いた。力場には all atom モデルであるCL&P[2]を使用した。電極には座標を固定したgraphene板を用い、その力場にはAmberのLJパラメータを使用した。各炭素原子には電極表面電荷密度qに相当する電荷を均等に与えた。

３．結果および考察

電極からの距離zに対するカチオンの窒素原子の数密度分布を q に対する等高線図としてまとめたところ、N_{1444}^+, N_{1144}^+で類似したイオン多層構造が確認された(Fig. 1)。q が正の時、第一層はアニオンによって形成され、第二層をカチオンが形成する($z \sim 10$ Å, Fig.1)。 q の増加に従い第二層のピーク位置は電極から遠ざかるようにシフトした。q の増加により第一層にアニオンが集積し、第一層がより厚くなったことが原因だと考えられる。同様の挙動はアニオンでも見られた。

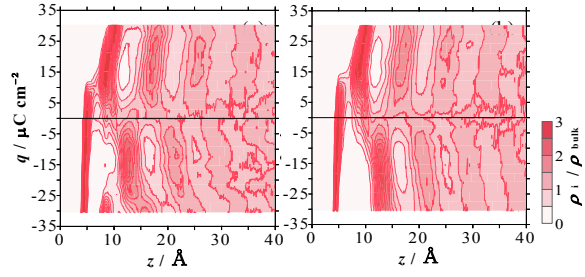


Fig. 1 Normalized number density of N atom of cations for (a):[N_{1444}^+][$C_1C_1N^-$], (b):[N_{1144}^+][$C_1C_1N^-$]

2 つの QaIL の数密度分布の等高線図は相似形で、N_{1444}^+は N_{1144}^+のものを q 方向に伸長させたような形であった。イオン多層構造は主にイオンの大きさに影響を受けて変化し、イオンの形にはそれほど影響を受けないことが分かった。

イオン多層構造のうち、第一層を構成するイオンの数を調べた。$q = 0$ の時、いずれの QaIL においてもアニオンが過剰で、N_{1444}^+の方が顕著だった。アニオン過剰の原因は Qa カチオンの構造が $C_1C_1N^-$アニオンよりパッキングしづらいことによるエントロピー効果にあると考えられ、N_{1444}^+が N_{1144}^+よりパッキングしづらいため、N_{1444}^+の場合にアニオン過剰がより顕著になった可能性がある。

アルキル基の配向分布の q に対する変化を調べた。ブチル基は両カチオンで非常に似た配向変化が見られ、$|q|$の増加に伴い電極に平行な配向からバルク方向を向く配向に変化した。一方、メチル基の配向変化は両カチオンで異なり、N_{1144}^+の方がバルク方向を向く配向が多かった。これらの配向変化の違いから QaIL においては、より長鎖なアルキル基が優先的に好ましい配向をとり、その上で短鎖アルキル基が安定な配向をとることで全体の Qa カチオンの配向が決定されている可能性が示唆された。

[1] 片倉誠士、西　直哉、小林和弥、天野健一、作花哲夫、2015 年 電気化学秋季大会要旨集 1G12.
[2] J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* **108**, 16893 (2004).

1B09

アミド系イオン液体中におけるビス(アセチルアセトナト)パラジウムの電極反応

○吉井一記，押野洋輔，立川直樹，片山　靖（慶大理工）

Electrode Reactions of Bis(acetylacetonato)palladium in an Amide-type Ionic Liquid

Kazuki Yoshii, Yosuke Oshino, Naoki Tachikawa, and Yasushi Katayama (Keio Univ.)

１．目的

アセチルアセトナトを配位子とする金属錯体は，均一系反応における触媒や金属ナノ粒子の前駆体として広く用いられている．有機溶媒中では鉄錯体やマンガン錯体などの電極反応が報告されているが[1]，イオン液体中におけるアセチルアセトナト錯体の電極反応については報告例が少ない[2]．ビス(アセチルアセトナト)パラジウム($Pd(acac)_2$)については，アミド系のイオン液体である 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMPTFSA)中において，Pd 金属の電析および電気化学的な Pd ナノ粒子生成が可能であることが報告されている[3]．しかし，電極反応の詳細については明らかになっていない．本研究では，BMPTFSA 中おける $Pd(acac)_2$ の電極反応について詳細に検討することを目的とし，回転リングディスク電極(RRDE)法を用いた解析を行った．

２．実験

BMPTFSA は，1−メチルピロリジンおよびブチルブロマイドから合成した BMPBr を等モル量の LiTFSA と複分解反応させることで合成した．減圧乾燥後，カールフィッシャー法より水分量は 10 ppm 以下であることを確認した．電気化学測定には作用極に Pt およびグラッシーカーボン(GC)，対極に Pt，参照極に 0.1 M $AgCF_3SO_3$ / BMPTFSA に浸漬した Ag 線を用いた 3 電極式セルを使用し，不活性ガス雰囲気下で測定を行った．RRDE 測定は Pt ディスクおよび Pt リングを有する電極を用いた．

３．結果および考察

BMPTFSA 中において $Pd(acac)_2$ はイオン液体のイオン種の影響を受けず，$Pd(acac)_2$ の状態で溶存していることが紫外可視分光スペクトルより明らかになっている[3]．Fig. 1 に 5 mM $Pd(acac)_2$ を溶解した BMPTFSA 中における GC 電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す．−2.0 および−2.4 V に還元電流ピークが観測され，−1.9 V で定電位電析を行うと Pd(0)が電極上に析出することが確認された．

Fig. 2 にリング電極の電位を−1.25 V に保持しながらディスク電極の電位を負方向に掃引した際のリニアスイープボルタモグラムを示す．ディスク電極において−1.9 V 付近から還元電流が立ち上がるにしたがって，リング電極で酸化電流が観測された．CV では−1.25 V に酸化電流が観測されなかったことから，この酸化電流は反応中間種の酸化反応であると考えられる．$Pd(acac)_2$ は *N, N'*-ジメチルホルムアミド中，水銀電極上において不安定な Pd(I)が生成することが報告されている[4]．これらのことから，−1.9 V 付近では(1)および(2)に示すような過程を経て，Pd(0)が析出したと考えられる．

$$Pd(acac)_2 + e^- \rightarrow [Pd(acac)_2]^- \quad (1)$$

$$2[Pd(acac)_2]^- \rightarrow Pd(0) + 2acac^- + Pd(acac)_2 \quad (2)$$

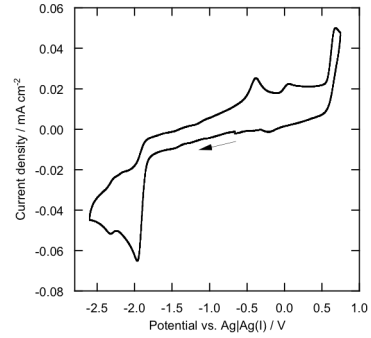


Fig. 1 Cyclic voltammogram of a GC electrode in BMPTFSA containing 5 mM $Pd(acac)_2$ at room temperature. Scan rate was 10 mV s^{-1}.

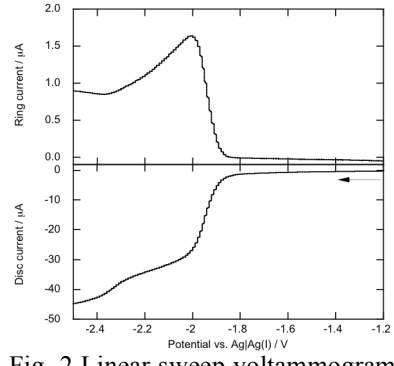


Fig. 2 Linear sweep voltammogram of a rotating ring-disk electrode in BMPTFSA containing 5 mM $Pd(acac)_2$ at room temperature. Scan rate of a Pt disk was 10 mV s^{-1}. Ring potential was −1.25 V. Rotating speed was 1500 rpm.

(1) S. Richert, P. Tsang, and D. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **28**, 2471-2475 (1989).
(2) A. Ejigu, P. Greatorex-Davies, and D. Walsh, *Electrochem. Commun.*, **54**, 55-59 (2015).
(3) K. Yoshii, Y. Oshino, N. Tachikawa, K. Toshima, and Y. Katayama, *Electrochem. Commun.,* **52**, 21-24 (2015).
(4) M. Hirota and S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan,* **48**, 2825-2828 (1975).

1B10

Electrochemical preparation of platinum nanoparticles from bis(acetylacetonato)platinum(II) in some amide-type ionic liquids

○スルタナ シャルミン[1]、立川直樹[1]、吉井一記[1]、マガグニン ルカ[2]、片山 靖[1]
（慶大理工[1]、ミラノ工科大学[2]）

Sharmin Sultana[1], Naoki Tachikawa[1], Kazuki Yoshii[1], Luca Magagnin[2], Yasushi Katayama[1]
(Keio Univ.[1], Politecnico Di Milano[2])

１．Introduction

Platinum (Pt) and Pt nanoparticles have been well known as important catalysts for various reactions which include water electrolysis, fuel cell and so on. Bis(acetylacetonato)platinum(II) ($Pt(acac)_2$) has been widely used as a precursor for preparation of Pt nanoparticles by chemical reduction. Electrochemical preparation of Pt nanoparticles has been reported in an ionic liquid containing Pt halogeno complexes[1]. However, electrochemical study of $Pt(acac)_2$ has not been reported in ionic liquids (ILs) so far. Recently, we have reported on the electrochemical preparation of palladium nanoparticles from $Pd(acac)_2$ in an amide-type ionic liquid[2]. In the present study, electrochemical preparation of Pt nanoparticles has been investigated in some bis(trifuoromethylsulfonyl)amide ($TFSA^-$) ILs composed of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium (BMP^+), 1-hexyl-1-methylpyrrolidinium (HMP^+) and 1-decyl-1-methylpyrrolidinium (DMP^+) containing $Pt(acac)_2$.

２．Experimental

The bromides, BMPBr, HMPBr, and DMPBr, were prepared by the reaction of 1-methylpyrrolidine with butyl bromide, hexyl bromide, and decyl bromide, respectively. The ILs were prepared by the metathesis reaction of LiTFSA with each dialkylpyrrolidinium bromide in deionized water, extracted with dichloromethane, and finally dried under vacuum at 100 °C for 24 hours. Electrochemical measurements were conducted with an air-tight three-electrode cell. A glassy carbon (GC, 0.0707 or 1.54 cm^2) disk electrode was used as a working electrode. A Pt wire was used as a counter electrode. A Ag wire immersed in BMPTFSA containing 0.1 M $AgCF_3SO_3$ was used as a reference electrode.

３．Results and discussion

$Pt(acac)_2$ was dissolved in BMPTFSA, HMPTFSA, and DMPTFSA to give pale yellow transparent liquids. Cyclic voltammograms (CVs) of a GC electrode in BMPTFSA, HMPTFSA, and DMPTFSA containing 5 mM $Pt(acac)_2$ showed a well-defined cathodic current peaks around -1.7 V, as shown in Fig. 1. The observed current peaks were assignable to the reduction of $Pt(acac)_2$ to Pt. Potentiostatic electrolysis of BMPTFSA, HMPTFSA, DMPTFSA containing 5 mM $Pt(acac)_2$ were conducted on GC electrodes at -1.7 V at 130 °C. The appearance of the electrolytes turned to reddish black from pale yellow, indicated formation and dispersion of nanoparticles in ILs after electrolysis. The accumulation bulky cations of ILs at the negatively polarized electrode might lead to formation of Pt nanoparticles by inhibiting such surface processes as diffusion and crystal growth[1-3]. Pt nanoparticles dispersed in ILs were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and electron diffraction diagrams. The average sizes of the Pt nanoparticles obtained in BMPTFSA, HMPTFA, and DMPTFSA were estimated to be 2.6 ± 0.7, 4.1 ± 1.2, and 4.3 ± 0.7 nm (in diameter), respectively. An increase in the average size of the Pt nanoparticles with an increase in the alkyl chain length of cations of ILs was suggested to be related to the flux of Pt adatoms to the electrode depending on the viscosity of the ILs[3].

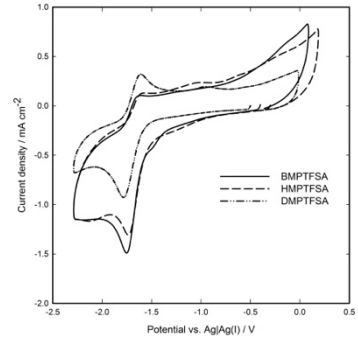


Fig. 1 CVs of a GC electrode in BMPTFSA, HMPTFSA, and DMPTFSA containing 5 mM $Pt(acac)_2$ at 130 °C. Scan rate = 1000 mV s^{-1}.

Acknowledgements

A part of this work was financially supported by Keio Leading-edge Laboratory of Science and Technology (KLL).

References

[1] Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, and K. Toshima, *J. Electrochem. Soc.* **160**, D423 (2013).
[2] K. Yoshii, Y. Oshino, N. Tachikawa, K. Toshima, and Y. Katayama, *Electrochem. Commun*., **52**, 21 (2015).
[3] Y. Katayama, Y. Oshino, N. Ichihashi, N. Tachikawa, K. Yoshii, and K. Toshima, *Electrochim. Acta*, **183**, 37 (2015).

1B11

イオン液体／金属スパッタリングによる Au 系合金ナノ粒子の作製と電極触媒活性

○亀山達矢[1]，板谷和哉[1]，桑畑進[2]，鳥本司[1]（名大[1]，阪大[2]）

Electrocatalytic Activities of Au-Based Alloy Nanoparticles Prepared by an Ionic Liquid / Sequential Metal Sputtering Technique

Tatsuya Kameyama,[1] Kazuya Itadani[1] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

1．目的

合金ナノ粒子はその組成や混合状態に依存する特異な物理化学特性を示すため、触媒をはじめとする様々な分野での応用が検討されている。コロイド状の合金ナノ粒子の多くは、液相中での化学還元により合成されるが、金属前駆体の反応性が金属種により異なるため、合金組成やナノ構造の精密な制御が難しい。一方、我々の研究グループでは、蒸気圧が極めて低いイオン液体に対して、同時に二種類以上の金属をスパッタすることにより（イオン液体／金属スパッタリング法）、液体中に分散したコロイド状の合金ナノ粒子を作製し、これまでに Au-Ag[1]、Au-Pt[2]、Au-Pd[3] の合金ナノ粒子の合成と化学組成制御に成功した。さらに作製した Au-Pd 合金ナノ粒子が、電極触媒としてエタノール酸化反応に対して高い活性を示すことを報告した[3]。本研究では、イオン液体へ逐次的に金属スパッタリングを行うことで、新たに Au-Rh 合金ナノ粒子の作製を試み、得られた粒子の酸素還元反応（ORR）に対する電極触媒活性を評価した。

2．実験

イオン液体として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（EMI-BF4）（0.60 cm^3）を用いた。Ar 雰囲気下、Au はスパッタ電流 10 mA、圧力 2 Pa、Rh は 10 mA、3 Pa の条件で、このイオン液体に Au、Rh の順で逐次的にそれぞれ 5 分間スパッタリングすることにより金属ナノ粒子を作製した。得られたナノ粒子分散イオン液体にカーボンブラック（CB）を加えて加熱することで、CB に担持された Au-Rh 合金ナノ粒子を得た（Au-Rh/CB）。Au-Rh/CB を回転リングディスク電極上に固定化し、酸素飽和させた 0.5 mol dm^3 KOH 中での対流ボルタンメトリー測定により、ORR に対する電極触媒活性を評価した。

3．結果および考察

Au および Rh ターゲットを逐次的にスパッタしたイオン液体を CB と混合し、300 度で 30 分間加熱すると、平均粒径 4.0 nm の球状粒子が CB 上へ高密度に担持された（Fig. 1）。同様にスパッタリングにより得られた Au および Rh ナノ粒子を CB に担持させると、平均粒径がそれぞれ 18 nm および 2.0 nm の粒子が担持されたことから、Au-Rh は Au あるいは Rh ナノ粒子の混合物ではないことがわかる。XPS スペクトルの $4f_{7/2}$ シグナルは純 Au のものよりも高エネルギー側へシフトし、CB 上で Au-Rh 粒子が合金となっていた。

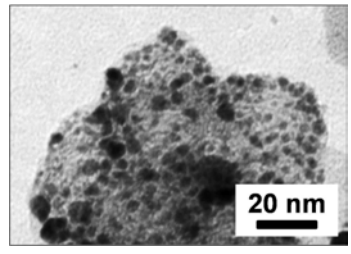


Fig. 1 TEM image of Au-Rh nanoparticles immobilized on CB.

Figure 2 に Au-Rh/CB の酸素飽和 KOH 電解質水溶液中で測定した、対流ボルタモグラムを示す。Au-Rh/CB の酸素還元の開始電位は 0.89 V vs. RHE であり、Au 粒子（0.83 V vs. RHE）や Rh 粒子（0.86 V vs. RHE）の電位より正側となったことから、Au-Rh の合金化によって酸素還元反応の過電圧が減少したことがわかる。さらに、金属重量あたりの酸素還元電流は、Au<Rh<Au-Rh の順で大きくなった。反応電子数を見積もったところ、Au、Rh、Au-Rh の各粒子ではそれぞれ 2.0、3.3、3.3 となり、Au-Rh の反応電子数は Rh 粒子と同じであった。以上のことから、本手法で作製した Au-Rh ナノ粒子は、Au 粒子や Rh 粒子に比べ、合金化により酸素還元活性が向上したことがわかった。

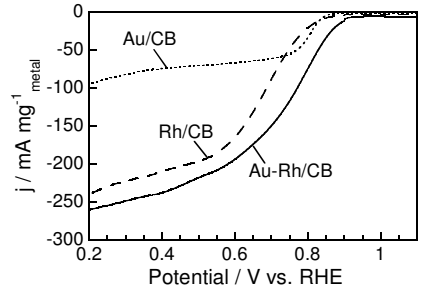


Fig. 2 Liner sweep voltammograms of Au/CB, Rh/CB, and Au-Rh/CB in O_2-saturated 0.5 mol dm^{-3} KOH solution with a rotating speed of 1600 rpm.

(1) T. Torimoto, *et al., Chem. Commun.*, **6**, 691 (2006)
(2) S. Kuwabata, *et al, RSC Adv.*, **2**, 8262 (2012)
(3) T. Torimoto, *et al, Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15**,** 7286 (2013)

1B12

金属スパッタリングにより作製した Ru-Ni 複合ナノ粒子の尿素酸化活性

○栄山裕紀 [1]，板谷和哉 [1]，亀山達矢 [1]，桑畑進 [2]，　鳥本司 [1]（名古屋大 [1]，大阪大 [2]）

Preparation of Ru-Ni Nanoparticles by an Ionic Liquid/Metal Sputtering Technique for the Application to Electrocatalyst for Urea Oxidation

H. Kuwayama,[1] K. Itadani,[1] T. Kameyama,[1] S. Kuwabata,[2] and T. Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

金属ナノ粒子は、大きな比表面積をもつこと、結晶のエッジ部分などの触媒活性点として働くと期待される部分が数多く表面に存在する。さらに、複数元素からなる合金ナノ粒子では、成分金属の電子状態や集合・配列状態に変化が生じるために、その触媒作用が大きく変化する。これらの特徴から、金属ナノ粒子の触媒活性はナノ粒子のサイズや組成を制御することで大きく向上すると期待される。私たちはこれまでに新規な合金ナノ粒子合成法して、イオン液体／金属スパッタリング法を開発した。この方法は、蒸気圧が極めて低いイオン液体に対し、同時に二種類以上の金属をスパッタ蒸着することで、副生成物を生じることなく合金ナノ粒子を作製しその組成を自在に制御することに成功している [1]。さらに、この手法で作製した Au-Pd 合金ナノ粒子が、電極触媒としてエタノール酸化反応に対し高い活性を示すことを報告した [2]。本研究ではイオン液体／金属スパッタリング法により新規 Ru-Ni 複合ナノ粒子を作製し、その尿素酸化反応に対する電極活性に及ぼす粒子組成の影響を評価した。

２．実験

イオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（EMI-BF_4）（0.60 cm^3）をスライドガラス上に均一に塗布し、アルゴン雰囲気下、スパッタ電流 40 mA 、圧力 6.0 Pa の条件で、Ru および Ni を EMI-BF_4 へ逐次的にスパッタ蒸着した。この時、組成比は Ru のスパッタ時間を変化させることで制御した。スパッタ後のナノ粒子分散イオン液体にカーボンブラック (CB) を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら 30 分間加熱し、CB 担持 Ru-Ni 複合ナノ粒子 (Ru-Ni/CB) を作製した。得られた Ru-Ni/CB の尿素酸化反応触媒活性をサイクリックボルタメトリー (CV) 測定により評価した。

３．結果および考察

Ru および Ni ターゲットを逐次的にスパッタしたイオン液体では、粒径が約 0.9 nm の球状粒子が観察された。この溶液を CB と混合し、300 ℃で 30 分間加熱すると、平均粒径 4.0 nm の球状粒子が CB 上に担持された（図 1）。粒子組成を蛍光 X 線分析により求めたところ、Ru : Ni＝3 : 7 となった。Ru-Ni/CB ナノ粒子の組成比は Ru のスパッタ時間を変えることで制御できた。得られた Ru-Ni/CB ナノ粒子の XPS スペクトルは、金属 Ni に帰属されるピークが観測でき、これは Ni のみをスパッタリングした粒子では観察されなかった。これらのことから、Ru と Ni を逐次スパッタするとこれらの金属の間で相互作用し、CB 上に Ru-Ni 複合ナノ粒子が担持されることが示唆される。図 2 には、0.6 V vs. Ag/AgCl の電位における尿素酸化電流密度と粒子中の Ni 含有量との関係を示す。Ru-Ni ナノ粒子の組成に対して電流密度は山なりの依存性が見られた。特に、組成比が Ru : Ni = 3 : 7 の Ru-Ni ナノ粒子が最も高い電極触媒活性を示し、その値は Ni ナノ粒子の約 8.7 倍であった。Ni ナノ粒子よりも活性が高いのは、Ru と複合化することで、Ni の電子状態が変化したためと考えられる。

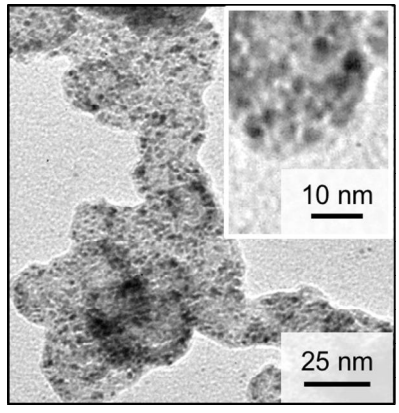


図 1. 300 ℃ の加熱により CB に担持した Ru-Ni/CB の TEM 像。粒子組成は Ru：Ni＝3：7。

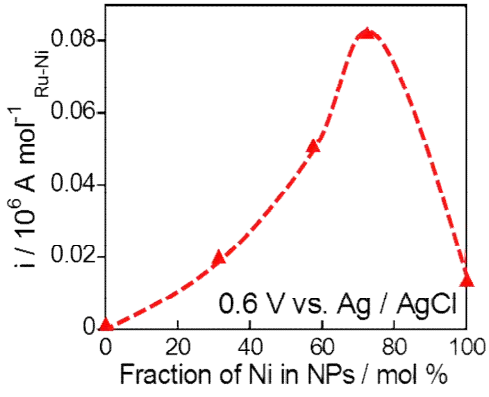


図2. Ru-Ni粒子中のNiの含有量と0.6 V vs. Ag/AgCl の電位における尿素酸化電流密度の関係。

参考文献 (1) T. Torimoto, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2008, 691.
(2) T. Torimoto, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 7286.

1B17

溶融 $CaCl_2$ 中におけるホウケイ酸ガラスの電解還元

○片所優宇美[1]，楊肖[1]，安田幸司[1]，野平俊之[1]
（京都大学[1]）

Electrochemical Reduction of Borosilicate Glass in Molten $CaCl_2$

Yumi Katasho,[1] Xiao Yang,[1] Kouji Yasuda,[1] and Toshiyuki Nohira[1] (Kyoto Univ.,[1])

１．目的

ガラス固化体中の長寿命核分裂生成物(LLFP)を分離回収し，核変換技術により短寿命核種や安定同位体核種とすることで放射性廃棄物を低減・資源化するシナリオが提案されている[1]．筆者らは，ガラス固化体中のLLFP を分離回収可能な状態とする方法として，溶融 $CaCl_2$ 中の電解還元を提案している[2]．これまでの研究では，モデルケースとして行ったホウケイ酸ガラスの電解還元において，定電位電解で得た還元物に結晶性 Si が含まれていることを確認している[2]．本研究では，同様の実験条件により得た還元物に対して，X 線光電子分光 (XPS)等を行い，SiO_2 成分だけでなく B_2O_3 成分や Al_2O_3 成分の還元挙動を検討した結果を報告する．

２．実験

実験は 1123 K の Ar 雰囲気下の溶融 $CaCl_2$ 中で行った．作用極として，ホウケイ酸ガラス製の封入型電極(ガラス管径 ϕ 8 mm × 2 mm, 中心軸に直径 2 mm の W 棒使用)を用いた．ホウケイ酸ガラスの成分は，SiO_2 81.1 wt%, B_2O_3 12.6 wt%, Al_2O_3 2.3 wt%, Na_2O/K_2O 4.0 wt%である．対極にはグラファイト電極，参照極には Ag^+/Ag 電極を用いた．0.9 V vs. Ca^{2+}/Ca で 60 分の定電位電解を行い，水洗後に還元部のみを取り出して，カーボンテープの上へ均一に広げて載せた．還元物表面の酸化膜を Ar エッチングで除去した後，XPS 測定を行った．また，還元前のホウケイ酸ガラスを粉末にし，同様に XPS 測定を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に XPS 測定の結果を示す．B 1s スペクトルにおいて，還元前はホウケイ酸ガラスの構造に由来する B–O 結合のみが観測されたが, 還元部には B–B 結合もしくは B–Si 結合に帰属されるピークが見られた(Fig. 1(a))．これまでの研究[2]において，サイクリックボルタンメトリーと熱力学計算で示唆されていた，ホウケイ酸ガラス中の B_2O_3 の還元を，XPS 分析により確認することができた．また，Si 2p スペクトルにおいて，Si–Si 結合に帰属するピークが観測され (Fig. 1(b))，過去に XRD で明らかとなっていた SiO_2 の還元が XPS からも確認された．当日は，他の電位で還元した試料や Al_2O_3 成分の挙動についても報告する予定である．

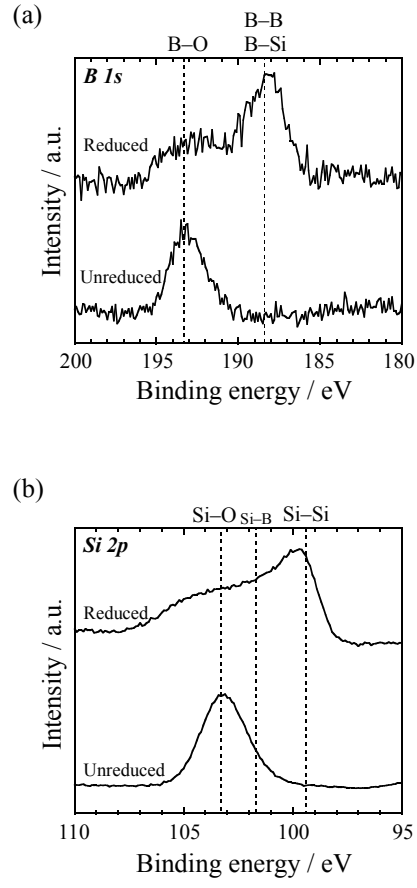


Fig. 1 XPS spectra of (a) B 1s and (b) Si 2p for the borosilicate glass samples before and after the electrolytic reduction at 0.9 V vs. Ca^{2+}/Ca for 60 minutes in $CaCl_2$ at 1123 K.

４．謝辞

本研究の一部は，革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の支援を受けて行われました．関係者各位に感謝します．

５．参考文献

(1) 革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)ホームページ，<http://www.jst.go.jp/impact/program08.html>
(2) 片所優宇美，楊肖，安田幸司，野平俊之，第 47 回溶融塩化学討論会講演要旨集，pp. 64-65 (2015).

1B18

易水溶性 KF–KCl 溶融塩中におけるチタン電析反応

○法川勇太郎，安田幸司，野平俊之（京都大）

Electrodeposition Reaction of Titanium in Water-soluble KF–KCl Molten Salt
Yutaro Norikawa, Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

１．目的

チタンは高い耐腐食性や耐熱性、比強度といった優れた特性を有する金属である。しかし、生産コストが高く、製錬や加工が難しいことが、広範な利用の妨げとなっている。現在、チタンやチタン化合物の高耐食性や高強度等の特性を膜として利用するため、CVD や PVD 等を用いた乾式成膜法が一部工業化されているが、複雑な形状の基板には成膜できない等の問題がある。このような問題を解決し得るチタン成膜法として、溶融塩中での電気めっきが考えられる。これまでにも、NaCl–KCl 浴や LiF–NaF–KF 浴中におけるチタン電析についての報告がある[1–2]。筆者らは、電析用の溶融塩として、電析物に付着した塩を水洗により容易に除去できる KF–KCl 系に注目した[3]。今回は、Ti イオン源として K_2TiF_6 を添加した後、スポンジチタンを用いて Ti(IV)を十分に Ti(III)に変化させた系からのチタン電析を試みたので報告する。

２．実験

実験は Ar 雰囲気のグローブボックス内で行った。溶融塩は、共晶 KF–KCl 中へ K_2TiF_6 を 0.1–5.0 mol% 添加したものを 923 K で用いた。さらに浴中へスポンジチタン 5–10 g を添加し、均等化反応によって Ti(IV)イオンを Ti(III)イオンへ変えた。作用極として Ni 板電極を、対極として Ti 棒を、擬似参照極として Pt 線を用いた。擬似参照極の電位は、Mo 線上に電気化学的に析出させた金属 K の電位(K^+/K 電位)で較正した。定電流電解により作製した試料は、表面に付着した塩を水洗除去した後、SEM/EDX 並びに XRD を用いて分析した。

３．結果および考察

定電流電解による試料の作製は、K_2TiF_6 の添加量を 0.1–5.0 mol%、電流密度を 25–250 mA cm^{-2} の範囲で変化させて行った。一例として、K_2TiF_6 添加量 0.1 mol%の浴中において、電流密度 100 mA cm^{-2} で 100 分の電析を行った試料の XRD パターンを Fig.1 に示す。この結果より、結晶性の金属 Ti の電析が確認された。また、Fig.2 に表面 SEM 像を示す。ここで観察された粒径 20 μm 程度の結晶状の電析物について EDX 分析を行ったところ、Ti のみが検出された。電解中の電位は 0.35 V vs. K^+/K より卑であり、サイクリックボルタンメトリーで観測された複数の還元波のうち最も卑に位置する電位であった。このことから、貴な電位の還元波では Ti–Ni 合金の形成が起こり、0.35 V よりも卑な電位で金属 Ti が析出するものと考えられる。当日は他の種々の条件で得られた電析試料の分析結果についても報告する予定である。

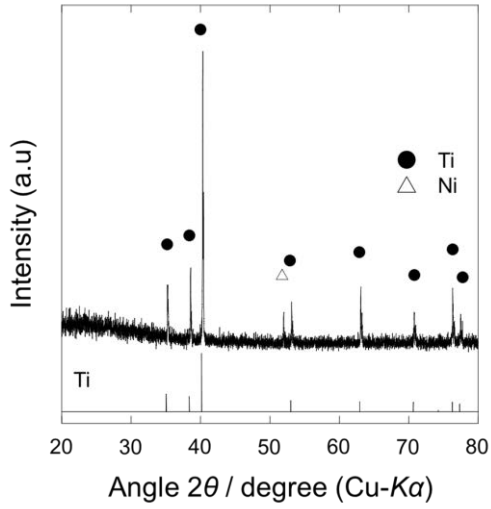


Fig. 1 An XRD pattern of the sample obtained by galvanostatic electrolysis of a Ni plate at 100 mA cm^{-2} for 100 min in molten KF–KCl–K_2TiF_6 (0.1 mol%) after the immersion of sponge Ti at 923 K.

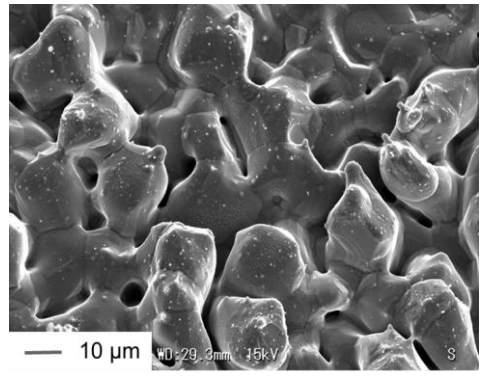


Fig. 2 A surface SEM image of the sample obtained by galvanostatic electrolysis of a Ni plate at 100 mA cm^{-2} for 100 min in molten KF–KCl–K_2TiF_6 (0.1 mol%) after the immersion of sponge Ti at 923 K.

謝辞　本研究の一部は住友電気工業株式会社との共同研究契約の下で行われた。関係各位に感謝する。

[1]. 沼田博雄, *表面技術*, **49**, 341 (1998).
[2]. A. Robin, *Mater. Lett.*, **34**, 196 (1998).
[3]. 法川勇太郎、安田幸司、野平俊之、第 47 回溶融塩化学討論会講演要旨集、66 (2015).

1B19

溶融 $CaCl_2$ 中での V_2S_3 の電解還元

○松崎隆洋，鈴木宣好，南家綾江，夏井俊悟，菊地竜也，鈴木亮輔（北海道大）

Electrolytic reduction of V_2S_3 in molten $CaCl_2$

Takahiro Matsuzaki, Nobuyoshi Suzuki, Ayae Nange, Shungo Natsui, Tatsuya Kikuchi, Ryosuke O. Suzuki
(Hokkaido Univ.)

１．目的

バナジウムは水素吸蔵合金や二次電池の材料として近年注目を集めている金属であるが、Al テルミット法と電子ビーム溶解を組み合わせた現行の製造プロセスは、純度向上のために莫大なエネルギーおよび人件費を要し、生産性が悪い。そこで比較的還元されやすい V_2S_3 を出発原料とし、Ti の製錬法として考案された溶融塩電解の一種である OS 法を用いた電解還元により高純度バナジウムを生成することを検討する。本実験では、V_2S_3 を用いた OS 法による金属バナジウム製造モデルの検証と、実験条件が電解挙動および還元試料に与える影響の調査を目的とする。

２．実験

600℃で真空保持した任意の組成の $CaCl_2$-CaS を、Ar 雰囲気、900℃に昇温して溶融した。炭素をアノード、V_2S_3 を充填した Ti バスケットをカソードとして浸漬し、電解電圧 E=3.0 V の定電圧電解を行ない、投入した V_2S_3 の理論還元電気量 Q_0 に対し 200%の電気量 Q を与えた。電解後のカソードから得た試料を水と酢酸で洗浄し、酸素・硫黄濃度測定、XRD 分析、SEM などによる観察を行なった。同様に電気量 Q/Q_0 および出発原料を変更した電解実験も行なった。

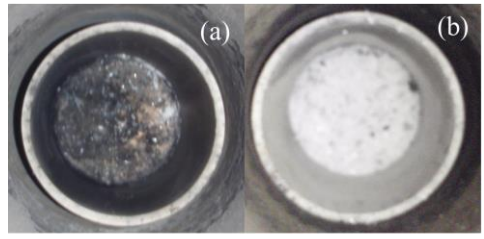


Fig. 1 Pictures of surface of solidified molten salt after (a) V_2S_3 and (b) V_2O_3 reduction

３．結果および考察

CaS 濃度 0.5mol%、Q/Q_0=200%、E=3.0 V での実験において、試料の還元により金属 V を得たことを確認し、電解後にチャンバーの蓋の内側に付着していた S_8、および排気に含まれる CS_2 をそれぞれ XRD と気体検知管により検出した。また、Fig. 1 に示すように、V_2O_3 還元後の固体塩上部には大量の黒色粉末が存在しており、これはアノードから発生した二酸化炭素の還元により生成した炭素であると考えられる。V_2S_3 還元後の固体塩上部には黒色粉末がみられず、炭素を含んだ気体の還元反応があまり起きなかったと考えられ、試料の炭素汚染の低減につながる。

CaS 添加量と試料中の酸素・硫黄濃度、および電解時の定常電流の関係を Fig. 2 に示す。CaS 添加量の減少に伴い硫黄濃度は 1000ppm 以下まで指数関数的に減少したものの、電流値の減少も見られた。この電流値減少は浴中 Ca^{2+}の不足によるものであり、電解所要時間の増加につながる。また高 CaS 濃度領域に見られる還元試料の不純物の増加は、金属 Ca 生成速度の急増に伴うバナジウムの還元反応に寄与しない Ca の増加によるものである。また Fig. 3 に示すように、電解電気量の増加に伴い酸素・硫黄濃度は低下し、電解電気量の増加に対する硫黄の減少は急激で、酸素の減少は緩やかであった。いずれの条件における実験でも、V_2S_3 から金属 V までの還元が完了し、脱酸・脱硫の段階に入っている。

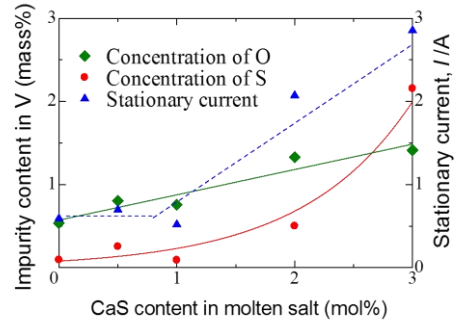


Fig. 2 Sulfur and oxygen concentration in V and stationary current at various CaS contents in $CaCl_2$

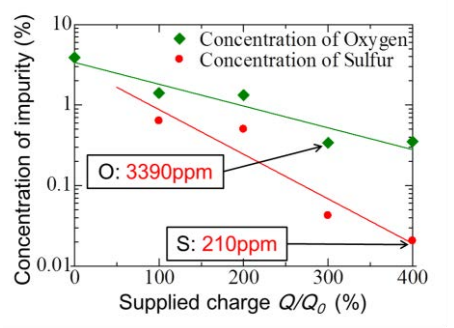


Fig. 3 Sulfur and oxygen concentration in V at various CaS contents in $CaCl_2$

1B20

易水溶性 KF-KCl 溶融塩中からの結晶 Si 膜電析における最適電解条件の検討

○佐伯一麦[1]，安田幸司[1]，野平俊之[1]，萩原理加[1]，本間敬之[2]（京都大[1]，早稲田大[2]）

Optimum Conditions for the Electrodeposition of Crystalline Silicon Films in Water-soluble KF–KCl Molten Salt

Kazumi Saeki,[1] Kouji Yasuda,[1] Toshiyuki Nohira,[1] Rika Hagiwara,[1] and Takayuki Homma[2]
(Kyoto Univ.,[1] Waseda Univ.[2])

１．目的

我々は、Si 系太陽電池への応用を目指した Si 成膜法として、電解浴に KF–KCl 混合溶融塩、Si 源として $SiCl_4$ を用いた電析法を提案している[1]。KF と KCl はいずれも水への溶解度が高く、電析物表面に付着した塩を水洗によって容易に除去できる特長を有し、$SiCl_4$ は高純度化が容易かつ比較的安価な Si 源である。ここで、溶融 KF–KCl へ $SiCl_4$ を吹き込むと溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 系とほぼ同じ状態となる[1]。これまでに、923 K の溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 系において、Ag 線基体との密着性が良く、緻密かつ平滑な Si 膜を電析するための最適な電流密度と K_2SiF_6 濃度について報告した[2]。一方、1073 K の溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 系においても同様に最適電解条件に関する検討を行ったが[3]、高温にすると Ag 線基体と Si の密着性に問題がでることが多くなった。今回は、Ag 基体を平板状にすると高温においても Si との密着性が良くなることが分かったため、電流密度と K_2SiF_6 濃度を変化させて最適電解条件に関する詳細な検討を行ったので報告する。

２．実験

実験は Ar 雰囲気下のグローブボックス中において、1073 K の共晶 KF–KCl(KF:KCl = 45:55 mol%)中へ、所定量の K_2SiF_6 を添加した系で行った。作用極には Ag 板(4 mm×10 mm×0.20 mm)を用い、対極にはグラッシーカーボンロッド、参照極には Pt 擬似参照極を用いた。ただし、電位は電気化学的に析出させた K^+/K 電位で較正した。定電流電解により作製した試料は、表面に付着した塩を水洗除去した後、SEM/EDX 等を用いて分析した。

３．結果および考察

浴中への K_2SiF_6 添加量を 0.50–8.0 mol%、電流密度を 50–400 mA cm^{-2} の範囲で変化させて定電流電解を行い、電析試料を作製した。代表的な結果として、電流密度が 100 mA cm^{-2} のときの試料の断面 SEM 像を Fig. 1 に示す。K_2SiF_6 添加量が 0.5 mol%の場合(Fig. 1(a))、一部がコブ状形態である電析 Si 膜が得られた。一方、K_2SiF_6 添加量が 2.0 mol%の場合、Fig. 1(b)に示すように、基板との密着性が良く、緻密で比較的平滑な電析 Si 膜が得られた。当日は、良好な電析物が得られる電解条件についての詳細な結果に加え、電析 Si の電子線後方散乱回折(EBSD)分析の結果も合わせて報告する予定である。

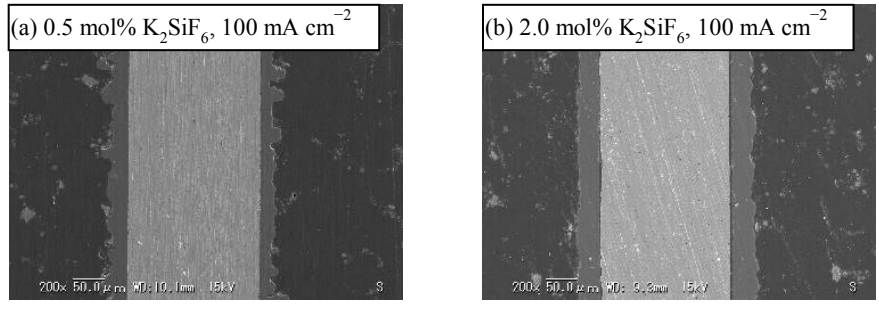


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of the samples obtained by galvanostatic electrolysis of an Ag plate at 100 mA cm^{-2} in molten KF–KCl–K_2SiF_6(0.5 or 2.0 mol%) at 1073 K.

４．謝辞

本研究の一部は、JST-CREST「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」の支援により行われた。

参考文献

(1) K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, and T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **162**(9), D444 (2015).
(2) K. Yasuda, K. Maeda, T. Nohira, R. Hagiwara, and T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **163**(3), D95 (2016).
(3) 佐伯一麦、前田一真、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、第 47 回溶融塩化学討論会講演要旨集、39 (2015).

1B21

溶融 $CaCl_2$ 中における液体 Zn 陰極上での SiO_2 直接電解還元挙動

○井戸彬文[1]，楊肖[1]，安田幸司[1]，野平俊之[1]，萩原理加[1]，本間敬之[2]（京都大[1]，早稲田大[2]）

Behavior of Direct Electrolytic Reduction of SiO_2 on Liquid Zn Cathode in Molten $CaCl_2$

Akifumi Ido[1], Xiao Yang[1], Kouji Yasuda[1], Toshiyuki Nohira[1], Rika Hagiwara[1] and Takayuki Homma[2]
(Kyoto Univ.[1], Waseda Univ.[2])

1．目的

筆者らは、新規太陽電池級 Si 製造法として、1123 K の溶融 $CaCl_2$ 中において SiO_2 の電解還元により Si を生成する方法を提案している[1,2]。

$$SiO_2 + 4\ e^-(\text{through conductor}) = Si + 2\ O^{2-} \quad (1)$$

さらに、最近では連続電解法の構築に向けて、SiO_2 粉末をセル底部の液体 Zn 陰極上で電解還元するプロセスを提案している[3]。このプロセスは、(1)SiO_2 電解還元により液体 Si–Zn 合金を生成する電解工程、(2)降温により液体 Si–Zn 合金から Si の一部を析出させて回収する析出工程、(3)残留 Zn の揮発除去や一方向凝固を行う精製工程から構成される。今回は、液体 Zn 陰極上での SiO_2 電解還元反応の解析結果について報告する。

2．実験

実験は Ar 雰囲気下で温度を 1123 K に保持して行い、アルミナるつぼ内で $CaCl_2$ を溶融させた。さらに、その中に液体 Zn の入った小さなアルミナるつぼを配置し、内部に W リード線を通した外径 6 mm の石英管電極を、液体 Zn に挿入することで作用極とした(Fig. 1)。対極にはグラファイト電極、参照極には Ag^+/Ag 電極を用いた。石英管電極の定電位電解を行い、電解後の電極はマイクロスコープでの観察や SEM/EDX 分析を行った。また、炉冷により得られた Zn 金属塊についても、断面の SEM/EDX 分析を行った。

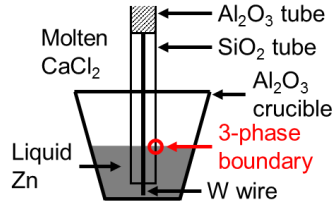


Fig. 1 Schematic drawing of the working electrode.

3．結果および考察

電位 0.9 V(vs. Ca^{2+}/Ca)で 60 分間の定電位電解を行った後の石英管電極の写真を Fig. 2 に示す。Zn/$CaCl_2$/SiO_2 の三相界面付近において管径が減少して、黒茶色の物質が生成した。マイクロスコープで観察した結果、反応前と比べて管径が 0.23 mm 減少していた。また、石英管表面の SEM/EDX 分析の結果、黒茶色の生成物が Si であることが確認された。さらに、Zn 金属塊の断面 SEM/EDX 分析から、Fig. 3 に示すように、Zn マトリックス中に直径最大 1 mm 程度の Si 粒子が析出していることが確認された。以上より、SiO_2 が液体 Zn 陰極上で電解還元され、生成した Si が液体 Zn に溶解して液体 Si–Zn 合金となることが示された。当日は、還元反応による石英管の管径減少速度から考察した、反応メカニズムについても報告する予定である。

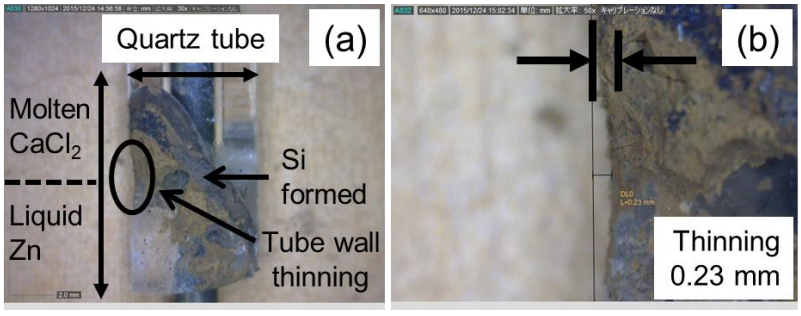


Fig. 2. (a) A photograph of the quartz tube electrode after potentiostatic electrolysis at 0.9 V for 60 min, and (b) an enlarged view of photo (a).

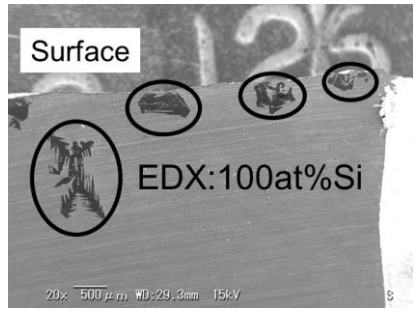


Fig. 3. A cross sectional SEM image of the Zn metal ingot.

謝辞 本研究の一部は JST-CREST の支援を受けて行われました。関係各位に感謝します。

参考文献

(1) T. Nohira, K. Yasuda and Y. Ito, *Nature Materials*, **2**(6), 397 (2003).
(2) K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara and Y. H. Ogata, *Electrochimica Acta*, **53**, 106 (2007).
(3) 安田幸司, *溶融塩および高温化学*, **58**, 20 (2015).

1B22

低融点アルカリ金属溶融塩中における合剤電極の界面電荷移動抵抗

○窪田啓吾，松本　一（産業技術総合研究所　電池技術研究部門）

Charge Transfer Resistance of Composite Electrode in Low-melting Lithium Molten Salt

Keigo Kubota, Hajime Matsumoto (Advanced Industrial Science and Technology)

１．目的

低融点化効果の高い非対称アミドアニオンを含むアルカリ金属溶融塩はリチウム二次電池用電解液として使用可能であり、既存の電解液と比べて非常に高粘度、低イオン伝導率であるにもかかわらず同等以上の電流密度で充放電できる。[1]今回は、電解質以外の部位に着目し、リチウム二次電池用合剤電極における活物質固相内の Li 拡散係数および合剤電極と電解質間の界面電荷移動抵抗を測定し、高いレート特性の要因について検討した。

２．実験

既出の方法[1]により最も低融点の $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN](65 ºC での粘度 4600 mPa·s, [Li^+] 3.1 mol·dm^{-3})と $LiFePO_4$ 合剤正極シート(活物質層の厚み 8 μm)を作製した。比較例として $LiPF_6$ を EC-DMC 混合有機溶媒(体積比 1:1)に 1 mol·dm^{-3} 添加した有機電解液(65 ºC での粘度 2.1 mPa·s)を用いた。アルゴン雰囲気グローブボックス([H_2O] < 0.5ppm, [O_2] < 0.5 ppm)内で耐熱性ステンレス容器に密閉し Li ハーフセルを構築し、電気化学交流インピーダンス(EIS)およびサイクリックボルタメトリー(CV)を行った。

３．結果および考察

$LiFePO_4$ 固相内の Li^+拡散がレート特性の優劣の要因である可能性を踏まえ、CV での $LiFePO_4$ の Li^+の脱離・挿入による電流のピーク値を Randles–Sevchik 式[2]に導入して $LiFePO_4$ 固相内の Li^+拡散係数(D_{Li})を測定した(Fig. 1)。65 ºC における $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN]の D_{Li} は 9.1×10^{-12} $cm^2\cdot s^{-1}$ と有機電解液の約半分であった。従って、充放電において $LiFePO_4$ 固相内の Li^+拡散が律速であるならば有機電解液の方が溶融塩よりも優れたレート特性を示すはずであり、溶融塩が優位である要因は別にあると考えられる。

次に $LiFePO_4$ と電解質間の界面抵抗(R_{LFP})に着目した。これまでの $LiFePO_4$ については満充電または完全放電時の EIS 測定では Li 金属との界面抵抗(R_{Li})との分離が困難であったため[1]、今回は放電深度 50%(Li-$Li_{0.5}FePO_4$ セル)のセルと Li 対称セルの比較から R_{Li}(高周波数側の円弧)と R_{LFP}(低周波数側の領域)を定めた(Fig. 2)。R_{Li} については $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN]は 1.7 Ω·cm^{-2} と有機電解液の 2.8 Ω·cm^{-2} よりも小さく、一方 R_{LFP} はどちらも 2.7 Ω·cm^{-2} と等しいことが分かった。粘度が 2000 倍以上の $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN]が同等の界面抵抗を示すことは溶媒を含まない溶融塩では界面移動の際に Li^+の溶媒の乖離が生じないためと考えられ、また Li 金属に対しては有機溶媒由来とは異なる皮膜を形成している可能性がある。このことから溶融塩の優れたレート特性は電極との界面に要因があると考えられる。発表では粘性、Li 濃度を $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN]に合わせた電解液との比較を行う予定である。

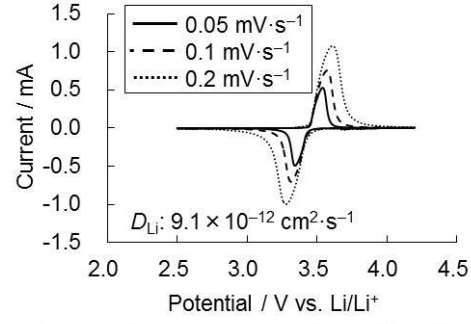


Fig. 1 Cyclic voltammogram $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN] in $LiFePO_4$ half-cell of at 65 ºC.

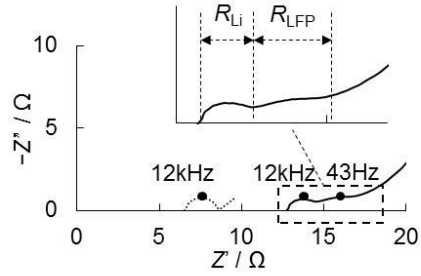


Fig. 2 Cole-cole plot of $Li_{0.4}Cs_{0.6}$[fTfN] at 65 ºC in Li-$Li_{0.5}FePO_4$ (solid line) and Li symmetric (dotted line) .

謝辞　本研究は JSPS 科研費若手 B(採択番号 25871188),の支援を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

(1) K. Kubota, H. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A902 (2014).　(2) D. D. Lecce, J. Hassoun, *J. Phys. Chem. C* **119**, 20855 (2015).　(3) D. Y. W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, S. Fujitani, *J Electrochem. Soc.*, **154**, A253 (2007).

受 1B23

イオン液体および常温溶融錯体のイオン輸送特性の解析と蓄電デバイスへの応用

○上野和英（山口大）

Ionic Liquids and Glyme-Li salt Molten Complexes: Ionic Transport Properties and Use as Lithium Battery Electrolyte

Kazuhide Ueno (Yamaguchi University)

１．目的

イオン液体は難揮発性、難燃性、高い電気化学的安定性等の特長を示すことから、二次電池用電解液材料として注目されている。特に、リチウム硫黄電池やリチウム空気電池など革新型二次電池では従来とは異なる電解液設計が必要であり、イオン液体系電解液の重要性は非常に高い。しかし、イオン液体系電解液は有機電解液に比べイオン伝導性や目的イオン(Li^+等)の輸率が低い事など、輸送特性に課題がある。本研究では様々なイオン液体のイオン構造とイオン輸送特性の相関性を調査すると共に[1]、オリゴエーテル系溶媒であるglyme 類と Li 塩の混合物から形成される常温溶融錯体のイオン輸送特性について検討した。また、新規イオン液体群として溶媒和イオン液体の概念を構築することを目的とし、この常温溶融錯体をモデルとして一般的な濃厚電解液との違いについて検討した。[2-4]加えて、リチウム硫黄(Li-S)電池の電解液としてイオン液体系電解液を適用し、その有用性と課題について検討した。[5]

２．実験

輸送特性として、粘性率、イオン伝導度に加え、パルス磁場勾配 NMR 測定を用いて各イオン種の自己拡散係数を評価し、それらの結果からカチオン輸率、ionicity（$\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$）について検討した。更に、glyme-Li 塩溶融錯体については自己拡散係数とラマン分光法の併用により錯カチオン構造$[Li(glyme)]^+$の安定性を評価し、物性との相関性について検討した。Li-S 電池におけるイオン液体系電解液の評価として、多硫化リチウムの溶解性も調査した。実際に Li-S 電池を作成し、その充放電特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 にラマンスペクトル解析から見積もられた glyme-Li 塩溶融錯体 (triglyme, G3 と LiX の等モル混合物)中で$[Li(glyme)]^+$の形成に関与していないフリーな glyme の割合を示す。結晶状態では 1:1 の比で錯体を形成する一方で、溶融した状態では、無視できない程の割合でフリーな glyme が生じる系がある。更に、対アニオンによってフリーな glyme の割合は異なり、ルイス塩基性が低いアニオンほどフリーな glyme の割合が低いことが分かった。これらの溶融錯体中の$[Li(glyme)]^+$の安定性は熱的・物理化学的・電気化学的特性と ionicity とも大きく関連した。中でもフリーなグライムが少なく、イオン液体的な挙動を示す glyme-Li 塩溶融錯体は溶媒和イオン液体として分類された (Fig. 1)。glyme-Li 塩溶融錯体を電解液とした Li-S 電池において、フリーな glyme の有無は充放電特性にも大きく影響した。多硫化リチウムの溶解性はフリーな glyme が存在しない溶媒和イオン液体では著しく低く、良好な充放電サイクル特性、高いクーロン効率を示した (Fig. 2)。

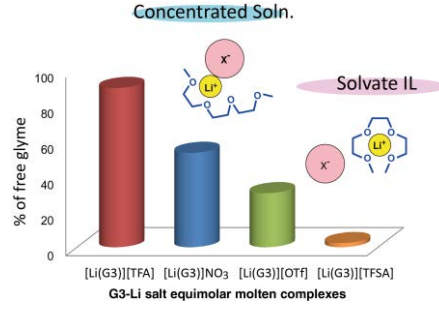


Fig. 1 Percentage of free glyme in [Li(G3)]X determined by Raman spectral analysis.

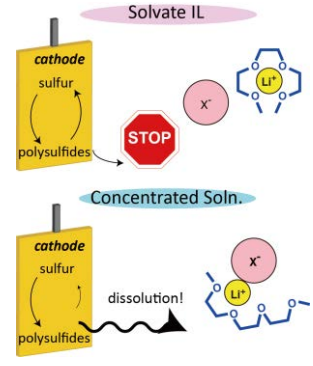


Fig. 2 Charge-discharge reversibility related to polysulfide solubility for Li-S batteries.

(1) K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1649-1658 (2010). (2) K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323-11331 (2012). (3) C. Zhang, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, T. Mandai, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **118,** 5144–5153 (2014). (5) K. Ueno, R. Tatara, S. Tsuzuki, S. Saito, H. Doi, K. Yoshida, T. Mandai, M. Matsugami, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8248-8257 (2015). (6) K. Ueno, J-W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 20509-20516 (2013).

1B-25

グライムーマグネシウム塩錯体の基礎物性および熱的・電気化学的安定性

○鈴木聡真[1]，寺田尚志[1]，都築誠二[2]，渡辺桂矢[1]，亀井優太朗[1]，
獨古薫[1,3]，渡邉正義[1]（横浜国大院工[1]，産総研[2]，京大触媒電池[3]）

Thermal and Electrochemical Stability of Glyme-Magnesium Salt Complex

Soma Suzuki[1], Shoshi Terada[1], Seiji Tsuzuki[2], Katsuya Watanabe[1], Yutaro Kamei[1],
Kaoru Dokko[1,3], and Masayoshi Watanabe[1] (Yokohama National Univ.[1], AIST[2], ESICB-Kyoto Univ.[3])

１．目的

本研究グループでは、G4（tetraglyme）などのグライム類と Li[TFSA]（TFSA= bis(trifluoromethanesulfonyl)amide）などのリチウム塩の等モル比混合物、グライムーリチウム塩錯体が溶媒和イオン液体として振る舞い[1]、さらにはリチウム二次電池の電解質として適用可能であることを報告してきた[2,3]。また、Na[TFSA]や K[TFSA]といった他のアルカリ金属塩も特定のグライム類と等モル比錯体を形成し[4,5]、中心金属カチオンの大きさが錯体の熱的・電気化学的安定性に与える影響を明らかにしてきた[6]。本発表ではアルカリ金属塩に代わり、マグネシウム塩を用いた[Mg(G4)][TFSA]$_2$ の熱的、電気化学的安定性について Li, Na 系との比較検討を行った[7]。

２．実験

Ar 雰囲気グローブボックス内で M[TFSA]$_m$ (M= Li, Na or Mg)と G4 を等モル混合し、加熱混合することで均一な試料[M(G4)][TFSA]$_m$ を得た。[M(G4)][TFSA]$_m$ の TG (Thermogravimetry)と、それぞれの混合物を[P$_{1,3}$][TFSA] (P$_{1,3}$= *N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidinium) に溶解させた溶液 (0.3 M) の LSV (Linear Sweep Voltammetry) を用い Li, Na, Mg を中心に持つグライムー金属塩錯体の熱的・電気化学的安定性を比較した。

３．結果および考察

G4 および[M(G4)][TFSA]$_m$ の TG を Fig. 1 に示す。G4 は 150 °C 以下から揮発による重量減少が始まる一方で、Li, Na 系は 200 °C まで安定であり、Mg 系では 250 °C 以上まで変化がなかった。金属塩混合による G4 の揮発性低下は、G4 と金属カチオンの強い相互作用によるものである[8]。次に、調製した溶液の LSV を Fig. 2 に示す。酸化分解の始まる電位が、[M(G4)][TFSA]$_m$ では 5 V 付近であるのに対し、塩を混合していない G4 では約 4 V であることが確かめられた。酸化安定性の向上は、G4 が中心金属カチオンに配位したことで G4 の HOMO エネルギーレベルが低下したことに起因すると考えられる[2]。また、金属カチオンによって酸化分解の電位が異なり、Na や Li に比べて Mg が高い酸化安定性を示した。Mg 系における高い熱的・電気化学的安定性は、G4 と高い電荷密度を持つ Mg^{2+}の静電力および誘起力による相互作用に起因していると考えられる。当日は Raman 分光法および *ab initio* の結果とも併せ、Mg^{2+}の強い電場効果が錯カチオン安定性に与える影響についてさらなる議論を行う。

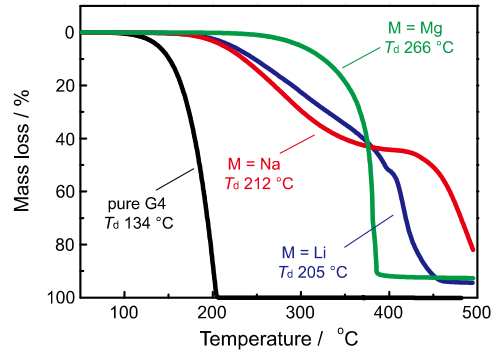


Fig. 1 TG curves of [M(G4)][TFSA]$_m$. T_d is defined as the temperature of 5% weight loss observed in the TG curves.

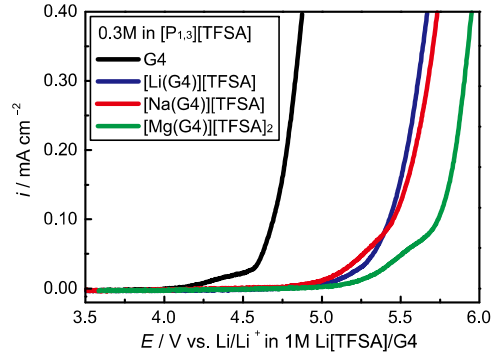


Fig. 2 LSV curves of 0.3 M [M(G4)][TFSA]$_m$/[P$_{1,3}$][TFSA] at scan rate of 1 mV s^{-1} at 30 °C

(1) T. Mandai *et al*. *Phys. Chem. Chem. Phys*., **16**, 8761 (2014). (2) K. Yoshida *et al. J. Am. Chem. Soc*., **133**, 13121 (2011). (3) H. Moon *et al. J. Phys. Chem. C*, **118**, 20246 (2014). (4) T. Mandai *et al*., *J. Phys. Chem. B*, **117**, 15072 (2013). (5) T. Mandai *et al*., *Phys.Chem.Chem.Phys*., **17**, 2838 (2015). (6) T. Mandai *et al*., *J. Phys. Chem. B*, **119**, 1523 (2015). (7) S. Terada *et al*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 1353 (2016). (8) K. Yoshida *et al. J. Phys. Chem. C*, **115**, 18384 (2011).

謝辞

本研究の一部は、ESICB および JST-ALCA の援助により実施しました。関係各位に謝意を表します。

1B26

酸化還元活性イオン液体のモデル系としての高粘性媒質中のビオロゲンの電気化学解析

○田原 弘宣，松村 裕登，池田 知弥，浦川 洸郁，相樂 隆正（長崎大院工）

Electrochemical analysis of viologen in high viscous solvents as redox-active ionic liquids

Hironobu Tahara, Yuto Matsumura, Tomoya Ikeda, Hirofumi Urakawa, Takamasa Sagara (Nagasaki University)

１．目的

レドックス活性種(RAILs)をイオン液体化させたレドックス活性イオン液体は、追加の溶媒や支持電解質無しの単一組成で酸化還元を起こすことができる興味深い液体であり、近年合成例が増えている。RAILs はレドックス種濃度が 1 M を超えるため、電子ホッピング伝導が期待できる。レドックス活性イオン液体の一つであるビオロゲン型イオン液体(VILs)は、1996 年の Hatazawa ら[1]によってマイクロ電極を用いた電子ホッピング伝導の解析が行われたものの、他に我々が知る限り報告事例がほとんどない。我々のグループで合成した VIL のマイクロ電極を用いた電気化学物性評価からは、電子ホッピングによる有意な伝導は見出されなかった[2]が、これは電子ホッピングによる伝導が物理拡散よりもずっと遅いことを示している。しかし、物理拡散が極めて遅い系では、電子ホッピング伝導が物理拡散による伝導を上回る可能性があるものの、詳しい解析は行われていない。本研究では、粘性が高い溶媒にビオロゲンを高濃度に溶解させた系の電気化学測定を行い、VILs の電子ホッピングの解析のための基礎的知見を得ることを目的とする。また一部、電子スピン共鳴(ESR)による電子ホッピングの評価も行った。

２．実験

ビオロゲンとしてメチルビオロゲンジクロリド(MV)を、粘度の高い溶媒であるエチレングリコール(EG)とグリセリンに溶解させ、支持電解質として 0.1 M KCl を添加した。マイクロ電極を用いて得たサイクリックボルタモグラム(CV)のシグモイド線形から読み取れる限界電流(図 1(b))から、ビオロゲンの拡散係数を算出した。作用極に Au マイクロ電極(r = 4.4 μm)、対極に Au コイル、参照極に Ag/AgCl sat'd KCl in EG or Glycerol を用いた。それぞれの溶液系において、温度依存性と MV の濃度依存性も評価した。ESR については、支持電解質が無い条件で、ジチオナイトを少量加えて MV のラジカルカチオンを生成させ、測定を行った。

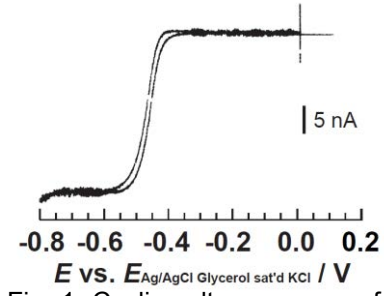


Fig. 1. Cyclic voltammogram of 1 M methyl viologen glycerol solution. (1 mV/s at 60 °C).

３．結果および考察

Fig. 2 に CV から見積もったグリセリン中とエチレングリコール中の 1 M MV の見かけの拡散係数(D_{app})の温度依存性を示した。電子ホッピングが生じている場合の見かけの拡散係数は、物理拡散と電子ホッピングの拡散係数の和として記述される。Stokes-Einstein 式より MV^{++}の物理拡散係数(D_{Phys})は、20℃においてエチレングリコール中およびグリセリン中ではそれぞれ 2.0×10^{-7}、3.1×10^{-9} $cm^2\cdot s^{-1}$ と見積もられる。一方で実験からはそれぞれ 1.7×10^{-7}、1.4×10^{-8} $cm^2\cdot s^{-1}$ と見積もられ、エチレングリコール中での 1 M MV の拡散係数は物理拡散で十分に説明がつくが、グリセリン中では Stoke-Einstain 式よりも 1 桁大きく見積もられた。ESR 測定で得たエチレングリコール中の 2 次の電子自己交換(ホッピング)速度 k_{ex} = 2.8×10^{7} $M^{-1}\cdot s^{-1}$ を用いて Dahms-Ruff 自己交換拡散係数 $D_{ex}=\delta^2 k_{ex}C/6$ (δ はレドックス種間距離、C は濃度)を算出すると、濃度が 1 M の場合、4.7×10^{-8} $cm^2\cdot s^{-1}$ と見積もられる。エチレングリコール中で MV の電子ホッピングを CV で観測することは困難であることが分かる。グリセリン中での電子ホッピング速度定数を ESR で見積もることはまだ出来ていないが、もしエチレングリコール中と似た値をとるとすれば、CV で電子ホッピングの影響が見られる可能性が十分にあり、今回の CV で評価された拡散係数は電子ホッピングを示すものであると予測される。

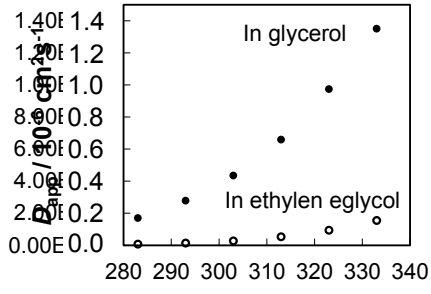


Fig. 2. Temperature dependence of D_{app} (1 M MV in glycerol and ethyleneglycol).

(1) T. Hatazawa, R. H. Terri, R. Murray, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 597-603; (2) N. Bodappa, P. Broekmann, Y. Fu, J. Furrer, Y. Furue, T. Sagara, H. Siegenthaler, H. Tahara, S. Vesztergom, K. Zick, T. Wandlowski, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1067-1077.

1B27

Au 電極表面ナノスケール構造が界面イオン液体の電気二重層形成に及ぼす効果

○宮口奈穂，高木康司，福井賢一，今西哲士（阪大院基礎工）

Effect of Nanoscale Structuing of Gold Electrode on the Formation of Electric Double Layer of Ionic Liquid

Nao Miyaguchi, Koji Takagi, Ken-ichi Fukui and Akihito Imanishi (Osaka Univ.)

１．目的

イオン液体はその広い電位窓と難燃性などの性質から，幅広く電気化学デバイスの電解液として応用されようとしている．これらデバイスの多くでは，実効的界面を広げるためにナノ構造をもつ電極が使用されているが，こうした界面におけるイオン液体やその溶質イオンの電気化学的挙動が，平坦電極とどのように異なるかのかは未だ十分に理解されていない．そこで，そのモデル電極として，金電極表面に規則的なナノスケール構造を構築し，電気二重層形成や溶質挙動への影響について評価を行った．

２．実験

393K で 6 時間以上減圧乾燥を行った 3-buthyl-1-metylimidazolium bis(trifluoromethansulfonyl)amide (BMI-TFSA) を電解液として用いた．へき開したマイカ基板上に Au を真空蒸着し原子レベルで平坦な Au(111)電極を作製した．さらに，その上に直径 100 nm のポリスチレンナノビーズの懸濁液をスピンコートし(図 1 左(a))，ビーズを充填規則配列させた表面に Au 電析を行った（図 1 左（b)）．最後にポリスチレンナノビーズを取り除くことでナノ構造化 Au 電極を作製した(図 1 左(c))．このナノ構造化 Au 電極の表面 SEM 像を図 1(右)に示す．直径 78 nm の半球状のくぼみが 100 nm 間隔で規則配列していることが分かる．また，ビーズサイズを変えて同様の手続きで電極を作製した（くぼみ直径 158 nm)。こうして得られた各電極を動作電極とし，対極及び参照極に Pt を用いて 3 極セルを組んだ．電極への印加電位を変えながら，電気化学インピーダンス(周波数 500 Hz)を測定することにより，界面におけるイオン液体の電気化学的挙動の電位依存性を観測した．

３．結果および考察

図 2 に BMI-TFSA 中における Au 電極界面のキャパシタンスの印加電位依存性を示す．原子レベルで平坦な Au(111)電極と比較すると，ナノ構造化 Au 電極(直径 78 nm)では，全体的にキャパシタンスが低下することがわかる．この値の変化は，構造化により電気二重層の実効的な厚み d_{eff} が増加したと考えることができる．また，詳しい解析の結果，ナノサイズのくぼみの内部では，イオン液体の局所粘度が高くなっていることが分かった．これは，くぼみの内部のイオンが電極表面の電荷を補償しようと，より密に詰まっていることが原因ではないかと考えられる．

一方で，直径 158 nm のくぼみをもつ電極の場合，キャパシタンスの値は平坦電極のときの値と近い値を示した．このことは，充電時のイオン液体の挙動がくぼみの曲率に大きく依存していることを示している．さらに，フェロセンを添加した BMI-TFSA 溶液を用いてキャパシタンスの印加電位依存性を測定することにより，界面におけるカチオン，アニオン層の印加電位に対する交換挙動について検討した．当日は，これらイオン液体の挙動に加え，溶質の拡散挙動の違いについても詳しく議論する．

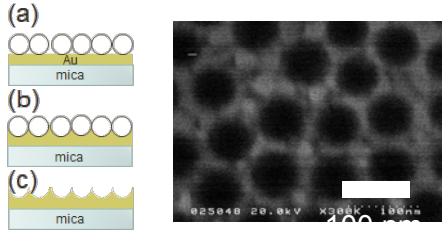


図 1　ナノ構造化 Au 電極の作製プロセス(左)とその SEM 像(右).

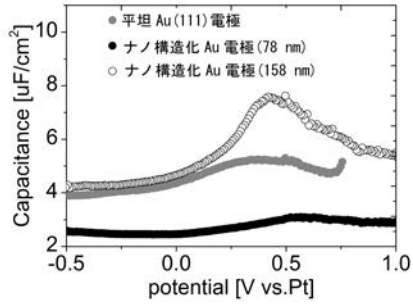


図 2　平坦およびナノ構造化電極界面におけるキャパシタンスの電位依存性.

1B28

二次電池用電解質としてのイオン液体の合成と評価(VI)
-充放電特性に及ぼす双性イオンの効果-

○堀内俊輔，藤田正博，竹岡裕子，陸川政弘（上智大理工）

Synthesis and Characterization of Ionic Liquids as Electrolytes for Battery Applications (VI)
- Effect of zwitterion on charge/discharge properties -
Shunsuke Horiuchi, Masahiro Yoshizawa-Fujita, Yuko Takeoka, and Masahiro Rikukawa (Sophia Univ.)

１．目的

エーテル側鎖を有するイオン液体 *N*-methyl-*N*-methoxymethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P11O1][FSA])が、アルキル側鎖を有するイオン液体よりも低融点かつ高いイオン伝導性を示すこと[1]、オリゴエーテル系電解質に双性イオンを添加すると、オリゴエーテルの電気化学的安定性が向上することを報告した[2]。本研究では、[P11O1][FSA]と lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)の複合体にエーテル側鎖を有する双性イオン(PyZ)を所定量添加した電解質溶液の諸特性評価を行った。酸化還元安定性及び充放電特性に及ぼす双性イオンの添加効果を調査した。

２．実験

(1) 電解質材料の作製　電解質材料の化学構造を図 1 に示す。[P11O1][FSA]に LiFSA を 0.32 mol kg^{-1} となるように添加した。その溶液に PyZ を 5, 10 wt.%となるように添加し、[P11O1][FSA]/LiFSA/PyZ 複合体を作製した。(2) 評価　作用電極に Pt 及び Ni、参照電極及び対極に金属 Li を用いてリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定を 25ºC で行った。80ºC から-40ºC における交流インピーダンス測定を行った。負極に金属 Li、正極に $LiCoO_2$ を用い、カットオフ電圧 3.0-4.3 V、25ºC、0.5 C の条件にて定電流充放電試験を行った。

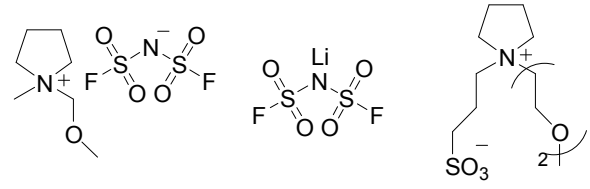


Fig. 1. Chemical structures of [P11O1][FSA], LiFSA, and PyZ.

３．結果および考察

LSV 測定の結果、各電解質溶液の 0.10 mA cm^{-2} における酸化電位はいずれも 5.1 V vs Li^+/Li であり、酸化電位は PyZ の添加によらず高い値であった。各電解質溶液の還元電位は 0 V vs Li^+/Li であり、同等であった。各電解液のイオン伝導度の温度依存性は、いずれも上に凸の曲線を示した。[P11O1][FSA]/LiFSA、及びそれに PyZ を 5 または 10 wt.%添加した電解質溶液の各イオン伝導度は、25ºC においてそれぞれ 4.7, 2.5, 3.0 mS cm^{-1} であり、高濃度の PyZ においても高いイオン伝導性を維持した。図 1 に定電流充放電試験における放電容量のサイクル数依存性を示す。[P11O1][FSA]/LiFSA の放電容量は、サイクル数の増加に伴い徐々に低下し、40 サイクルにおいて放電が停止した。PyZ を 5 または 10 wt.%添加時の放電容量もサイクル数の増加に伴い低下したが、50 サイクル目の放電容量はそれぞれ 63, 105 mAh g^{-1} であった。PyZ を添加することで放電容量の低下が抑制され、より高濃度の時、高い放電容量を維持した。PyZ を 10 wt.%添加した時、50 サイクル後のクーロン効率は約 90%であった。

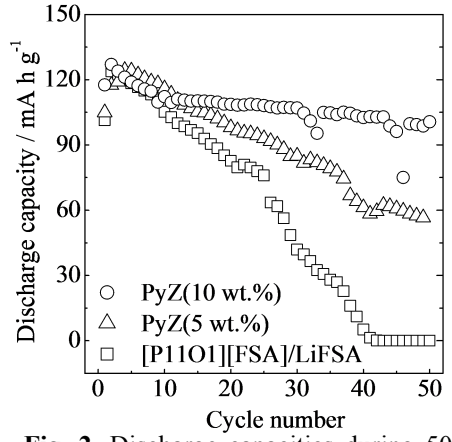


Fig. 2. Discharge capacities during 50 cycles of Li/$LiCoO_2$ cells containing [P11O1][FSA]/LiFSA/PyZ(5, 10 wt.%) electrolytes in the 3.0-4.3 V voltage range at 25ºC.

4. References

1) 堀内俊輔、藤田正博、竹岡裕子、陸川政弘、電気化学秋季大会、1G17(2015)
2) M. Suematsu *et al*., *Electrochim. Acta*, **175**, 209 (2015)

1B29

クラウンエーテル包摂ヒドロニウムイオンを用いた新規イオン液体の合成

（京大院工）○竹岡駿、北田敦、深見一弘、邑瀬邦明

Synthesis of An Ionic Liquid with Hydronium Cation Encapsulated by A Crown Ether

Shun Takeoka, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

１．目的

環状ポリエーテルの一種であるクラウンエーテルは、環の内側に金属カチオンを包摂しやすく、またサイズ選択性を有している[1]。例えば代表的な 18-crown-6（18C6）はカリウムイオンや有効イオン半径が近いヒドロニウムイオン（H_3O^+）を包摂しやすいことが知られており、クラウンエーテル包摂ヒドロニウムイオンをカチオン種に用いたイオン性固体の研究が主に構造化学の観点から盛んに行われてきた[2]。しかし、我々の知る限りではイオン液体としての報告はない。そこで本研究では、18C6 包摂ヒドロニウムイオンをカチオン種に用いたイオン液体の合成を試みた。

２．実験

本研究ではイオン液体設計の際よく使用される低電荷密度の Tf_2N^- (Tf = CF_3SO_2 ; TFSA または TFSI) をアニオンに用いた。溶媒としての水に bis[(trifluoro-methyl)sulfonyl]amide (HTf_2N)と 18C6 をモル比 1:1 で溶解させ、50 °C、1 日加熱撹拌したのち、50 °C で 1 日減圧乾燥を行った。得られたサンプルについて赤外分光、有機微量分析、カールフィッシャー滴定による同定を行うとともに、融点測定、粘度・導電率測定による物性評価を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 の(a)に得られたサンプル写真を、(b)に赤外分光スペクトルを、(c)に期待される構造式を示す。Fig. 1 の(a)に示すように室温で白色固体、融点 66–68 °C で無色透明の液体となるサンプルが得られた。Fig. 1 の(b)に示すように赤外分光スペクトルにおいて、サンプルでは 2200 cm^{-1} の吸収が現れたのに対し、18C6 のみでは 2200 cm^{-1} の吸収は現れなかった。この 2200 cm^{-1} の吸収はヒドロニウムイオンを包摂した 18C6 由来の対称変角振動の倍音振動である[3]。このことからサンプル中の 18C6 はヒドロニウムイオンを包摂していることが考えられる。また有機微量分析、カールフィッシャー滴定から H_2O:18C6:HTf_2N = 1:1:1 の組成であることが示唆された。これらのことから、得られたサンプルは 18C6 包摂ヒドロニウムイオンをカチオン種に持った Fig. 1 の(c)に示す[H_3O^+・18C6][Tf_2N^-]の構造であることが示唆された。サンプルの粘度は 69 °C で 39.47 mPa s、導電率は 70 °C で 1.89 mS cm^{-1} であり、一般的なイオン液体の室温での物性と同程度であった。当日は電気化学特性についても報告する予定である。

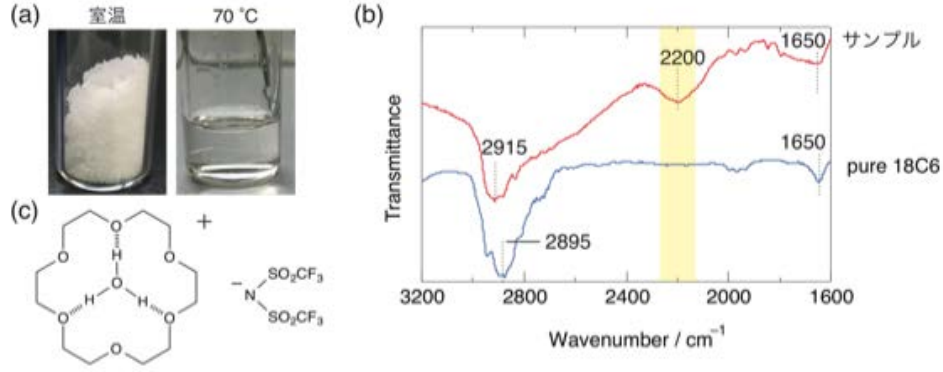


Fig. 1　(a) 室温および 70 °C におけるサンプルの実体写真　　(b) サンプルおよび 18C6 の室温における赤外分光スペクトル　(c) [H_3O^+・18C6][Tf_2N^-]の構造式

(1) J. J. Christensen, J. O. Hill, and R. M. Izatt, *Science*, **174**, 459 (1971).
(2) P. C. Junk, *New J. Chem*., **32**, 762 (2008).
(3) R. Chenevert, A. Rodrigue, P. Beauchesne, and R. Savoie, *Can. J. Chem*., **62**, 2293 (1984).

1B30

ホスホニウムイオン液体中でのアニリンの電解重合反応

○綱島克彦[1]，伊藤大樹[1]，松宮正彦[2]，小野恭史[3]
（和歌山工業高等専門学校[1]，横浜国立大学[2]，富山大学[3]）

Electropolymerization of Aniline in Phosphonium Ionic Liquids

Katsuhiko Tsunashima,[1] Daiki Ito,[1] Masahiko Matsumiya,[2] and Yasushi Ono[3]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Yokohama National University,[2] Toyama University[3])

１．目的

イオン液体は特異な溶解性，難揮発性，難燃性，高いイオン伝導性などの特徴を有することから，種々の電気化学系の新たな電解質として注目されている．その応用の一つとして，π共役系導電性高分子の電解合成反応の電解質として用いるという試みが挙げられる．これまでに我々は，高い導電性を有するイミダゾリウム型イオン液体をピロールの電解重合反応に適用したところ，高い電気伝導性を有する重合物が得られることを報告してきた[1]．一方，高い導電性と熱安定性を有するホスホニウム型イオン液体を電解重合反応の電解質に適用した報告例は稀少である．そこで本発表では，TFSAアニオン型ホスホニウムイオン液体（Fig. 1）をポリアニリン（PANi）の電解合成反応の電解質に適用し，当該電解質としての可能性を検証した結果を報告する．

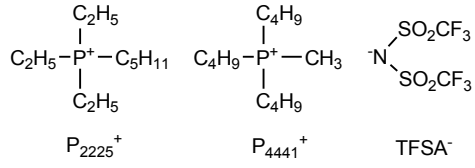


Fig. 1 Ion components for ionic liquids used in this work.

２．実験

ホスホニウムイオン液体については既報[2]に従って合成し，真空加熱脱水してから使用した．これにプロトン源としてH-TFSAを1.0 Mとなるように加えて電解液を調製した．アニリンの電解酸化重合については，白金または透明電極（ITO）を作用極，および Ag/Ag^+を参照極とする三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー（CV）により測定した（掃引速度: 0.1 V s^{-1}，サイクル数: 60）．

３．結果および考察

Fig. 2 に示されているように，P_{2225}-TFSA を電解液とした場合には，アニリンの電解酸化重合反応で典型的に見られる可逆的なボルタモグラムが観測された。これと同様のボルタモグラムが P_{4441}-TFSA を用いたときにも観察されたが，より導電性の高い P_{2225}-TFSA を用いたときにより高いピーク電流値を示した．さらに，いずれのホスホニウムイオン液体の場合も，サイクルを重ねるごとに電流値の増幅が明瞭に観測された．MeCN 電解液中で同様のＣＶ測定を行った場合には電流値は単調に減少し，このような増幅現象は見られなかったことから，電流値の増幅現象はイオン液体特有の高いイオン濃度による効果によるものと考えられる．作用極表面に形成された導電性被膜のモフォロジーについても議論する予定である．

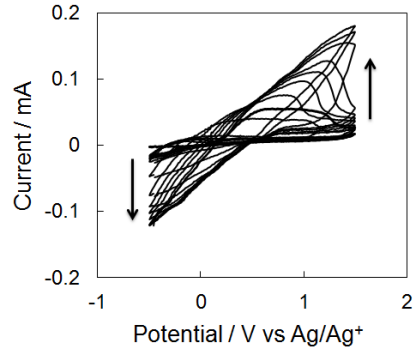


Fig. 2 Cyclic voltammograms for electropolymerization of aniline in P_{2225}-TFSA.

(1) K. Tsunashima, et al, *ECS Electrochem. Lett.*, **3,** G1 (2014).
(2) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007).

C　会　場

第　1　日

特1C05-1C24

特 1C05

超強塩基 DBU－低級アルコール－CO_2 混合系の溶液構造

○梅木辰也（佐賀大）

Solution Structures of Ternary Mixtures of Superbase DBU, Lower Alcohols, and CO_2

Tatsuya Umecky (Saga Univ.)

１．目的

超強塩基 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン（DBU）とアルコール（ROH）からなる混合溶液は常圧の CO_2 を化学的に吸収し，イオン化合物である 1-アザ-8-アゾニアビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン アルキルカーボネート（$DBUH^+ROCO_2^-$）を生成することが知られている [1]．また，生成したイオン化合物は加熱や N_2 などの不活性ガスの処理によって CO_2 を放出し，原系に戻ることも知られている [1,2]．そのため，DBU－アルコール混合溶液は，低圧・低濃度の CO_2 ガスを混合ガスから分離するための化学吸収液や，CO_2 吸排によって極性などを変えることができる溶媒として注目を集めている [3]．我々はこれまでに，DBU－アルコール系の CO_2 化学吸収量がアルコールのアルキル基構造にほとんど依存しないことを報告した [4]．一方，加熱による CO_2 放散量はアルコールのアルキル基構造に依存し，CO_2 易脱離性はアルコールのアルキル鎖長増加にともない高くなることと，第一級アルコール系と比較して第二級アルコール系の CO_2 易脱離性は高いことを明らかとした [4]．DBU－アルコール系の CO_2 放散性はイオン化合物 $DBUH^+ROCO_2^-$ の溶液構造に関係していると推測されるが，DBU－アルコール－CO_2 三成分系に関する構造化学的研究の報告はない．本研究では，DBU－アルコール－CO_2 三成分溶液の NMR スペクトルを測定し，DBU－アルコール系の CO_2 放散量に対するアルコールアルキル基効果を微視的な視点で議論することを目的とした．

２．実験

アルコールには，エタノール（EtOH），1-ブタノール（1-BuOH），イソブチルアルコール（*iso*-BuOH），2-ブタノール（2-BuOH），1-ヘキサノール（1-HeOH）を用いた．DBU モル分率（x_{DBU}）が 0.1 から 0.4 の DBU－アルコール二成分溶液を調製し，それらに常圧の CO_2 を一定時間吸収させ，CO_2 飽和の DBU－アルコール－CO_2 三成分溶液を調製した．それら溶液の NMR スペクトルを温度 25.0 ± 0.1 ºC で測定した．外部複基準法を用いて各溶液の体積磁化率を決定し，NMR 化学シフト値に対して体積磁化率補正を行った [5]．

３．結果および考察

アルコール溶液中における $DBUH^+$ の 8 位の N 原子の ^{15}N ピークはアルコールのアルキル基による違いを示した．これは，アルコール（水酸基）と $DBUH^+$（8 位の H 原子と N 原子）の間の分子間相互作用に起因する．^{15}N NMR 化学シフト値の結果から，$DBUH^+$－アルコール間相互作用はアルキル鎖長増加にともない弱くなることと，第一級アルコール溶液中と比較して第二級アルコール溶液中の $DBUH^+$－アルコール間相互作用は弱いことがわかった．これら $DBUH^+$－アルコール間相互作用の弱化はアルキル基の立体障害に起因すると考えた．Fig. 1 には，x_{DBU} = 0.1 の DBU－アルコール二成分溶液から得られた $DBUH^+$ の 8 位の N 原子の ^{15}N NMR 化学シフト値と温度 60 ºC における CO_2 放散量の関係を示した．この結果から，$DBUH^+$－アルコール間相互作用の弱化にともない CO_2 放散量は増加することが明らかとなった．この結果は CO_2 放散反応の観点で符合し，$DBUH^+$－アルコール間相互作用が CO_2 放散性を決定する一因で，この相互作用が $DBUH^+$ と $ROCO_2^-$ の CO_2 放散反応を阻害していると考えた．発表では，これらの詳細な結果に加えて，DBU 濃度効果の結果についても報告する．

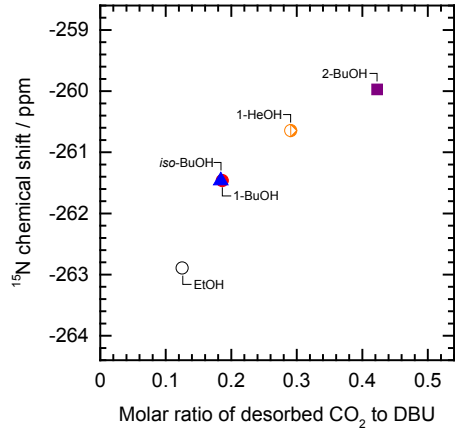


Fig. 1. Relationship between ^{15}N chemical shifts of nitrogen atoms in the 8-position of $DBUH^+$ in alcohol solutions and the molar ratio of desorbed CO_2 to DBU.

(1) P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert, and C. L. Liotta, *Nature* **436**, 1102 (2005). (2) D. J. Heldebrant, C. R. Yonker, P. G. Jessop, and L. Phan, *Energy Environ. Sci.* **1**, 487 (2008). (3) P. G. Jessop, S. M. Mercer, and D. J. Heldebrant, *Energy Environ. Sci.* **5**, 7240 (2012). (4) 特開 2012-236165. (5) K. Momoki and Y. Fukazawa, *Anal. Chem.* **62**, 1665 (1990).

1C09

電位差滴定法によるスルホン系電解液中の Mg^{2+}-Cl^-錯生成反応の平衡解析

○北川寛[1]，成瀬淳一[1]，加藤江里子[2]，齊藤蒼思[2]，梅林泰宏[2]（(株）デンソー[1]，新潟大院自然[2]）

Equilibrium analysis for the formation reaction of Mg^{2+}-Cl^- complex in sulfone electrolyte by potentiometric titration

Kan Kitagawa,[1] Junichi Naruse,[1] and Eriko Kato,[2] Soushi Saito,[2] Yasuhiro Umebayashi[2]
(DENSO CORP.,[1] Niigata University[2])

１．目的

金属 Mg を可逆的に析出溶解できる Mg 電解質溶液は、電池や電鋳、メッキなどへの応用が期待されている。近年、Mg イミド塩がグライム溶媒に溶解したハロゲンを含まない電解質溶液が提案され[1]、酸化安定性に優れるため、盛んに研究されている。しかし、Mg 溶解時の過電圧が大きいという課題がある。一方、ハロゲンを含む Mg 塩は古くから電解質として用いられ、溶解時の過電圧が小さいものの、酸化安定性に課題がある[2]。また、ハロゲン塩を含む電解質溶液を用いた場合、析出の活性種や酸化分解を起こす Mg 化学種が明らかでない。本研究では、スルホン系溶媒中における Mg^{2+} – Cl^- 錯体の生成分布を明らかにし、電気化学特性との関係を考察することを目的として電位差滴定法により研究した。

２．実験

EnPS (*S*-Ethyl-*S*-*n*-propylSulfone)を溶媒に MgTFSA (magnesium bis(trifluoromethane sulfonyl)amide) および TBACl (tetrabutylammonium chloride) を電解質に用いた。また、TBATFSA (tetrabutylammonium bis(trifluoromethane sulfonyl)amide)を支持塩として 0.2 M 加えた。作用極、参照極ともに Ag/AgCl 電極を用い、参照極内部液を 0.01 M (M: mol dm^{-3}) TBACl/EnPS 溶液、液絡をバイコールガラスとして試料溶液と接触させ電位差滴定を行なった。MgTFSA を含む試料溶液に TBACl 溶液を滴定し、滴定点毎の電位差を測定した。Mg^{2+}の初濃度は 0.01 M および 0.02 M とした。得られた滴定曲線を最小二乗法により解析し、生成定数を求め、生成分布曲線を得た。電気化学測定は Mg 濃度を 0.25 M とし作用極には Pt 線、参照極、対極には Mg リボンを用いて測定した。

３．結果および考察

得られた滴定曲線について、種々の Mg 化学種を仮定し解析したところ、Mg^{2+}および $MgCl^+$、$MgCl_2$、$MgCl_3^-$、$MgCl_4^{2-}$の生成を仮定すると Hamilton *R*-factor は 1.4 %と実験を最もよく再現した。また、滴定曲線に Mg 濃度依存性は殆どなく、単核 Mg 錯体のみの仮定で実験を再現することから、多核錯体は生成しないと考えられる。得られた生成定数を用いて計算した C_{Mg} = 0.25 における生成分布曲線を Fig. 1 に示す。広い範囲で複数の Mg 化学種が共存することがわかる。Mg 濃度を 0.25 M とし、Mg^{2+}に対する Cl^- の濃度比 C_{Cl}/C_{Mg} = 0.0、0.5、2.0、3.5 の溶液に対するサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。C_{Cl}/C_{Mg} = 0.0、0.5、2.0 では析出溶解が観測されたが、3.5 では観測されなかった。生成分布を考慮すると、析出に関与する化学種は Mg^{2+}および $MgCl^+$の陽イオン種であると推定された。

当日は、Mg 化学種の生成分布と酸化分解電位との相関、および第一原理計算の結果についても併せて報告する。

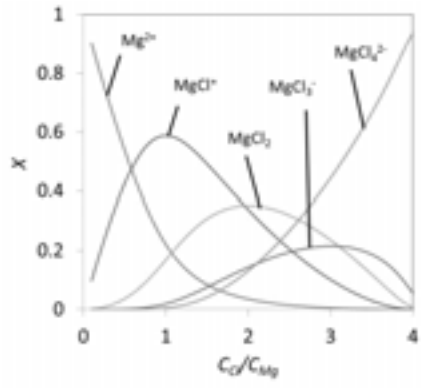


Fig. 1. Species distribution diagram for the Mg-Cl/EnPS systems.C_{Mg}=0.25M

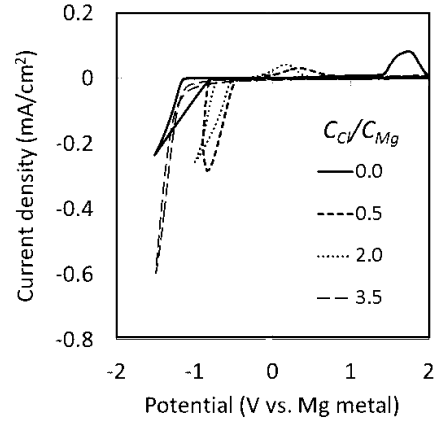


Fig. 2. Cyclic voltamogram of Pt electrode in Mg-Cl/EnPS sytems.C_{Mg}=0.25M

(1) Y. Orikasa, T. Masese,Y. Koyama, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okada, Z.D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Koybayashi, T. Abe, H. Kageyama and Y. Uchimoto, Sci. Rep., **4**, 5622(2014)
(2) Y. Vestfried, O. Chusid, Y. Gofer, P. Aped and D. Aurbach,Organometalics, 26,3130(2007).

1C10

イオン液体塩橋を用いた硫酸中の水素イオンおよび硫酸イオンの単独イオン活量測定

○中村稜雅[1]，橋本　凌[1]，山本雅博[2,3]，垣内　隆[2,3,4]，村上　良[2,3]
（甲南大院自然[1]，甲南大理工[2]，JST-CREST[3]，pH 計測科学ラボ[4]）

Determination of the single ion activity of hydrogen ion and sulfate ion in sulfuric acid solutions measured by use of ionic liquid salt bridge

Ryoga Nakamura,[1] Ryo Hashimoto,[1] Masahiro Yamamoto,[2,3] Takashi Kakiuchi,[2,3,4] and Ryo Murakami,[2,3]
(Konan Grad. Sch. of Nat,[1] Konan Univ.,[2] JST-CREST,[3] pH Science and Technology Laboratory.[4])

１．目的

硫酸は水溶液中で解離するジプロトン酸と考えられており，H_2SO_4 の第 1 段目の解離は，濃厚溶液でない限り完全解離とされており強酸である。HSO_4^-の解離は，その解離定数 K_{a2} が 0.01[1] と報告されているように弱酸として振る舞うことが知られている。これらの結果は，硫酸の平均活量から求められたものであり，単独イオン活量から求めた報告例はない。芝田は，イオン液体 Tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis-(pentafluoroethanesulfonyl)amide([TBMOEP][C_2C_2N])[2] を塩橋として用いて，20~200 μM H_2SO_4 の pH 測定を行い，KCl 塩橋よりも正確に pH 測定を行えることを報告している[3]。我々は，[TBMOEP][C_2C_2N]をイオン液体塩橋(ionic liquid salt bridge, ILSB)として用いて，より広い硫酸濃度範囲で水素イオンおよび硫酸イオンの単独イオン活量を測定し，理論的な単独イオン活量の検討を行った。

２．実験

水素イオンおよび硫酸イオンの単独イオン活量測定には，それぞれ以下の Cell(I)、Cell(II)を用いた。

Ag｜AgCl｜10 mmol kg^{-1}NaCl (W_{ref})｜ILSB｜x mmol $kg^{-1}H_2SO_4(W_1)$, $H_2(g)$｜Pt　　…Cell(I)

Ag｜AgCl｜10 mmol kg^{-1}NaCl (W_{ref})｜ILSB｜x mmol $kg^{-1}H_2SO_4(W_2)$｜Hg_2SO_4｜Hg｜Pt　　…Cell(II)

ここで，W_1には0.1~1042 mmol kg^{-1} H_2SO_4を使用し、W_2には100~1042 mmol kg^{-1} H_2SO_4を使用した。また，全ての測定は，25.00 ± 0.02℃の条件下で行った。

３．結果および考察

Cell(I)で得られた水素イオンの単独イオン活量測定結果から、K_{a2} が 0.002 から 0.005 の範囲にあることが示唆された。Figure 1 に本研究で得られた水素イオンと硫酸イオンの単独イオン活量係数から計算した硫酸の平均イオン活量係数と文献値[4]を比較したものを示す。グラフの縦軸は，式量の活量係数を表し，得られた水素イオンおよび硫酸イオンの活量を，それぞれのイオンの式量質量モル濃度で割ることで得られる量である。横軸は，式量イオン強度の平方根を示し，$I^f = 3m^\circ_{H_2SO_4}$である。ここで，$m^\circ_{H_2SO_4}$は硫酸の仕込み濃度である。エラーバーは，Student の t 分布の 95%信頼区間より算出した。200~1042 mmol kg^{-1} の濃度範囲において，水素イオン，硫酸イオンの単独イオン活量係数から計算した硫酸の平均イオン活量係数と Harned らによる熱力学的測定値が一致した。この一致は，ILSB を用いる単独イオン活量測定の妥当性を支持する。

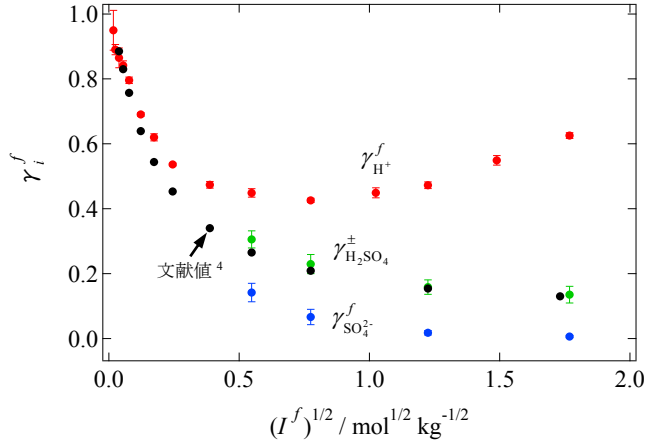


Figure 1. 水素イオン，硫酸イオンの活量係数と硫酸の平均イオン活量係数のイオン強度依存性

参考文献

(1) H. S. Pitzer, R. N. Roy, L. F. Silverster, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4930-4936 (1977). (2) H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi *Talanta,* **83**, 663 (2010). (3) M. Shibata, H. Sakaida, T. Kakiuchi, *Anal. Chem.*, **83**, 164-168 (2011). (4) H. S. Harned, W. J. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 27 (1935).

1C11

分子スケールからみるナノ粒子の Stokes-Einstein の関係と stick 境界条件の起源

○石井良樹(D2, f14j008j@mail.cc.niigata-u.ac.jp)[1]，大鳥範和 [2]（新潟大院自然 [1]，新潟大理 [2]）

Stokes-Einstein Relation for Nanoparticles and the Origin of Stick Boundary Conditions

Yoshiki Ishii[1] Norikazu Ohtori[2] (Graduate school of science and technology[1] and faculty of science[2], Niigata Univ.)

１．目的

液体中の Brownian 粒子の拡散係数 D_i は、溶質の半径 r_S と溶媒の粘性率 η_{sv} との間には Stokes-Einstein（SE）の関係 $D_i\eta_{sv} = k_BT / n\pi r_S$ が成立する。この関係は流体力学から導ける厳密解であるが、単純液体中の分子の拡散挙動にも成立することが経験的に知られている。そこで我々は、分子動力学（MD）法を用いて分子スケールにおける SE の関係を新たに導出することにより、分子スケールではオリジナルの表式に溶媒の充填率 η と溶質－溶媒間のエネルギー比 $\varepsilon_i/\varepsilon_S$、質量比 m_i/m_S の依存性がそれぞれ付与されることを見出した [1]。これらの依存性は流体力学で考慮されない分子論的な効果を意味している。さらに本研究では、単純液体中に溶存するフラーレンナノ粒子に焦点を当て、その Stokes-Einstein の関係を分子論的な立場から考察した。とくに溶媒と相互作用する溶質表面の違いが SE 式の境界条件 n に与える影響を評価し、その変化を単純液体で得られた分子論的な効果に求めて考察した [2]。

２．計算方法

液体 Ar の溶媒に C_{20}, C_{60}, C_{180}, C_{240}, C_{540} のフラーレン分子を溶存させた系の MD 計算を Gromacs 4.5.5 を用いて実行した。系の組成はフラーレン分子が 8 分子、Ar が 16 万原子とした。フラーレン分子には全原子モデルを適用した。炭素原子と Ar との間の相互作用は LJ ポテンシャルとし、その LJ パラメータはフラーレン分子の大きさに関係なく全て同じ値を適用した。

３．結果および考察

まずフラーレン分子の拡散係数における溶質－溶媒間の質量比およびエネルギー比依存性を評価したところ、エネルギー比については単純液体と同じ $(\varepsilon_i/\varepsilon_S)^{-0.2}$ の依存性が有効だが、質量比依存性 $(m_i/m_S)^{-0.1}$ は粒径の上昇に伴って消失した。そこで Fig.1 には、オリジナルの表式に基づく SE の関係と、我々の方法により得られたナノ粒子に関する SE の関係をそれぞれ示す。Fig.1(a)をみると、溶質が希ガス原子からフラーレン分子へと大きくなると境界条件が n=4 の slip から n=6 の stick へと移行している様子が窺える。流体力学的には、フラーレン分子の表面の相互作用点は滑らかではないため、境界条件が stick になるのは一見合理的と考えられる。しかしながら、Fig.1(b)に示すようにフラーレン分子に有効な分子論的な効果を全て含めると、境界条件は Ar 原子と同じ slip に一致した。したがって流体力学に基づく式から導出される stick 境界条件はあくまで見かけのものであり、その起源は溶質―溶媒間のエネルギーが有効に働くことにあることが分かった。

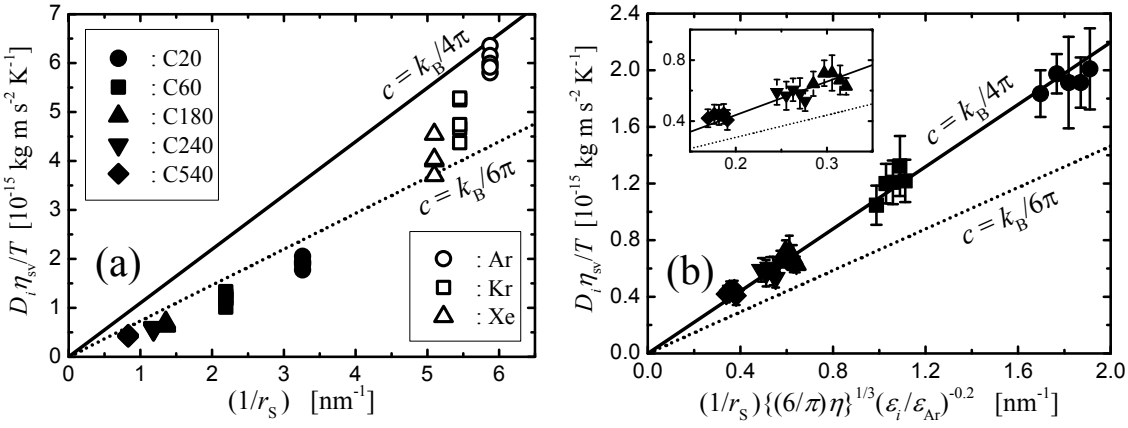


Fig.1 Stokes-Einstein relation for fullerene molecules and rare-gas atoms in liquid Ar with (a) the original expression based on hydrodynamics and (b) our expression including the effects of molecular theory.

(1) N. Ohtori and Y. Ishii, Phys. Rev. E **91**, 012111 (2015); J. Chem. Phys. **143**, 164514 (2015).
(2) Y. Ishii and N. Ohtori, submitted.

1C18

様々な電解液中におけるリチウムポリスルフィドの溶解性評価

〇余語裕隆, 上野和英, 堤宏守（山口大）

Solubility of Lithium Polysulfides in Various Electrolytes

Hirotaka Yogo, Kazuhide Ueno, and Hiromori Tsutsumi (Yamaguchi Univ.)

１．目的

リチウム硫黄電池は高いエネルギー密度を示すことから近年注目されている。しかし、放電時の反応中間体であるポリスルフィドが電解液へ溶出することによって急激に容量が低下することや、溶出したポリスルフィドがリチウム金属負極と副反応を起こすこと等、実用化には多くの課題がある。これらの課題に対して、リチウム硫黄電池は現在大きく分けて、(i) リチウム金属負極表面に保護層を配置したポリスルフィド可溶型と(ii) ポリスルフィドの溶解性が著しく低い電解液を用いた不溶型の 2 種類が提案されている[(1)]。 このようにポリスルフィドの溶解性がリチウム硫黄電池の特性に大きな影響を及ぼす一方、種々の電解液中における定量的なポリスルフィドの溶解性は詳しく調べられていない。そこで本研究では、様々な有機溶媒を用いてポリスルフィドの飽和溶解度を求め、飽和溶解度と溶媒パラメータとの関係性について検討することで、ポリスルフィドの溶解性の支配因子を明らかにすることを目的とした。

２．実験

1 mol/kg LiTFSA, 0.1 mol/kg $LiNO_3$ を含む種々の有機電解液を調製した。ここに Li_2S と S_8 をモル比 8:7 で Li_2S_8 となるように混合した粉末を有機電解液にそれぞれ加え、70 °C で 1 週間撹拌した。Li_2S/S_8 粉末が完全に溶解した場合は、さらに Li_2S/S_8 粉末を加え、Li_2S_8 飽和溶液を調製した。イオン液体の Li_2S_8 飽和溶液も同様に調製した。ポリスルフィドは電解液中で不均化反応を起こし、直接溶解度を決定することが難しい。このため、電解液中に溶解したポリスルフィドを電気化学的に S_8 に酸化し、これを UV-vis スペクトルより定量することで Li_2S_8 溶解度を見積もった[(2)]。 ドナー数(DN)について、文献値が得られない場合は銅錯体[Cu(acac)(tmen)] [BPh_4]を溶解させた溶液の UV-vis スペクトルから見積もった[(3)]。

３．結果および考察

Fig. 1 に非プロトン溶媒を用いた電解液中におけるポリスルフィドの溶解度と溶媒の DN の関係をプロットした結果を示す。DN が大きいものほど溶解性が高いことが分かった。DN が最も高い HMPA はリチウム塩との錯体形成により固体化するため溶解度が小さくなったと考えられる。類似構造を有する G3 と DME を比較すると、分子中にリチウムイオンに配位するエーテル酸素数が DME よりも多い G3 で溶解度が大きくなることが分かった。Fig. 2 にイオン液体の場合の結果を示す。DN が 10~15 付近で溶解度が 1，2 桁著しく変化しており、これは有機溶媒系の結果と一致する。従って、電解液の DN がポリスルフィド溶解性の支配因子の一つであり、DN = 10~15 を境にポリスルフィドの溶解性が著しく変化することが分かった。

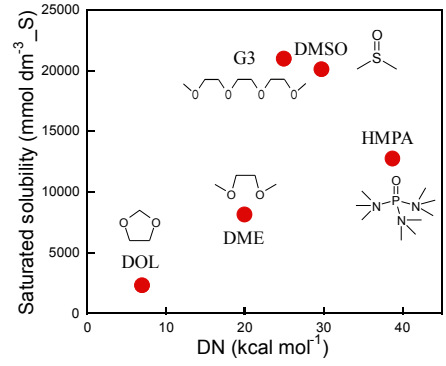


Fig. 1 Relation between saturated solubility of polysulfide and donor number (DN) of various solvents.

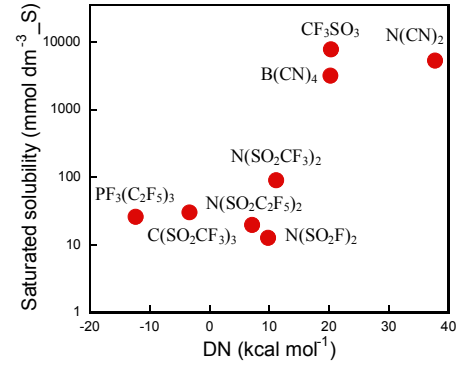


Fig. 2 Relation between saturated solubility of polysulfide and donor number (DN) of pyrrolidinium-based ionic liquids, except for imidazolium-based [C_3dmim] [$C(SO_2CF_3)_3$].

(1) S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Adv. Energy Mater.*, **5**, (2015) DOI: 10.1002/aenm.201500117. (2) J-W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys, Chem. C*, **117**, 4431-4440 (2013). (3) W. Linert, Y. Fukuda, A. Camard, *Coord. Chem. Rev.*, **218**, 113-152 (2001).

1C19

$LiPF_6$ を溶解したフッ素化アルキルリン酸エステル溶液のイオン構造と熱分析

○トドロフ　ヤンコ [1]、藤井健太 [1]、青木雅裕 [2]、三村英之 [2]、吉本信子 [1]、森田昌行 [1]
（山口大院理工 [1]，東ソー・エフテック株式会社 [2]）

Ion Structure and Thermal Analysis of the Fluorinated Alkyl-phosphate-based Electrolyte Solutions Dissolving $LiPF_6$

Yanko Todorov,[1] Kenta Fujii,[1] Masahiro Aoki,[2] Hideyuki Mimura,[2] Nobuko Yoshimoto,[1] and Masayuki Morita[1]
(Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University,[1] TOSOH F-TECH, Inc.[2])

１．目的

リチウムイオン電池（LIB）の電解液溶媒として不燃性のフッ素化アルキルリン酸エステル（FAP）を混合した系が、電解液の安全性や耐酸化性の向上を目的として提案されている。本研究では、溶液のイオン構造解析と電池の安全性に関する正極との反応性に関し熱分析法にて解析した。

２．実験

FAP として、Tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate (TFEP) と Bis(2,2,2-trifluoroethyl)ethylphosphate (BTEP)（東ソー・エフテック）を用いた。比較のために Triethylphosphate (TEP) と Ethylene carbonate-Dimethyl carbonate の 1:1 混合溶媒（EC:DMC）を用い、電解質塩には $LiPF_6$ 塩を用いた。溶液のイオン構造はラマン分光と ATR-IR（JASCO FT/IR-6100）によるスペクトル解析および量子化学計算（DFT: Gaussian09w, B3LYP/6-311+G(d,p)）により決定した。電解質溶液の熱分析（DSC）には NETZSCH-DSC350027 を用い、密閉容器（耐圧 100 気圧）中に溶液のみまたは正極材料を共存させて 20℃～400℃の範囲で測定した。なお、正極材料として $LiCoO_2$（LCO）を用い、３極式セルで所定電圧の充電を行ったものを使用した。

３．結果および考察

LIB の熱暴走は充電状態の電極と電解液の反応がトリガーとして進むことが知られている。そのため、LIB 電解液の高温状態での発熱挙動の解析は LIB の熱暴走を抑制するうえで極めて重要である。FAP は単独で Li 塩を溶解することができる特異な不燃性溶媒である。ラマン測定および ATR-IR 測定で得られたスペクトルを定量的に解析したところ、Li^+ に対する TFEP の溶媒和数は約４であることがわかった。その溶媒和錯体 $[Li(TFEP)_4]^+$に対して DFT 計算を行い、最安定構造を決定した（Fig.1）。

Fig. 2 および Fig. 3 には FAP 系電解液に対して行った DSC 測定の結果を示す（LCO 共存の場合は 4.3 V まで充電した試料を使用）。EC:DMC 溶媒では発熱は多いが、TFEP 溶媒の場合はほとんど発熱が無く、安全性は高いと結論した。また、電解液由来の発熱はフッ素含有量が低下する（TFEP→BTEP→TEP）と増える傾向にあった。講演当日は、これらの熱特性をイオン溶媒間の結合エネルギーの観点から議論する予定である。

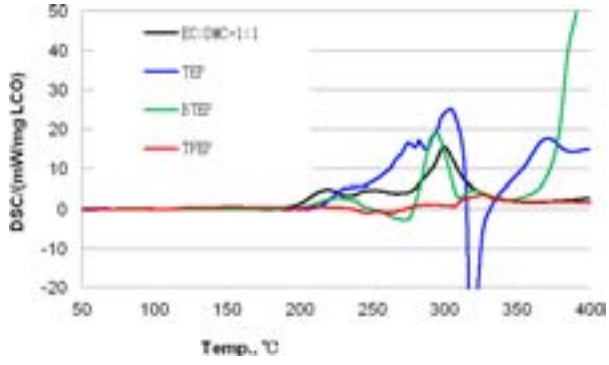


Fig.2 DSC results for electrolyte solutions with 4.3V charged LCO (LCO:0.9mg, solution:10µl)

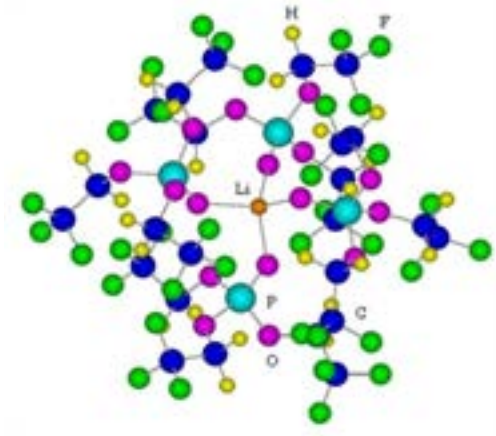


Fig.1 Structure of $[Li(TFEP)_4]^+$ from DFT calculation.

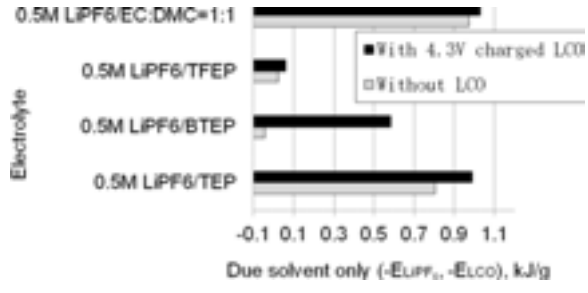


Fig.3 Summary of DSC results.

1C20

低振動数偏光 Raman スペクトルおよび同位体置換法中性子回折によるテトラヒドロフラン溶液中におけるリチウムイオンの溶媒和構造

○亀田恭男，蛯名咲，天羽優子，臼杵毅（山形大）

Solvation Structure of Lithium Ion in Tetrahydrofuran Studied by Low-frequency Raman Spectra and Neutron Diffraction with Isotopic Substitution Methods

Yasuo Kameda, Saki Ebina, Yuko Amo, and Takeshi Usuki (Yamagata Univ.)

１．目的

非水溶液中における Li^+の溶媒和構造およびイオン対生成は，高性能リチウムイオン二次電池の電解質溶液の開発との関係で，近年大きな注目を集めているが [1,2]，水溶液中における水和構造の研究に比較すると未だに不明な点が多い．本研究では，環状エーテル分子であるテトラヒドロフラン(THF)溶液中における Li^+の溶媒和構造を調べる目的で，$^6Li/^7Li$ 同位体分率の異なる*LiCl および*$LiClO_4$-THF 溶液について低振動数 Isotropic Raman スペクトルおよび中性子回折実験を実施した．

２．実験

$^6Li/^7Li$ 濃縮無水*LiCl および*$LiClO_4$ は、$^6Li_2CO_3$ (95.4% ^6Li)および $^7LiOH・H_2O$ (99.9% ^7Li) に小過剰の HCl および $HClO_4$ 水溶液を加え，真空中で加熱・脱水する事により合成した．無水*LiCl および*$LiClO_4$ を天然同位体比 THF および重水素化 THF (99.5% D)に溶解させて，$^6Li/^7Li$ 同位体分率の異なる 4 mol% *LiCl- および 10 mol% *$LiClO_4$-THF 溶液を調製して実験に用いた．偏光 Raman スペクトルは Jovin Yvon 社製 U-1000 分光器を使用し，Ar^+レーザーの 488 nm 発信線を励起光源として，測定温度 25℃，$30 \leqq \nu \leqq 1000$ cm^{-1} の波数範囲で測定した．観測された平行成分および垂直成分より Isotropic 成分を求め，最小二乗法解析により，観測されたピークの位置，半値全幅，高さを求めた．中性子回折実験は重水素化 THF を溶媒とする試料溶液を使用して J-PARC MLF 実験施設に設置されている高強度全散乱分光器 NOVA を用いて 25℃で実施した．$^6Li/^7Li$ 同位体分率のみが異なり，濃度その他の条件は同一とした試料の散乱断面積の間の差を取る事により，差分干渉項 $\Delta_{Li}(Q)$を求めた．$\Delta_{Li}(Q)$には，Li が関与する部分構造因子のみが含まれる．$\Delta_{Li}(Q)$のフーリエ変換である分布関数 $G_{Li}(r)$は，Li^+周囲の原子分布を表す．

３．結果および考察

4 mol% *LiCl-THF 溶液について観測された Isotropic Raman スペクトルには溶媒和 Li^+の対称伸縮振動に帰属されるピークが $\nu = 181$〜184 cm^{-1} に見出された．さらに，$Li^+\cdots Cl^-$イオン対の伸縮振動に帰属されるピークも観測された．10 mol% $^{nat}LiClO_4$-THF 溶液(^{nat}Li：天然同位体比)の isotropic Raman スペクトルには $\nu = 140$ cm^{-1} に溶媒和 Li^+の対称伸縮振動モードが観測された．中性子回折実験から得られた Li^+周囲の構造情報を含む差分干渉項 $\Delta_{Li}(Q)$の最小二乗法解析より，Li^+周囲の構造パラメータを求めた．$\Delta_{Li}(Q)$のフーリエ変換により Li^+周囲の分布関数 $G_{Li}(r)$を求めた(Fig. 1)．4 mol% LiCl および 10 mol% $LiClO_4$ 溶液の $G_{Li}(r)$には共通して $r \approx 2.2$ Å に最近接 $Li^+\cdots O$(THF)相関によるとみられるピークが見られる．最小二乗法解析の結果、4 mol% LiCl 溶液中では、Li^+周囲には 2.7 個の THF 分子が O 原子を Li^+に向ける配向で配位しており ($r_{LiO} = 2.21(1)$ Å), 同時に 0.6 個の Cl^-が配位している事が分かった．10 mol% $LiClO_4$ 溶液中では 3.6 個の THF 分子($r_{LiO} = 2.17(5)$ Å))および 0.5 個の ClO_4^-が Li^+の第 1 配位圏に存在している事が明らかになった．

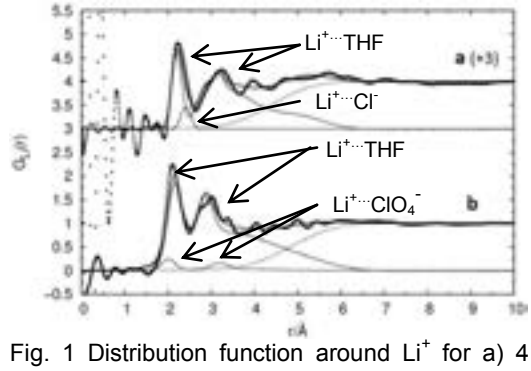


Fig. 1 Distribution function around Li^+ for a) 4 mol% LiCl- and b)10 mol% $LiClO_4$-THF solutions. Broken lines indicate the nearest neighbor $Li^+\cdots THF$ and $Li^+\cdots Cl^-$(or ClO_4^-) interactions.

(1) Y. Kameda et al., *J. Phys. Chem. B* **111**, 6104 (2007).
(2) Y. Kameda et al., *J. Mol. Liq.* (2015), *published on line.*

1C22

高濃度電解質水溶液における電位窓の検討

○横山 悠子，宮崎 晃平，福塚 友和，安部 武志（京都大）

Investigation of Potential Window in Concentrated Salt Aqueous Solution

Yuko Yokoyama, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池（LIB）は高いエネルギー密度や高いサイクル特性から小型携帯機器に使用されている。しかし、LIB は電解質溶媒にエステルなどの有機溶媒を用いており、電気自動車などの大型用途の電池としては可燃性による安全性への不安がある。一方、電解質溶媒として水を用いた水系 LIB が構築できれば高安全性が達成可能である。しかし、水を電解質溶媒に用いた場合、熱力学的制約から電位窓は非水系溶媒に比べて非常に狭く、1994 年に Dahn らによって初めて報告された水系 LIB は過電圧を利用しても 1.5 V の起電力にとどまっている[1]。すなわち、現行の LIB のような高いエネルギー密度を達成するには電位窓を速度論的に大きく広げる必要がある。我々は以前に、高濃度の disodium propane-1,3-disulfonate（PDSS）水溶液を用いると、高電位電極である $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜電極（4.75 V vs. Li/Li^+）の酸化還元ピークが電位窓内で観測可能であることを報告した[2]。また、Suo らは、濃厚な Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（LiTFSA）水溶液のステンレス作用極での電位窓が 3 V まで拡大し、1.5～2 V の起電力をもつ電池が作製可能であると報告している[3]。このように、高濃度な塩を用いると広い電位窓が得られるという報告があるが、なぜ電位窓が拡大したかについて詳細は明らかとなっていない。そこで、本研究では水溶液における塩濃度や塩の種類と電位窓の関係を明らかにすることを目的とした。

２．実験

電気化学測定には三電極式セルを用い、作用極に白金板、対極に白金線、参照極に Ag/AgCl 電極を用いた。電解液としては、中性の Na_2SO_4、$NaClO_4$、PDSS、$NaNO_3$、$LiNO_3$、LiTFSA を 0.5 $moldm^{-3}$～飽和濃度で調製したものを用いた。電解液は測定前に 1 時間以上 Ar 脱気した。電位窓の評価にはサイクリックボルタンメトリー測定（走査速度：1 mV s^{-1}）を用いた。

３．結果および考察

Figure 1 に各電解液の電位窓の幅を電解液中の水の濃度に対してプロットしたものを示す。水溶液の電位窓は水の電解電位で決定されるため、本研究では反応種である水の濃度に注目した。この図から、塩の種類に関係なく、水の濃度低下（塩濃度の上昇）に伴い電位窓が拡大する傾向が見られ、その増加は線形的であった。電位窓の拡大が塩の種類に関係なく水の濃度に依存していることから、今回用いた中性の電解液では、水の濃度の低下が、水の電解反応速度を低下させ電位窓を拡大した要因であると考えられる。

また今回用いた塩では、水の濃度がほぼ 55 $moldm^{-3}$ となる希薄な塩濃度であっても、硫酸や過塩素酸などの酸に比べて、電位窓が約 0.5 V 拡大した。同じ中性の溶液であっても、緩衝能をもつ電解液を用いると電位窓の拡大は緩和する（図中○）。このことから、今回用いた中性の電解液においては、水の電解に伴い電極近傍で局所的に pH が大きく変化し、反応電位が変化したことが、電位窓拡大の要因の一つであると考えられる。

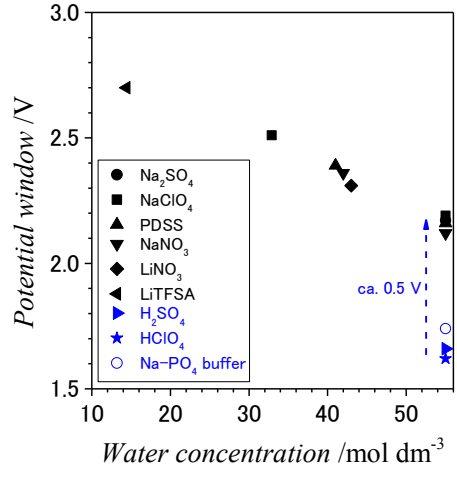


Fig. 1 Potential window of various electrolyte solutions.

参考文献

(1) W. Li, J. R. Dahn and D. S. Wainwright, *Science.*, **264**, 1115, (1994).
(2) K. Miyazaki, T. Shimada, S. Ito, Y. Yokoyama, T. Fukutsuka and T. Abe, *Chem. Commun.*, (2016), in press.
(3) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang and K. Xu, *Science.*, **350**, 938, (2015).

1C24

ハイドロフルオロエーテルで希釈したリチウム-グライム錯体系 溶媒和イオン液体中のリチウム局所構造

齊藤蒼思[1], 渡辺日香里[1], 上野和英[2], 万代俊彦[3], 関 志朗[4], 都築誠二[5], 亀田恭男[6], 獨古 薫[7], 渡邉正義[7], ○梅林 泰宏[1]
(新潟大学[1], 山口大学[2], Chalmers University of Technology[3], (一財)電力中央研究所[4], 産総研[5], 山形大学[6], 横浜国立大学[7])

Li^+ Local Structure in Hydrofluoroether Diluted Li-Glyme Solvate Ionic Liquid

Soshi Saito[1], Hikari Watanabe[1], Kazuhide Ueno[2], Toshihiko Mandai[3], Shiro Seki[4], Seiji Tsuzuki[5], Yasuo Kameda[6], Kaoru Dokko[7], Masayoshi Watanabe[7], Yasuhiro Umebayashia[1] (Niigata Univ.[1], Yamaguchi Univ.[2], Chalmers Univ, Tech.[3], CRIEPI[4], AIST[5], Yamagata Univ.[6], Yokohama National Univ.[7])

１．目的

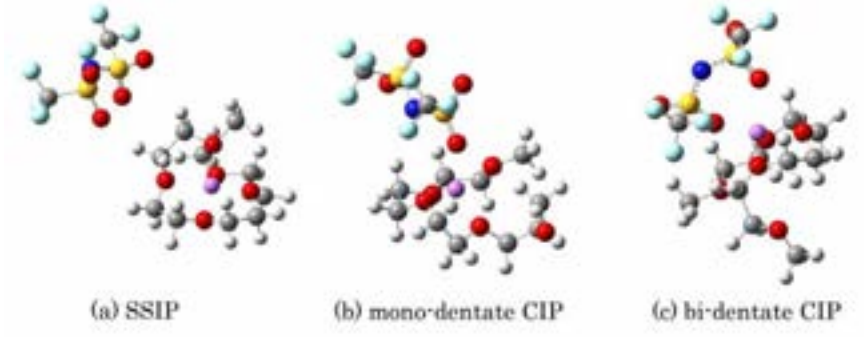
リチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド (LiTFSA) と鎖状ポリエーテルであるテトラグライム (G4) の当量混合は、リチウムーグライム錯体系溶媒和イオン液体 [Li(G4)][TFSA] を与える。溶媒和イオン液体 (SIL) は次世代リチウム - 硫黄電池電解液として期待されており、イオン伝導率などの基礎物性に加え Li^+イオン局所構造や液体構造が報告されている。一方、エーテルのアルキル基を種々のパーフルオロアルキル基で置換したハイドロフルオロエーテル類 (HFE) は、不燃性や低粘性という特徴を持ち、リチウム電池電解液の希釈剤として有用である。しかし、HFE やこれを希釈剤として用いる混合溶液の溶液化学はほとんど明らかにされていない。本研究では、$CHF_2CF_2OCH_2CF_2CHF_2$ (1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether) を HFE として用いた HFE 希釈リチウム-グライム錯体系 SIL 中の Li^+局所構造について、Raman 分光、高エネルギーX 線全散乱実験 (HEXTS)および MD シミュレーションにより研究した。

２．実験

G4 は脱水後、蒸留精製し、^{1}H-NMR および Karl-Fischer 滴定により純度を確認した。Ar 雰囲気下、LiTFSA と G4 を等量混合し、これに HFE を加えて試料を得た。Raman スペクトルは、Coherent Inova 70 Ar^+レーザーおよび JASCO RMP^510 を用い、光学的分解能 約 2.8 cm^{-1} で十分な S/N 比が得られるまで積算を行った。HEXTS 実験は、SPring-8 BL04B2 に設置された 2 軸回折計を用いて室温で行った。MD シミュレーションでは、Li^+イオンに Sohtens らの力場、TFSA に CLaP 力場を用いた。G4 には OPLS−AA 力場の LJ および分子内力場パラメータを用い、部分電荷は ab initio 計算に基づいて決定して用いた。

３．結果および考察

HFE 希釈[Li(G4)][TFSA] SIL の Raman スペクトルでは、HFE に帰属される Raman バンドは、[Li(G4)][TFSA]モル分率 x に依存せず、ほぼ一定のピーク位置を示し、HFE が Li^+と直接相互作用しないことが示唆された。また、ニート[Li(G4)][TFSA] SIL の Raman スペクトルでは TFSA に帰属される 740 cm^{-1} 付近の Raman バンドの高波数側にショルダーが現れ、HFE 希釈に伴い、Raman 散乱強度が減少した。このショルダーは、TFSA が単座で Li^+に配位する接触イオン対 mono-dentate CIP と 2 座で配位する bi-dentate CIP に帰属され、HFE 希釈に伴い、mono-dentate CIP が減少することがわかった。



HEXTS 実験により得られた X 線構造因子 $S(Q)$では、HFE は 1.4 $Å^{-1}$ 付近に比較的高いピークを与えた。HFE で SIL を希釈すると、SIL で観測された 0.9 および 1.5 $Å^{-1}$ のピークが、それぞれ高 Q 側および低 Q 側にシフトし、$x = 0.667$ では低 Q 側にショルダーを伴うピークに融合した。一方、HFE 希釈 SIL では、0.6−0.7 $Å^{-1}$ の低 Q 領域に新たなピークが現れ、HFE 希釈に伴い低 Q 側にシフトした。このピークは希釈により長距離相関に変化することから、[Li(G4)][TFSA]間、または、$[Li(G4)]^+$−$TFSA^-$ 間相関が長距離シフトすると考え、[Li(G4)][TFSA] のモル体積に基づいて平均距離を見積もると、粗い近似ながら実験を説明することがわかった。すなわち、HFE 希釈 SIL で新たに出現した低 Q ピークは、[Li(G4)][TFSA]間、または、$[Li(G4)]^+$−$TFSA^-$ 間相関に帰属できることが示唆された。

MD シミュレーションは、実験をよく再現した。当日は MD の結果も併せて報告する。

D 会 場

第 1 日

1D01-1D27

1D01

耐候性鋼のさび/鋼模擬界面の腐食挙動に及ぼす Ni 添加の影響

○菅原 優， 井上 和香， 蓬田 綾香， 武藤 泉， 原 信義(東北大)，釣 之郎(JFE スチール株式会社)

Effects of Ni Addition on Corrosion Behavior at Rust Layer/Steel Interface in Weathering Steels

Yu Sugawara, Waka Inoue, Ayaka Yomogida, Izumi Muto, Nobuyoshi Hara (Tohoku University)
Shiro Tsuri (JFE Steel Corporation)

１．目的

耐候性鋼は、保護性を有するさびを表面に形成し、さらなるさびの成長を抑制している。特に Ni を含む耐候性鋼は、飛来塩分の比較的多い環境でも保護性を有するさびが形成することが知られているが、その防食メカニズムに及ぼす Ni 添加の影響は不明な点が多い。その理由として、さびの形成が起こると想定されるさび/鋼界面における腐食挙動が、完全に理解されていないことが挙げられる。そこで本研究では、耐候性鋼のさび/鋼の模擬界面を作製し、そこで起こる腐食現象を直接観察するとともに、乾湿繰り返し試験においてさび層を透過してくる水溶液の pH、Cl^-量を実測することを試みた。その結果を基に、耐候性鋼の耐食性に及ぼす Ni 添加の影響を考察した。

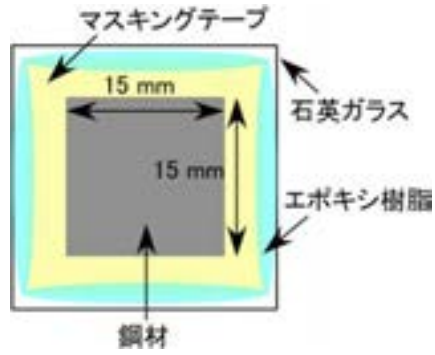


Fig. 1 The specimen used in this study.

２．実験

市販の耐候性鋼（WS）、Ni 系耐候性鋼（2.5Ni-WS）と、ラボ溶解で作製した Ni を 5%含む耐候性鋼（5.0Ni-WS）の 3 種類の試料を用いた。各試料の組成を Table 1 に示す。各試料は、100~150μm 程度の厚さになるまで両面を研磨した。その後、15×15 mm の鋼表面を残しマスキングテープを貼った試料を石英ガラスにのせ、周りを酸素透過性の低いエポキシ樹脂で固定した（Fig. 1）。この試験片表面にさび層を形成・成長させ、さびが鋼材を貫通した場合、透過した水溶液で裏面の鋼素地が腐食するため、裏面をさび/鋼模擬界面とみなしその腐食挙動を観察した。乾湿繰り返し試験には、ISO 16539 method A に準拠した定露点型サイクル腐食試験法を用いた。水露点は 301 K に固定し、1 サイクルごとに 0.18 M NaCl 溶液を用いて厚さ 1 mm の液膜を形成した。

３．結果および考察

乾湿繰り返し試験前と 6、12 サイクル後の試験片表面、及び裏面の写真を Fig. 2 に示す。(a)は WS、(b)は 2.5%Ni-WS の結果である。試験片表面は、乾湿 1 サイクルで全面が赤茶色のさびで覆われ、ラマン分光分析からその主成分はγ-FeOOH であることが分かった。またどちらの試験片でも、6 サイクルでさびが裏面まで到達し、さびを透過した水溶液によって、裏面の鋼素地が腐食して行く様子が観察された。WS の裏面では、さびが貫通した直後から赤茶色のさびが見られる傾向があり、2.5Ni-WS では水色から黒色のさびが広がっていく傾向があった。顕微ラマン分光分析より、この赤茶色のさびはγ-FeOOH、黒色のさびは Fe_3O_4 であることが分かり、Ni を含むことでさび/鋼界面の腐食挙動に違いがあることが示唆された。

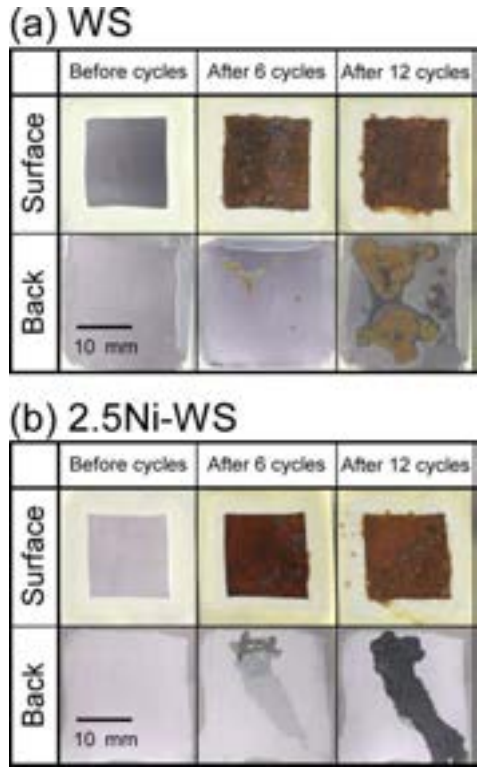


Fig. 2 Surface and back appearance of the specimens during the wet-dry corrosion tests. (a)WS (b)2.5Ni-WS.

Table 1 Chemical composition of the specimens (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
WS	0.10	0.20	0.72	0.015	0.0050	0.51	0.31	0.17
2.5Ni-WS	0.02	0.20	0.30	0.010	0.0030	< 0.01	0.30	2.50
5.0Ni-WS	0.02	0.25	0.28	0.011	0.0025	< 0.01	0.30	5.02

1D02

燃料電池セパレータ環境におけるステンレス鋼の耐食性に及ぼす鋼中 Cr 量の影響

○矢野孝宜，石川　伸，上　力（JFE スチール）

Influence of Cr content on corrosion resistance of stainless steels under fuel cell environment

Takayoshi Yano, Shin Ishikawa, and Chikara Kami (JFE Steel Corporation)

１．目的

固体高分子形燃料電池のセパレータにステンレス鋼を適用する場合，セパレータ使用環境における腐食挙動の把握は重要である．これまでにセパレータ使用環境を模擬して，フッ化物を含む酸性溶液中においてステンレス鋼の耐食性を調査し，フッ化物濃度の上昇によって耐食性は低下するものの，鋼中 Cr 量が高いほど安定な不動態皮膜を形成できるため，耐食性の劣化を抑制できることを明らかにした[1,2]．本報告では，耐食性に及ぼす鋼中 Cr 量の影響について種々のフェライト系およびオーステナイト系ステンレス鋼を用いて詳細に検討した．

２．実験

供試材には，SUH409L(11Cr-0.2Ti), SUS430LX(18Cr-0.3Ti), SUS443J1(21Cr-0.4Cu-0.3Ti), SUS447J1(30Cr-2Mo)のフェライト系と，SUS316L(18Cr-12Ni-2Mo), SUS310S(25Cr-20Ni)のオーステナイト系ステンレス鋼を用いた．前処理として 1000 番耐水研磨紙で表面を研磨し，アセトン，エタノールで超音波脱脂後に電気化学試験に供した．試験片は絶縁性耐水テープで覆い評価面積を 4 cm^2 とし，フッ化物を 0 または 10 ppm 含む pH 3, 80℃の硫酸酸性水溶液中(液量 250ml)で，定電位電解(0.7 V, 20 時間)した．なお対極には白金，参照極には銀 - 塩化銀(飽和 KCl)電極を用いた．電解後の試験液の分析には ICP-MS，試験片表面の分析には XPS，SIMS を用いた．

３．結果および考察

Fig.1 に電解後試験液の分析結果を示す．従来の結果[1,2]と同様に，フェライト系，オーステナイト系ともにフッ化物の存在により金属イオン溶出量は増加するが，鋼中 Cr 量が高いほど溶出量は少ない傾向である．一方で，フッ化物存在下におけるオーステナイト系の溶出量はフェライト系と比較して多く，例えば SUS316L の溶出量は，同程度の鋼中 Cr 量である SUS430LX と比較して，Fe が 1.7 倍，Cr が 2.2 倍であった．Fig.2 に電解後試料の XPS 分析結果を示す．いずれも不動態皮膜中 Cr 分率は電解前に比べて上昇していたが，SUS430LX と比較して SUS316L は皮膜が厚くなっていた．また SIMS 分析の結果から，SUS316L はフッ素がより深くまで取り込まれていた．これらから，SUS430LX と SUS316L では電解時に異なる不動態皮膜が形成されたと推定される．以上から，セパレータ使用環境におけるステンレス鋼の耐食性は鋼中 Cr 量に大きく依存するが，フッ化物存在下ではその他の因子（鋼中 Ni や組織）の影響も大きいと考えられる．

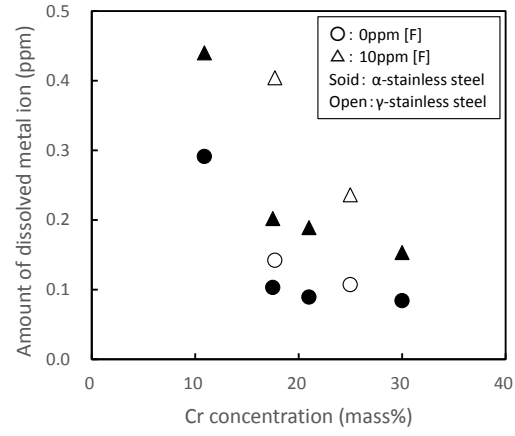


Fig.1 Effect of Cr content on the amount of dissolved metal ion (Fe+Cr+Ni) after the anodic polarization at 0.7 V vs.Ag/AgCl in H_2SO_4 solutions (pH 3) for 20 hours, ○: 0 ppm [F], △: 10 ppm [F], Solid: α-stainless steel, Open: γ-stainless steel

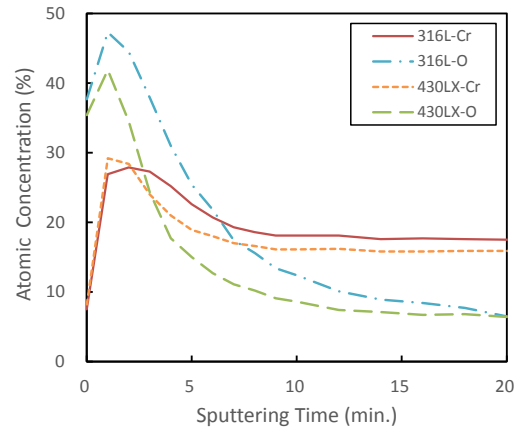


Fig.2 XPS depth profile of Cr and O for SUS430LX and SUS316L after the anodic polarization at 0.7 V vs.Ag/AgCl in H_2SO_4 solutions with 10 ppm [F] (pH 3) for 20 hours

(1) 矢野ら，*材料とプロセス*, **26**, 387 (2013).
(2) 矢野ら，*電気化学会第 81 回大会講演要旨集*, 3H03 (2014).

1D03

ステンレス鋼の腐食に及ぼす有機酸の影響

○滝口頌平[1]，岡崎慎司[1]，笠井尚哉[1]，紀平寛[1]，砂場敏行[2]，平野奨[2]
（横浜国立大学[1]，国際石油開発帝石[2]）

Effect of organic acid concentration on corrosion behavior of stainless steel in CO2 saturated aqueous solutions
Takiguchi Shohei,[1] Okazaki Shinji,[1] Kasai Naoya[1], Kihira Hiroshi,[1] Sunaba Toshiyuki,[2] Hirano Susumu,[2]
(Yokohama National Univ.,[1] INPEX CORPORATION.[2])

１．目的

掘削の深化や不純物の存在などにより、油田環境は年々材料にとって厳しいものになっている。H_2S や CO_2 が高濃度で存在する場合、激しい孔食や全面腐食が起こることがよく知られている。また近年では、生産流体中に、酢酸を代表とする有機酸が含まれ、油井管の腐食をより促進しているとの指摘があるが，そのメカニズムの詳細は明らかとなっていない．本研究では，ステンレス鋼の腐食に及ぼす有機酸及ぼす影響を解析し、油井管材料の適切な評価や選定を行うことを目的とした．

２．実験

13%Cr ステンレス鋼を作用極とし，白金対極と飽和銀-塩化銀参照電極を用いた 3 電極系において，分極測定を行った．酢酸濃度を変化させた CO_2 飽和溶液に，実環境中の不純物を再現するため 20000 ppm の塩化物イオンを添加した．HCl 及び NaOH 水溶液を用いて，最終的に溶液の液性を pH = 3.0 とした．試験片は湿式 1200 番研磨の後，洗浄・脱脂した．所定時間の空気酸化を行った後，溶液に 2 時間浸漬し，自然電位が安定した後，分極を行った．尚，自然電位より 20 mV/min でカソード・アノードに掃引する方法と，自然電位を初期電位とし，E_1 = -800mV，E_2 = -400mV 間を 50 mV/min で繰り返し分極する方法の 2 つの分極方法を用いて分極曲線を採取し，比較・検討した．

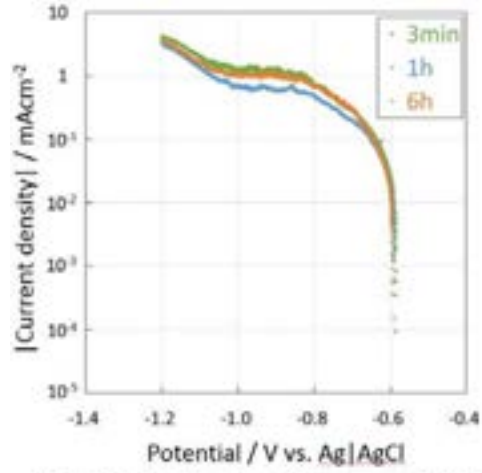


Fig. 1. Cathodic polarization curve of 13Cr-SS with different oxidation time in air.

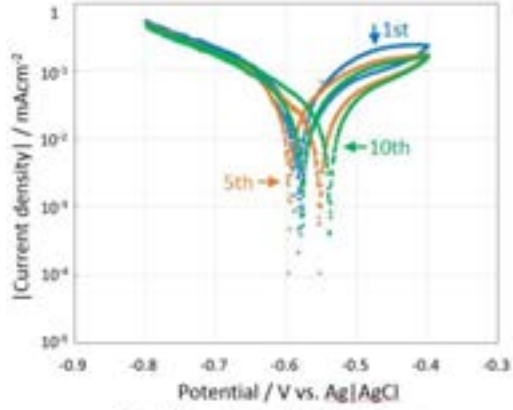


Fig. 2. Repeated polarization curve (liner sweep)of 13Cr-SS.

３．結果および考察

有機酸の影響を詳細に調べるためには，実験環境において，ステンレス鋼の安定した分極曲線を得る必要があるが，その手法は現在確立していない．よって上記の 2 種類の分極方法を用いた．自然然電位からカソードに分極した際に得られた分極曲線を Fig. 1 に示す．試験片の研磨・脱脂から浸漬までの時間により，皮膜の還元挙動に差が生じることがわかった．鋼の分極曲線の場合，空気酸化時間の影響は見られなかった．ステンレス材料の場合，空気中で得られる皮膜の組成が時間とともに変化するため，その還元挙動に影響を生じたと考えられる．以降は空気酸化時間を 3 分とし，酸化皮膜の形成を極力抑えて実験した．

-400mV と-800mV 間で繰り返し分極を行い，1,5,10 回目の掃引で得られた分極曲線を，Fig. 2 に示した．皮膜が完全に還元または溶解しない範囲内での複数回の分極により，表面状態は大きく変化し，この分極法における定常状態に近づいている．Fig. 1 との比較すると，およそ 10 周の掃引により，特にカソードの皮膜還元域では履歴現象がなくなり，分極曲線が一致することが分かった．また，アノード分極においては，各掃引方向の曲線の一致は見られず，回数ごとに大きく変化をしていた．腐食電位も，アノード掃引側とカソード掃引側では異なっている．

発表では，有機酸の存在による影響を両方の分極方法によって調べ，腐食メカニズムを検討すると同時に，各種材料の腐食性評価を行う．

1D04

炭素鋼の動電位分極曲線に対する添加アニオンの影響

○西村　基[1]，北川裕一[2]，中西貴之[2]，長谷川靖哉[2]，伏見公志[2]（北大院総化[1]，北大院工[2]）

Effect of Additional Anion to Potentiodynamic Curve of Carbon Steel

Hajime Nishimura,[1] Yuichi Kitagawa,[2] Takayuki Nakanishi,[2] Yasuchika Hasegawa,[2] and Koji Fushimi[2]
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.,[1] Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.[2])

１．目的

水溶液中に存在するアニオンは，その種類および濃度に依存して金属の腐食を促進あるいは抑制する効果を発現する [1]．このアニオン効果に関して，硬いおよび軟らかい酸塩基の法則（HSAB 則）に基づいた説明が報告されているが [2-4]，高性能の腐食抑制剤あるいは促進剤を開発するためには，より詳しい解釈に加えて定量的な検討が重要である．そこで本研究では，硫酸ナトリウム水溶液中での鉄腐食に対するハロゲン化物イオン添加の影響について，動電位分極法などを用いて検討を試みた．

２．実験

試料には鉄線（ニラコ製，純度：99.5%，直径 ϕ = 1000 μm）を用いた．カチオン電着塗装した鉄線をエポキシ樹脂に埋め込んだ後，耐水研磨紙（#4000）を用いて湿式研磨することにより露出させた断面を鉄電極試料とした．1.0×10^{-6}, 1.0×10^{-5}, 1.0×10^{-4}, 1.0×10^{-3} mol dm^{-3} の NaCl を含む 0.05 mol dm^{-3} Na_2SO_4 水溶液（H_2SO_4 を用いて pH 5.3 に調整）を Ar ガス通気により溶存酸素を除去してから用いた．白金線を対極，銀／塩化銀電極を参照極とする三電極式電気化学セル中，試料電極を 300 s 間自然浸漬した（最終電位を腐食電位 E_{corr} とした）後，電位掃引範囲：–0.1 V_{Ecorr}～–0.5 V_{SSE}，掃引速度：5 mV s^{-1} にて動電位アノード分極した．

３．結果および考察

NaCl を含む Na_2SO_4 水溶液中，鉄電極試料の E_{corr} は溶液中への NaCl 添加により卑化した．しかし，卑化電圧は NaCl の添加濃度に依らず 70 mV 程度であった．動電位分極曲線において，NaCl を含まない水溶液中の Tafel 勾配は 40 mV decade^{-1} であったのに対し，NaCl を溶液に添加すると Tafel 勾配は 50～60 mV decade^{-1} に増加した．この NaCl 添加による Tafel 勾配の増加は，鉄電極試料表面への Cl^-アニオン被覆により説明できるものと考えている．また，Tafel 外挿法により求めた NaCl 添加した溶液中の腐食電流密度 i_{corr} は 1.7～2.0 μA cm^{-2} であり，NaCl を添加していない溶液中と比べて 25～40%小さい値となった．これら Tafel 勾配の増加および i_{corr} の減少は，本実験条件最少の 1.0×10^{-6} mol dm^{-3} 添加でも確認されたことから，水溶液中に存在した極僅かな Cl^-アニオンが鉄電極試料表面を被覆することにより，鉄腐食反応が抑制されるものと示唆された．

(1) K. Aramaki, M. Hagiwara, and H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1364 (1988).
(2) 荒牧國次，材料と環境, **62**, 334 (2013).
(3) 荒牧國次，材料と環境, **62**, 501 (2013).
(4) 荒牧國次，材料と環境, **63**, 12 (2013).

1D05

Platinum Dissolution in Alkaline Electrolytes

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

1. Objective

In recent years, platinum (Pt) dissolution in acidic solutions has been discussed intensively for the stability of Pt in proton exchange membrane fuel cells.[1] However, use of Pt either as co-catalyst or support for oxygen electrochemistry in alkaline media also seems inevitable at the current stage, and for that reason, Pt dissolution in alkaline media is also interesting.[2] Moreover, Pt dissolution in alkaline or neutral media is barely studied; a fundamental research also seems necessary. In this study, we evaluated the amount of Pt dissolution using ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) in KOH electrolytes. In addition, we also analyzed Pt dissolution in KOH electrolytes using a channel flow double electrode (CFDE) for the first time. Using both ICP-MS and CFDE data, we discuss the possible dissolution mechanisms from an electrochemical perspective.

2. Experimental

First, potential cycling tests was performed on a Pt polycrystalline plate in 0.2 M KOH in a stationary cell. After 300 cycles, the test solutions were analyzed by ICP-MS. Second, for the analysis in CFDE (**Fig. 1a**), an electroplated Pt sample was employed as the working electrode (WE). The collector electrode (CE) was set at different potentials to monitor dissolved Pt species from the WE. The CE monitored Pt dissolution on the WE, it collected 30% of the dissolved Pt species.[1] The counter electrode was an Au wire placed at the downstream of the WE-CE set. The reference electrode was an SSE. The potentials, however, were plotted on the RHE scale.

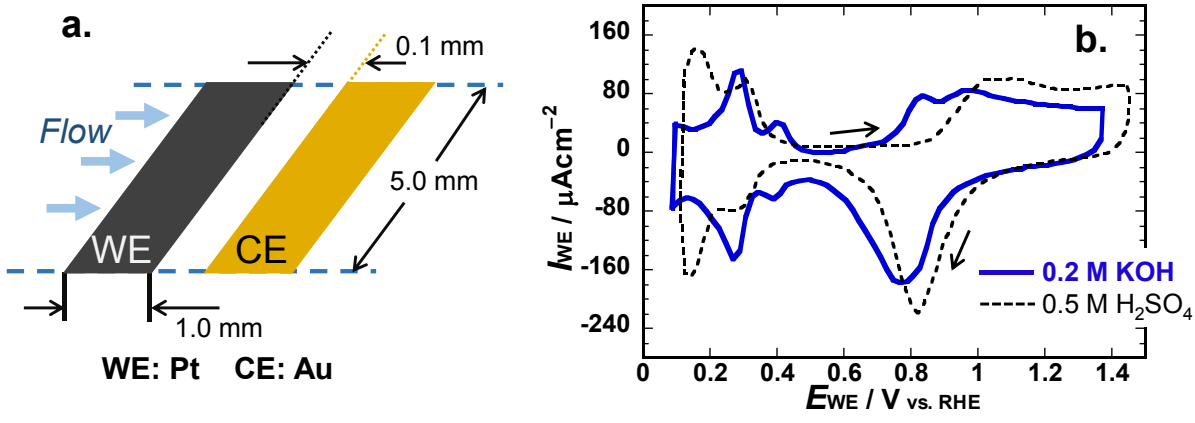


Fig. 1. (**a**) Schematic of a CFDE, (**b**) CV of the Pt in 0.2 M KOH and 0.5 M H_2SO_4 solutions at 100 mV/s at 25 °C.

3. Results and discussion

Fig. 1b showed the CVs of the Pt in 0.2 M KOH and 0.5 M H_2SO_4 at 100 mV/s plotted on a RHE scale. The oxide formation and reduction in both solutions are similar but some differences could be noticed. In KOH, oxidation of Pt surface seems to initiate from a less positive potential than in H_2SO_4. The dissolution behaviors in KOH solution will be discussed in detail and compared with that in H_2SO_4.

Reference

(1) Z. Wang, E. Tada, and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, **161 (4)**, F380 (2014).
(2) S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, G.P. Keeley, and K.J.J. Mayrhofer, *J. Electrochem. Soc.*, **161 (12)**, H822 (2014).

1D06

隙間での鉄のアノード分極下でみられる電流振動

○万ノ 友哉，深見 一弘，北田敦，邑瀬邦明（京大院工）

Current Oscillations Observed under Anodic Polarization of an Iron Electrode Placed within a Crevice

Tomoya Manno, Kazuhiro Fukami, Atsushi Kitada, and Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

１．目的

バルクの電解液に接した Fe 電極にフラーデ電位より少し高い電位を印加すると，活性溶解と不動態化の繰り返しによる自発的な電流振動が発現する [1]．電流振動の発生時には，電極表面上において活性溶解領域と不動態化領域の空間的な伝播が生じる [2]．すなわち電流振動波形には空間的な情報が含まれているといえる．Fe 電極を隙間においてアノード分極すると同様の電流振動が発現すると期待できるが，その波形も変化することが予想される．波形の変化は隙間における Fe 電極上での空間パターン伝播に相関があると考えられ，波形の解析から隙間腐食の箇所を予想する方法の確立に向けて研究を行った．

２．実験

電気化学測定には三電極式セルを用い，作用極には Fe 板，対極には Pt 板，そして参照極には Ag/AgCl 電極 (Sat. KCl) を用いた．作用極はスペーサーにポリエチレンテレフタラート（PET）のフィルムを用い，スペーサーの上からスライドグラスを接触させることで隙間を形成した．また，PET フィルムの厚みを変えることにより隙間の厚みを調整した．隙間での濡れ性向上のために 1 mmol dm^{-3} のドデシル硫酸ナトリウムを添加した 0.5 mol dm^{-3} の H_2SO_4 水溶液を電解液として使用した．測定は全て室温で行った．本実験で示す電位は全て Ag/AgCl (Sat. KCl)を基準としている．電極は隙間を形成するスライドグラスの上部から水浸対物レンズを用いて観察した．

３．結果および考察

Figure 1 のサイクリックボルタモグラムでみられるように，隙間での Fe 電極は電位+0.35 V 付近でフラーデ電位を示した．+0.35 V で定電位測定を行ったところ，電流の自発的な振動がみられた．電流振動の一周期に着目すると，Figure 2 に示されるようにバルクの電解液に接した Fe 電極の場合と明確な違いが観察された．特に，電流密度が減少する過程，すなわち再不動態化過程においてバルクの電解液に接した Fe 電極では大きな肩が出現したのに対し，隙間での電極ではほとんど肩が見られずに電流密度が急激に減少した．この波形変化は活性溶解と不動態化の空間パターンが異なる伝播を呈することを示唆している．光学顕微鏡の結果から，空間パターンの伝播が隙間の開口部付近のごく一部に限られることが確認され，その伝播挙動が電流振動波形の差となって観測されたと考えられる．また，電流振動波形は隙間の厚みを増していくにつれ，バルクの電解液に接した Fe 電極で得られる波形に近づくことが分かった．

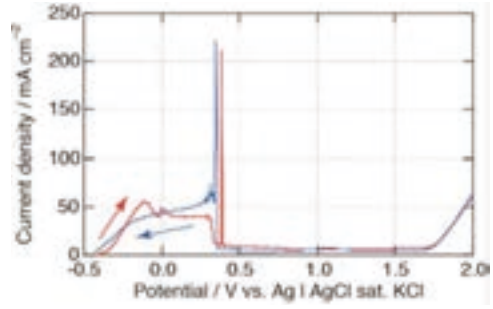


Figure 1. CV measured on a Fe electrode placed within a crevice. Sweep rate was 5 mV sec^{-1}.

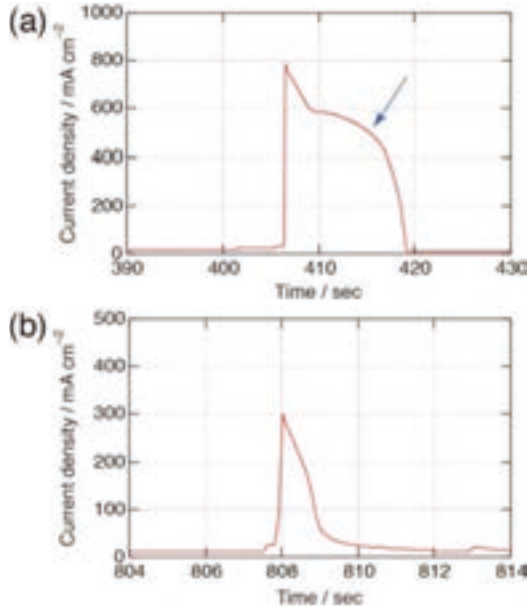


Figure 2. Difference in one cycle of current oscillations measured at +0.35 V on a Fe electrode. The oscillations shown in (a) and (b) were measured on Fe electrodes exposed to the bulk solution and to the solution within a crevice, respectively. The arrow indicates the shoulder of the current oscillation.

参考文献

[1] J. J. Podesta *et al*., *J. Electrochem. Soc.,* **126,** 1363 (1979).

[2] R. Baba *et al*., *Chem. Eng. Sci.,* **55,** 217 (2000).

1D07

加速腐食試験における金属表面近傍 pH 分布の化学イメージ測定

○宮本 浩一郎，榊田 さくら，吉信 達夫（東北大工）

Visualization of pH distribution in the vicinity of a metal surface under an accelerated corrosion test

Ko-ichiro Miyamoto, Sakura Sakakita, and Tatsuo Yoshinobu (Tohoku University)

１．目的

鉄鋼部品のすき間腐食をその場観察することは、防食研究においてきわめて重要である。しかしながら 10 μm 前後のすき間内を観測することは技術的な困難が多く、pH 呈色試薬を使用した研究[1]など限られた報告があるのみである。

そこで我々は、半導体化学センサの一種である化学イメージセンサ[2]に着目した。化学イメージセンサは、構造物のない平坦なセンサ面、電界効果によるラベルフリー測定、pH 分布の可視化などの特徴を有する。これまでの報告では、センサ面にステンレス試料を接触させてすき間を形成し、腐食発生前後ですき間内の pH 分布の観察を行った[3]。しかしながら、陽極酸化による加速腐食試験では、市販のポテンショスタットと化学イメージセンサの測定系が併用できず、その場観察が行えないという課題が生じていた。

本報告では、測定回路を改良することで、試料の電位制御と化学イメージの取得を両立し、すき間腐食発生時の pH 分布をその場観察することに成功した。

２．実験

測定系の概略を図 1 に示す。センサ基板はシリコンウェハに絶縁層を堆積した構造を有しており、裏面端には測定電極が蒸着されている。センサ上に溶液ウェルを設置して人工海水を満たし、試料鋼（SUS304, ϕ=12mm 円柱）を浸漬した。試料は自重によって表面に接触しすき間を形成する。(予備実験からすき間は約 8 μm と推定された) 化学イメージセンサの測定系に試料電位の制御系が組み込まれ、化学イメージセンサの測定電位は V1 で与えられ、陽極電位は V1−V2 で定義される。

化学イメージの取得は、強度変調したレーザ光を用いてセンサ基板を走査し、各点の光電流を記録することでセンサ面上の pH 分布を取得する。

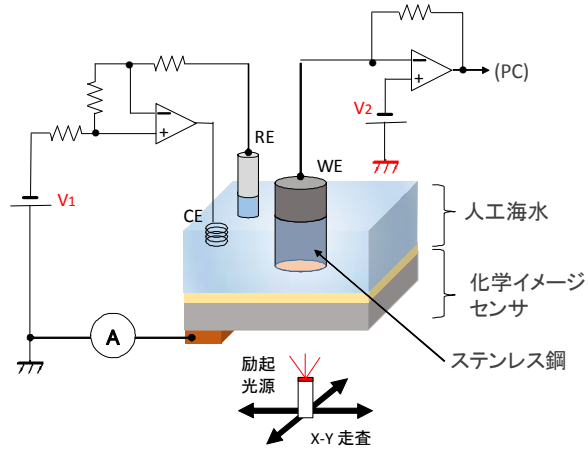


図 1: 金属表面の陽極酸化反応をその場観察する化学イメージセンサ測定系(V1: 化学イメージセンサ測定電位、V1-V2: 陽極電位)

３．結果および考察

試料鋼を+100 mV で分極しながら、分解能 32 x 32 ピクセルで 90 秒ごとに隙間内の pH 分布を取得した。およそ 1000 秒経過後から電流が増加し、直後から局所的な pH 分布の変化が観測された。2600 秒後の pH 分布（図 2 左）では、局所的に pH2 程度まで低下が見られた。これはステンレス鋼のすき間腐食発生 pH として妥当であり、また、pH 低下部は、実験後の試料光学像（図 2 右）の腐食部と一致した。本研究は、腐食研究における新しい測定方法を提案するものである。

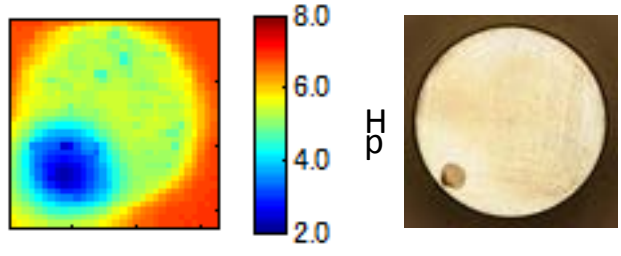


図 2: 腐食発生後のすき間内 pH 分布（左）と実験後の試料端面の光学像（右）

(1) T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.***159(7)**, C289 (2012)
(2) M. Nakao, T. Yoshinobu and H. Iwasaki, *Sens. Act. B* **20**, 119 (1994).
(3) K. Miyamoto, S. Sakakita, T. Wagner, M. J. Schöning and T. Yoshinobu, *Electrochim. Acta* **183**,137 (2015).

1D08

伝送線モデルを用いた黄銅のインピーダンススペクトルの解析

○星芳直[1]，田部井梢[1]，四反田功[1,2]，板垣昌幸[1,2]（東理大[1]，東理大総研院[2]）

Analysis of Impedance Spectrum of Brass Using Transmission Line Model

Y. Hoshi[1], K. Tabei[1], I. Shitanda[1,2], and M. Itagaki[1,2] (Tokyo University of Science[1], RIST TUS[2])

１．目的

黄銅系合金は切削加工や熱間加工の加工性に優れるため，配管や水回り器具の金属材料として使用されている．しかし，黄銅は水質によって脱亜鉛腐食を起こす可能性があり，これによる金属強度の低下が破損等の不具合を引き起こすことが危惧されている[1)]．これまで，われわれは黄銅および耐脱亜鉛黄銅の電気化学特性に関する詳細を明らかにしてきた[2)]．しかし，実環境で使用されている黄銅系合金の腐食状態を評価するには，腐食モニタリング法を確立する必要がある．本研究では黄銅のインピーダンススペクトルの解析に伝送線モデルを適用することで，黄銅の脱亜鉛腐食深さの評価を行った．この結果から，電気化学インピーダンス法を用いた非破壊試験による黄銅の腐食診断法を検討する．

２．実験

三電極系により黄銅の電気化学インピーダンスの測定を行った．作用極は黄銅(Cu 65wt%，Zn 残部)，対極は白金線，参照極には飽和銀/塩化銀電極(SSE)を使用した．電解液は二回蒸留水で調製した 0.5 M NaCl に 5 mM $NaHCO_3$ を加えたものである．電位振幅は 10 mV，周波数範囲は 10 kHz から 10 mHz，対数掃引 1 桁 5 点とした．測定にはポテンショガルバノスタット(Solartron, SI 1287)および FRA(Solartron, SI 1255B)を使用した．黄銅の脱亜鉛腐食感受性は以下の手順により検討した[3)]．まず，5 mM $NaHCO_3$ を含む 0.5M NaCl において黄銅の定電流分極を行った．定電流分極は 1.0 mA cm^{-2} においてそれぞれ 18, 24, 48, 72 h 行った．試験温度は高温槽を用いて 60ºC とした．その後，各試料において電気化学インピーダンスの測定をおこなった．測定後，試料の断面を光学顕微鏡により観察し，脱亜鉛腐食深さを見積もった．

３．結果および考察

図 1 に脱亜鉛腐食感受性試験 24h 後の黄銅のインピーダンススペクトルを示す．高周波数領域のインピーダンススペクトルに着目すると，多孔質電極特有の傾き 45° のスペクトルが得られた．24h 後の脱亜鉛腐食感受性試験後の黄銅の断面観察結果から，電極表面には亜鉛の優先溶解に起因した銅の濃縮層が形成されていることが確認できた．脱亜鉛腐食深さを見積もると，約 200μm ほどであった．このことから，図 1 のインピーダンススペクトルに観察される高周波数領域における傾き 45° のスペクトルは，脱亜鉛腐食によって表面に形成された多孔質化した銅の濃縮層における電流線分布に起因したものと考えられる．この結果に対して伝送線モデルを用いた解析を行い，孔内の溶液抵抗 R_{pore} と脱亜鉛腐食深さの関係を検討した．

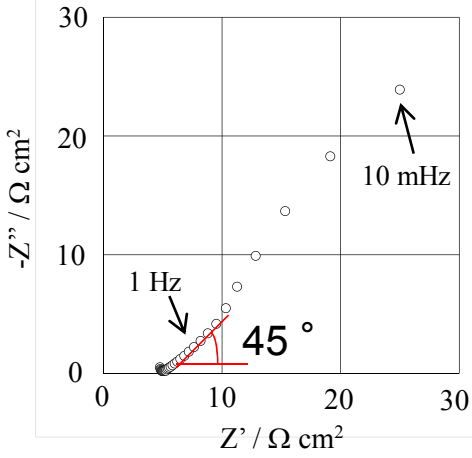


Fig. 1 The impedance spectrum of brass measured in 0.5M NaCl containing 5 mM $NaHCO_3$. The test of susceptibility of dezincification corrosion was conducted before the electrochemical impedance measurement.

参考文献

1) G. A. Pantazopoulos et al., *Eng Fail Anal*, 1, 18-23 (2013).
2) Yoshinao Hoshi, Masayuki Itagaki, Kozue Tabei and Isao Shitanda, *J Solid State Electrochem*, 19, 3551-3557 (2015).
3) JIS H 3250 付随書 B, JBMA T303.

1D09

表面ナノホール構造を有する 316L ステンレス鋼の水溶液環境での疲労寿命

○山田夏子，土谷博昭，藤本慎司（阪大）

Effects of surface nanohole structure on the corrosion fatigue of Type 316L stainless steel

Natsuko Yamada, Hiroaki Tsuchiya, and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

１．目的

316L ステンレス鋼は、優れた延性、加工性を有するとともに、高い耐食性、耐孔食性を示すため、様々な腐食環境下で利用されている。

我々はこれまでに、数十から数百ナノメートルの径をもつ細孔が規則的に配列したナノホール構造を 316L ステンレス鋼表面に電気化学的手法により作製することができ、さらに印加電圧を変えることによりホール径を制御することが可能であることを報告してきた。また、表面ナノホール構造を形成した場合、大気中において 316L ステンレス鋼の疲労寿命が機械研磨のみを行った場合と比較して長くなることも明らかにしているが、腐食環境の効果は検討していない。本研究では表面にナノホール構造を有する 316L ステンレス鋼引張試験片に、NaCl 水溶液環境下で繰返し応力を付与し、ナノホール構造が疲労寿命に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

SUS316L ステンレス鋼板材を放電加工により厚さ 1 mm の引張試験片に加工し、試料表面をダイヤモンドペースト、コロイダルシリカを用いて鏡面仕上げにした後、アセトン、メタノール、純水の順に超音波洗浄を行い、これを機械研磨試験片とした。さらにこの試験片のゲージ部(4 mm×8 mm)に、過塩素酸ナトリウムを含むエチレングリコール中、所定の電圧まで 1.0 V/s の掃引速度で増加したのち定電圧を印加し、ナノホール構造を形成させた(ナノホール試験片)。またリン酸、蒸留水、グリセリンの混合溶液を用い、電流密度 0.4 A/cm^2、保持時間 600 s で電解研磨処理を施し表面を平滑化した電解研磨試験片も合わせて用意した。疲労寿命評価は、機械研磨試験片、電解研磨試験片、ナノホール試験片の 3 試料に対して、0.9 %NaCl 水溶液中にて応力比 0.1(R=0.1)、周波数 10 Hz、最大応力 525 MPa の繰返し応力を付与し、破断まで疲労試験を行った。また、疲労試験中の電位を測定し、破断寿命と合わせて評価した。

３．結果および考察

印加電圧 40 V、保持時間 300 s で陽極酸化を行い、引張試験片表面に形成させたナノホール構造を図 1 に示す。図より直径が約 180 nm の細孔が形成していることがわかる。このようなナノホール構造をもつ試験片を用いて疲労試験を行った。破断までの平均サイクル数は、機械研磨試験片、電解研磨試験片、ナノホール試験片それぞれ、約 8×10^4 サイクル、1.2×10^5 サイクル、1.6×10^5 サイクルであり、ナノホール試験片で最も長くなることがわかった。さらに、疲労試験中の電位変化はそれぞれの試験片において特徴的な挙動を示した。すなわち、3 試験片ともに、疲労試験開始直後は大きく電位が下がり、徐々に上昇傾向を示したが、破断に至るまでの電位挙動に違いがみられた。機械研磨試験片は、疲労試験開始前の電位まで緩やかに上昇した後一旦停滞するが、破断直前になると電位が大きく上昇した。電解研磨試験片では比較的単調な上昇傾向を示すが、破断直前になると徐々に電位が低下していき破断に至った。一方で、ナノホール試料は上昇中の電位変化に二度の電位停滞領域を示した後、破断した。以上のような特徴的な電位変化と疲労寿命との関連について、当日議論する。

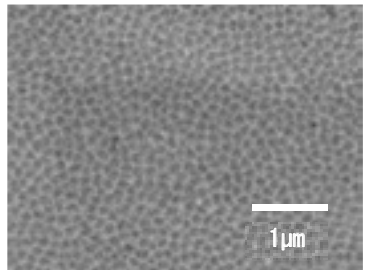


図 1. 316L ステンレス鋼に形成したナノホール構造

1D10

ナノホール構造を有する医療用金属材料の水溶液中摩擦摩耗特性

○田路千恵，宮部さやか，土谷博昭，藤本慎司（大阪大学）

Friction wear of implant alloys with nanohole structure in aqueous solution.
Chisato Toji, Sayaka Miyabe, Hiroaki Tsuchiya, and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

１．目的

医療用金属材料として使用される SUS316L 鋼は、表面に不働態皮膜を形成することで、高い耐食性を有している。しかしながら、生体環境は力学的要因と化学的要因の複合環境であり、摩耗摩擦などにより不働態皮膜の破壊および金属イオンの溶出が起こりうる。これらの観察には電気化学と摩耗摩擦を融合した研究が有効とされる。我々の研究グループでは、陽極酸化によりステンレス鋼上への自己組織化ナノホール構造の付与に成功しているが、表面ナノホール構造は摩擦摩耗特性に影響を及ぼすことが予測される。そこで本研究では、ナノホール構造を有した SUS316L 鋼の生体模擬溶液中での摩擦に伴う腐食挙動を検討するために、摩擦摩耗試験中の摩擦係数および電位変化の測定を行った。

２．実験

摩擦摩耗試験にはピンオンディスク法を用い、ピン試料には直径 5 mm の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、ディスク試料には SUS316L 鋼を 20×20×2 mm^3 に切り出し鏡面研磨を行った鏡面研磨試料および陽極酸化により表面にナノホール構造を付与したナノホール試料の二種類を用いた。陽極酸化は、Pt 板を対極とした二電極セル中にて、エチレングリコールに過塩素酸ナトリウムを加えた電解液中で、1 V / s で 20 V まで電圧を掃引し、その後 300 s 間定電位保持した。摩擦摩耗試験は負荷荷重を 1 kg とし、ディスク試料を回転半径 20 mm、回転速度 20 mm / s で 40 º の回転往復運動させた。摩擦摩耗試験はピンとディスクを電気化学セル内に浸漬した状態で行った。試験溶液には 37 ºC に保持した 0.9% NaCl 溶液および 30% FBS（Fetal Bovine Serum ; ウシ胎児血清）の二種類を用い、摩擦係数および電位変化の同時計測を行った。試験前後の試料表面をレーザー顕微鏡、AFM、FE-SEM で観察した。

３．結果および考察

Fig. 1 に摩擦摩耗試験前のナノホール試料の表面 SEM 像を示す。陽極酸化を行うことによって、試料表面への直径 20 nm 程度の微細なナノホール構造の付与が認められ、この構造は試料中央および端にかかわらず全面に形成していることが確認できた。Fig. 2 に 0.9% NaCl 溶液中で 1 時間摩擦摩耗試験を行った後の(a)鏡面研磨ディスク試料、(b)ナノホールディスク試料の表面 SEM 像を示す。試験後の試料表面には数 μm 程度の摩耗粉の形成が認められ、ナノホール試料ではナノホール構造が、試験後も維持されていることが確認された。また、30% FBS 中においても同様の結果が得られた。さらに試験開始直後、各試料の電位は直ちに卑な方向へと変化し、時間の経過とともに貴な方向へと緩やかに回復した。

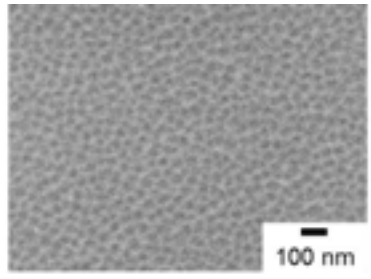


Fig. 1 SEM image of nanohole structure formed on 316L stainless steel surface.

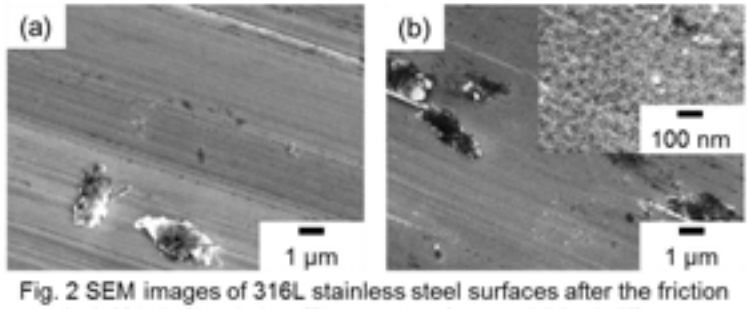


Fig. 2 SEM images of 316L stainless steel surfaces after the friction test in 0.9% NaCl solution. The steel surfaces exhibited different morphologies prior to the test ; (a) mirror, (b) nanohole structure.

1D11

低電圧領域におけるマグネシウム合金のアノード酸化に及ぼす電解液種の影響

○兵藤　礼司，橋本　英樹，阿相　英孝，小野　幸子(工学院大工)

Influence of electrolyte species on anodizing of magnesium alloy at low-voltage region

Reiji Hyodo, Hideki Hashimoto, Hidetaka Asoh and Sachiko Ono (Kogakuin University)

１．目的

マグネシウム(Mg)は比強度が高く軽量であることから，携帯用電子機器の筐体などに使われている。近年では輸送機器分野における車体重量の軽量化を実現する材料としても注目を集めている。しかし，標準電極電位が低く腐食しやすいため，アノード酸化などの表面処理で耐食性を付与する必要がある [1)]。著者らはこれまでにマグネシウム合金のアノード酸化に関して，皮膜の微細構造や耐食性に及ぼすアノード酸化条件（電解液組成，生成電圧など）の影響に関して研究してきた [1, 2)]。5-7 V 付近の低い電圧領域で形成される皮膜は，水酸化マグネシウムを主成分としたポーラス型皮膜で，純 Mg[2)] だけでなく AZ31 合金を用いた際にも同様の皮膜が成長することを報告してきた [3)]。本研究では，pH の異なる種々のアルカリ電解液を用い，低電圧領域で AZ31 合金上に生成した皮膜の構造に及ぼす電解液種の影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

AZ31B Mg 合金(Al 3 wt%，Zn 1 wt%含有)を前処理した後，0.5 mol dm^{-3} KOH，NaOH，LiOH，0.075 mol dm^{-3} $Ba(OH)_2$，0.05 mol dm^{-3} $Ca(OH)_2$ (25 ℃)の各種電解液を用いて電流密度 200 Am^{-2} で定電流電解を行った。生成した皮膜の表面及び断面形態は走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し，渦電流膜厚計を用いて膜厚を測定した。

３．結果および考察

図 1a に各種電解液を用い 200 Am^{-2} の定電流電解を 30 分行った際の電圧–時間曲線を示す。pH 約 14 の KOH，NaOH，では電圧が約 30 V の極大値を示した後に，7 V 付近まで降下し定常電圧を示した。LiOH は pH が約 13 であったが KOH，NaOH と同等の電解挙動を示し，初期の電圧上昇時に粒状の酸化物が試料表面に生成し（図 1b），定常電圧を示す領域で，膜が厚く成長した（図 1c）。一方，$Ba(OH)_2$ および $Ca(OH)_2$ を用いた場合，電解初期のピーク電圧がそれぞれ 40 V 以上となった。 $Ba(OH)_2$ および $Ca(OH)_2$ の pH は約 13 であり，ポーラス皮膜生成可能な pH 領域 [2)] の下限であった。生成した皮膜はいずれも層状の劈開性を持ち，図 1 に示す皮膜構造と類似していた。図 2 に電解時間に対する膜厚の変化を示す。定電流電解で処理しているため，皮膜は電気量に比例して厚く成長したことを意味し，pH が比較的高い KOH で最も厚い皮膜が生成した。pH13 以上の電解液を用いて低電圧領域で電解することでポーラス型皮膜が生成でき，pH の変化により電解液種の皮膜厚さに違いが出た。

1) 小野幸子，表面技術，**62**，198 (2011).
2) 小野幸子，三宅めぐみ，阿相英孝，軽金属，**54**，545 (2004).
3) 兵藤礼司，橋本英樹，阿相英孝，小野幸子，表面技術協会第 132 回講演大会要旨 9C23 (2015).

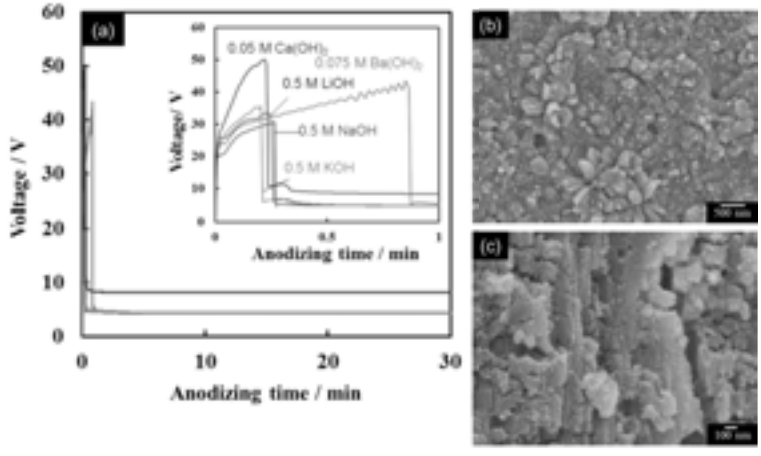


Fig. 1 (a) Voltage-time curves for anodizing of AZ31 Mg alloys in various electrolytes for 30 min. (b) Surface and (c) cross-sectional SEM images of anodic films formed in 0.5 mol dm^{-3} LiOH.

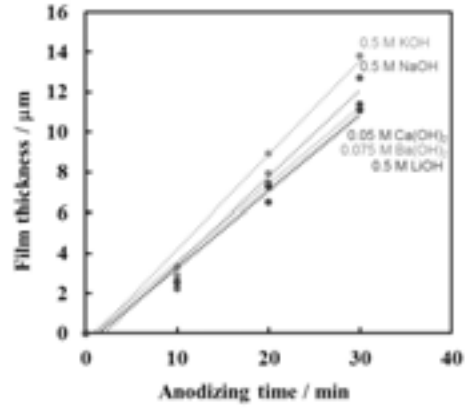


Fig. 2 Relation between film thickness and anodizing time.

1D12

アノード酸化チタンの皮膜厚分布に対する UV 光照射の影響

○金澤友美，北川裕一，中西貴之，長谷川靖哉，伏見公志（北大院工）

Effect of UV-light Irradiation on Thickness Distribution of Anodic Oxide Film on Titanium

Tomomi Kanazawa, Yuichi Kitagawa, Takayuki Nakanishi, Yasuchika Hasegawa, Koji Fushimi (Faculty of Engineering Hokkaido Univ.)

１．目的

チタン酸化物は n 型の半導体的性質を有することから，アノード分極下，3.2 eV のバンドギャップ以上のエネルギーを有する UV 光を照射すると，アノード光電気化学反応が起こる． Fushimi らは UV 光照射したチタンアノード酸化皮膜が下地金属面方位に依存して不均一変化することを報告している[1]. チタン酸化皮膜の不均一性はチタン合金材料の耐食性を検討する上で重要な因子であり，局部的な UV 光照射を効果的に利用することのより不均一性を是正することで，耐食性の向上が期待できる．本研究では，UV レーザーを光源とする局部光電気化学分極装置を開発し，偏光反射顕微鏡に組み合わせることにより、局部的な UV 光照射により導入したチタンアノード酸化皮膜の表面不均一性，ならびに皮膜変質を評価することを目的とした．

２．実験

試料には多結晶チタン(純度 ： 99.5%，面積 ： 7×7 mm^2)を用いた．鏡面研磨後，0.01 M 硫酸水溶液中，4 V_{SSE}，3.6 ks 間のアノード分極により表面をアノード酸化した．引き続き，同溶液中，3 V_{SSE} に電位保持した状態で UV 光(波長 ： 325 nm)を局部的に(ビーム径 ： 約 300 μm)照射した．この際の UV 光照射は暗電流がほぼ定常値を示す状態で行い，UV 光照射による電流増加分から求められる電気量を一定とすることにより UV 光照射時間を制御した．なお，UV 光照射位置はガルバノスキャナミラーにより制御した．UV 光局部照射−アノード分極中の試料電極表面は偏光反射顕微鏡によりその場観察し，UV 光照射後の試料表面酸化皮膜の厚さ分布は二次元エリプソメトリーにより計測した．

３．結果および考察

アノード分極しながら UV 光を局部照射すると，チタン試料に流れるアノード電流は著しく増加した．明電流と暗電流の差 ΔI は UV 光照射による光電気化学反応の反応速度に対応すると考えられる． ΔI の時間積分（電気量）を光電気化学反応量と見なし，照射位置を変えて，UV 光局部照射−アノード分極した．その際，偏光反射顕微鏡により観察した試料表面の照射位置では，膜厚または光学定数の変化に由来する明度の変化が見られ,その明度は光電気化学反応量とともに増加した.UV 光照射後の試料表面の膜厚分布計測において，照射部では膜厚の増加が見られた．この UV 光照射による膜厚増加には，光誘起正孔によるチタン酸化物の形成促進，あるいは酸化皮膜の結晶化が起因しているものと考えている．これらの結果から，UV 光照射条件を効果的に制御することにより酸化皮膜の表面不均一性を制御可能であることが示唆された．

(1) K. Fushimi, K. Kurauchi, H. Ikeyama, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Ueda, T. Ohtsuka, *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 3579-3587 (2015).

1D17

アルミニウムの陽極酸化を用いたガラス上への微細パターンの形成

○加藤　美奈子[1]，山田　雄也[2]，大渕　隆文[1]，福田　直晃[1]，滝谷　俊夫[2]
（京都大学[1]，日立造船株式会社[2]）

Nano-scale Pattern Formation on Glass using Anodization of Aluminum

Minako Kato,[1] Yuya Yamada,[2] Ohfuchi Takafumi[1], Naoaki Fukuda[1] and Toshio Takiya[2]
(Kyoto Univ.,[1] Hitachi Zosen Corporation[2])

１．目的

アルミニウム(Al)基板を酸性電解液中で陽極酸化すると自己組織的に微細なポーラス構造を持つアルミナ被膜が形成されることが知られている。これは Al 基板以外であっても基板に Al を成膜することで同様の処理が可能となる手法である[1]。Chen らは、この手法をガラスに用いた新たな機能に関する研究を行っている[2]。この研究では、Al を成膜したガラス基板に対して Al とガラスの界面近くまで陽極酸化し、光透過性を有するポーラス構造を持つ基板の作製に成功している。しかし、これまでの研究ではポーラス構造を有するアルミナの光の透過性については十分理解できる状態になっておらず、特にポーラスアルミナの厚さと透過性の関係に対する研究は行われていない。そこで本研究では、Al 成膜したガラス基板を陽極酸化し、ガラス基板上に構造規則性の高いポーラスアルミナを作製し、その膜厚を変化させた際の光学特性を調査した。

２．実験

実験基板には純度99.99%のAlを膜厚4μmとなるように蒸着させたガラス基板を用いた。この基板に対し、シュウ酸濃度 0.3M 水溶液中で溶液温度 20℃、印加電圧 40V、反応時間 10～30min の条件にて 1 段階目の陽極酸化処理を行い、膜厚の異なる酸化被膜を作製した。その後、クロム酸-リン酸溶液中で溶液温度 60℃、浸漬時間 1h の条件にて酸化被膜の溶解除去を行い、1 段階目と反応時間以外は同じ条件とし、電流値が 0A になるまで 2 段階目の陽極酸化を行った。作製した基板は電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)にて酸化被膜表面の構造を観察した。また、光学特性として分光光度計用いた紫外-可視透過スペクトルの測定を行った。

３．結果および考察

1 段階目の陽極酸化を反応時間 30min とした場合の基板表面の SEM 画像を図 1 に示す。図から陽極酸化によって形成された初期孔が結晶粒界に沿った状態となっており、結晶粒界に大きな影響を受けていることがわかる。次に、2 段階目の陽極酸化後の基板表面の SEM 画像を図 2 に示す。図に示すとおり約 100nm 周期で細孔が形成され、1 段階目のような結晶粒界による大きな影響が見られない。図 3 に 2 段階陽極酸化により作製した基板の外観写真を示す。この図でわかるように作製基板には光の透過性があり、発表では 2 段階陽極酸化で得られたポーラスアルミナの厚さに対する作製基板の光学特性について報告する。

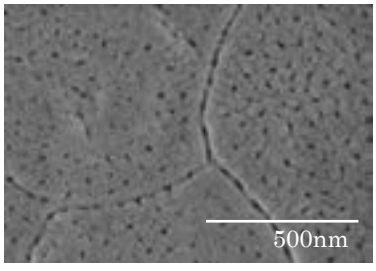


図 1　1 段階陽極酸化後の
表面 SEM 画像

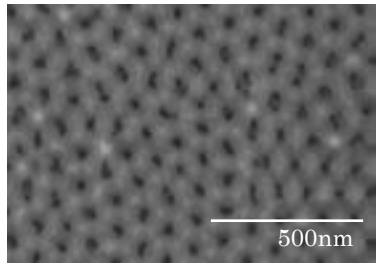


図 2　2 段階陽極酸化後の
表面 SEM 画像



図 3　2 段階陽極酸化後の
ガラス基板の外観写真

(1)　S. Shingubara, O. Okino, H. Sakaue, and T. Takahagi, *Solid-State Electron.* **43**, 1143(1999).
(2)　J. Chen, B. Wang, Y. Yang, Y. Shi, G. Xu and P. Cui, *Appl. Opt.* **51**, 6839(2012).

1D18

核磁気共鳴分光法によるアノード酸化ポーラスアルミナの局所構造解析

○橋本英樹[1]，阿相英孝[1]，矢澤宏治[2]，島政英[3]，小野幸子[1]（工学院大[1]，JEOL RESONANCE[2]，JEOL[3]）

Local Structural Analysis for Anodic Porous Alumina by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Hideki Hashimoto[1], Hidetaka Asoh[1], Koji Yazawa[2], Masahide Shima[3], Sachiko Ono[1]
(Kogakuin Univ.[1], JEOL RESONANCE[2], JEOL[3])

１．目的

アルミナは地球上に豊富に存在する鉱物であると共に人類に欠かせない機能性材料であることから，近年地球科学とガラス科学の分野において，液体アルミナと非晶質アルミナの構造に高い関心が寄せられている。一般的にアルミニウム（Al）をアノード酸化すると電解液由来のアニオン成分を含む非晶質アルミナを作製することができる。アノード酸化非晶質アルミナの原子配列に関する研究は 1970 年代～1990 年にかけて，X 線回折法，X 線吸収分光法，核磁気共鳴分光法（NMR），電子回折法などで行われてきた [1)]。しかし，AlO_x 配位多面体がどのような繋がりで非晶質構造を形作っているかは未だ明らかにされていない。著者らはこれまでに熱重量分析と質量分析を組合せてアノード酸化アルミナ皮膜の平均組成の解析を行ってきた [2)]。本研究では種々の酸性電解液で作製したアノード酸化皮膜を NMR で評価することで，Al 周りの酸素の配位状態に関する局所構造解析を行った。

２．実験

純度 99.99%の Al 板に対し 1.5 mol dm^{-3} 硫酸中, 100 A m^{-2} で定電流アノード酸化を，0.3 mol dm^{-3} シュウ酸，0.3 mol dm^{-3} クロム酸，0.2 mol dm^{-3} リン酸電解液中，それぞれ 40，80，180 V で定電圧アノード酸化を行った。浴温をそれぞれ 20，30，40，10 °C に保持し，皮膜の厚さは約 50 μm に調整した。皮膜を Al 素地から剥離後，乳鉢で粉砕し，固体 NMR により Al 近傍の局所構造を解析した。NMR 測定には JNM-ECZ600R（JEOL），3.2 mm HXMAS プローブを用い，試料回転周波数を 20 kHz に設定した。また，吸着水を除去するために粉砕した試料を空気中 300 °C で 4 時間加熱し，同様の条件で NMR 測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に各種電解液で作製した皮膜の加熱前後の NMR スペクトルを示す。クロム酸皮膜において 66，39，12 ppm に線幅の広いピークが確認された。これらはそれぞれ，酸素が 4 個，5 個，6 個配位した Al のスペクトルに帰属される。硫酸，シュウ酸，リン酸で作製した皮膜からも同様の 3 つのピークが確認されたことから，アノード酸化非晶質アルミナの基本構造は AlO_4，AlO_5 および AlO_6 配位多面体であることがわかる。これらのピーク強度は電解液種によって異なっていたが，いずれの試料においても 5 配位が主であった。加熱後のスペクトルに大きな変化は見られなかったが，6 配位のピーク強度が僅かに減少し，4 配位と 5 配位のピーク強度が増加した。6 配位の減少量は，クロム酸＜リン酸＜シュウ酸＜硫酸の順に増加した。加熱前の試料には吸着水が含まれているため，加熱後の試料のスペクトルが非晶質アルミナ本来の構造を表していると考えられる。電解液種によって 4，5，6 配位の比が異なることから，加熱後のスペクトルにおけるピーク面積比を算出し平均配位数を計算した。クロム酸皮膜以外は電解液由来のアニオン成分を微量に含むため，総アニオン量に対して平均配位数をプロットしたところ，アニオン量の増加に伴って平均配位数が増加する傾向が見られ，平均配位数はクロム酸＜リン酸＜シュウ酸＜硫酸皮膜の順に高くなった。また，^{1}H-^{27}Al 交差分極マジック角回転 NMR スペクトルの測定結果から，加熱前の試料では吸着水が試料表面の配位不飽和 AlO_x に配位し 6 配位を形成しているが，加熱後には吸着水が脱離することで表面近傍の 6 配位が減少することが明らかになった。

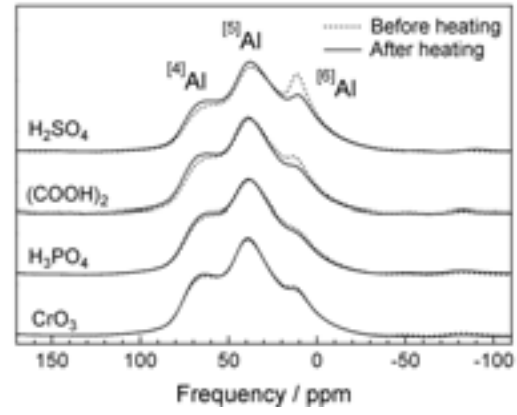


Fig. 1. ^{27}Al NMR spectra for anodic porous alumina prepared by various electrolytes.

(1) W. Lee and S.J. Park *Chem. Rev.* **114**, 7487 (2014).
(2) 橋本英樹他，2015 年電気化学会秋季大会講演要旨集，2L22 (2015).

1D19

二層アノード酸化にもとづく大周期ポーラスアルミナの形成挙動

○柳下　崇，石井崇之，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of ordered anodic porous alumina by bilayer anodization process

Takashi Yanagishita, Takayuki Ishii, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　Ａ１を酸性浴中で陽極酸化することにより得られるポーラスアルミナは，サイズの揃った円柱状の細孔が自己組織化的に規則配列したホールアレー構造の形成が可能なことから，様々な応用が期待できる機能性材料である．陽極酸化ポーラスアルミナの細孔周期は，陽極酸化電圧と比例関係にあることが知られており，定電圧条件下で陽極酸化を行えば，所望の細孔周期を有するポーラスアルミナを作製することができる．我々はこれまでに，様々な細孔周期の高規則性ポーラスアルミナの作製を行うために，各電圧条件下において細孔配列が規則化するための最適な陽極酸化条件の探索について検討を進めてきた．その中で，大周期のポーラスアルミナを安定に作製するための手法として二層アノード酸化が有効であることを報告してきた[1]. 本手法によれば，一旦，低電圧条件下で陽極酸化を行い，引き続き高電圧条件下で陽極酸化を行と，一層目のポーラスアルミナ層が電流抑制層として機能するため，二層目のポーラスアルミナを高電圧条件下で形成しても，安定な陽極酸化を実現することができる．更に，一層目の幾何学構造が二層目に形成されるポーラスアルミナの細孔配列規則性に影響を及ぼすことが明らかになっている．しかしながら，これまでの検討において，二層目に形成されるポーラスアルミナの細孔周期が，陽極酸化電圧から予想される細孔周期に対して減少するという実験結果が得られていた．本検討では，二層アノード酸化の際の様々な陽極酸化条件が，二層目のポーラスアルミナの細孔周期に与える影響について検討を行った結果を示す．

２．実験　図１に二層アノード酸化の模式図を示す．電解研磨を行ったＡ１板を低電圧条件下において陽極酸化を行った後，引き続き高電圧条件下において陽極酸化を行った．二層目の陽極酸化に用いる電解液は，必要に応じて変更した．得られた試料のアルミナ層をすべて溶解除去し地金表面に形成された窪み配列の観察を行うことで，ポーラスアルミナ裏面の細孔配列及び周期の評価を行った．

３．結果および考察　図２には，二層目の陽極酸化を，200V 一定電圧で行った場合と，一旦，目的の電圧よりも高い 250V で 15 分間陽極酸化を行った後，目的電圧である 200V に変更して引き続き陽極酸化を行った結果を示す．どちらの試料も一層目には細孔周期 **6**3nm，膜厚 30 μ m のポーラスアルミナを形成した，図 2(a)は，二層目の陽極酸化電圧の推移を示した図である，図 2(b),(c)はそれぞれ 200V で 4 時間陽極酸化を行った後，アルミナ層をすべて溶解除去した後の Al 地金表面の観察結果である．どちらの試料においても，細孔が規則配列している様子が観察されるが，200V で 4 時間陽極酸した試料の細孔周期は 365 nm であったのに対し，250V で 15 分陽極酸化を行った後に，200V で 4 時間陽極酸化を行った試料の細孔周期は 415nm と 50nm 拡大している様子が観察された．この結果は，二層アノード酸化において，上層のポーラスアルミナの細孔周期が二層目のポーラスアルミナの細孔周期に影響を与えることを示している．

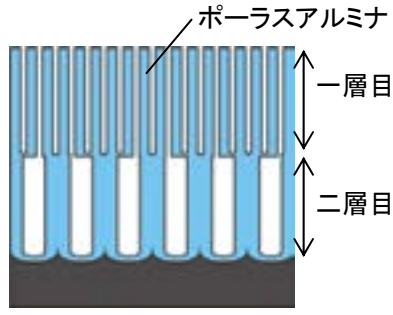


図１　二層アノード酸化試料模式図

[1] 石井，柳下，益田，第 132 回表面技術協会講演大会，09C-01 (2015).

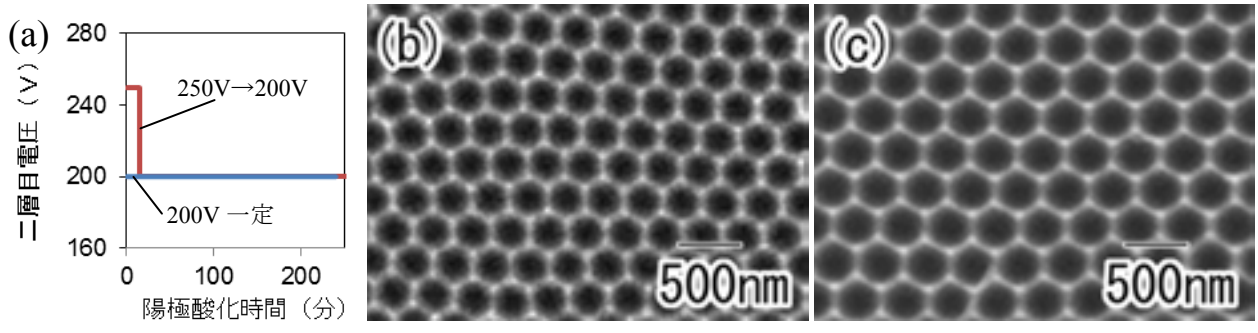


図２　二層目化成条件が細孔周期に与える影響. (a)二層目陽極酸化電圧条件，(b) 200V 一定で陽極酸化した試料，(c) 250V→200V で陽極酸化した試料

1D20

窒素吸着法による陽極酸化ポーラスアルミナの細孔径分布評価

○大塚雅也，武井　孝，柳下　孝，益田秀樹　(首都大)
Evaluation of Pore Size Distribution of Anodic Porous Alumina by Nitrogen Adsorption Method
Masaya Otsuka, Takashi Takei, Takashi Yanagishita and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　陽極酸化ポーラスアルミナは，細孔径が均一で規則配列したナノスケールの細孔を有する，多孔質材料である．作製プロセスによって，細孔の幾何学形状の制御が可能であり，電子顕微鏡を用いた直接観察によって，その形状が評価されている．一方で，メソ・マイクロ細孔の分析法として，窒素吸着測定法が広く用いられている．窒素吸着法は，77 K における窒素ガスの試料への吸脱着を利用して，評価する手法である．この手法の利点は，電子顕微鏡による観察と比べて，細孔径分布，表面積，細孔容積を簡便に算出できることである．本報告では，陽極酸化ポーラスアルミナに対する窒素吸着法の適用の有用性について検討した結果を示す．

２．実験　高純度(99.99%)のアルミニウムを，適切な条件で陽極酸化することで，規則配列した細孔を有する陽極酸化ポーラスアルミナを作製した．作製プロセスを工夫することで，円筒型，階段型，インクボトル型の細孔構造を有するポーラスアルミナを作製した．そして，電子顕微鏡による観察及び窒素吸着法により，細孔径分布と表面積の評価を行った．細孔の観察には，走査型電子顕微鏡(SEM)を用い，また，窒素吸着法の細孔径分布の算出には，BJH 法を，表面積の算出には，BET 法を用いた．

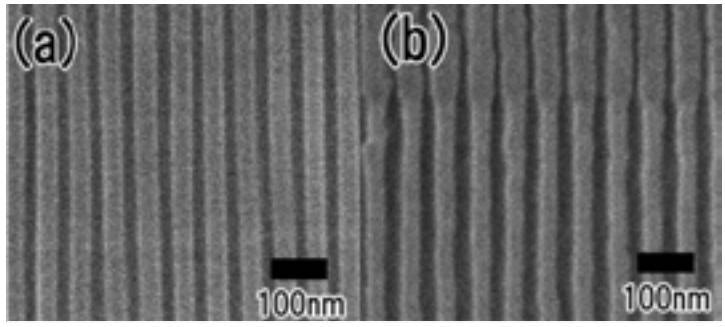


図 1　作製したポーラスアルミナの断面 SEM 像
(a)円筒型 (b)インクボトル型

３．結果および考察　図 1 に，作製した円筒型細孔とインクボトル型細孔のポーラスアルミナの断面 SEM 像を示す．それぞれ形状が均一な細孔が成長した様子が観察された．図 2 に，円筒型及び階段型細孔を有するポーラスアルミナに対する，窒素吸着法による細孔径分布の算出結果と，SEM 観察から求めた細孔径分布を示す．円筒型の場合，それぞれの細孔径分布を比較すると，脱着側は SEM 観察による分布よりも分布が大きく，吸着側は小さく算出された．また，脱着側の分布と比べて，吸着側の分布の方が，より SEM 観察による分布に近かった．階段型の場合，吸着側，脱着側のどちらにも，複数のピークが観察された．この結果から，細孔径が多段階に変化した試料の細孔径分布評価に，窒素吸着法は適用可能であると考えられる．

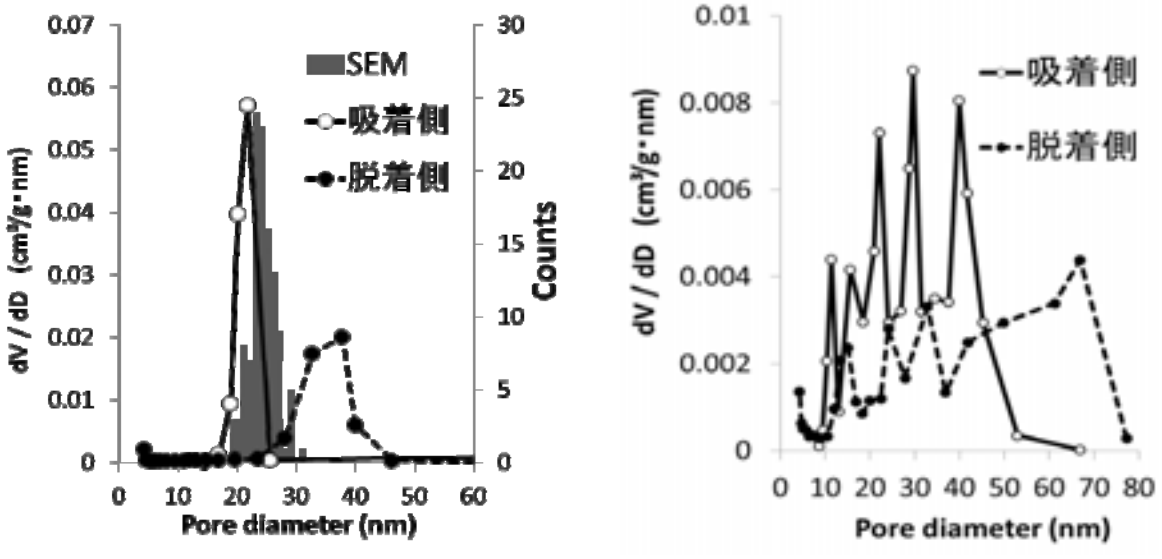


図 2　SEM 観察と窒素吸着法による細孔径分布(左)円筒型細孔(右)階段型細孔

1D21

カ ソード分極によるメソポーラスブラック TiO_2 皮膜の作製とその電気化学的特性

○岡崎 有杜[1]，朱 春宇[1]，辻 悦司[2]，青木 芳尚[1]，幅崎 浩樹[1]（北海道大[1]，鳥取大[2]）

Formation of Black Mesoporous TiO_2 Films by Cathodic Polarization and Its Electrochemical Properties

Yuto Okazaki,[1] Chunyu ZHU,[1] Etsushi Tuji,[2] Yoshitaka Aoki,[1] and Hiroki Habazaki[1] (Hokkaido Univ.,[1] Tottori Univ.[2])

１．目的

水素などのクリーン燃料を太陽光エネルギーなどの再生可能エネルギーを利用して得る研究が盛んに行われている。その代表例として酸化チタン TiO_2 の光触媒作用を利用した光水分解反応があるが、TiO_2 はその広いバンドギャップのために紫外光しか利用することができず、光応答域の拡大が必要とされている。近年、TiO_2 を還元処理することで黒色のブラック TiO_2 が生成し、これが可視光応答性を示すこと、また、光水分解による水素発生反応に高い活性を示すことなどが報告され、関心を集めている[1]。

一方、当グループではこれまで、K_3PO_4 などのリン酸塩を加えた塩基性の高温グリセリン溶液中で Ti 板を定電圧アノード酸化することにより、一般的な方法では得ることが難しい、高温熱処理なしにアナターゼ構造に結晶化した、高表面積を有するメソポーラス TiO_2 膜の合成に成功している[2]。

本研究では、このアノード酸化で生成したメソポーラス TiO_2 膜を、比較材料としてフッ化物系電解液中で生成したナノチューブ TiO_2 と共にカソード還元することで黒色の TiO_2 膜の作製を試み、そのキャラクタリゼーションと電気化学的特性評価を行った。

２．実験

純度 99.5%の Ti 板を電解研磨し、0.6 mol dm^{-3} K_3PO_4 および 0.2 mol dm^{-3} K_2HPO_4 を含むグリセリン電解液（H_2O 含有率約 0.03%）中において、定電圧 20 V、電解液温度 160°C でアノード酸化を行い、メソポーラス TiO_2 膜（MPT）を作製した。また、比較のためにナノチューブ TiO_2 膜（TNT）を、0.5 wt% NH_4F および 10 wt% H_2O を含有するエチレングリコール電解液中（25°C）において定電圧 20 V で 2 h アノード酸化し、その後大気中熱処理（450°C で 2 h）を行うことで作製した。これらの試料に対し、1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 水溶液中においてカソード分極（-1.5 V で 600 s、TNT では-2.0 V）を行うことによって電気化学的な還元処理を施した。得られた還元処理試料の光反射率を UV-vis で評価し、さらに 0.1 mol dm^{-3} $HClO_4$ 水溶液中におけるサイクリックボルタンメトリー（CV）によって電気化学的評価を行った。

３．結果および考察

カソード還元により、MPT ならびに TNT はともに黒色化した。しかしながら、還元後の MPT は大気中に一晩放置すると退色し、TNT については分極終了直後に青色に変化し、異なる挙動を示した。また、TiO_2 粉末の高温水素還元処理では黒色 TiO_2 が大気中で安定に存在すると報告されているが[1]、それとも異なる結果であった。

Fig.1 は、MPT の UV-vis.反射スペクトルを、還元直後の試料と未還元の試料で比較した結果である。約 380 nm 以下の波長での吸収波長に変化はない一方、還元後に可視光領域（約 380～780 nm）において反射率が大きく減少しており、黒色化に対応している。一方、カソード還元後の TNT では、反射スペクトルも MPT とは異なり、MPT と TNT では電気化学的還元挙動に違いがあることが明らかとなった。

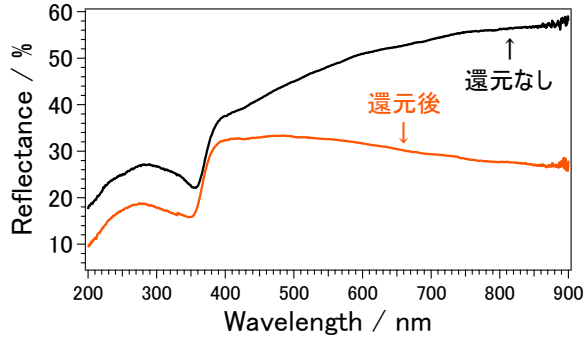


Fig.1 UV-vis reflection spectra of MPT samples before and after electrochemical reduction

参考文献

(1) A. Naldoni *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7600 (2012) & W. Zhou *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9280 (2014)
(2) Y. Taguchi *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 9810 (2012)

1D22

銀のアノード酸化による多孔質皮膜の形成

○西尾和之（東京工科大）

Formation of nanoporous film by anodization of silver

Kazuyuki Nishio (Tokyo Univ. Technology)

１．目的

発表者らは，金のアノード酸化によってナノスケールの細孔を有する金，あるいは金酸化物の多孔質皮膜が容易に得られる事，金酸化物の場合は自発的な還元が進行して金の多孔質皮膜になる事などを報告してきた[1,2]．今回は，銀のアノード酸化について検討を開始した結果を報告する．

２．実験

研磨剤を用いて鏡面研磨した 1cm^2 の銀箔(純度 99.98%)を陽極，Hg/Hg_2SO_4 (+0.64V vs. SHE)を参照電極，炭素板を対極とし，0 ℃ の電解液中で電位制御によるアノード酸化を行った．アノード酸化後の試料の微細構造を FE-SEM (JSM-7700F)で観察し，表面組成及び銀の化学状態を XPS (JPS-9200)で評価した．

３．結果および考察

NaOH 水溶液中で銀をアノード酸化する事により, 均質な黒色の皮膜が得られた．この試料の外観の写真を図 1 に示す．金のアノード酸化では，アノード酸化前の鏡面が維持された，光沢のある黒色皮膜が得られる．一方，図 1 の試料は光沢が無い事から，比較的粗い表面構造であることを目視で判断することができた．

図 2 に, 図 1 の試料を SEM 観察した結果を示す. 表面の観察から, 試料が数 100nm サイズの微粒子で構成された多孔質構造となっていることがわかった．また，300nm 程度のサイズの結晶が表面に分布していた. 破断面の観察から, 多孔質皮膜の厚さは約 500nm であり, 結晶粒子は皮膜の内部にも存在することがわかった.

図 1 の試料と銀箔の XPS 測定を行い, Ag3d スペクトルのピーク位置を比較した結果，多孔質皮膜は銀の酸化物からなることが示唆された．より厚い銀酸化物の皮膜を形成することにより，酸化銀電池の正極を容易に作製するプロセス等への展開が期待される．

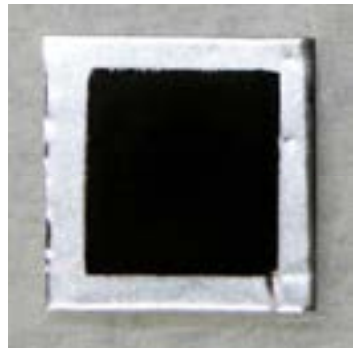


図 1　0.1M NaOH 水溶液中で銀をアノード酸化した試料の外観 (1.8V vs. Hg/Hg_2SO_4, 5Ccm^{-2})

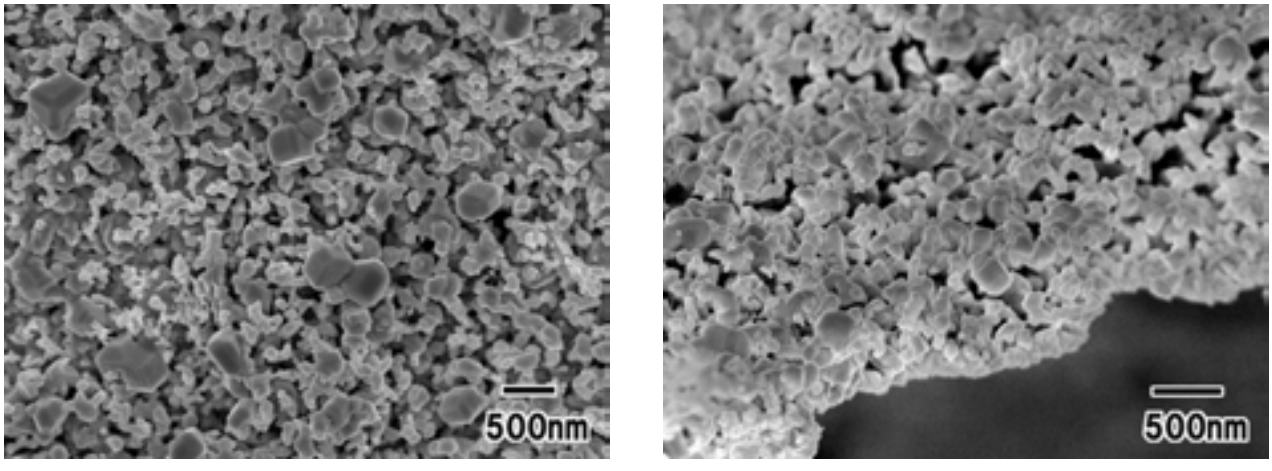


図 2　0.1M NaOH 水溶液中で銀をアノード酸化して得られた多孔質皮膜の SEM 像 (左：表面，右：破断面)

(1) K. Nishio and H. Masuda, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **50**, 1603 (2011).
(2) K. Nishio and H. Masuda, *Bull.Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 1144 (2013).

1D23

QCM 法を用いた Ni-Al_2O_3 複合めっきの解析

○村上雅大，林秀考，寺西貴志，岸本昭（岡山大学）

Analysis of Ni-Al_2O_3 composite deposition using the QCM method

Masahiro Murakami, Hidetaka Hayashi, Takashi Teranishi, and Akira Kishimoto (Okayama Univ.)

１．目的

めっき浴に不溶性微粒子を懸濁させ，電解または無電解めっきを行うことによって金属マトリックスに微粒子が取り込まれた被膜を得る方法を複合めっきという．得られた複合被膜は金属皮膜の特性に加え，共析した粒子により新たな性質を持つ．微粒子の取り込みは撹拌状態や電解条件，浴中成分と粒子の相互作用などから受ける影響が複雑であるため，いくつかの理論モデルが提唱されているものの被膜形成過程の完全な解明には至っていない．本研究では，水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用い，電極への付着物の質量に応じた周波数をその場測定することで，得られた周波数変化から Ni-Al_2O_3 複合めっきの電流密度依存性を調べた．

２．実験

めっき浴には $NiSO_4$ 浴，懸濁粒子には Al_2O_3(AKP-3000　住友化学　粒径 0.7μm)を用いた．また，アノードに Ni 板，カソードに Au 電極水晶振動子を用い電解をおこなった．電流密度は 10-100mA/cm^2 で膜厚が 5μm となるよう析出させ，QCM 測定により周波数変化をその場測定した．得られた試料は SEM によって表面および断面観察をおこなった．これらを Ni めっきおよび Ni-Al_2O_3 めっきでおこない，得られた結果を比較した．また，非電解下での懸濁浴中において，粒子付着による周波数変化への pH の影響を調べた．

表 1　めっき浴組成

試薬	濃度[g/L]
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	240
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45
H_3BO_3	30
(Al_2O_3)	20

３．結果および考察

各電流密度での電解の QCM 測定結果を図 1 に示す．同電流密度条件での周波数変化を比べると，どの電流密度においても Ni-Al_2O_3 めっきの周波数変化のほうが大きくなった．これは被膜内に粒子が取り込まれたことによって被膜質量が増加したことによるものである．

また，電流密度を大きくすると Ni めっきの際に周波数変化が小さくなり，これに対して Ni-Al_2O_3 めっきの場合では周波数変化が大きくなる傾向が得られた．一般に高電流密度でのめっきは，副反応である水素発生反応に用いられる電気量が増加するため，電流効率は低下し金属被膜の析出量は減少する．これにより，Ni めっきでは高電流密度において周波数変化が減少する傾向が得られたと考えられる．

図 2 に pH を調整した $NiSO_4$ 溶液に Al_2O_3 粒子を添加した際の QCM 電極の周波数変化と pH 変化を示す．この結果，非電解中ではあるものの，懸濁浴中では初期 pH がより高い条件において周波数変化，つまり粒子付着量が増加した．一般に，電解に伴う水素発生反応では，電極界面の水素が消費されるため界面 pH が上昇する．高電流密度ではこの pH の上昇が起こりやすく，酸化物である Al_2O_3 粒子の取り込みを促進した一因になったのではないかと思われる．

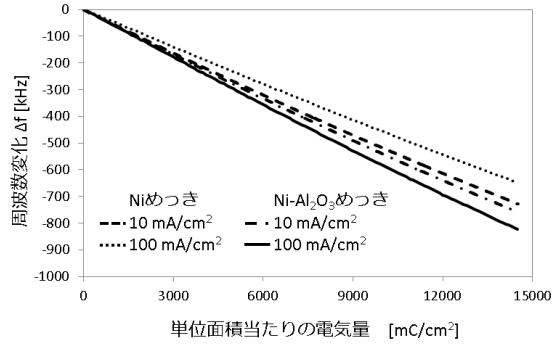


図 1　各電流密度での周波数変化

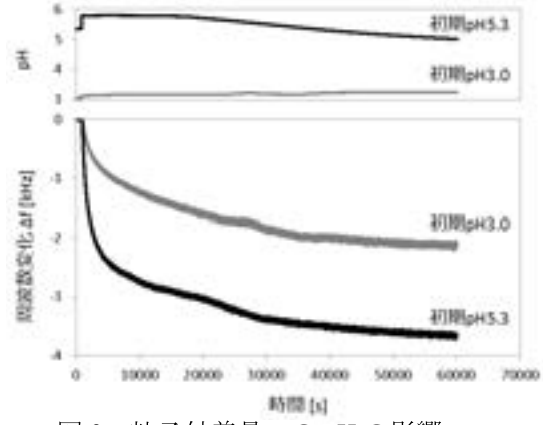


図 2　粒子付着量への pH の影響

1D24

異種金属多層めっき膜の作製とその物性評

○坂入正敏[1]，三浦誠司[1]，永田晋二[2]（北大院工[1]，東北大金研[2]）

Evaluation of properties of electro deposited metals multi layers

Masatoshi Sakairi,[1] Seiji Miura,[1] and Shinji Nagata[2] (Hokkaido Univ.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

多くの物質は，nm オーダでサイズや形状を制御することで，新たな特性を発揮することが知られており，様々な研究が行われている。例えば，Cu のめっき膜をナノサイズの厚さで積層することで，強度が飛躍的に向上することが報告されている[1-2]。このような nm オーダで厚さを制御した薄膜形成には，スパッタ法やパルス電気めっき法が用いられている。しかし，成膜速度や組成制御に問題があるため，新たな超多層薄膜形成法が必要である。著者らは，バッチ式電気めっき装置を作製し，Cu-Ni 異種金属めっき膜を各層の厚さを種々変えて形成し，その層構造と機械的特性について研究を行っている[3]。

本研究においては，異種金属多層めっき膜を作製し，その熱処理による合金化の試みと機械的強度の評価を行った。

２．実験

基板：Ti 板及び Cu 板を SiC 研磨紙で湿式研磨し，2 回蒸留水とエタノールで超音波洗浄して用いた。

溶液：Cu 層の形成には 0.625 kmol $m^{-3}CuSO_4$ + 0.500 kmol $m^{-3}H_2SO_4$，Ni 層の形成には 0.312 kmol m^{-3} $NiSO_4$ + 0.781 kmol m^{-3} H_3BO_3 ，Fe 層の形成には 0.89 $kmolm^{-3}$ $FeSO_4$+0.12 $kmolm^{-3}$ $FeCl_2$+0.16 $kmolm^{-3}NH_4Cl$，Cr 層の形成には 2.35 $kmolm^{-3}$ CrO_3+0.015 $kmolm^{-3}$ H_2SO_4 を用いた。

電気めっき：Cu-Ni 多層めっき薄膜の形成にはバッチ式電気めっき装置を用いた。各めっき層の厚さは，定電流を必要電気量になる時間だけ通電することで制御した。尚，それぞれの金属析出は，基板を交互にそれぞれの金属イオンを溶解しためっき浴に浸漬することで，膜の層数は繰り返し回数により制御した。交互にめっき浴に浸漬する途中に，めっき浴間の汚染を防ぐため，めっき浴を変える前に純水に浸漬することで洗浄した。

熱処理：異種金属層を合金化するために，作製しためっき膜を基板から剥離し，真空封入した後，所定の温度で時間を変えて行った。

引張試験：めっき膜を基板から剥離し，打ち抜きダイスにより試験片とし，微小引張試験装置により行った。

観察と評価：断面と表面の観察には SEM を各層の元素分析は RBS を用いて調査した。

３．結果および考察

熱処理を行っていない Cu-Ni 多層めっき膜を引張試験した後の破断面を SEM で観察した結果，積層構造が観察された。EDS による元素分析を行った結果，各層は Cu と Ni であることを確認した。

RBS による深さ方向分析を行った結果，スペクトルに周期構造がみられ，その幅と間隔は単相厚さが厚くなるに従って長くなることが分かった。シミュレーションにより層の厚さと組成を調査したところ，どちらの試料においても電気量より予測された厚さと一致した，この周期構造は熱処理により観察されなくなった。それに伴い，試料表面の色も変化した。

引張試験を行った結果，応力は，初期に急激に増加し，その後，塑性変形量約 0.2%で緩やかになり破断に至った。Cu-Ni 多層めっき膜の降伏応力は 400 MPa 程度とかなり高いことがわかった。

(1) H. Natter, M. Schmelzer and R. Hempelmann, *Journal of Materials Research*, 13, 1186 (1998).
(2) L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Quan and K. Lu, *Science*, 304, 422 (2004).
(3)坂入正敏，三浦誠司，大久保賢二，永田晋二，電気化学会第 81 回大会要旨集，3H09 (2014)

1D25

油水界面に吸着した微粒子と電析金属薄膜との相互作用

○作花哲夫，笹尾一将，深見一弘、天野健一、西 直哉（京大）

Interaction between electrodeposited metal thin film and particles adsorbed at oil/water interface

Tetsuo Sakka, Kazumasa Sasao, Kazuhiro Fukami, Kenichi Amano, and Naoya Nishi (Kyoto Univ.)

１．目的

複合めっきでは電解浴中に分散した微粒子が金属電析皮膜に共析する。同様の現象は、電解析出によって油水界面に成長する自立金属薄膜 [1] においても見られる。われわれは、油水界面に分散したポリスチレン粒子やシリカ粒子が取り込まれた自立金属薄膜の生成を確認している。電析皮膜への分散粒子の共析のメカニズムの解明は、多様な電析皮膜を得るために重要である。油水界面に成長する金属薄膜の成長や成長端近傍での粒子の面内方向の動きは、顕微鏡のセットアップを用いることで容易に観察することができ、電極近傍での粒子の挙動の解明には好都合である。

本研究では、デカン／水溶液界面に成長する電析膜に、界面に分散している粒子が取り込まれるメカニズムを明らかにするため、粒子と皮膜の成長端との位置関係を時間の関数として観察し、油水界面に沿って成長している電析金属薄膜とその近傍の微粒子との相互作用について考察した。

２．実験

内径 50 mm の円筒形ガラスセルを用いた（Fig. 1）。油相は n-デカン、水相は硫酸銅水溶液とした。白金線を作用極とし、油相側からその先端が界面とちょうど接触する位置に設置した。対極にも白金線を用いた。擬似参照極として Ag/AgCl を用いた。直径 3.3 μm のポリスチレン粒子を水と 2-プロパンールの混合溶液に分散させ、油水界面に滴下し、展開させた。セルの底面を通して、金属薄膜の成長端を 10 倍の対物レンズを用いて顕微観察した。

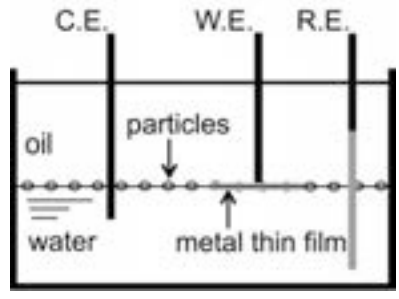


Fig. 1. Schematic illustration of the growth of electrodeposited metal thin film at an oil/water interface. Particles adsorbed at the interface can be co-deposited to the metal thin film.

３．結果および考察

成長している薄膜、および薄膜の成長端付近の粒子の挙動を動画で観察したところ、粒子の挙動は印加電位によって大きく異なることがわかった。電位を–2.0 V vs. Ag/AgCl に設定した場合、薄膜は速く成長し、粒子を押しのけるように成長が進んで行くことがわかった。押しのけられた粒子が成長端付近に蓄積すると、薄膜に取り込まれるようになった。電位を–1.5 V とした場合も同様の傾向が見られたが、薄膜の成長は比較的遅く、–2.0 V の場合と比べて電極との反発は弱く、比較的簡単に薄膜に取り込まれた。電位を–1.0 V とした場合、粒子は電極と反発することなく、薄膜に取り込まれた。これらの結果は、粒子と電極の相互作用が電極に印加している電位によって強い斥力であったり、比較的弱い引力であったりすることを示している。

油水界面のポリスチレン粒子は負に帯電しており、水相側の電気二重層により電気双極子を形成していると考えられている [2]。この電気双極子が誘電率の小さな油相を介して作用し、粒子間には斥力が働いている。一方、浸漬法により見積もったこの電気化学系における電極のゼロ電荷電位（pzc）は約–0.2 V vs. Ag/AgCl であり、上記のいずれの実験条件でも電極は負に帯電しており、溶液側のカチオンにより電気双極子を形成している。しかし、薄膜の成長によりカチオンの枯渇が生じることを考えると、電極と溶液側のカチオンで形成される双極子の方向は薄膜の成長速度によって変わることが予想される。現在のところ、電位によって電極近傍での粒子の挙動が異なる原因は、薄膜の成長速度によって電極表面でのカチオンの分布が異なることに起因する静電相互作用の違いによるものと考えている。

(1) R. Tamamushi and H. Kaneko, *Electrochim. Acta*, **25**, 391 (1980).
(2) T. Sakka, D. Kozawa, K. Tsuchiya, N. Sugiman, G. Øye, K. Fukami, N. Nishi, and Y. H. Ogata, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **16**, 16976 (2014).

1D26

カソード還元法を用いた大気中における錫の酸化被膜の成長に関する検討

○齋藤博之[1]，熊倉正明[1]，山田和喜[1]，三谷　進[2]（東京電大[1]，ニホンハンダ[2]）

Study of tin oxidation film growth in atmosphere with cathodic reduction

Hiroyuki Saito[1],Masaaki Kumakura[1], kazuki Yamada[1], and Susumu Mitani[2] (Tokyo Denki Univ. [1],Nihonhanda Co.Ltd.[2])

１．目的

錫は，はんだを構成する主成分金属である．はんだ付けは電子材料に用いられる代表的な接合法のひとつであり[1-2]，機械的な接合であると同時に電気的な接合が要求される．

この接合にあたり，はんだが回路等の基板に対して良好に濡れることが必要である．

しかし，大気中におかれたはんだは表面に酸化物の層を生じ[3-5]，はんだ付を行う際に昇温してはんだが融解しても酸化物の層が破壊されるまで基板に濡れを生じないという状況が発生しうる．

このような背景に鑑みて，本研究においては純錫はんだについて，大気中における酸化物層の構造と成長を検討したものである．検討の際に用いた測定法としては，カソード還元による電気化学的な方法[6-7]を採用した．

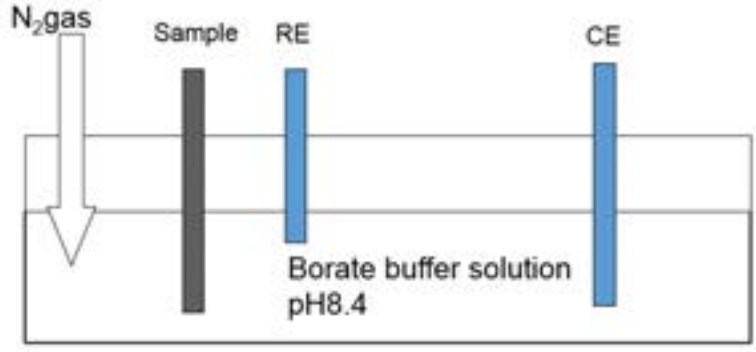


Fig.1 Schematic illustration of apparatus

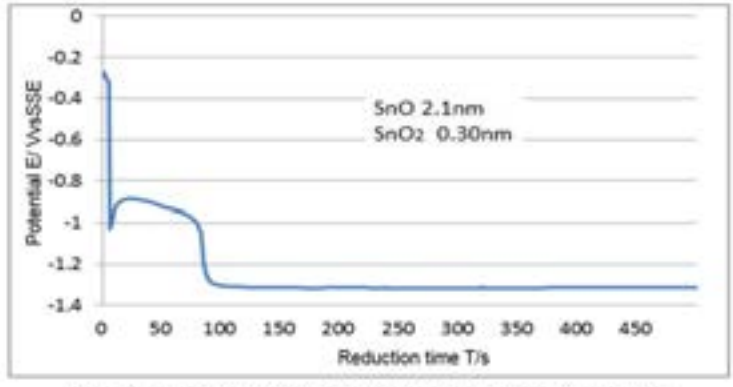


Fig.2 Relation between potential and reduction time before exposure test

２．実験

試料として純度 99.9%の Sn を用いた．これを板状に圧延した後に窒素封入し純錫はんだ供試材とした．この供試材１２個を作成し，窒素封入開封直後から開封１８０日まで東京都内で室内に暴露した．この途中で供試材の一部をとりだし，カソード還元により酸化膜の種類と厚さを同定した．カソード還元の系は Fig.1 の概略図のとおりとし，供試材の 0.08cm^2 について 30μA/cm^2 の定電流を用いた．

３．結果および考察

カソード還元の代表的結果を Fig.2 に示す．電位から SnO_2 とみられる層と SnO とみられる層の 2 層があるものと見られる．室内暴露を行った期間におけるこれらのそれぞれの層の成長については，Fig.3 にみられるようになった．この図によれば，暴露により SnO 層は成長しない．これに対して SnO_2 層は時間に対して成長を生じている．

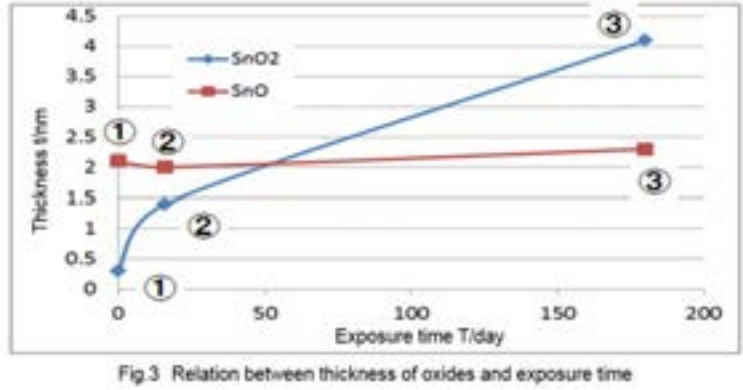


Fig.3 Relation between thickness of oxides and exposure time

(1)齋藤博之，三谷進，*材料と環境 2015 予稿*,239(2015)
(2)H.Saito, M.Kumakura, S.Mitani, *J. Material Testing Research Assoc. JPN.* 60, 250(2015)
(3)H.Saito, *Proc. of 48th IUPAC-2015*,AC-P-1702-THU(2015)
(4)K.Yamada, M.Kumakura, H.Saito, *CSJ Festa*, P8-120(2015)
(5)齋藤博之，熊倉正明，三谷進，*電子情報通信学会基礎境界講演論文集*,107(2015)
(6)M. Watanabe, M.Matsumoto, H.Saito, *J. Material Testing Research Assoc. JPN.* 60, 224(2015)
(7)D.M.Tench, D.P.Anderson,P.Kim, *J. Appl. Electrochem.*,24,18(2015)

1D27

EQCM 法を用いたバイオフィルム形成挙動の解析

○幸後健[1]，駒田悠如[1]，平井信充[1]，兼松秀行[1]，生貝初[1]，佐野勝彦[2]
（鈴鹿高専[1]，株式会社ディ・アンド・ディ[2]）

Investigation for evaluation of biofilm formation by EQCM method

T. Kougo,[1] Y. Komada, N. Hirai, H. Kanematsu, H. Ikigai and K. Sano.
(NIT, SUZUKA college, D&D CORPORATION)

１．目的

流路系で生じる材料腐食の原因の一つとしてバイオフィルムが挙げられる[1)]。バイオフィルムとは、多糖類、及びタンパク質等で出来た粘着性のある生物由来の膜である。形成されたバイオフィルム中では細菌の分布によって酸素濃淡電池が形成され、このことが腐食の原因として挙げられている。バイオフィルムの形成過程や成長過程は周辺環境や材料によって依存すると考えられており、その挙動を解明することは腐食を抑制するために極めて重要である。これまで我々は、遍在性細菌によるバイオフィルム形成挙動と材料との関係について幾つかの研究を報告した[2)]。しかしこれら報告での評価法は測定対象物をバイオフィルム形成装置外に取り出す必要があり、バイオフィルム形成装置内での過渡変化、いわゆる *in situ* な状態での評価が困難であるなどの幾つかの課題が生じていた。これら課題を解決する新しい評価法として我々は EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) 法に注目した。まずは化学的に安定な Au についてのバイオフィルム形成挙動について EQCM 法と従来の評価法を用いて解析することで本手法の確立を試みた。

２．実験

EQCM 法による評価を行うに当たり用いた装置の模式図を Fig.1 に示す。測定電極にはそれぞれ対向電極に Pt 電極、参照電極には Ag-AgCl 電極を用い水流の上流から対向電極，参照電極，作用極の順にバイオフィルム加速形成装置に浸漬させた。バイオフィルム形成には我々が作製した大気暴露式水循環バイオフィルム加速形成装置を用いた。温度による動粘性の変化の抑制、及びバイオフィルムの成長速度を一定に保つために水温は 27 ± 1 ℃で一定に保持した。試験後、バイオフィルム加速形成試験の試料を取り外し 0.1 wt%クリスタルバイオレット水溶液を用い水晶振動子表面の細菌を染色し、さらにビデオマイクロスコープ(KEYENCE VW-9100)を用いバイオフィルムを観察した。また、バイオフィルム形成過程に含まれる物質の同定について、低真空走査型電子顕微鏡（HITACHI TM-1000）、およびレーザーラマン分光光度計(日本分光 : NRS-3000)によるラマン分光分析法を用いた。これら各測定と組み合わせることで、EQCM 法で得られた結果について議論した。

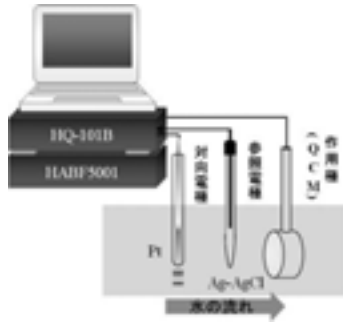


Fig.1　EQCM 法の測定模式図.

３．結果および考察

EQCM 法を用い自然浸漬電位と周波数の変化を測定した結果を Fig.2 に示す。浸漬開始時での電位は+530 mV であった。この電位は対向電極である Pt と作用極である Au 間に生じた起電力に対し Ag-AgCl 電極を基準とした値であると考えられる。図より、時間の経過とともに電位はマイナスにシフトしながら周波数は減少していくことが確認できた。さらに詳細に着目すると +250 mV を境に周波数の挙動が変化していることが確認できた。+250 mV 以前では周波数、電位ともに急激に減少している一方で-250 mV 以後では電位は緩やかにマイナスにシフトし周波数は増加した後に再び減少した。この結果は、周波数の挙動が電位と相関していることが示唆されている。この現象について、その他の測定結果と合わせた議論を当日報告する。

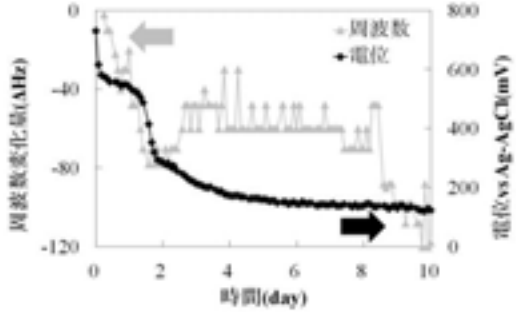


Fig.2　EQCM 法によって得られた周波数変化と電位変化の関係.

1. W. G. Characklis and K.C. Eds. Marschall, *Biofilms. John Wiley & Sons, Inc*: New York, U.S.A (1990).
2. T. Kogo, H. Kanematsu, K. Sano, K. Kitayabu, N. Wada, Y. Miura, M. Yoshitake and H. Ikegai, *Asia Steel International Conference 2015*, Yokohama Japan, p.156(2015).

E 会 場

第 1 日

1E05-1E32

1E05

分子動力学法を用いた水溶液／グラファイト電極界面に形成される電気二重層の局所解析

○今井雅也[1]，横田泰之[2]，稲垣耕司[3]，森川良忠[3]，福井賢一[1]（阪大院基礎工[1]，理研[2]，阪大院工[3]）
Local analysis of the electric double layer formed at aqueous solution / graphite electrode interface by molecular dynamics simulation.
Masaya Imai,[1] Yasuyuki Yokota,[2] , Koji Inagaki[3], Yoshitada Morikawa[3], Ken-ichi Fukui[1]
(Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ.,[1] RIKEN[2], Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.[3])

１．目的

電解質溶液／電極界面に形成される電気二重層は、電気化学反応において重要な反応場である。電解質水溶液に着目すると、電気二重層おける水分子および電解質イオンの挙動が電子移動プロセスに直接影響を与えることが考えられるため、電気二重層を分子スケールで理解する必要がある。過去の原子間力顕微鏡(AFM)を用いた研究では、水／グラファイト界面において水分子のサイズに対応する水和層が観察されたり[1]、グラファイト電極の電位や電解質の種類に依存して水和層の厚みや構造化の度合いが異なること[2]が見出されている。しかし、電気二重層における水分子やイオンの局所構造や、電解質イオンが水和層に与える影響についての定性的な理解は不十分である。そこで本研究では、計算化学により電気二重層の描像を分子スケールで得ることを目的とし、分子動力学法を用いて水溶液／グラファイト電極界面の局所解析を行った。

２．実験

水 7200 分子とハロゲン化ナトリウム塩(NaF, NaCl, NaBr, NaI)130 対から構成される約 1 M 水溶液をそれぞれ 2 枚のグラファイト電極に挟み込み、4 種のコンデンサー型ユニットセルを設計した。電位の印加はグラファイト最表面炭素に均一電荷(±0.006 e)を配置することで再現した。いずれの系も周期境界条件、298 K の NVT 条件下で 10 ns の MD 計算を行った。計算プログラムには GROMACS 5.0.7 を使用した。

３．結果および考察

電位無印加(PZC)の場合に Fig.1 に示すスナップショット及び数密度分布が得られ、界面では水分子および各イオンが層構造を形成するとともに、ハロゲンイオンの分布が異なることが確認された。水の数密度分布の第 1 極小位置(z＝5 Å)までで形成される第 1 水和層に着目すると、電位印加の有無に関わらず、第 1 水和層に存在する各ハロゲンイオン数は、そのイオン半径が大きいほど多いことが分かった(Fig.2)。この結果から、水溶液／グラファイト電極界面に存在するハロゲンイオンの挙動が Hofmeister 系列[3,4]に従っていると考えられる。発表では、各ハロゲンイオンが第 1 水和層の水素結合に与える影響について議論を行う予定である。

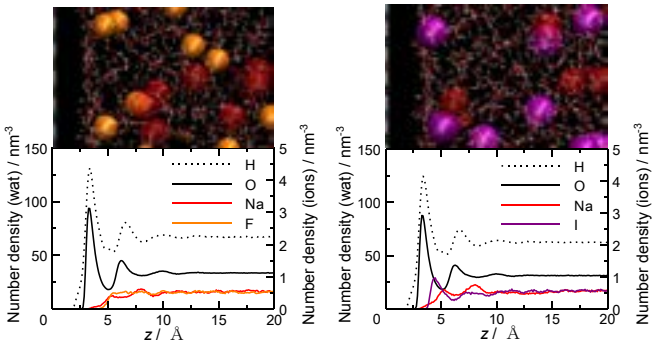


Fig. 1 MD snapshots and number density profiles of NaF_{aq} (left) and NaI_{aq} (right) at the interface (PZC).

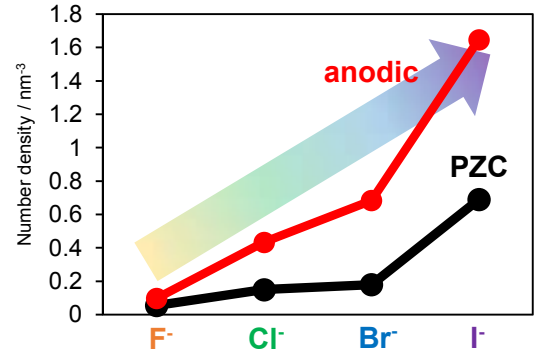


Fig. 2 Halide ion number density at the 1st water layer (z ≦ 5 Å).

(1) K. Suzuki, N. Oyabu, K. Kobayashi, et al., *Appl. Phys. Express*, **4**, 125102 (2011).
(2) T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, *Chem. Commun.*, **50**, 15337 (2014).
(3) F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.*, **24**, 247 (1888).
(4) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc*. **136**, 6155 (2014).

1E06

プラズモン光増強電場による単一単層カーボンナノチューブの局所光化学反応

○保田　諭[1]，吉井孝拓[1]，千足昇平[2]，丸山茂夫[2]，村越　敬[1]（北大院理[1]，東大工[2]）

Localized Plasmon-Induced Photochemical Reaction of an Isolated Single-Walled Carbon Nanotube

Satoshi Yasuda,[1] Takahiro Yoshii,[1] Shouhei Chiasi,[2] Shigeo Maruyama[2] and Kei Murakoshi[1]
(Hokkaido Univ.,[1] Univ. of Tokyo[2])

１．目的

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、その一次元構造に起因した半導体および金属的性質を有する。また、その直径によりエネルギーギャップが変化する特徴から様々な光学的・電子的物性を示し、革新的なナノ光材料として注目を集めている。近年、SWNT とプラズモン場を相互作用させることで、光増強効果による新規光物性の探索に関する研究が行われている。[1]本研究では、プラズモン活性な Au ナノダイマー上に単一の SWNT を担持し、表面増強ラマン散乱(SERS)スペクトルを用いて局在プラズモン場下における SWNT の光化学反応性に関する基礎的知見を得ることを試みた。

２．実験

透明導電性ガラス基板 (ITO) 上に Angle Resolved Nanosphere Lithography (AR-NSL) 法を用いて SERS 活性な Au ナノ二量体構造を作製した。この基板に SWNT を含む分散液を滴下・乾燥させることで、Au ナノ二量体ギャップ中に単一 SWNT が担持された基板を作製した。SERS 測定は、785 nm の励起光波長を用い、O_2 飽和 0.5 M H_2SO_4 水溶液中において、それぞれ半導体性及び金属性 SWNT の SERS 測定を行った。励起光強度を変化させ、測定環境および SWNT の電子物性の違いが光反応性に与える影響について評価を行った。

３．結果および考察

Fig. 1(a)は、O_2 飽和 0.5 M H_2SO_4 水溶液中における、励起光強度 0.1 mW で測定した半導体性 SWNT の SERS スペクトルを示す。SWNT の SERS スペクトルとして、主に 3 つのラマンバンドが観察されることが知られている。100－400 cm^{-1} には直径振動由来の Radial Breathing Mode が、1300 cm^{-1} 付近にはグラフェンの欠陥構造由来の D-band、1600 cm^{-1} 付近にはグラフェン構造由来の G-band が観測される。励起光強度を 1.7 mW へと増加すると D-band 強度が著しく増加したが、励起光強度 0.1mW に戻しても D-band 強度は減少せず、SERS スペクトルは励起光強度に対して不可逆的変化を示した(Fig.1(b))。一方、金属性 SWNT において同様の評価を行った結果、励起光強度の増加による D-band 強度の増大は観察されず、励起光強度に対して可逆性を示した。これらの結果は、励起光強度が増加、つまり局在プラズモン場強度が増加すると、半導体性 SWNT に局所的に欠陥構造が生成するのに対し、金属性 SWNT には全く生成しないことを示唆する。

過去の研究から、O_2 溶存水溶液下で半導体性 SWNT に励起光を照射すると、活性酸素の一つである一重項酸素($^1O_2$)が生成するのが報告されている。これらを考慮し、$^1O_2$ 捕捉剤である 1，4－ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン(DABCO)を O_2 溶存溶液中に添加して半導体性 SWNT の SERS 測定を行ったところ、励起光強度の増加による D-band の増加は観察されなかった。以上の結果から、局在プラズモン場で励起された半導体 SWNT が O_2 に高効率にエネルギー移動を起こして $^1O_2$ を生成、プラズモン場近傍の SWNT を局所的に酸化することで欠陥構造が導入されたと結論づけられた。以上、局在プラズモン場における SWNT の光化学反応性に関する基礎的知見が得られた。

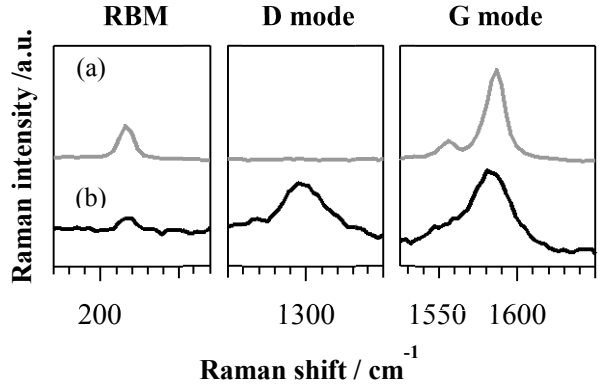


Fig. 1 SERS spectra of G band of a s-SWNT in O_2 saturated solution measured by 0.1mW laser irradiation intensity before and after 1.7mW laser irradiation.

(1) M. Takase and K. Murakoshi et. al., *Nat. Photon.,* **7**, 550 (2013).

1E07

電気化学手法を用いた金ナノ二量体構造の精密制御

○南本大穂[1]，及川隼平[2]，大貫温順[1]，保田　諭[1]，村越　敬[1]（北大院理[1]，北大理[2]）

Precision Control of Gold Nano-Dimer Structures Realized by Electrochemical Method

Hiro Minamimoto, Shunpei Oikawa, Atsuyori Ohnuki, Satoshi Yasuda, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

１．目的

光の回折限界よりも小さな金属ナノ構造に特定波長の光を照射すると、金属構造近傍に誘起される局在表面プラズモン共鳴によりナノ空間に光を閉じ込めることが可能となる。特に数ナノメートル程度に近接した金属二量体構造の場合、光照射下で構造間隙に非常に強い光電場が生じることが知られており、表面増強ラマン散乱や、局在表面プラズモン―励起子間の相互作用に由来する強結合等の光化学系において積極的な応用がなされている。金属二量体間のプラズモン共鳴波長や間隙に生じる光電場強度は、構造体の間隙距離に強く依存し、数 nm の僅かな変化がその光学特性に非常に大きな影響を及ぼすため、それを高い精度で制御するためには金属ナノ粒子構造を原子レベルで制御可能な技術が不可欠と言える。しかしながら、半導体技術等の既存技術による 10 nm 以下の金属構造制御は未だ容易ではなく、新たな構造制御技術への需要が高まっている。そこで本研究では、導電性基板上に様々な金属構造を作製し、電気化学的な溶解／析出平衡反応を精密に制御することによる金属構造と光学特性を自在に変調することを試みた。化学反応の進行に伴う金属構造の変化は、プラズモン共鳴波長を顕微散乱分光法で *in-situ* 観測することで評価した。

２．実験

透明導電性基板である酸化インジウムスズガラスの表面に、既存技術である電子線リソグラフィー法により bow-tie 構造体等の種々の Au 構造を作製した。電気化学的構造制御は、作製した基板を作用極とした三極式セルを用いて行い、電気化学電位制御下における散乱スペクトルの経時変化を同時に取得した。顕微散乱分光測定は倒立型顕微鏡に接続したイメージング分光器を用いて取得した。

３．結果および考察

電子線リソグラフィー法により Fig. a に示すような Au 二量体構造を作製し、電気化学電位制御下において、Au 二量体構造の酸化溶解による構造制御を試みた。Fig. b には、電極電位を+0.91 V vs Ag/AgCl に保持した状態で電気化学 *in-situ* 暗視野顕微散乱測定により取得した散乱スペクトルの経時変化を示している。電極電位の電圧印加時間が増大すると、プラズモン極大波長が長波長シフトする様子が観察された。このことは、Au の溶解に伴う接合部位のサイズ減少により、電荷移動プラズモンが減衰したことに起因した結果であると言える[1]。さらに、印加時間がより長くなると、プラズモン極大共鳴波長の短波長シフトが確認された。このことは、酸化溶解により間隙が形成し、金属構造の双極子間相互作用が小さくなったことを反映していると考えられる。以上より、本手法を用いることで、精密な金属構造制御の可能性が示唆されたと同時に、散乱スペクトルの散乱極大波長の短波長シフト等の構造変化に起因する光学特性の変調が観測可能となった。

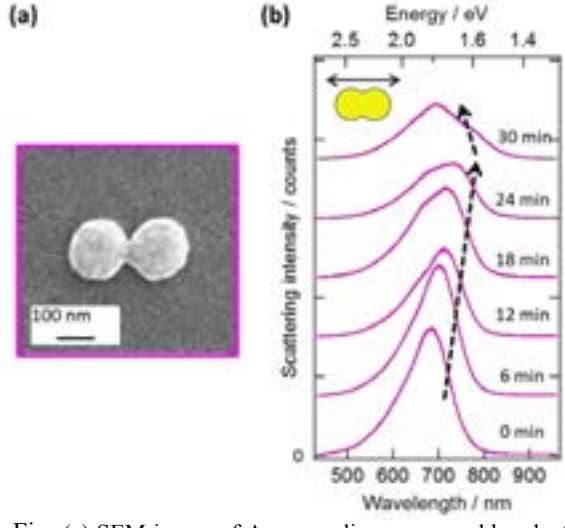


Fig. (a) SEM image of Au nano-dimer prepared by electron beam lithography method. (b) Time dependence of the scattering spectra of Au nano-dimer under applying + 0.91 V (vs. Ag/AgCl).

(1) F. Wen *et al.*, *ACS Nano,* ***9***, 6428 (2015).

1E08

ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた MoS_2 の触媒活性サイトの電気化学イメージング

○高橋康史[1,2], 猪又宏貴[3], 王 子謙[4], 伊藤良一[2,4], 熊谷明哉[4], 珠玖 仁[3], 福間剛士[1], 陳 明偉[4], 末永智一[3,4]
（金沢大[1], JST さきがけ[2], 東北大院環境[3], 東北大 AIMR[4]）

Catalytic Active Site Imaging of MoS_2 Nanosheet by using NanoSECCM
Yasufumi Takahashi[1,2], Hirotaka Inomata[3], Ziqian Wang[4], Yoshikazu Ito[2,4], Akichika Kumatani[4], Hitoshi Shiku[3], Takeshi Fukuma[1], Mingwei Chen[4], and Tomokazu Matsue[3,4]
(Division of Electrical Engineering and Computer Science, Kanazawa University[1], JST-PRESTO[2], Graduate School of Environmental studies, Tohoku Univ.[3], AIMR, Tohoku Univ.[4])

１．目的

層状化合物を単層化した原子膜は，バルク状態とは異なる電子状態密度と 2 次元結晶構造から，バルク特性を凌駕する特異的な物性を発現する。中でも MoS_2 ナノシートは、水素発生反応(HER)の電極触媒として、安価で大量合成可能な点から白金触媒への代替が期待されている。HER をより高効率で行うため、MoS_2 の触媒活性サイトを特定し、その局所的な電気化学特性の理解が求められている。これまで、STM による状態密度の評価から、反応性の議論が行われ、MoS_2 シートのエッジ部分において、HER の反応性が高いとされている。しかし、実際の反応は溶液中で生じるため、このようなマイクロ・ナノスケールでの電気化学計測技術が求められている。そこで、ナノピペットと試料との間にナノスケールの電気化学セルを形成するナノ電気化学セル顕微鏡(NanoSECCM)[1] を用いた電気化学イメージングと局所電気化学計測により、MoS_2 の水素生成反応の活性を電流イメージにより実空間においてリアルタイム計測をして検討した。

２．実験

MoS_2 ナノシートは、化学気層蒸着法によってガラス上に成膜したものを HOPG 上に転写した。ナノ電気化学セル顕微鏡は、ガラスナノピペット（先端の開口半径 50 nm）に 0.5 M H_2SO_4 を充填し、Pd 疑似参照極を挿入したものをプローブとして用いた。SECCM を用いて、試料の反応性を電流イメージングと、局所サイクリックボルタンメトリー(CV)、さらに CV を行いながらイメージングを行い、反応電位と電流の関係を調べた。

３．結果および考察

まず、ラマン分光法により、MoS_2 ナノシートのピーク幅を測定し試料が単層であることが確認した。次に、NanoSECCM を用いて、MoS_2 ナノシートの反応性を電気化学的にイメージングした（図 1）。エッジ部分において高い電流を観察することができた。さらに、興味深いことに MoS_2 のナノシート中に活性の高い部分が線上に分布していることが NanoSECCM の計測から明らかとなった。次に、CV の計測から、通常のバルクの計測と同等の電位で反応が起こっていることがわかった。さらに、NanoSECCM では、ナノスケールの電気化学セルを利用して計測を行うため、容量電流の影響を劇的に軽減できる。そのため各測定点でピペットが試料に接触した点で、高速で CV（160 V/s）測定を行い、電圧と電流の関係を、イメージとして取得した。電流イメージングだけでは得られない各点での過電圧のばらつきを取得することができた。このように、NanoSECCM は、ナノシートの触媒活性サイトのマッピングに有効であり、これまで平均された情報からでは得られなかった触媒活性の不均一性を、電流イメージとして可視化することに成功した。

(1) Y. Takahashi *et al., Nat. Commun.* 5, 6450 (2014).

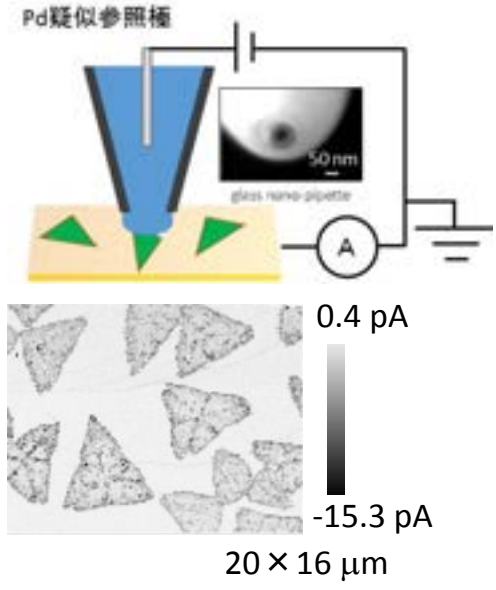


図 1 NanoSECCM による MoS_2 ナノシートの計測の概略図と電気化学イメージング
印加電圧 –1.6 V vs. Pd

1E09

ナノ電気化学セル顕微鏡を用いたグラファイト/グラフェン表面の電気化学活性の可視化

○熊谷明哉[1]、高橋康史[2]，三浦千穂[3]，珠玖仁[3]，末永智一[1,3]
（東北大 AIMR[1]，金沢大[2]，東北大[3]）

Visualization of Electrochemical Activity on Graphite/Graphene Using by NanoSECCM

Akichika Kumatani,[1] Yasufumi Takahashi,[2] Chiho Miura,[3] Hitoshi Shiku,[3] and Tomokazu Matsue[3]
(AIMR, Tohoku Univ.,[1] Kanazawa Univ.[2], Tohoku Univ.[3])

１．目的

グラフェンは、層状構造を持つグラファイトを 1 原子層まで剥離して得られる．そのため理想的な二次元結晶構造を有し、通常のグラファイトとは異なる特異的な機能性を有する．その特異性は電気化学活性にも見られ、白金の代替材料として電気化学触媒への応用が期待されている．しかし、その評価は、通常のバルク特性評価で用いられる電気化学評価手法が用いられており、特異性が発現する領域や要因を電気化学応答から特定することは困難である．本研究では、局所領域で起こる電気化学活性に起因する電流応答を取得・可視化する走査型プローブ顕微鏡の一種であるナノ電気化学セル顕微鏡[1]を用いて、グラファイト/グラフェン表面における電気化学活性の可視化を試みた．グラファイト/グラフェン表面を観察した所、エッジ領域では高い電流応答を、しわ状構造の領域では低い電流応答を捉えることに成功したのでこれを報告する．

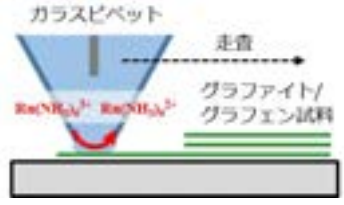


Fig. 1 ナノ電気化学セル顕微鏡による計測の概略図

２．実験

ナノ電気化学セル顕微鏡は、参照極と電解液を充填したガラスピペットをプローブとして用い、試料表面とプローブ間にメニスカス（微小セル構造）を形成し、そのメニスカスを介して電気化学反応に起因する電流応答を取得する（Fig. 1）．参照極には Ag/AgCl 線、電解液には 5 mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$＋25 mM KCl を用いた．グラファイト/グラフェン試料は、HOPG またはキッシュグラファイトを剥離し作製した．プローブと試料間 $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$の酸化還元電位を考慮した電圧（-450 mV）を印加し、プローブを試料表面に近づけ、メニスカス形成する．そのメニスカスを介して局所領域における電流応答を取得した．また、プローブを走査することで試料表面における電流応答の可視化も行った．

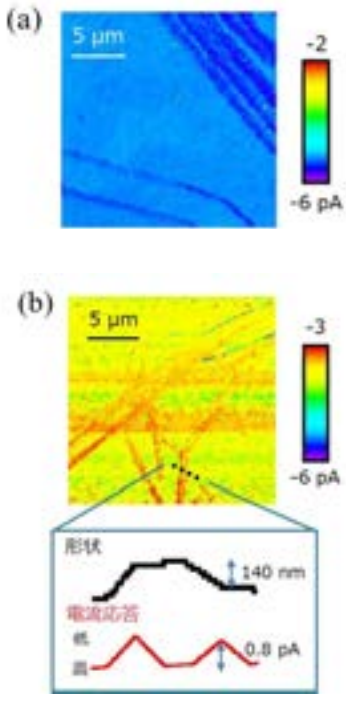


Fig. 2 ナノ電気化学セル顕微鏡で得られた電流応答像：(a) エッジ領域、及び (b) しわ状構造の領域

３．結果および考察

取得した電流応答像を Fig. 2 に示す．Fig. 2 a では、エッジ領域において高い電流応答を観測した．$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$の酸化還元電位とグラフェンのフェルミ準位付近の状態密度には相関性があり[2]、エッジにおける高い状態密度が電流応答に顕著に表れたためと推察している．また、しわ状の構造を有する領域を測定した結果（Fig. 2 b）、しわの縁において電流応答が低下することが観察できた．しわを形成するためには、六員環構造とは違った構造欠陥が必要であり、その様な構造では、状態密度が低下する[3]．この要因により電流応答の低下が見られたと考えられる．これらの実験から、ナノ電気化学セル顕微鏡を用いれば、グラフェンなどの特異性を持つ二次元材料の領域や表面状態で起こる電気化学活性の要因を検証することが可能となる．

[1] Y. Takahashi *et al*., *Nat. Commun.* **5**, 6450 (2014). [2] A. G. Güell *et al*., *ACS Nano* **9**, 3558 (2015).
[3] K. Xu *et al*., *Nano Lett.* **12**, 4446 (2009).

招 1E10

単分子素子の電子物性計測と機能発現

○山田　亮[1]、Lee Seekei[1]、田中彰治[2]、多田博一[1]（阪大院基礎工[1]・分子研[2]）

Measurements of electronic properties and functions of single-molecule devices
Ryo Yamada,[1] See Kei Lee,[1] Shoji Tanaka[2] and Hirokazu Tada[1] (Osaka Univ.[1], IMS[2])

１．目的

電極間を分子 1 本でつないだ単分子接合は，分子と電極との軌道混成によって分子単体とも電極単体とも異なる電子状態をもち，新たな電子機能を発現させるための舞台として注目されている．単分子接合の電気伝導度に加え熱起電力の測定が可能となり基礎電子物性に関する理解が深まるとともに，ダイオード特性[1]や負性微分抵抗[2]など，期待されていた機能も確認され，電子素子としての特性の探索と性能向上へ向けた研究も始まっている．本講演では，単分子接合における電荷輸送機構に関する我々の成果を中心に，最近の本分野の発展について紹介する．

単分子接合を通じた電気伝導機構では、分子の中を電子がすり抜けてゆくトンネル伝導機構が多く観測される。一方で、分子のなかに局在した電荷が伝搬する電荷注入型の伝導機構も存在しうる。多くの分子では、トンネル過程が優勢なため、電荷注入型の伝導機構が観測されることは少ないが、バルクスケールの物質の伝導機構の理解や、メモリ機能などを実現する上で電荷注入型の伝導機構は興味深い。我々は、電荷注入型の伝導機構を発現させるため、電極からの電荷注入を行いやすいπ電子系化合物であるオリゴチオフェン分子について、電気伝導度の長さ依存性や温度依存性[3]、および熱起電力測定により伝導機構を明らかにした。

この他にも、分子素子の機能を固体素子の形で具現化する方法として、単分子膜を用いた素子についても紹介する。

２．実験

分子の電気伝導度測定は、走査型トンネル顕微鏡(STM)を利用したブレークジャンクション法により行った。熱起電力測定は、温度可変機構と、電圧・電流測定機能を備えた自作の STM を利用した。

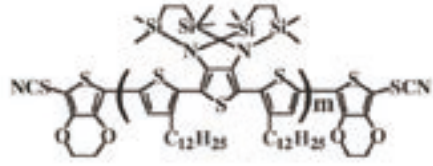


図 1 オリゴチオフェン分子.

３．結果および考察

図１に分子構造を、図２に測定された電気伝導度の温度依存性を示す。チオフェン５量体（m = 1）の電気伝導度は、温度依存性を示さなかったのに対し、チオフェン 17 量体（m = 5）では室温付近で強い温度依存性を示した。このことから、17 量体では、熱活性の電荷注入型の伝導機構が発現していることが明らかになった。中間の長さの 14 量体（m = 4）では、低温領域では温度依存性が見られなかったのに対し、室温付近以上では 17 量体と同様の温度依存性を示した。この結果から、14 体では、単分子接合におけるトンネル伝導と電荷注入型の伝導機構の競合が起こっていることが明らかとなった。オリゴチオフェン分子内の電気伝導を担う電荷担体を明らかにするために、熱起電力測定を行ったところ、正のゼーベック係数が観察され、正孔が電荷担体となっていることが明らかとなった。

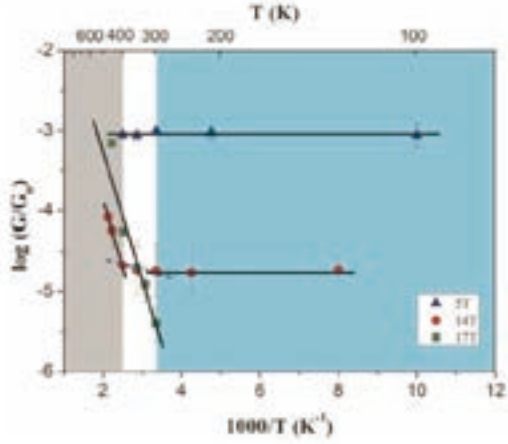


図 2 電気伝導度の温度依存性.

講演では、単分子の特性を実際に固体電子素子として扱う際に有用な単分子膜を利用した素子作製[4]についても触れる。

(1) I. Díez-Pérez et al., Nature Chemistry, **1**, 635 (2009).
(2) M. L. Perrin et al., Nature Nanotechnology, **9**, 830 (2014).
(3) SK. Lee et al., ACS Nano, **6**, 5078 (2012).
(4) J. Ru et al., Appl. Materials & Interfaces, 12, 3693 (2010). (review article)

特 1E17

Spectroelectrochemistry:電極界面に「光」をあてた 50 年

大澤　雅俊（北大触媒研）

Spectroelectrochemistry: 50 years history shading light on the electrochemical interface

Masatoshi Osawa (Inst. for Catalysis, Hokkaido Univ.)

1960〜90 年代は．熱力学・速度論に基づく電気化学から電極界面の原子・分子レベル解析に基づく表面電気化学への大きな転換期であった。この変革をもたらした原動力は、従来ブラックボックスであった電極界面をより良く理解したいという当時の若い研究者（現在 60〜70 歳代）の熱意であり、あたらしいその場測定法の開発によって実現された。ここには我が国の研究者の貢献が大きかったことを記憶する必要がある。振動分光法を中心に歴史を振り返り、今後この分野をどう発展させていくべきかを考える一助としたい。

上記変革は 1990 年代をピークとしている。その第一の貢献は、単結晶電極の作成法の開発に支えられた電気化学 STM の発展である。電極に吸着した原子や分子の配列構造の直接観察はこの分野への関心を集めるきっかけとなった。これに比べると、分光法はスペクトル介するために、ビジュアル面で多くの関心を集める力は小さい。しかし、より詳細な分子情報を与えるという点では、STM を凌駕する。文字通りブラックボックスに「(可視）光)」をあてる試みが始まったのは 1960 年代に遡る。高村ら（東芝、東京薬科大）の鏡面反射分光、Bockris、佐藤ら（北大）のエリプソメトリーを用いた電極表面の酸化、イオンの吸着測定などが魁となった。しかし、可視光を用いた分光で得られる情報は限られており、より豊富な分子情報が得られる振動分光の利用を考えるのは自然な流れであった。その中から、Fleischmann らのラマン分光による銀表面のピリジン吸着の測定が登場した。やや遅れて Bewick と国松による赤外反射分光（IRAS）による吸着種の測定が初めて報告された。この当時のラマン分光の感度は今とは比べようがないほど低くかったこと、赤外分光において水は測定を妨害する鬼門であったことから、分光の専門家からは常識はずれで、測定結果に疑問が投げかけられた。しかし、ラマン分光で単分子吸着分子が測定できたという驚愕的事実は、後に表面増強ラマン散乱（SERS）と呼ばれるようになる現象の発見に至り、現在プラズモニクスと呼ばれている分野へとつながっていった。一方 IRAS は、最初の水の妨害が比較的小さい近赤外（倍音、結合音）領域から中赤外領域に拡張され、また単結晶表面の測定にも拡張され、不動の地位を確立するに至った。こうした当時の常識に反する試みが行われた理由の第一は、何としても電極界面を観たいという強い意志の現れと思われ、電気化学に限らず、今後の科学研究に携わる研究者にとって、大きな教訓になるであろうと信じる。

残念ながら、完全な測定法、分析法は存在しない。SERS は、現実問題として、Au、Ag、Cu 電極に限定される。また増強機構が複雑で、測定結果の解釈に不確定要素がある。IRAS では、溶液の吸収が完全に除去しきれない、数ミクロン程度の薄層を用いるために拡散が妨げられ、早い反応の追跡には向かない、といった問題がある。そこで登場したのが、SERS の赤外版とも言える表面増強赤外分光（SEIRAS）である。増強効果がほぼ単分子吸着層に限られるので、ATR 配置を用いることにより、界面が選択的かつ好感度に測定できる。また、薄層を用いる必要性がなく、外部からの電位制御に対する応答性、拡散の問題も解決された。その結果、電極表面反応をピコ秒からミリ秒の時間分割で追跡することが可能になった。それまでの静的条件下での吸着の測定から、反応ダイナミクスへのパラダイム・シフトである。加えて、SERS と異なり、Pt を含む遷移金属も利用できることから、電極触媒反応解析へと発展している。ただし、よく規定された単結晶電極表面が利用できないという本質的な欠点も有している。

SEIRAS とほぼ平行して、可視−赤外和周波発生（SFG）分光による電極界面測定が行われてきた。SFG は界面でのみ発生するので、界面選択性が高い。また、ps または fs のパルスレーザーを用いるので、原理的に、超高速時間分解測定が可能である。しかし、残念ながら、SFG 分光のこうした特性をフルに活用した研究は殆ど無い。

以上、電極界面の分光測定の流れが、当初の静的条件下での吸着研究から、動的条件下での反応ダイナミクス研究にシフトしていることを述べたが、まだ到達できていない高い障壁がある。それは、分光法にかぎらず多くのその場測定法で観られるのは、反応律速過程の一つ手前の状態であることである。完全な理解には遷移状態を捉える必要がある。そのためには超高速分光が必要になる。同時に、二重層充電の壁を超えて電位を急激に変化させることが必要である。温度ジャンプ法は一つの解決策であるが、現時点ではまだ先が見えていない。最終的には、計算化学の支援が必要になるであろう。

1E20

リン酸イオンの金電極表面への吸着：pH 依存性

○矢口　桃[1]，内田　太郎[2]，本林　健太[1,3]，大澤　雅俊[1]
（北大触媒研[1]，信州大[2]，名古屋工大[3]）

Adsorption of Phosphate Ions at Gold Electrodes: An *In-Situ* Surface-Enhanced IR Spectroscopic Study

Momo Yaguchi,[1] Taro Uchida,[2] Kenta Motobayashi[1,3] and Masatoshi Osawa[1]
(Institute for Catalysis, Hokkaido Univ.,[1] Shinshu Univ.,[2] Nagoya Inst. Tech.[3])

１．目的

リン酸緩衝溶液は燃料電池やバイオセンサーそして生物医学・電気化学等の多岐に渡る基礎研究において広く使用されている。特にプロトン共役電子移動等を伴う電極触媒反応において界面の pH を一定に保つ緩衝溶液の重要性は大きく、広範囲な pH で緩衝作用を有するリン酸緩衝溶液が重宝されている。その汎用性の高さに反して、金属電極へのリン酸イオン吸着過程・状態やその pH 依存性に関する体系的な理解は未だ十分に得られていない。このため、本研究は金電極表面におけるリン酸イオン吸着の pH 依存性とその吸着構造に関して新しい知見を得ることを目的とし、電気化学的手法と表面増強赤外吸収分光法（SEIRAS）ならびに DFT を用いて検討した。

２．実験

測定はポテンショスタットと FT-IR 分光器に接続した三電極系電気化学セルを用いて行った。Si プリズムの全反射面に作成した多結晶金薄膜電極を作用極として使用した。銀塩化銀電極および白金メッシュをそれぞれ参照電極および対極として使用した。pH 2 - 12 に調整したリン酸緩衝溶液を電解液として使用した。

３．結果および考察

酸性からアルカリ性までの pH に調整した 0.1 M リン酸緩衝溶液中において金電極表面におけるリン酸イオンの吸着挙動を SEIRAS と cyclic voltammetry を用いて測定した結果、pH 5 付近からリン酸イオン吸着に特有なピークが確認され pH 10 付近でその強度が最大となり、より強いアルカリ条件下ではピーク強度が減少した。このようなピーク強度の pH 依存性はバルク溶液中におけるリン酸水素イオン（HPO_4^{2-}）のモル分布とよく一致していることから、金電極表面において HPO_4^{2-} 由来の吸着種が支配的であると推察される。Figure 1 に pH 10（HPO_4^{2-} excess）に調整したリン酸緩衝溶液中で測定した SEIRA スペクトルを示した。1000～1100 cm^{-1} において電位依存性を示すリン酸イオン吸着ピークが現れている。更に、リン酸二水素イオン（$H_2PO_4^-$）が主に存在する pH 5 条件下と比較したところ、吸着ピーク位置・強度の電位依存性に著しい相違が見られたため、それぞれのリン酸イオン由来の吸着種が異なると考えた。一定ポテンシャルで pH 5 と pH 10 条件下において電解液の重水素置換を行ったところ、HPO_4^{2-} だけでなく $H_2PO_4^-$ 由来の吸着種に関しても同位体置換後の吸着ピーク位置に大きな変化が見られなかった。DFT 計算による金表面における吸着リン酸イオンの赤外スペクトルとの比較から、pH<~5 では $(HPO_4^{\delta-})_{ad}$、~5<pH<~11 では $(PO_4^{\delta-})_{ad}$ が主な吸着種であることが分かった。実験結果と計算結果を合わせると、金電極表面に吸着したリン酸イオン種の酸塩基平衡はバルク中のそれとは大きく異なることが判明した。

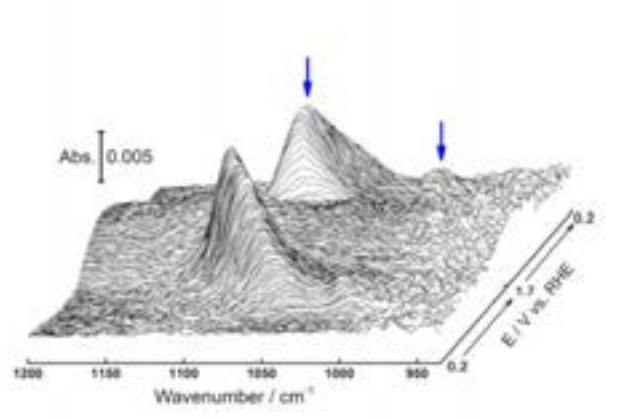


Figure 1. SEIRA spectra acquired on a Au thin-film electrode in 0.1 M phosphate buffer electrolyte at pH 10.4 at 0.78 s interval, while the potential was simultaneously swept from 0.2 V to 1.7 V and back to 0.2 V vs. RHE with a scan rate of 10 mV s^{-1}.

1E21

イオン液体修飾電極によるシアノ鉄錯体の捕捉と酸化還元応答: 表面増強赤外吸収分光による検討

北川 竜也[1]，猪股 智彦[1]，小澤 智宏[1]，増田 秀樹[1]，○本林 健太[1,2]，大澤 雅俊[2]（名工大[1]，北大[2]）

SEIRAS Study of the Redox Behavior of $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ Complex Entrapped onto Ionic Liquid-Modified Electrode

Tatsuya Kitagawa,[1] Tomohiko Inotama,[1] Tomohiro Ozawa,[1] Hideki Masuda,[1] Kenta Motobayashi,[1,2] and Masatoshi Osawa[2] (Nagoya Tech.,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

末端をチオール化した嵩高いイオン液体を金属電極に吸着させてできた自己組織化単分子膜(IL-SAM)は、疎らに吸着したイオン液体分子の間に大きな隙間を持つような構造となる。この隙間には分子触媒の導入が可能である(Fig. 1)。電極に分子触媒を直接修飾する場合に比べて、分子に余計な官能基を導入する必要が無く、電極表面との相互作用の影響も小さい。分子触媒の本来の機能を損なわずに電極表面に保持できる優れた電極修飾方法である[1]。この IL-SAM 修飾電極の機能に関しては、酸素の 4 電子還元の達成など、電気化学的手法によりよく調べられている。一方で、分子触媒が IL-SAM に捕捉されるメカニズムや、分子触媒を保持した IL-SAM の構造及びその電位応答に関しては未だ良くわかっていない。そこで我々は、表面選択性に優れた振動分光手法である表面増強赤外分光法(SEIRAS)を用いて、IL-SAM 修飾電極の構造情報を得ることを考えた。本発表では、実際の触媒分子の代わりに用いたモデル分子である$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の捕捉過程及び酸化還元反応進行下における、IL-SAM 修飾電極の構造とその電位応答の in situ 観測の結果について報告する。

２．実験

SEIRAS 測定は、半円筒 Si プリズム上に無電解めっきにより作製した金薄膜電極を利用して行った。IL-SAM は、合成したジスルフィドを有するホスホニウム型のカチオンに TfO アニオンを組み合わせたイオン液体のエタノール溶液に、金薄膜電極を浸漬することで作製した(Fig. 1)。$K_3[Fe(CN)_6]$の導入前後の $NaClO_4$ 水溶液中において、白金対極及び Ag/AgCl 参照極を用いて IL-SAM 修飾金薄膜電極の電位を制御しながら、電気化学測定と SEIRAS 測定を同時に行った。

３．結果および考察

IL-SAM 修飾電極への分子触媒の導入は、電極電位の掃引中に起こることがわかっている。その詳細を調べるため、$K_3[Fe(CN)_6]$を含む水溶液中で、電位掃引をしながら SEIRAS 測定を行った。その結果、負方向の電位掃引に対して、$[Fe(CN)_6]^{3-}$の CN 伸縮振動ν(CN)に対応する振動バンドの強度が徐々に大きくなり、また同時に IL-SAM のメチル基の CH 伸縮振動ν(CH_3)のバンド強度も大きくなるのが観測された。ν(CN)に Stark shift が確認されたことから、電極近傍に捕捉された$[Fe(CN)_6]^{3-}$が観測されたと考えられる。以上の結果は、IL-SAM のカチオン部位が負に帯電した電極に引きつけられ、その結果できた隙間から$[Fe(CN)_6]^{3-}$が電極近傍に侵入する、という IL-SAM 修飾電極の分子捕捉メカニズムを示唆している。

$[Fe(CN)_6]^{3-}$を捕捉した IL-SAM 修飾電極に対しても、錯体分子を含まない水溶液中で電位掃引をしながら SEIRAS 測定を行った。すると、捕捉された$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の酸化還元反応に対応して強度が増減する 2 つの振動バンドが観測され、それぞれ 3 価及び 4 価の錯体のν(CN)に帰属された。観測された振動の波数はバルクにおける値からは大きくシフトしており、IL-SAM の持つ電荷と配位子である CN^-との間の静電相互作用の影響が示唆された。

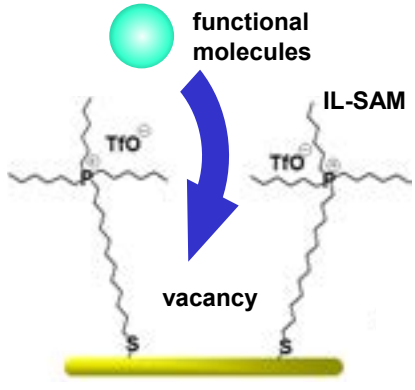


Fig. 1. Schematics of IL-SAM on a gold electrode trapping functional molecules.

(1) T. Kitagawa et al, *Chem. Commun.*, **49**, 10184 (2013).

1E22

非水溶媒中における酸素還元反応:リチウム空気電池の基礎研究

○叶 深，喬 羽, 劉 燦（北海道大学, 触媒科学研究所）

Study of Oxygen Reduction in Nonaqueous Electrolyte Solution for Lithium-O_2 Battery

Shen YE, Yu QIAO and Can LIU (Institute for Catalysis, Hokkaido University)

1. 目的

Rechargeable Li-O_2 battery has attracted lots of research attention and regarded as one of the most promising candidates for the next generation power sources of electrical vehicles.[1] Many fundamental problems, such as high overpotential, poor reversibility and unknown reaction mechanism, significantly hinder the application of the Li-O_2 battery. In the present study, mechanisms for the oxygen reduction and evolution reaction (ORR/OER) on both gold and carbon electrodes in a DMSO based solution have been systematically investigated by electrochemistry in combination with *in situ* Raman, UV-Vis, infrared spectroscopy, and AFM.[2,3] Furthermore, the roles of a redox mediator, tetrathialfulvane (TTF), on the ORR/OER processes have been evaluated on the different electrodes.[4]

2. 実験

The ORR/OER processes have been studied on a gold[2] and a porous carbon electrode.[3,4] The porous carbon electrode was prepared by coating the carbon slurry of Ketjenblack with a PVdF binder onto a carbon paper. DMSO containing lithium perchlorate ($LiClO_4$) was used as the electrolyte solution. The *in situ* Raman observations were carried out using a Renishaw InVia Raman Microscope in a homemade cell. The infrared absorption spectra were recorded by an IR spectrometer with an ATR accessary in a glove box. Detailed experimental conditions were given elsewhere.[2-4]

3. 結果および考察

It was found that O_2 is efficiently reduced on a gold electrode to the LiO_2 in solution. Only part of the LiO_2 can be further electrochemically reduced to Li_2O_2 and deposited on the electrode surface while most of them diffuse to solution bulk.[2-3] As shown in Fig. 1a, the yield for the Li_2O_2 on the gold electrode was found to be 7 %, much less than that for the LiO_2 (93%) in the solution at the end of a galvanostatic ORR (in a capacity of 16 μAh/cm^2). Although a wide potential plateau was observed during the galvanostatic ORR, the potential quickly increased in the OER process, indicating electrochemical processes for OER may have high overpotential. In order to reduce the OER overpotential, 10 mM TTF, which is expected to be a redox mediator for ORR/OER, was added into the solution. The OER potential decreased to 3.7 V while no influence was observed for the ORR. In situ Raman and UV-vis observations demonstrate that the TTF redox couples mediate the chemical oxidation of LiO_2 in bulk solution but are not involved for that of the Li_2O_2, which has been previously proposed by Bruce and coworkers.[5]

On the other hand, the porous carbon electrode showed much higher capacity (2.25 mAh/cm^2) in comparison to that of gold electrode. As shown in Fig. 1b, Li_2O_2 became the major product on the porous carbon electrode and its yield reached to 73.8%. This is attributed to the large surface area of porous carbon electrode surface with many three-phase interface structures.[3] The LiO_2 trapped in the porous carbon electrode significantly decreased (2.8%). At the same time, a number of byproducts, such as Li_2CO_3 and LiAc, were observed on the carbon electrode surface after both the ORR and OER processes. Almost one quarter of the porous carbon surface was covered by the byproducts only after one ORR/OER cycle. When TTF was added in the solution, OER overpotential largely decreased and the Li_2O_2 were fully oxidized at the end of OER, indicating that the TTF helps decomposition of Li_2O_2 on the carbon electrode surface. However, a large amount of byproducts remained on the carbon electrode surface and TTF was unable to stop the formation of the byproducts during the ORR.

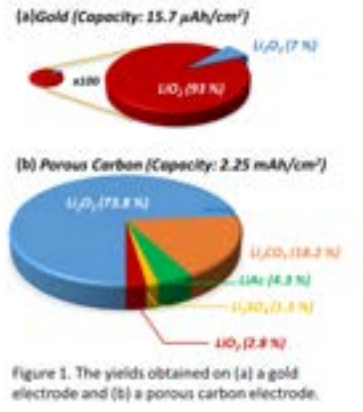


Figure 1. The yields obtained on (a) a gold electrode and (b) a porous carbon electrode.

Detailed results and discussion will be given in the presentation.

REFERENCE: (1). Luntz, A.; McCloskey, B. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11721; (2). Qiao, Y.; Ye, S. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12236; (3). Qiao, Y.; Ye, S. **2016**, *submitted*; (4). Qiao, Y.; Ye, S. *J. Phys. Chem. C* **2016**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11692; (5) Chen, Y.; Bruce, P. *et al, Nat. Chem.*, **2013**, *5*, 489.

1E23

IV-SFG 法を用いたイオン液体/Pt 電極界面構造の Li^+添加効果に関する研究(II)

○三輪 祐次郎[1],岩橋 崇[1],酒井 康成[1],山縣 雅紀[2],石川 正司[2],周 尉[3],大内 幸雄[1]
(東工大院・理工[1], 関西大・生命化学工[2], 上海大学・化学系[3])

Li+ Addition Effect on Ionic Liquid/Pt Electrode Interfacial Structure (II)

Yujiro Miwa[1], Takashi Iwahashi[1], Yasunari Sakai[1], Masaki Yamagata[2], Masashi Ishikawa[2], Wei Zhou[3], Yukio Ouchi[1]
(Tokyo Tech.[1], Kansai Univ.[2], Shanghai Univ.[3])

1．目的

常温で液体相を示すイオン液体は従来の分子液体にはない特徴を数多く有しており、リチウムイオン電池等への応用が期待されている。先行研究において、グラッシーカーボン(GC)電極を用いた場合、[C_2mim][FSA] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide);Fig.1にLi^+塩を添加すると電気化学窓が負電位側に広がるが、[C_2mim][TFSA] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide);Fig.1では広がらないことが報告された[1]。我々は表面・界面選択的な赤外－可視和周波発生振動分光法(IV-SFG法)を用いて[C_2mim][FSA]/Pt電極界面構造のLi^+添加効果を検討し、負電位側においてLi^+との相互作用による$[FSA]^-$の電極表面からの脱離抑制を確認した[2]。本研究ではGC電極で電気化学窓の拡張が見られない[C_2mim][TFSA]/Pt電極界面構造のLi^+添加効果の解明を目的としてIV-SFG測定を行ったので、その結果について報告する。

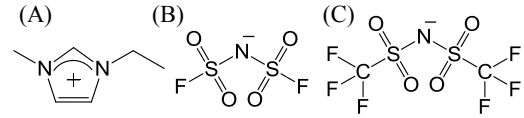


Fig.1 (A)$[C_2mim]^+$,(B)$[FSA]^-$,(C)$[TFSA]^-$の構造式

2．実験

IV-SFG 法は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法である。試料表面に赤外光(ω_{IR})と可視光(ω_{vis})を照射すると和周波光($\omega_{sf} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$)が発生する。その際、赤外光のエネルギーが分子の振動励起エネルギーと一致すると、和周波光の共鳴増大が得られる。和周波光は反転対称性の欠く表面・界面からのみ発生するので、バルク相に左右されない表面・界面選択的な振動スペクトルを観測できる。

電解液には[C_2mim][TFSA]単体と、[C_2mim][TFSA]に Li[TFSA]を濃度 0.45 M 添加した電解液を用意した。作用電極・対電極は Pt、参照電極は Ag/Ag[OTf]を用いた。IV-SFG 測定は電極電位を一定に保ち、定常状態になったことを確認した後に行った。

3．結果および考察

Fig 2.に[C_2mim][TFSA]/Pt電極界面のIV-SFGスペクトルを示す。1140、1220、1250 cm^{-1}付近のピークはそれぞれ$[TFSA]^-$のSO_2対称伸縮振動(SO_2-ss)、CF_3反対称伸縮振動(CF_3-as)、CF_3対称伸縮振動(CF_3-ss)に帰属される。Li^+なしの場合(A)、電位を負に掃引するにつれてSO_2-ssのピーク強度が減少したが、これは電極表面の$[TFSA]^-$の数密度減少・配向変化が原因と考えられる。一方、CF_3-asのピーク強度が増加したが、電気化学窓を超えた-3.0 Vでもピークが存在するので、拡散層に存在する$[TFSA]^-$由来であると考えられる[3]。Li^+ありの場合(B)、-2.0 VでもSO_2-ssのピーク強度が減少しない。これはLi^+との相互作用による$[TFSA]^-$の電極表面からの脱離抑制を示唆する。この結果は[C_2mim][FSA]と類似しており、Pt電極表面において$[FSA]^-$と$[TFSA]^-$で同様の吸着構造をとると解釈される。一方、GC電極において$[FSA]^-$と$[TFSA]^-$では異なる電極表面構造が予見されていることから、Li^+添加系での電極界面構造には電極物質依存性が大きいと考えられる。

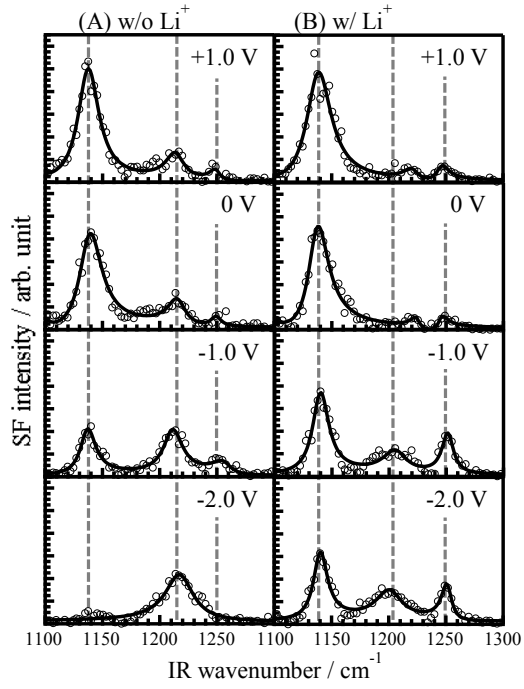


Fig.2 [C_2mim][TFSA]の IVSFG スペクトル

(1) M. Yamagata, *et al.*, *Electrochim. Acta,* **110***,* 181 (2013).
(2) Y. Miwa, *et. al.*, 2015年電気化学秋季大会講演要旨集1A29.
(3) W. Zhou, *et. al., Electrochem. Comm.,* **12,** 672 (2010).

1E24

高速 AFM による立方体型及び八面体型 PtNi 合金ナノ微粒子の溶解過程の形状依存性観測

○守田 一帆，中村 将志，星 永宏（千葉大）

High-speed AFM of Shape-Dependent Dissolution Process of Cubic and Octahedral PtNi Alloy Nanoparticles

Kazuho Morita, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

Pt ナノ微粒子は燃料電池用電極触媒として広く使用されている. Pt 使用量削減の戦略として Pt の高活性化・高耐久化が重要である．触媒の高耐久化を実現させるには溶解メカニズムに関する知見が必要となる．表面を溶解しにくい構造に規整した Pt 合金ナノ微粒子を用いれば，触媒の高活性化・高耐久化を向上させられる可能性がある．本研究は(111)面で構成される八面体型と(100)面で構成される立方体型の 2 種類の PtNi 合金ナノ微粒子を合成し，電位走査範囲を変化させながら，形状依存性による溶解傾向の差を考察した.

２．実験

高速 AFM 観測には Nano Live Vision (生体分子計測研究所製)を用いた．微粒子は Au 薄膜で被覆したガラスロッドに担持した．電解液には 0.1 M 過塩素酸を用いた．電位を走査速度 2 V s^{-1} で走査しながら，微粒子の形状変化を高速 AFM で観察した．参照極には RHE を用いた.

３．結果および考察

電位走査の下限を 0.05 V に固定し，上限を 1.2~1.6 V の間で変化させ，2 つの形状の合金微粒子の溶解過程をリアルタイム観測した．1000 サイクル後の微粒子の体積を上限電位に対してプロットしたものを **Fig.1** に示す．微粒子の体積は電位走査前の値を 1 として規格化した．Pt ナノ微粒子は 1.5 V 以上で溶解するのに対し [1]，PtNi 合金ナノ微粒子は 1.4 V 以上で溶解した．上限電位の上昇に伴い高電位領域では Pt 酸化物が生成し，Pt 酸化物が PtO から PtO_2 へ変化する [2]．PtO_2 が還元されると Pt^{2+}及び Pt^{4+}が生成し，Pt の溶解が促進される [2]. PtNi と Pt の溶解開始上限電位の違いは卑金属の Ni が Pt よりも先に溶解することが原因である [3]. 次に，電位走査の上限電位を 1.6 V に固定し，下限電位を 0.05~0.8 V の間で変化させた．1000 サイクル後の微粒子の体積を下限電位に対してプロットしたものを **Fig.2** に示す. Pt ナノ微粒子は Pt 酸化皮膜還元開始電位の 0.6 V 以下で溶解し，PtNi ナノ微粒子は PtNi 酸化皮膜還元開始電位の 0.7 V 以下で溶解した．合金ナノ微粒子の方が還元的溶解の開始が速く，これも卑金属 Ni の溶解が Pt よりも速く進行することが原因である [3]．溶解速度を体積で比較すると四面体型 Pt≒八面体型 PtNi、立方体型 PtNi＜立方体型 Pt となり，PtNi ナノ微粒子の耐久性は高い．2 種類の PtNi ナノ微粒子の溶解速度を比較すると八面体型＜立方体型であり，八面体型の方が耐久性の高い形状であった．PtNi ナノ微粒子の高耐久化には(111)構造の導入が有効である。また，立方体型及び八面体型 PtNi ナノ微粒子の溶解傾向を調査したところ，ともに高さ方向と幅方向で同じ溶解速度を示すことが判明した．さらに，八面体型は頂点，立方体型は平坦な上面を残したまま溶解が進行した。

謝辞　本研究は，東レリサーチセンターの御協力を得て，NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術」の委託を受けて実施された.

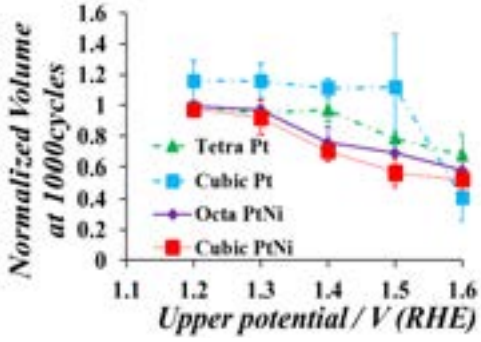


Fig.1 PtNi ナノ微粒子の溶解速度の上限電位依存性

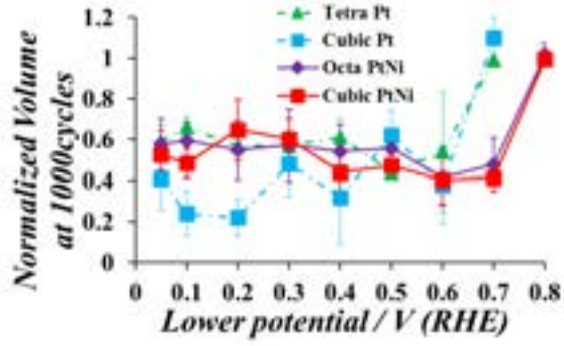


Fig.2 PtNi ナノ微粒子の溶解速度の下限電位依存性

参考文献

(1) 亀山雅由，山田雄太，中村将志，星永宏, 2013 年電気化学春季大会講演要旨集，1C06 (2013).

(2) A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc*.**156**, C253 (2009).

(3) C. Baldizzone, L. Gan, N. Hodnik, P. Keeley, A. Kostka, P.Strasser, K. Mayrhofer, *ACS Catal*. **5**, 5000(2015).

特 1E25

イオン液体を用いるナノ材料の合成法と観察法の開発

○桑畑　進[1]，津田哲哉[1]，上松太郎[1]，鳥本　司[2]（大阪大[1]，名古屋大[2]）

Development of Nanomaterial Preparation Methods and Their Observations Techniques.

Susumu Kuwabata,[1] Tetsuya Tsuda,[1] Taro Uematsu,[1] and Tsukasa Torimoto[2] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．はじめに

イオン液体は、室温でも液体状態である塩である。液体でありながら、蒸気圧が極めて低いために蒸発しない。そして、蒸気圧の低さは、大気圧下のみならず高真空下でもイオン液体の蒸発させないほどのものである。この事実を知った演者らは、本来は固体材料を対象とする真空計測や真空材料加工器にイオン液体を導入することを思いついた。最初に行った実験は、イオン液体を金属スパッタ装置に入れ、減圧条件でイオン液体に金属スパッタを施すことであった。これによってイオン液体中に粒径のそろった金属ナノ粒子が分散していることを見出した [1]。次に、イオン液体を電子顕微鏡に入れて観察し、イオン液体が帯電せずに観察できることを発見した。この２つの事実をベースに、電極触媒に用いる金属ナノ粒子の合成法、ならびにイオン液体中における金属ナノ粒子の生成と成長を観察する方法を開発してきた。本講演では、それらの研究における最近の成果を紹介する。

２．金属ナノ粒子の合成法の開発

上記のように、イオン液体に金属スパッタを施すと、金属ナノ粒子がイオン液体中に分散することが解った。Au, Pt, Ag, Cu などの単一の金属を初め、InOx, CuOx などの金属酸化物、さらには異種金属のターゲットを用いることによる合金のナノ粒子の合成 [2,3] を可能とした。それらのナノ粒子が分散したイオン液体を炭素材料に接触させて加温すると、ナノ粒子が炭素材料表面に強く吸着することを見出した。得られた実験事実を組み合わせることにより、例えば Figure 1 に示すように白金ナノ粒子を吸着させたカーボンナノチューブも簡単に作ることができた [4]。このような材料を電極触媒に用いて酸素還元や種々の有機物の酸化反応の研究を行い、燃料電池材料として利用価値が高い事を報告した [4,5]。

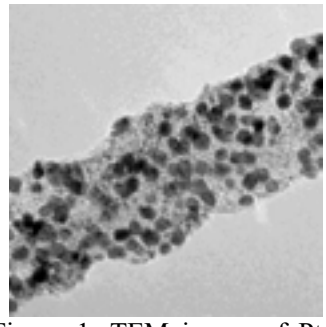


Figure 1. TEM image of Pt nanoparticles-adsorbed CNT.

３．金属ナノ粒子の生成と成長の in situ TEM 観察

市販のカーボン膜付金グリッドメッシュに、金酸塩を含むイオン液体をエタノールに 100 倍程度で希釈して滴下して乾燥させることにより、カーボン膜の上にイオン液体の超薄膜を生成させた。これを高真空の TEM 鏡内に入れても全く蒸発しない。それへ電子線を照射して TEM 観察を行うと、電子線によって金酸塩が還元されて金ナノ粒子が生成し、まさにその状況を TEM によって in situ 観察することに成功した [6]。生成したナノ粒子は成長し、さらにナノ粒子同士が接近すると凝集も起こる。Figure 2 はその一例を示している。HR-TEM で観察しているので、ナノ粒子の結晶格子を反映するフリンジを観察することができ、ナノ粒子の凝集・融合を、結晶格子のレベルで観察できた。動画としてキャプチャー出来たので講演ではそれをお見せしながら、原子レベルでのナノ粒子の融合の分析について解説する。

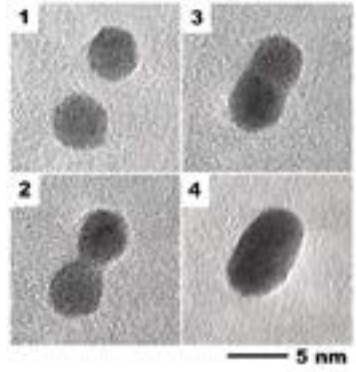


Figure 2. Real-time HR-TEM (300 kV) observations of coalescence of Au nanoparticles in ionic liquid.

1) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett*., **89**, 243117 (2006).
2) K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Chem. Commun*., 691 (2008).
3) S. Suzuki, Y. Tomita, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Dalton Trans*. **44**, 4186 (2015).
4) K. Yoshii, T. Tsuda, T. Arimura, T. Torimoto, S. Kuwabata, *RSC Adv*., **2**, 8262 (2012).
5) M. Hirano, K. Enokida, K. Okazaki, S. Kuwabata, H. Yoshida, and T. Torimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **15**, 7286 (2013).
6) T. Uematsu, M. Baba, Y. Oshima, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *J. Am. Chem. Soc*., **136**, 13789 (2014).

1E28

電子移動による蛍光消光を利用した半導体ナノ粒子表面微細構造の分析

○上松太郎[1]，下村栄介[1]，鳥本　司[2]，桑畑　進[1]（阪大院工[1]，名大院工[2]）

Investigation of Semiconductor Nanoparticle Surfaces Using Emission Quenching Caused by Photoinduced Electron Transfer

Taro Uematsu,[1] Eisuke Shimomura,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

半導体ナノ粒子（量子ドット）は蛍光体として様々なアドバンテージを有する一方で、バンド構造をもった半導体によって構成されるナノスケールの構造全体が発光に寄与するため、原子や分子の準位間遷移で発光する希土類や有機蛍光色素とは違った弱点を有する。その一つが表面修飾剤の脱離による表面欠陥の生成であり、完全に無発光となるか、バンド端発光よりも低エネルギー側にブロードな発光スペクトルとして観測される。ナノ粒子の合成時、あるいは利用時に用いる表面修飾剤はアミン、チオールあるいはリン化合物が用いられるのが一般的である。ところがこれらの化学種がナノ粒子表面に対し、どの程度の結合定数を有しているのかを定量的に調べた例は非常に少なく、経験によって選定しているのが現状である。

我々のグループは半導体ナノ粒子蛍光体の溶液に電子受容体となる分子を加えて消光を引き起こし、電子移動速度を決定する要素について研究を行ってきた。イオン間相互作用などにより両種間にはたらく引力が強いほど電子移動が効率よく起こるという結果を踏まえ、この現象を表面修飾剤の分析に利用しようと考えた[1,2]。つまり、鎖長の長いアルキル部位を有する修飾剤に表面を覆われたナノ粒子に対して電子受容体を加え、蛍光強度の変化を観測した。多くの人が考えているように、修飾剤が密に結合していれば消光は起こらないはずであるが、実際は 10^{-4} mol/L 程度の消光剤濃度を加えることでほとんど完全に消光してしまった。

２．実験

セレン化カドミウム(CdSe)ナノ粒子は、酸化カドミウム、オクタデシルホスホン酸を含む溶液をアルゴン雰囲気下 300～380°C に加熱し、そこにセレン溶液を注入することにより合成した。一部のサンプルについては、300°C に加熱した CdSe ナノ粒子溶液にオレイン酸カドミウム、オクタンチオールを少しずつ加えることで、硫化カドミウム(CdS)シェルを形成し、CdSe/CdS コア／シェルナノ粒子を得た。ナノ粒子の粉末をアルキルアミンまたはチオールに溶かし、加熱することによって表面修飾剤を交換した。キノン類を添加した際の蛍光強度変化を測定した。

３．結果および考察

Figure 1a は鎖長の異なるアルキルアミンを修飾剤にもつ CdSe ナノ粒子溶液に、電子受容体として *p*-ベンゾキノンを添加した際の消光度を示している。表面修飾剤の鎖長が短いほど強く消光されていることに加えて、濃度上昇にともなってプロットが上方に反り上がっていることが特徴的である。複数条件で得られた結果をもとに考察を進めた結果、ナノ粒子上にはいくつかの修飾剤欠損部位が存在しており、その点から消光剤がナノ粒子コアに接近・電子移動を引き起こしていることが予想された(Fig. 1b)。統計的な手法を踏まえてモデルを数式化したところ、修飾剤欠損部位の数、消光剤の吸着定数、およびナノ粒子と消光剤の間の電子移動速度を変数として実験で得られた消光度の変化を説明することに成功し、ナノ粒子表面で起こる電子移動反応の様子を伺い知ることができた。

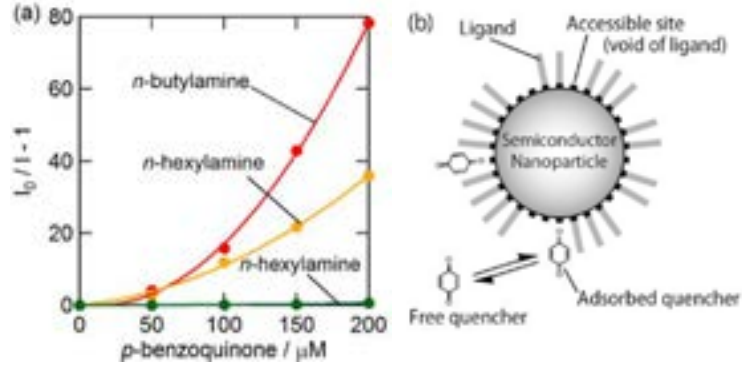


Fig. 1. Magnitude of PL quenching ($I_0/I-1$) of CdSe nanoparticles capped with alkylamines in the presence of *p*-benzoquinone (a), and image of PL quenching through the voids of ligands (b).

(1) T. Uematsu, T. Waki, T. Torimoto and S. Kuwabata, *J. Phys. Chem. C,* **113**, 21621 (2009).
(2) T. Uematsu, A. Doko, T. Torimoto, K. Oohora, T. Hayashi and S. Kuwabata, *J. Phys. Chem. C,* **117**, 15667 (2013).

1E29

酸化亜鉛一次元ナノ構造体の表面形状が色素増感太陽電池の性能に及ぼす影響

○長村佳祐，高橋憲成，松永真理子*（中央大学）

Effect of the Surface Morphology of One-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures on Dye-Sensitized Solar Cell Performance

Keisuke Osamura, Kensei Takahashi, and Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

１．目的

色素増感太陽電池(DSSC)は，色の自由度の高さや低コストといった特徴を持つ有機薄膜太陽電池の一種である．現在主流のシリコン型太陽電池は最大理論効率が 29%前後であるのに対し，DSSC は理論上の効率は33%を超えており，今後の展開が期待されている．DSSC の酸化物半導体材料として酸化亜鉛(ZnO)が注目されている．特に一次元構造(1Ds)を取ることで表面積の向上が目指されている．酸化亜鉛は比較的良い電気伝導性を持つため，１D 構造を取ることで，表面積の増大だけでなく，酸化膜・電極間の電子移動をより早く行えるという利点を持つ．本研究では，電析条件規定により表面形状の異なる ZnO 1Ds を作製し，表面形状が電気特性に及ぼす影響を検討した．

２．実験

作用電極：ITO（インジウムドープ酸化スズ），参照電極：Ag/AgCl，対極：Pt ワイヤーとした三電極式セルを用い，-0.7 V（vs.Ag/AgCl）で電析を行った．電解液は $ZnCl_2$ 0.5 mM, KCl 0.1 M で，酸素バブリングを 30 分間あらかじめ行った．電析条件として，時間，温度，電解液濃度，および電解液 pH を変化させた．

析出した ZnO 1Ds の表面形状を走査型電子顕微鏡（SEM），結晶性を X 線回折装置（XRD），電荷移動抵抗を電気化学インピーダンス法で評価した．

３．結果および考察

Fig.1 に ZnO 1Ds の SEM 像を示す．上記条件を規定することで，ナノロッド凹凸無し，ナノロッド凹凸有り，ナノチューブの作り分けに成功した．この析出は，以下の化学反応によって引き起こされ [1, 2]，析出反応とエッチング反応が同時に進行することで Fig.1 のような構造を持つ ZnO 1Ds が作製されたと考えられる．

$$ZnCl_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow ZnO + 2Cl^- + H_2 \quad [1]$$

$$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O \quad [2]$$

時間，温度, pH などの条件を規定することで，二つの反応の進行速度の優先度を変え，図のような形状の制御に成功した. XRD の結果より，凹凸の目立たないサンプル（Fig.1a）,比較的凹凸が観測されたサンプル（Fig.1b）の回折ピーク位置及びそれらの強度はほぼ同じとなり，凹凸の大小により結晶構造や結晶性は大きく変化しないことが確認された．また，電気化学インピーダンスの結果より，a より b の方が，電荷移動抵抗が小さくなった．

(1) Marwa Abd-Ellah et al., J.Phys.Chem.C 2013, 117 6794-6799.
(2) C. Xu et al., Mater. Lett., 72, 25 (2012).

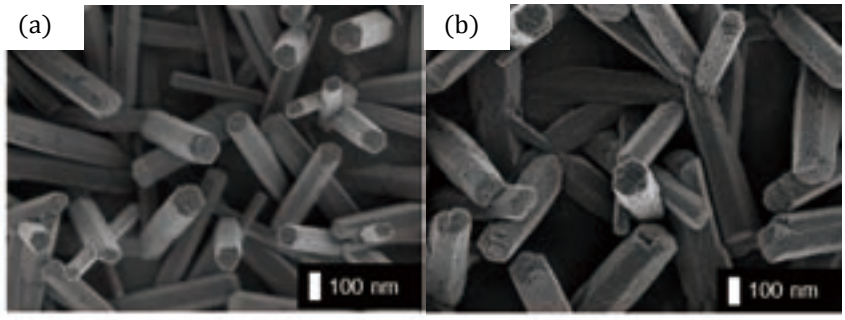


Fig.1 ZnO 1Ds SEM 像(a)ナノロッド凹凸無し(b)ナノロッド凹凸有り

1E30

Au(111)電極界面における Cu-upd の構造ダイナミクス

○坂西貴広[1]，中村将志[1]，田尻寛男[2]，坂田修身[3]，星永宏[1]（千葉大[1]，JASRI[2]，NIMS/SPring8[3]）

Structural Dynamic of Cu-upd on Au(111) Electrode Interface
Takahiro Banzai,[1] Masashi Nakamura,[1] Hiroo Tajiri,[2] Osami Sakata,[3] and Nagahiro Hoshi[1] (Chiba Univ.,[1] JASRI/SPring-8,[2] NIMS/SPring-8[3])

１．目的

金属上への異種金属の修飾は装飾や防食だけでなく，高活性な電極触媒の調整法にも応用されている．異種金属を表面に修飾すると，その合金と同じように電極反応を高活性化する[1]．原子レベルで修飾量や構造を制御する方法の１つにアンダーポテンシャル析出(upd)がある．upd は金属イオンが基板との相互作用を強く受けるため，熱力学的平衡電位より正電位側において単原子層レベルで析出する．Au(111)電極上の UPD は盛んに研究されており[2,3]，吸着構造はカウンターアニオンの種類に依存する[4]．筆者らは，$CuSO_4$ 溶液中における Au(111)電極上の Cu^{2+}析出および溶解過程を時分割 X 線回折法(TRXD)により追跡した[5]．X 線回折は電子密度分布を観測するため表面近傍の原子間距離や被覆率などの情報を得られるが，原子やイオンの選別は難しい．そこで，本研究では時分割表面増強赤外吸収分光法(TRSEIRAS)を用いて，Au(111)電極上における Cu-upd に伴う硫酸種の吸脱着過程を追跡した．TRXD による構造解析と合わせ Cu 析出過程における界面の動的構造変化を明らかにすることを目的とする．

２．実験

TRXD 測定には Au(111)電極，TRSEIRAS 測定には Si プリズムに蒸着した Au 薄膜電極を用い，電解質溶液には 1 mM $CuSO_4$＋0.5 M H_2SO_4 を用いた．電位は全て $Hg/HgSO_4$ 基準で表記している．Cu がハニカム状に吸着し，その中心に硫酸イオンが吸着している-0.25 V と硫酸イオンが Au に直接吸着している 0.35 V の間で短形波を印加し，構造変化に伴う回折強度およびバンド強度の経時変化を観測した．

TRXD 測定はマルチチャンネルスケーラー，TRSEIRAS 測定はステップスキャン法を用いて，電位ステップ後の回折強度およびバンド強度変化を 500 μs の時間分解能で測定した．

３．結果および考察

TRXD 測定では，Cu-upd 電位へステップすると，5 ms 程度で Au 表面から 3.5 Å 離れた場所で電子密度が増加し，その後 2.0 Å離れた場所で電子密度が増加していく．TRSEIRAS では電位ステップ直後，Au に吸着した硫酸イオンのバンドが数ミリ秒で消失し，25 ms 以降で Cu-upd 上の硫酸イオンのバンドが出現することがわかった．TRXD の解析結果と TRSEIRAS 測定結果を合わせた構造変化モデルを Fig. 1 に示す．Cu 吸着過程では電位ステップ直後に硫酸イオンが脱離し，その後表面近傍へ Cu^{2+}が拡散してくる．このとき，Au 表面および Cu^{2+}は水和されているため，表面に吸着することはできず，Cu および硫酸イオンが吸着し始めるまでに時間を要していることが分かった．

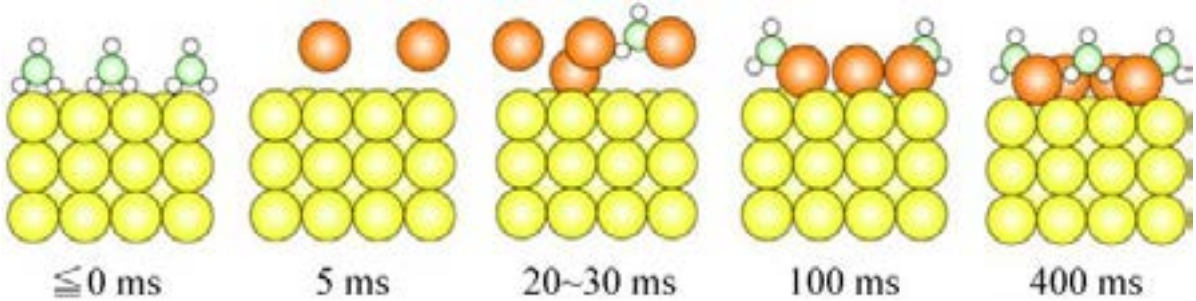


Fig. 1　Cu 析出過程の動的構造モデル図

参考文献

(1) M. Watanabe, S. Motto, *J. Electroanal. Chem.* **60**, 267 (1975).
(2) M. Nakamura, O. Endo, T. Ohta, M. Ito, Y. Yoda, *Surf. Sci*. **514**, 227 (2002).
(3) E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruna, *Chem. Rev.* **101**, 1897 (2001).
(4) Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, *Elctrochim. Acta* **15**, 9 (1995).
(5) 坂西貴広，中村将志，田尻寛男，坂田修身，星永宏，2014 年電気化学会秋季大会，1L26.

1E31

Au(111)電極上における金属イオンの吸着構造ダイナミクス

○前畑　雄飛[1]，中村　将志[1]，田尻　寛男[2]，坂田　修身[3]，星　永宏[1]（千葉大[1]，JASRI[2]，NIMS[3]）

Structural Dynamics of Metal Deposition on Au(111) Electrode
Yuto Maehata,[1] Masashi Nakamura,[1] Hiroo Tajiri,[2] Osami Sakata,[3] and Nagahiro Hoshi,[1] (Chiba Univ.,[1] JASRI/SPring-8,[2] NIMS/SPring-8,[3])

１．目的

アンダーポテンシャル析出(upd)は金属イオンを数原子層で構造制御できる技術であり，メッキや電極触媒の調整などに用いられている．電析中における電極界面の分子やイオンの構造解明は，析出機構を理解する上で重要である．これまでに，時分割 X 線回折(TRXD)を用いて Au(111)電極上における Cu の電析過程の観測が行われている[1]．Cu の析出により回折強度が減少する(0 0 1.4)において，Cu-upd 電位へステップすると直後に回折強度が増加する現象が観測された．この回折強度の増加は水和された Cu^{2+}が Au 表面近傍に接近するためであることが分かった．本研究では，Cu 以外の金属イオンの析出過程を明らかにするために，価数の異なる Ag^{+}および Bi^{3+}を用いて時分割 X 線回折測定を行った．Ag^{+}および Bi^{3+}の析出過程について Cu^{2+}と比較する．

２．実験

作用極には Au(111)，電解質溶液には 0.5 mM Ag_2SO_4 + 0.5 M H_2SO_4 および 0.5 mM Bi_2O_5 + 1 M $HClO_4$ を用いた．測定は KEK 高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-4C で行い，表面垂直方向の構造に依存する specular Crystal Truncation Rod(CTR)を測定した．Ag^{+}および Bi^{3+}の析出前と upd 後の電極電位をステップさせ，ステップ前後の回折強度変化を時間分解能 500 μs で測定した．Ag-upd は 1×1 構造，Bi-upd は 2×2 構造となる電位である．Specular CTR のロッド方向に沿って強度変化を測定し，時分割 CTR から構造解析を行った．

３．結果および考察

Bi および Ag の析出により回折強度が鋭敏に変化する(0 0 1.4)における強度変化を Fig. 1 および 2 に示す．Bi-upd では電位ステップ直後に強度が一度増加しており，Cu-upd の結果と一致した．一方，Ag-upd では電位ステップ直後の強度増加はみられず減少していく．Cu-upd における電位ステップ直後の強度増加については，Cu^{2+}の水和水が強く配位しているため，一時的な準安定構造を経由するためと考察されている． Bi^{3+}も Cu^{2+}と同様な析出過程であると予想される．Ag-upd では，準安定構造を経由せずに直ちに Au 表面に析出していく．また Bi および Cu は電位ステップに対する強度変化が 100 ms 以上で収束するのに対し，Ag は 10 ms 以内に終了することが分かった．

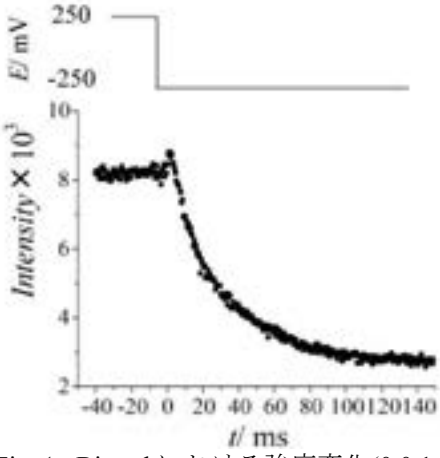


Fig. 1　Bi-upd における強度変化(0 0 1.4)

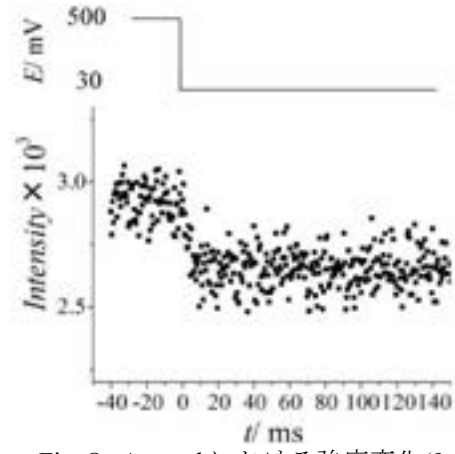


Fig. 2　Ag-upd における強度変化(0 0 1.4)

参考文献

(1) 坂西貴広，中村将志，田尻寛男，坂田修身，星永宏，2014 年電気化学会秋季大会，1L26.

1E32

表面 X 線散乱法を用いたハロゲン化物イオンを含むイオン液体中での Au(111)電極表面のその場構造解析 -カチオン種依存性-

○田村和久，西畑保雄（日本原子力研究開発機構）

Study of the Au(111) electrode surface structure in ionic liquids containing halide ions

Kazuhisa Tamura, Yasuo Nishihata (Japan Atomic Energy Agency)

１．目的

イオン液体は，分子構造をデザインすることで物性の制御が可能な，室温で液体である塩である．イオン液体を構成するアニオン・カチオンのほとんどは有機化合物であり，従ってイオン液体の組成により合成方法も不純物も異なる．イオン液体を電解液として使用した場合，不純物が界面でどのように存在し，電極表面構造にどのような影響を与えるかを理解しておくことは重要である一方で，これまでその様な研究は少ない．これまでの講演では，イオン液体中のハロゲン化物イオンが Au(111)電極表面構造にどのような影響を与えるかについて，そのイオン種依存性 [1] およびハロゲン化物イオン濃度依存性 [2] を報告したが，本講演では，イオン液体を構成するカチオンのイオン種依存性について，これまで同様，電気化学測定と表面Ｘ線散乱(SXS)測定を組み合わせた実験を行い検討した結果を報告する．

２．実験

イオン液体には，1-ブチル-1-メチルピロリジニウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド([BMP]TFSA)および，1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド([BMIM]TFSA)を用いた。電解液は、[BMP]TFSA および[BMI]TFSA に[BMP]Br もしくは[BMIM]Br を加え，真空中 80℃で脱水して調製した．Br^-の濃度は，2，20，200 mM とした．作用極には Au(111)(φ = 5 mm)単結晶電極，参照極には Ag/Ag^+電極，対極には Pt 線を用いた．SXS 実験は，SPring-8，BL14B1 で行った．X 線エネルギーは 30 keV とした．

３．結果および考察

図に，[BMIM]TFSA 中で得られた典型的な電流電位曲線と Au(111)表面の(1 × 1)構造からの X 線回折強度(I(0,1))を示す．[BMP]TFSA 中では、電流値や I(0,1)の電位依存性は Br^-濃度に大きく依存するが、一方、[BMIM]TFSA 中では、依存性が小さいことが分かった。電流値について、[BMP]TFSA 中では、Br^-濃度が 2 mM から 200 mM になると 4.5 倍大きくなるが、[BMIM]TFSA では、1.2 倍であった。また、I(0,1)については、[BMP]TFSA 中では、濃度に依存して電位依存性が異なるのに対して、[BMIM]TFSA 中では、強度変化は大きくなるが、電位依存性は濃度に依存しないことがわかった。このことは、イオン液体/電極界面におけるハロゲン化物イオンの影響は、ハロゲン化物イオンと電極表面原子との相互作用だけではなく、イオン液体分子と電極表面原子との相互作用の強さにも依存することを示している。

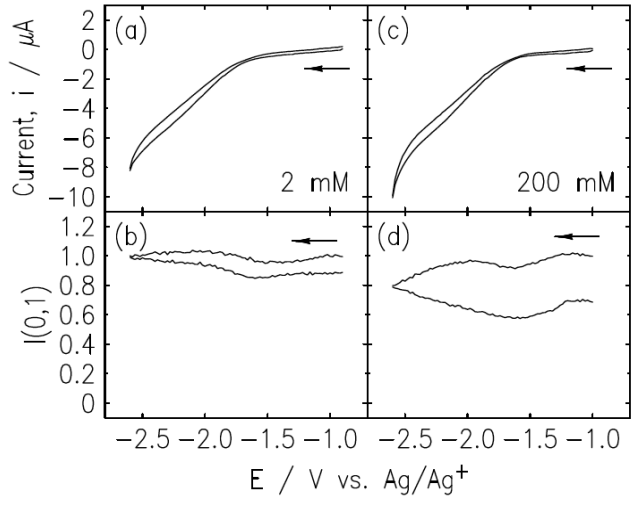


図　[BMIM]TFSA 中で得られた電流電位曲線および表面(1x1)構造からの回折強度(I(0,1)): a-b 2mM の場合, c-d 200 mM の場合

(1) 田村和久，西畑保雄，2014 年電気化学秋季大会 1L22.
(2) 田村和久，西畑保雄，2015 年電気化学会 82 回大会 1E03.

E 会 場

第 2 日

2E05-2E11

2E05

金属ポルフィセン単分子膜の作製と電気化学界面における相転移現象

川本 鉄平[1]，○吉本 惣一郎[1,2]，大川原 徹[3,4]，阿部 正明[3,5]，久枝 良雄[3]
（熊本大[1]，くまもと有機薄膜技術高度化支援センター[2]，九州大[3]，北九州高専[4]，兵庫県立大[5]）

Preparation of Metalloporphycene Adlayer and Its Phase Transition on Au(111) at Electrochemical Interface

Teppei Kawamoto,[1] Soichiro Yoshimoto,[1,2] Toru Okawara,[3,4] Masaaki Abe,[3,5] and Yoshio Hisaeda[3]
(Kumamoto Univ.,[1] Phoenics,[2] Kyushu Univ.,[3] Kitakyushu National College of Tech.,[4] Univ. Hyogo[5])

１．目的

ポルフィセンはポルフィリンの構造異性体であり [1)]，骨格の構造の違いからポルフィリンとは異なる特性を有することが知られている。ポルフィセンはその低対称性からポルフィリンとは異なる新たな分子ビルディングブロックとして期待されるが，２次元組織化やナノスケール界面での吸着構造の詳細はまだ明らかとなっておらず，分子間相互作用や基板の影響等を理解することが重要となる．

そこで本研究では，ニッケルイオンが配位したポルフィセン分子に着目し，Au(111)面上への単分子膜の作製を試み，電気化学界面における吸着構造の電極電位依存性について調査した．

２．実験

ポルフィセン誘導体として，プロピル基を有するニッケルテトラプロピルポルフィセン（NiTPrPc）を有機溶媒中に溶解し，所定時間浸漬することにより Au(111) 基板に吸着させ，0.1 M $HClO_4$ 水溶液中でサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）による電気化学測定および電気化学走査型トンネル顕微鏡（EC-STM）によるナノレベル観察を行った．探針には，電解研磨したタングステンを絶縁性高分子でコートしたチップを用いた．

３．結果および考察

CV により NiTPrPc 修飾 Au(111)電極の 0.1 M $HClO_4$ 中における電気化学挙動を評価したところ，電極電位 0-0.65 V vs. RHE の領域で NiTPrPc 単分子膜形成に伴う充電容量の減少が測定された．また，電極電位 0.65-1.00 V vs. RHE の領域に可逆的な酸化還元電流を測定した．このレドックス電流は，電極電位の掃引速度に比例する電子移動律速であることを示していることから，吸着種である NiTPrPc の電極反応に起因している．電気量の値を考慮すると，吸着分子の電子移動に伴う電流ではなく電極表面における NiTPrPc 吸着構造の相転移による構造変化が示唆された．電気化学 STM 測定によりこの吸着膜のナノスケール評価したところ，基板電位 0-0.60 V vs. RHE において高配向な単分子膜が観察された．注意深く観察するとポルフィセン骨格の周囲に小さな輝点が観察されたが，これは官能基であるプロピル基が基板に対し垂直に配向した構造を解像していると考えられる．この吸着構造をより詳細に観察するため，探針-基板間のトンネル電流の依存性を調査した．特にトンネル電流が 5 nA よりも大きくなると,大小異なる二つの NiTPrPc 分子が交互に配列したスクエア型の吸着構造を形成していることが明らかとなった．これは NiTPrPc のプロピル基の立体配座が基板に対して平行な NiTPrPc は大きく，基板に垂直に配向した NiTPrPc は小さく解像したためと考えられる.また，基板電位を 0.80 V vs. RHE へ掃引すると吸着構造は，スクエア型からヘキサゴナル型へ相転移することが明らかとなった．基板電位の掃引に伴い基板表面電荷の変化が NiTPrPc 単分子膜へ微小な電荷移動を及ぼし相転移が誘起されたと考えられる．Ru イオンに CO が配位したテトラプロピルポルフィセンを用いた場合においても，NiTPrPc と同様の電極電位に対応したスクエア型からヘキサゴナル型への相転移現象が観察されたことから，ポルフィセン分子の吸着構造は中心金属イオンには関係せず，ポルフィセン骨格およびプロピル基に依存していることが示唆された．

参考文献 1) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 257.

2E06

イオン液体電気化学界面におけるハロゲン化物イオンが吸着した金単結晶電極の溶解現象

西守　功一[1]，上田　博幸[1]，西山　勝彦[1,2]，○吉本惣一郎[1,2]
（熊本大[1]，くまもと有機薄膜技術高度化支援センター[2]）

Dissolution Reaction of Iodine-modified Au(111) Electrode at Ionic liquid Electrochemical Interface

Koichi Nishimori,[1] Hiroyuki Ueda,[1] Katsuhiko Nishiyama[1,2], and Soichiro Yoshimoto[1,2]
(Kumamoto Univ.,[1] Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics[2])

１．目的

ハロゲン化物イオンの特異吸着は古くから知られており，電極表面科学のひとつの解明すべきターゲットであった．電気化学走査型トンネル顕微鏡の登場は，これらの特異吸着アニオンに関する研究をナノレベルで解析を可能とし，主に水溶液中の電気化学界面での研究が進められてきた．一方，近年では 100 ℃以下の融点をもつ溶融塩であるイオン液体を電解液として用いる研究が加速しており，イオン液体電気化学界面におけるハロゲン化物イオンの特異吸着についての知見について，興味が持たれる．

そこで本研究では，ハロゲン化物イオンの吸着した金や白金の単結晶のイオン液体中での電気化学的な挙動に注目し，調査を行った．

２．実験

水素炎でアニールした Au 単結晶電極を KI，KBr，KCl のそれぞれ 10 mM 水溶液中に 10 s 間浸漬し，各ハロゲン修飾金単結晶電極を作製した．Pt(111)電極も同様に 10 mM　KI 水溶液に 10 s 間浸漬し，ヨウ素吸着 Pt(111)電極を作製した．これらの電極を用いて，以下のイオン液体中でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った．イオン液体には，[C_3mpyrr][Tf_2N], [C_4mpyrr][Tf_2N], [$N_{1,4,4,4}$][Tf_2N], [C_4mim][Tf_2N], [C_4mim][Tf_3C]を用いた．また，[C_3mpyrr][Tf_2N]中で電位を印加後の I-Au(111)表面を大気中に取り出し，走査型トンネル顕微鏡(STM)で観察した．

３．結果および考察

[C_3mpyrr][Tf_2N]中で I-Au(111) 電極の CV 波形は，2.13 V vs. Pt に非常に大きな酸化ピークを示した．1.21 V に対応する還元ピークが観測された．I-Au(100), I-Au(110)においても電気量は異なるが同様のピークが観測された．その他のハロゲン化物イオンで修飾された Br-Au(111), Cl-Au(111)電極では，そのような酸化電流は観測されず，金上に吸着したヨウ素が反応に関与していることが示唆された．同様の実験を I-Pt(111) 電極を用いて貴金属の相違について検討したところ，白金上に吸着したヨウ素膜ではまったく酸化電流は観測されなかった．単にハロゲン化物イオンに依存しているばかりでなく，ヨウ素の吸着の強さもこの反応に大きく影響しているものと考えられる．金とヨウ素の特異的な反応であることが示唆された．I-Au(111)における酸化ピークの電気量は 845 mC cm^{-2} であり，これに対して表面のヨウ素の吸着量は単原子レベルであり極めて少ないことから，ヨウ素の単なる脱離に伴う反応ではないことが推測された．また，この特有の酸化ピークはイミダゾリウム[Tf_2N]$^-$系イオン液体中における I-Au 単結晶基板上でも観測されたが，[C_4mim][Tf_3C]中では全く観測されなかった．このことは[Tf_2N]$^-$が酸化反応に関与している可能性を示唆している．一方，この現象を表面構造の観点から理解するために，STM による観察を実施した．[C_3mpyrr][Tf_2N]中において酸化ピーク電位で 1 h 電位を保持したあとに大気中に取り出し洗浄し乾燥後に得られた I-Au(111)表面の STM 像を Fig. 1 に示した。凹凸 2 nm 程度のラフな表面となっている様子が観察された．このことは，反応によって金表面が溶解したことを裏付けている．表面のラフネスは保持する電位や時間に依存し，電位が高いほどラフネスは大きく，電位を保持する時間が長いほどラフネスが小さくなる傾向にあった．以上の結果から[Tf_2N]$^-$系イオン液体中において，[Tf_2N]$^-$とヨウ素が触媒として作用し Au 表面を溶解していると推測された．

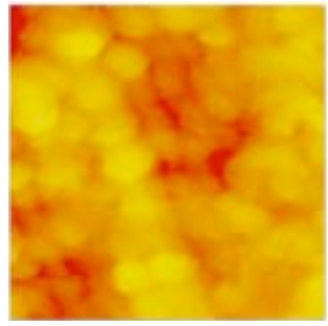


Fig. 1　Typical STM image (200 × 200 nm^2) of I-Au(111) obtained under an ambient condition. I-Au(111) was immersed for 1 h in [C_3mpyrr] [Tf_2N] at oxidation peak potential before STM measurement.

2E07

ホスホリルコリン基およびスルホベタイン基を持つナノ構造分子膜の表面構造解析および機能評価

○澤口隆博、田中睦生（産業技術総合研究所）

Interfacial Structure and Functions of Nano-structured Membranes of Phosphorylcholine and Sulfobetain Derivetives on Electrodes.

Takahiro Sawaguchi*, Mutsuo Tanaka (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

１．目的

生体適合性が要求される医療機器やバイオセンサ等での表面構築には、タンパク質の非特異吸着の抑制や表面に特定の機能を附与する表面修飾材料の開発が不可欠である。本研究では、末端にホスホリルコリン(PC)基あるいはスルホベタイン(SB)基をもち、アルキル鎖やオリゴエチレングリコール(OEG)部位の長さの異なる種々の新規アルカンチオール分子[1-4]を合成し、Au(111)電極上に形成するナノ構造分子膜の構造および機能について電気化学 STM および電気化学測定により分子レベルで解析を行った。

２．実験

表面修飾分子として末端にホスホリルコリン(PC)基あるいはスルホベタイン(SB)基を導入し、鎖長の異なるアルカンチオール($HSC_{12}PC$, $HSC_{12}SB$ など)を合成して用いた。Au 単結晶電極は、金線を水素・酸素炎中で溶融･結晶化して作製した。EC-STM では Au 単結晶表面に現れる(111)ファセットを直接観察面として用いた。電気化学測定では、(111)面を切り出し鏡面研磨した Au(111)カット試料を用いた。これら Au 単結晶電極は使用直前にアニール・クエンチ法により清浄表面を調製し、0.1 mM チオール水溶液に浸漬して $HSC_{12}PC$ および $HSC_{12}SB$ 単分子膜を形成させた。電極は水洗した後、0.1 M $HClO_4$ 溶液に導入し、EC-STM 観察による微細構造解析ならびに電気化学測定による表面濃度及び膜特性評価を行った。

３．結果および考察

0.1 M $HClO_4$ 溶液中で末端に SB 基を導入した $HSC_{12}SB$ 膜を EC-STM によりその場観察したところ、$HSC_{12}SB$ 分子は$\sqrt{3}$ 方向に配列したナノ構造分子膜であることが分かった。SB 基及び PC 基は異なる種類のツビッターイオン型のナノ構造分子膜ではあるが、PC 基をもつ $HSC_{12}O_2PC$ 膜においても$\sqrt{3}$ 方向への分子配列が観測されており、ナノ構造分子膜の分子配列は基本的に同様であることが示唆された。電気化学的な還元脱離反応から見積もられる表面濃度(Γ)は、$HSC_{12}SB$ 膜が約 5.74×10^{-10} mol/cm^2、$HSC_{12}O_2PC$ 膜が約 5.25×10^{-10} mol/cm^2 とほぼ同程度であり、EC-STM 観察で見られた分子配列構造の類似性を支持している。しかし、$HSC_{12}O_2PC$ 膜で見られたダブルストライブ状に規則配列した分子列が観察されたが、$HSC_{12}SB$ 膜では観られなかったことから、SB 基及び PC 基のかさ高さ等が分子配向および分子配列に何らかの影響を及ぼしているものと考えられる。末端官能基が分子配列に及ぼす影響についてさらに詳細な表面構造解析を行っている。

【文献】

(1) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Sato, K. Yoshioka, O. Niwa, *Langmuir*, **27**, 170 (2011).
(2) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Sato, K. Yoshioka, O. Niwa, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 4092 (2009).
(3) M. Tanaka, T. Sawaguchi, M. Kuwahara, O. Niwa, *Langmuir*, **29**, 6361 (2013).
(4) 澤口隆博、田中睦生、*Electrochemistry*, **83**, 106 (2015).

2E08

Au(111)上に修飾したフラーレン薄膜のイオン液体への溶解に対する掃引速度および測定温度の影響

○上田 博幸[1]，西山 勝彦[1,2]，吉本 惣一郎[2,3]
（熊本大院自然科学[1]，くまもと有機薄膜技術高度化支援センター[2]，熊本大院先導機構[3]）

Effect of the Scan Rate and the Temperature on the Dissolution of a Fullerene Film on Au(111) in the Ionic Liquid

Hiroyuki Ueda,[1] Katsuhiko Nishiyama,[1,2] and Soichiro Yoshimoto[2,3]
(Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.,[1] Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics,[2] Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto Univ.[3])

１．目的

イオン液体(Ionic Liquids, ILs)は，広い電位窓・高い熱安定性・極めて低い蒸気圧などの特徴を合わせ持つため，イオン液体/電極界面は，従来の水・有機溶媒系では困難であった電気化学反応を進行させるための反応場として期待されている[1]．特に，酸化還元状態の違いを利用した分子メモリや有機二次電池，更には多価イオンを利用した新規材料創製への応用のためには，フラーレンなどのレドックス活性な有機分子の多段階電子移動反応の制御が求められる[2]．我々は，これまでに適切なイオン液体を選択することで，フラーレンC_{60}の理想的な 6 段階電子移動反応の常温における制御に成功している[3]．本研究では，C_{60}薄膜の溶解に対する掃引速度と測定温度の影響を調査した．

２．実験

イオン液体には，1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([C_4mpyrr][Tf_2N])を用いた．アニール処理した Au(111)単結晶電極を空冷した後，電極上に 100 μM C_{60}/benzene を所定量キャストすることで，作用極であるフラーレン修飾 Au(111)電極を作製した．その後，作用極を水分・酸素濃度が各 5 ppm 未満のグローブボックス内へ導入し，各イオン液体とハンキングメニスカスにより接触させ，サイクリックボルタンメトリー(CV)を行った（測定温度は，25, 40, 60, 90 ℃）．作用極の電位は，ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+)に対して補正された．

３．結果および考察

Fig. 1 に C_{60}修飾 Au(111)電極の[C_4mpyrr][Tf_2N]中における CV の結果を各掃引速度毎に示す．2 mV s^{-1} の 1st scan おいては，電位を折り返しポジティブ方向に掃引中に C_{60}由来の酸化ピークが観測された．しかし，2nd scan においては，レドックス反応のピーク電流値が小さくなった．従って，電極が C_{60}アニオンを生成する電位に長時間保持されることで，C_{60}薄膜のイオン液体への溶解がより進行すると示唆された．対して，20 mV s^{-1} の条件下では，2nd scan において C_{60}の 6 段階電子移動反応を示すボルタモグラムが明瞭に観測された．500 mV s^{-1} の場合は，上記 2 つの条件とは異なり，C_{60}の 6 段階電子移動反応が観測されるサイクル数が最も多かった（10th scan まで明瞭に観測可能）．各レドックス反応 $C_{60}^{n-}/C_{60}^{(n+1)-}$ (n = 1–6)ののピークセパレーションは，掃引速度の増加とともに広がる傾向が見られた．測定温度の影響については，発表当日にデータとともに述べる．端的には，測定温度の上昇により C_{60}薄膜のイオン液体への溶解が促進された．以上より，掃引速度および測定温度は，C_{60}薄膜のイオン液体への溶解過程に影響を与えることが見出されており，高速掃引および低温の条件において C_{60}薄膜の溶出抑制が示された．

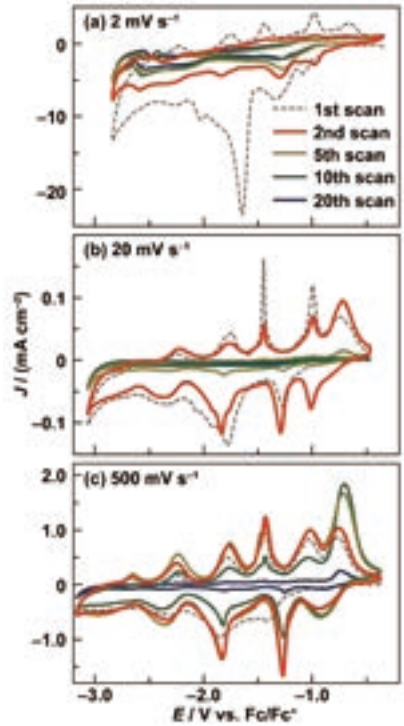


Fig. 1. CV profiles of C_{60} in a thin film on Au(111) in [C_4mpyrr][Tf_2N] at 25 ℃. Scan rate: 2, 20, and 500 mV s^{-1}.

(1) P. Hapiot and C. Lagrost, *Chem. Rev.*, **108**, 2238 (2008).
(2) D.B. Amabilino, *Nature Chem.*, **5**, 365 (2013).
(3) H. Ueda, K. Nishiyama, and S. Yoshimoto, *Electrochem. Commun.*, **43**, 102 (2014).

2E09

イオン液体電解液中におけるチタン酸リチウム表面の原子スケール AFM 構造分析

○一井 崇[1]，内田辰徳[1]，橘田晃宜[2]，宇都宮 徹[1]，杉村 博之[1]（京大[1]，産総研[2]）
Atomic-scale structural analysis on $Li_4Ti_5O_{12}$ surface in ionic liquid electrolyte
Takashi Ichii,[1] Tatsunori Uchida,[1] Mitsunobu Kitta,[2] Toru Utunomiya,[1] and Hiroyuki Sugimura[1] (Kyoto Univ.,[1] AIST[2])

１．目的

周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) は，材料表面の高分解能構造解析手法として用いられている．近年，その測定環境は水や有機溶媒などにも拡大し，固液界面の微視的解析手法として注目されている．われわれは，音叉型水晶振動子をフォースセンサに用いることで，粘度の高いイオン液体中でも原子分解能 FM-AFM 観察を可能とし，その結果を報告してきた [1, 2]．一方，スピネル型チタン酸リチウム ($Li_4Ti_5O_{12}$; LTO) は遷移金属酸化物の一種であり，リチウムイオン電池の電極材料として実用化されている．これまで，超高真空中および水溶液中での高分解能構造解析が報告されているが[3]，リチウムイオン電池への応用を考えると，その電解液/電極界面構造の直接観察は興味深い課題である．本研究では，イオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide（EMI-Tf_2N）に Li 塩を溶解させた電解液中において，LTO(111)面の構造分析の結果について報告する．

２．実験

TiO_2(111)基板と水酸化リチウム水和物をるつぼ内に入れ，電気炉で 900 ℃で焼成することで LTO(111)単結晶膜を作製した．イオン液体 EMI–Tf_2N に Li–Tf_2N を溶解（濃度 1 %）させた電解液を調製し，LTO(111)表面に滴下し，FM–AFM 観察を行った．FM-AFM は日本電子社製 JSPM-5200 をベースに本研究用に改造を施したものを用いた．

３．結果および考察

1 % Li–Tf_2N/EMI–Tf_2N で測定された LTO(111)基板の充放電曲線を Fig. 1 に，1% Li–Tf_2N/EMI–Tf_2N 中で自然浸漬電位における LTO(111)面の FM-AFM 表面形状像を Fig. 2 に示す．Fig. 1 より 1.5 V 付近に電位平坦部が確認できることから，この電解液中において LTO(111)基板が電極として動作していることが確認できる．また, Fig. 2 では約 0.6 nm 間隔で 3 回対称に配列した輝点が確認できる．これは, 8a (Li)および 16d–1 ($Li_{1/6}Ti_{5/6}$) の配列とよく一致する．この結果より，1 % Li–Tf_2N/EMI–Tf_2N 中においても LTO(111)表面構造が原子レベルで維持されていること，また Li イオン脱挿入平衡状態においても原子分解能観察が可能であることが示された．

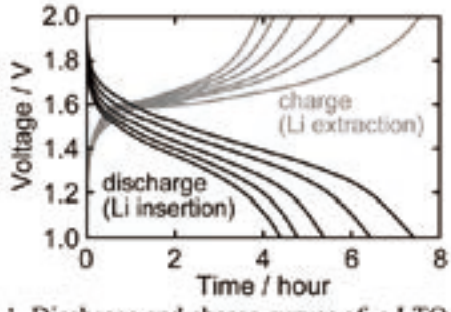


Fig. 1. Discharge and charge curves of a LTO cell. The electrolyte used was 1% Li–Tf_2N dissolved in EMI–Tf_2N.

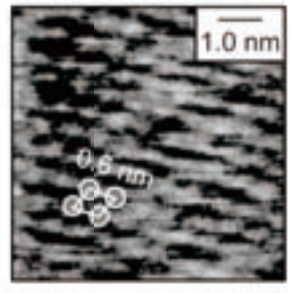


Fig. 2. FM–AFM topographic image of a LTO(111) surface obtained in 1% Li–Tf_2N /EMI–Tf_2N, Δf = +34 Hz, Q_{II} = 122.

(1) T. Ichii, M. Fujimura, M. Negami, K. Murase, H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 08KB08 (2012).

(2) T. Ichii, M. Negami, H. Sugimura, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 26803 (2014).

(3) M. Kitta, M. Kohyama, H. Onishi, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 111606 (2014).

2E10

スズで修飾した単結晶金属電極を用いた硝酸還元

○奥井　学，加藤　優，八木一三(北海道大学)

Reduction of nitrate on tin-modifited single-crystal electrodes

Manabu Okui, Masaru Kato, Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

１．目的

NO_3^-の電気化学的還元は，地下水中の硝酸イオンの無害化という環境修復の観点に加え，カプロラクタムの原料である NH_2OH 等，工業的に有益な物質の生成といった用途も併せ持ち，興味ある研究対象である。一般に，Sn 等の異種金属を Pt や Pd 基板電極表面に導入すると NO_3^-還元活性が向上することが知られているが[(1)]，研究の大部分は基板電極に多結晶金属を用いており，基板電極の表面原子配列が NO_3^-還元活性に与える影響は明確になっていない。そこで本研究では，Sn を不可逆吸着法により Pt(111)および Pd(111)表面に修飾した電極(Sn/Pt(111)および Sn/Pd(111)と略記)上での NO_3^-還元を行い，NO_3^-還元活性に基板電極の原子配列や Sn 被覆率(θ_{Sn})が与える影響を検討した。

２．実験

実験に用いた Pt(111)および Pd(111)電極は Clavilier 法によって調製し[(2)]，アニールクエンチ後に 0.5 M H_2SO_4 中での Cyclic Voltammetry(CV)で表面状態を確認した。電極表面への Sn の不可逆吸着は，0.1～0.5 mM $SnCl_2$ を含む 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中に電極を一定時間浸漬させることで行った。各電極の NO_3^-還元活性は，0.1 M $NaNO_3^-$を含む 0.1 M $HClO_4$ 中の CV で調べた。CV は，超高純度 Ar でセル内を脱気しながら室温で行った。

３．結果および考察

Figure 1(A)は，0.5 M H_2SO_4 中におけ Pt(111)の CV である。電極を Sn 修飾用溶液に浸漬した後では水素吸着に伴う電流値が減少していることから，(111)テラス上に Sn が吸着されたと考えられる。Figure 1 (B)と(C)は，Pt(111)および Pd(111)に Sn を吸着させた際の NO_3^-還元の CV の結果を示している。どちらも Sn 吸着前はほとんど活性を示さなかったが，Sn 吸着後に NO_3^-還元活性の向上と過電圧の低下を観測した。また，Sn 吸着後に電極表面を大気下に一定時間曝す処理を行った後ではさらに活性が向上し過電圧も低下した。Sn と Pd の合金化が常温で進行するという報告や[(3)]，合金化した Sn/Pd 触媒の NO_3^-還元活性能が向上するという報告があることから[(4)]，この処理によって Pt および Pd と Sn の合金化が進行した可能性が示唆される。なお，電極表面への XPS 解析の結果や NO_3^-還元活性の θ_{Sn} 依存性に関する詳細は当日報告する。

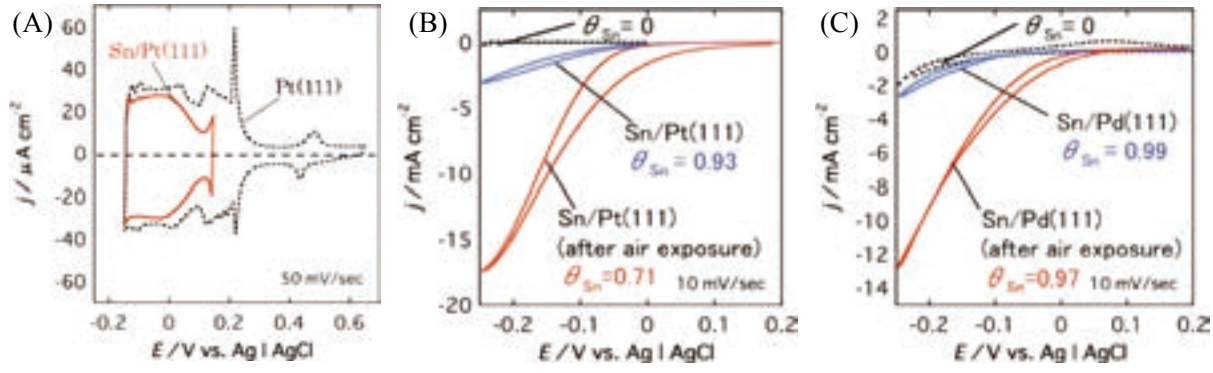


Fig.1　(A) 0.5 M H_2SO_4 中での Pt(111)と Sn/Pt(111)の CV。0.1 M $NaNO_3$ を含む 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中での(B) Sn/Pt(111)電極と(C) Sn/Pd(111)電極の CV。

(1) K. Nakata, K. Shimazu, *J. Electroanal. Chem*, **647**, 187-193 (2010). (2) J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 211-216 (1980). (3) L.A. Meier, D.R. Salinas, *Surf. Int. Anal.* **45**, 1105-1108 (2013). (4) M.D. Hossain, K. Shimazu, *J. Electoanal. Chem.* **707**, 59-65 (2013).

2E11

電気化学的にリチウム化したシリコン合金の構造特性

○近藤 敏啓[1]，青木 菜々[1]，大間知 麻未[1]，魚崎 浩平[2]（お茶の水女子大学[1]，物質・材料研究機構[2]）

Structural Study of Electrochemical Lithiated Silicon Alloy

Toshihiro Kondo,[1] Nana Aoki,[1] Asami Omachi,[1] and Kohei Uosaki[2] (Ochanomizu Univ.,[1] NIMS[2])

１．目的

シリコンは、その理論エネルギー容量が高いことから、次世代蓄電池として期待されているリチウム空気蓄電池の負極材料として期待されている[1]．シリコン負極の報告は多いが、それらは負極特性に関するものであり、その合金構造の詳細についての報告は少ないのが現状である．それは、リチウム-シリコン（Li_xSi_y）合金の組成や構造、特にアモルファス状態の構造を判断する手法がないことによる．本報告では、Li_xSi_y 合金のアモルファス状態における組成や構造を議論できる、軟Ｘ線発光分光（Soft X-ray Emission Spectroscopy; SXES）および放射光利用表面Ｘ線回折（Surface X-ray Diffraction; SXRD）を利用して、シリコン単結晶（Si(111)）基板から電気化学的に作製した Li_xSi_y 合金の構造について詳細に検討した内容について報告する[2]．

２．実験

水素終端化[2]した n-Si(111)単結晶基板を、アルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、リチウム線を対極および参照極とした電気化学セルにセットし、電解質溶液（1 M $LiPF_6$ を含む ethylene carbonate (EC)と dimethyl carbonate (DMC) (1:1 v/v%)混合溶液）中で、開回路電位である 2.4 V（vs. Li/Li^+）から負方向に 0.01 V まで電位掃引し、0.01 V で 1 時間保持したものを試料とした．試料は DMC で洗浄後、大気に触れないようアルゴン雰囲気とした移動ボックスに入れて、各測定装置にセットして測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に、Si(111)単結晶電極の、1 M $LiPF_6$ を含む EC:DMC (1:1 v/v%)電解液中の CV を示す。電位を 2.4 V から負方向に掃引すると、1.4 V 付近に固体電解質相（Solid Electrolyte Interphase; SEI）の形成によるものと思われる還元電流が流れた後に、0.08 V 付近から大きな還元電流が観測された。SEI とは、電解液の還元生成物が電極表面に堆積したものである。大きな還元電流は以下の反応式で表すような、Li_xSi_y 合金形成によるものである。

$$x\,Li^+ + x\,e^- + y\,Si \rightarrow Li_xSi_y$$

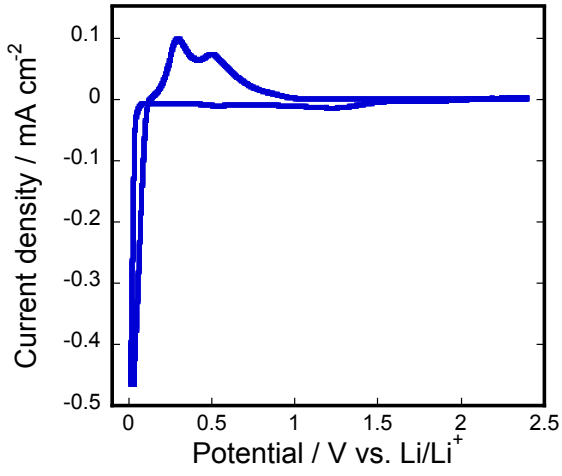


Figure 1 Cyclic voltammogram of n-Si(111) electrode measured in EC:DMC (1:1 v/v%) containing 1 M $LiPF_6$ with a scan rate of 1 mV s^{-1}.

0.01 V で電位掃引を止め、1 時間その状態を保持した試料の表面には、1 μm ほどの無数の三角錐状の粒子が、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy; SEM）で観察された。この三角錐の底面の正三角形の辺は、いずれも Si(111)基板の<110>方向と同一であり、下地基板の原子配列を反映した Li_xSi_y 合金相が形成したことを示唆している。断面 SEM 像より、この三角錐状の層を含み、３つの合金層が形成したことが明らかとなった。各層の SXE スペクトルと SXRD 測定結果より、上から、三角錐状の形状をした $Li_{15}Si_4$ 単結晶相、$Li_{15}Si_4$ および $Li_{13}Si_4$ アモルファス相、$Li_{15}Si_4$ アモルファス相と基板のシリコン結晶相との混合相であることがわかった。現在、これらの相の成長過程について検討中である。

参考文献

(1) V. A. Sethuraman, V. Srinivasan, and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A394 (2013) and references there in.
(2) N. Aoki, A. Omachi, K. Uosaki, and T. Kondo, submitted.
(3) S. Nihonyanagi, D. Miyamoto, S. Idojiri, and K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7034 (2004).

F　会　場

第　1　日

1F19-1F34

1F19

電析 CoPt ナノドットアレイの高保磁力化に向けた微細構造制御

○ヴォダルツジギー[1]，阿部純也[1]，本間敬之[1]（早大先進理工[1]）

Fine Structure Control towards High Coercivity of Electrodeposited CoPt Nanodot Arrays

Siggi Wodarz,[1] Junya Abe,[1] and Takayuki Homma[1] (Waseda Univ.[1])

１．目的

ハードディスクドライブ（HDD）の次世代記録媒体として，数 nm サイズの磁性ナノドットが規則的に配列したビットパターン媒体（BPM）が提案されている[1]．我々はこれまで BPM 応用への基礎検討として，任意のパターンを極めて高解像度に形成可能である電子線描画法と電析法の併用により数 Tbit/in^2 級の面記録密度を有する CoPt ナノドットアレイを作製するプロセスを検討してきた[2]．数 Tbit/in^2 級の超高記録密度領域では，媒体の熱安定性の確保と低ノイズの両立のために，個々のナノドットが高くかつ均一な保磁力を持つ事が求められており，その実現には初期析出から均一に結晶成長したナノドットアレイの形成が重要となる．本研究では，均一形成の手法として電析浴の攪拌に着目し，攪拌が CoPt ナノドットアレイの保磁力と結晶構造に及ぼす影響の評価に基づき Tbit/in^2 級のナノドットアレイの均一形成及び高保磁力化を試みた．

２．実験

n-Si(100)基板に対して(002)配向した Ru 下地層（膜厚 60 nm）と Ti 密着層（膜厚 5 nm）を付与した基板にポジ型電子線レジスト（ZEP520A-7:ZEP-A=1:2）またはネガ型電子線レジスト（TEBN-1）を塗布し，電子線描画法により規則配列したナノ孔からなるパターン基板を形成した．この基板に対して，定電位電析法により CoPt を充填し，CoPt ナノドットアレイを形成した．電析浴の攪拌には，回転ディスク電極を用いた．電析浴及び電析条件を表 1 に示す．ナノドットアレイの表面形態及び断面形態観察は，それぞれ高分解能走査型電子顕微鏡（HR-SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM），結晶構造解析は X 線回折装置（XRD），組成分析は誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS），磁気特性評価は極 Kerr 効果測定装置を用いた．

表1 電析浴及び電析条件

試薬	濃度 / mM
$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$	0.3 - 3.0
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	100
$(NH_4)_2C_6H_6O_7$	100
NH_2CH_2COOH	100
温度	30 ℃
pH	5.2
参照極	Ag/AgCl
対極	Co
電位	-900 mV
電極回転速度	0, 50 rpm

３．結果および考察

電析浴の攪拌の有無が CoPt 薄膜の保磁力と結晶構造に及ぼす影響を解析するため，まず，静止浴及び攪拌条件により形成した膜厚約 40 nm，CoPt 合金組成が Co:Pt=83:17 の薄膜の磁気特性を比較した．その結果，静止浴では 1.0 kOe，攪拌条件では 4.3 kOe の保磁力が得られ，攪拌条件下で保磁力の増大が確認された．また，XRD による結晶構造の解析の結果，各条件で形成した薄膜の組成比は同じであるにも関わらず，CoPt の hcp(002)由来のピークは，攪拌条件で Ru 下地層の hcp(002)のピークに近づくことが確認され，初期層からの垂直磁気異方性の向上により保磁力が増大したことが考えられた．

CoPt 薄膜の解析結果に基づき，極微細なナノドットアレイにおいても高保磁力化が期待されたため，電析浴の攪拌により 35 nm 周期のナノドットアレイの形成を試みた．SEM による析出形態の観察の結果，静止浴と攪拌条件で形成した 35 nm 周期のナノドットアレイは，いずれもナノ孔パターンに対する CoPt の充填率は高く，パターン範囲全域にわたって均一に析出していることが確認された．また，磁気特性評価より，静止浴と攪拌条件で形成したナノドットアレイの保磁力は，それぞれ 2.0 kOe と 4.0 kOe であり，薄膜と同様に電析浴の攪拌により保磁力の増大が確認された．この保磁力の違いを解析するために，各条件で形成したナノドットアレイを断面 TEM により観察したところ，両条件ともに初期析出では Ru の結晶配向に沿って CoPt が析出していたが，成長過程において結晶配向の違いが確認された．静止浴では成長に伴い粒界を形成し，不均一な結晶配向を持って成長しているのに対し，攪拌条件では Ru 界面から析出上部まで(002)面の結晶格子が均一に垂直配向した成長が確認され，この結晶成長が保磁力を増大させたことが考えられた．以上の結果より，電析浴の攪拌によりナノドットアレイのような微細構造の制御の可能性が示され，本手法が高記録密度なナノドットアレイの高保磁力化において有用である事が示唆された．

謝辞

本研究の一部は，日本学術振興会科学研究費基盤研究 A の助成により実施された．

(1) J.C. Lodder, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 1692 (2004).

(2) T. Homma, S. Wodarz, D. Nishiie, T. Otani, S. Ge, G. Zangari, *Electrochem. Soc.Trans.* **64**, 1 (2015).

1F20

白金マイクロ粒子の析出に起因する絶縁性基板上での白金薄膜形成

○小山　輝，深見一弘，北田　敦，邑瀬邦明（京大院工）

Platinum thin films originating from aggregation of platinum microparticles formed on an insulative substrate
Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Atsushi Kitada, and Kuniaki Murase (Dept. Mater. Sci. Eng., Kyoto Univ.)

１．目的

白金電解析出において，高い過電圧下での析出形態制御が近年報告されている[1,2]．併発する水素吸着の影響は大きく，白金電極上で吸着水素の被覆率が高いときは析出による還元電流が急激に低下し，白金の原子層堆積（Atomic Layer Deposition）が進行する[1]．また白金イオン種の濃度が高いときは，同様に還元電流が低下するもののサイズが一様な白金マイクロ粒子が電極上で数珠状に析出形成する[2]．これらの知見は白金の微細構造形成に新たな知見を与えるものである．本研究では，電極をガラス基板と接触させたときに，その接触点からガラス表面に沿って白金マイクロ粒子の析出が進行し，膜厚がマイクロメートルスケールの薄膜が形成されることを見出した．本発表では印加電位やpH の観点から，析出物の形態および膜形成機構について考察する．

２．実験

白金の電解析出を 0.1 M K_2PtCl_4 + 0.5 M KCl 水溶液中にて行った．また塩酸を用いて pH を 2.0, 2.5, 3.0 に調製した．なお調製前の電解液の pH は 5.0 である。絶縁体であるカバーガラスを電解液中に浸漬させ，作用極の白金線（3 mm φ）をガラスに対して垂直に接触させた（Fig. 1）．対極として白金リング（*d*: 4 cm）を使用した．なお電位の値は SHE 基準で表記する．

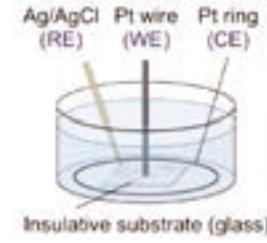


Fig. 1 Schematic illustration of the experimental setup.

３．結果および考察

Figure 2 に，pH 5.0 の電解液中にて様々な印可電位で電析を行った際の電流の経時変化を示す。+0.1 V（*vs.* SHE）と−0.4 V における電流値の大きさは過電圧の大小で説明できる．一方で，さらに過電圧の大きな−0.6 V で電析を行うと電流値は急激に減少するが，これは吸着水素によるものと考えられる[1]．Figure 3 に，得られた析出物の SEM 像を示す．+0.1 V では電極上で平滑に析出する一方，−0.4 V では隙間の多い樹枝状の析出物が得られた．これらの析出形態の違いは反応速度の律速過程の違いによると考えられる．しかし−0.6 V では電極上に白金マイクロ粒子が析出形成し，同時にガラスと電極の接触点からガラス表面に沿って異方成長し薄膜が形成された．+0.1 V の結果と異なり電極の素地にある傷が電析後も確認できるため，電極上では析出反応が十分に抑制されることが示唆される．形成される薄膜の SEM 観察を行った結果，薄膜はガラス上で密に敷き詰められた直径約 1 μm の白金マイクロ粒子からなることが確認された．球のサイズは印加電位や電解液の pH に関わらず同程度であったため，さらなる薄膜化のためには球の微小化に関する知見が必要である．以上の結果は薄膜形成に吸着水素の影響があることを示唆するが，これによりガラス表面上での異方的な成長が発現したとは考えにくい．本講演ではこれに代わる膜形成の要因についても議論する．

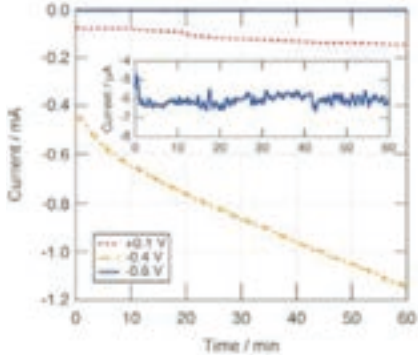


Fig. 2 Temporal profiles of current during electrodeposition at different potentials in the aqueous solution of pH 5.0.

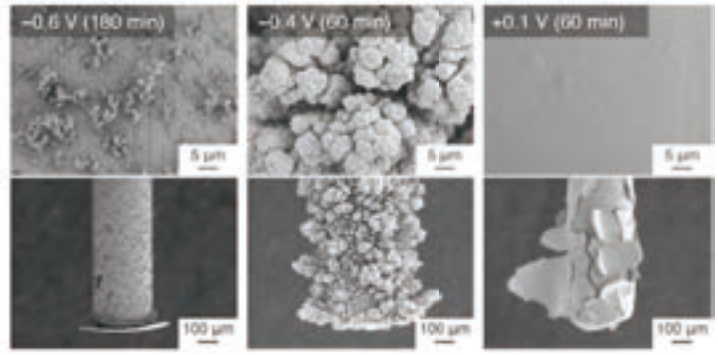


Fig. 3 SEM images of platinum deposits. Applied potentials and deposition durations are indicated in the figures.

参考文献

(1) Y. Liu, D. Gokcen, U. Bertocci, and T. P. Moffat, *Science* **338**, 1327 (2012).
(2) S. Roh and J. Kim, *Microchim. Acta* **182**, 849 (2015).

1F21

ナノポーラス電極の細孔内における Zn 電析：Zn 錯体種の影響

鈴木湧也，小山 輝，○深見一弘，北田 敦，安部武志，邑瀬邦明（京大院工）

Electrodeposition of Zn within the cavities of nanoporous electrodes: Effect of the type of Zn complexes

Yuya Suzuki, Akira Koyama, Kazuhiro Fukami, Atsushi Kitada, Takeshi Abe and Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

１．目的

ポーラス電極を用いた電析は金属の微細構造形成法としてはもとより、次世代の金属負極の電極としても期待されている。ポーラス電極によりこれらの課題を達成するためには、ポーラス電極の細孔内における電析反応を精密に制御し高効率に進行させることが求められる。ポーラス電極では細孔内への金属イオンの拡散がポーラス構造によって阻害されてしまうことから、極めて小さい電流密度であっても細孔内では拡散律速に至りやすく、金属電析が期待通りには進行しないことが多い。著者らは金属イオンの電荷密度とポーラス電極の水和特性を制御することで、金属イオンとポーラス電極間の疎水性相互作用により細孔内での電析反応が促進されることを見出してきた[1-4]。本研究では、ナノポーラス電極への Zn 電析を高効率に進行させるべく、Zn^{2+}と各種カルボン酸の錯体からの電析によって細孔内における Zn 析出挙動が如何に変化するか検討した。

２．実験

比抵抗 10 – 20 Ω cm の n-Si(100)を 22 wt.%フッ酸溶液（48 wt.%HF : ethanol = 1 : 1.7）にて、2.0 mA cm^{-2} の定電流で陽極酸化し、平均孔径 2 nm、厚さ約 2 μm のポーラス Si を作製した。ポーラス Si を作製した後、平滑 Si 電極上で測定された拡散限界電流密度より高い 10 mA cm^{-2} の定電流で 120 秒間の Zn 電析を行った。電解液は 0.1 M $ZnSO_4$ に配位子としてマロン酸を加えたものを用い、pH を 2.0、3.0、4.0、5.0 に調製した。

３．結果および考察

本実験で配位子として用いたマロン酸は多価カルボン酸であり、pH により脱プロトン化するカルボキシ基数が異なる。脱プロトン化した上記カルボン酸はそれぞれ Zn^{2+}と錯体を形成するため、pH により水溶液中での Zn 錯体種が異なると予測される。Zn マロン酸錯体を含む電解液について理論値から予測すると pH 2.0、pH 3.0、pH 4.0 では Zn^{2+}、pH 5.0 では ZnL が多く存在する（L^{2-}は $C_3H_2O_4^{2-}$を示す）。Figure 1 に Zn マロン酸錯体を含む電解液を用いて、ポーラス Si 上に Zn 電析した際の試料断面の SEM 像を示す。pH 5.0 でポーラス層内に Zn が最も密に析出していることが分かる。過去に報告されているミクロポーラス Si 電極での金属電析の促進効果は、溶質の電荷密度が小さいほど強い[1-3]。pH 5.0 で価数ゼロの Zn 錯体が最も多く存在し、Zn マロン酸錯体の孔内への浸透が最も促進されると考えられる。リンゴ酸、クエン酸を配位子として用いた場合にも、価数ゼロの Zn 錯体が最も多く溶存するときに Zn 析出が最も密であり、溶質とポーラス電極の水和特性を制御することでナノ細孔内における Zn 電析促進が一般的に起こりうることを明らかにした。

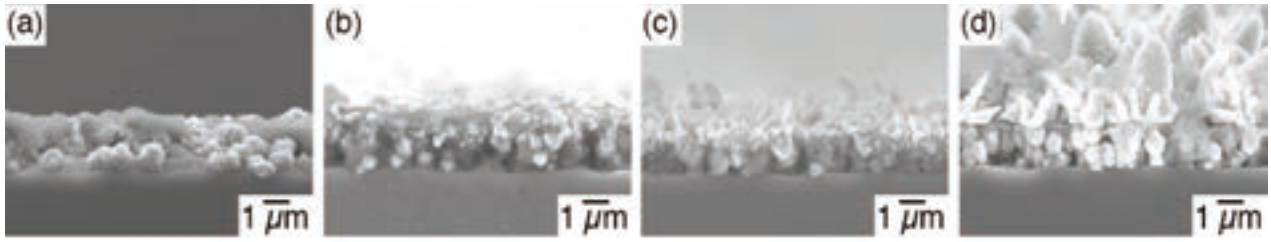


Figure 1　Zn 析出後の多孔質シリコンの断面の SEM 像。 (a)は pH 2.0、(b)は pH 3.0、(c)は pH 4.0、(d)は pH 5.0 の電解液を用いて定電流電析した際の試料断面を示す。電流密度は 10 mA cm^{-2}、電析時間は 120 秒とした。

参考文献
[1] K. Fukami et al., *Chem. Phys. Lett*. **542**, 99 (2012).
[2] K. Fukami et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 094702 (2013).
[3] R. Koda et al., *J. Chem. Phys.* **141**, 074701 (2014).
[4] A. Koyama et al., *J. Phys. Chem. C* **119**, 19105 (2015).

1F22

陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型とした Al 電析による Al ナノ構造体の形成

○近藤敏彰，柳下崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Formation of Al Nanostructures Using Anodic Porous Alumina as Template

Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．諸言　Ａｌナノ構造体は，電池用電極材やプラズモニックデバイスなど広範な分野への応用が期待されることから，効率的な形成手法の確立が望まれている．ナノ構造体の形成には，一般的に，自己組織化材料を鋳型とした電析法の適用が有効である[1, 2]．本報告では，自己組織化材料の一つである陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型とした，非水溶媒を用いた交流電析法によるＡｌナノ構造体形成に関する検討結果について示す．また，得られたＡｌナノ構造体のプラズモン特性に関しても述べる．

２．実験　高純度Ａｌ板を酸性電解浴中にて陽極酸化することで，陽極酸化ポーラスアルミナを形成した．その後，塩化アルミニウムを含む非水溶媒にポーラスアルミナを浸漬し交流電圧を印加し，ポーラスアルミナのナノ細孔底部にＡｌを析出させた．対極にはＡｌ板を用いた．得られた試料の幾何学形状は走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察した．Ａｌナノ粒子の局在表面プラズモン（ＬＳＰ）特性は，分光光度計を用い消光スペクトルを測定することで評価した．また，Ａｌナノ粒子のＬＳＰ特性は，シミュレーションを行い解析した．

３．結果および考察　図１には，陽極酸化ポーラスアルミナ内に形成されたＡｌナノ粒子のＳＥＭ観察像の一例を示す．ナノ細孔の底部にＡｌナノ粒子の形成が観察された．Ａｌナノ粒子の直径は約６０ｎｍであった．これは，ポーラスアルミナの細孔直径と一致していた．図２には，陽極酸化ポーラスアルミナ内に形成されたＡｌナノ粒子配列の消光スペクトル測定の結果を示す．波長７００ｎｍ付近にＡｌナノ粒子のＬＳＰに由来する消光ピークが確認された．本手法は，幾何学形状が制御されたＡｌナノ粒子配列の形成だけでなく，プラズモニックデバイスをはじめとする種々の機能デバイス形成への応用が期待できる．

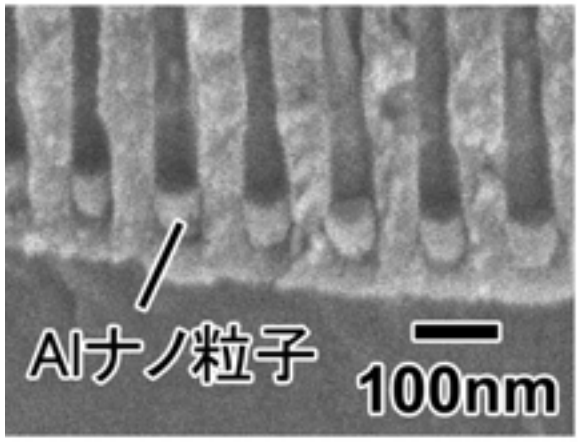


図１　陽極酸化ポーラスアルミナ内に形成されたＡｌナノ粒子

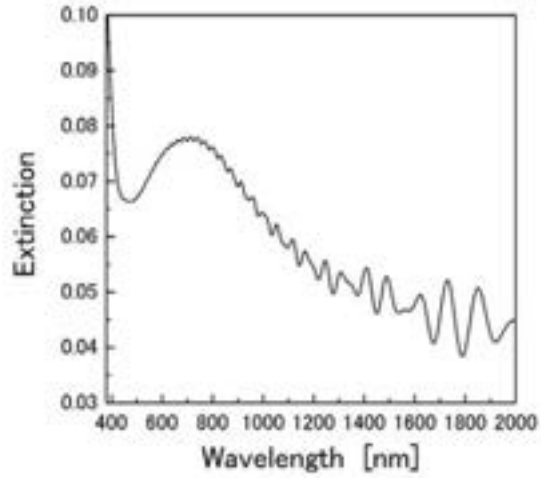


図２　陽極酸化ポーラスアルミナ内に形成されたＡｌナノ粒子配列の消光スペクトル測定結果

(1) T. Kondo, K. Nishio, H. Masuda, *Appl. Phys. Express*, **2**, 032001 (2009)
(2) T. Kondo, K. Nishio, H. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 025002 (2010)

1F23

In-Sn 合金を前駆体とするイオン液体中での ITO ナノ粒子コロイドの作製

○杉岡大輔 [1]，亀山達矢 [1]，桑畑進 [2]，鳥本司 [1]（名大院工 [1]，阪大院工 [2]）

Fabrication of ITO Nanoparticle Colloidal Solution via Oxidation of In-Sn Alloy in Ionic Liquids

D. Sugioka,[1] T. Kameyama,[1] S. Kuwabata,[2] and T. Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

金属酸化物ナノ粒子は、特異な光学・電子特性や広い表面積を持つことから、光学材料、触媒、太陽電池などの幅広い分野で利用されている。現在、多くの金属酸化物ナノ粒子の合成は、金属イオンや金属アルコキシドなどを前駆体として用い、その加水分解条件を精密に制御することによって粒子のサイズ・組成が制御されている。一方、Ga などの低融点バルク金属を高沸点溶媒中で加熱撹拌することで酸化すると、対応する金属酸化物ナノ粒子が生成することが報告された(1)(2)。この手法は特別な装置を必要とせず、作業工程が非常に単純であることから簡便なナノ粒子コロイドの作製方法として注目を集めている。しかし、より高融点の金属材料をこの手法に応用するためには高い熱安定性を持つ溶媒が必要となり、この手法は広範囲な金属ナノ粒子合成に利用されていない。イオン液体はカチオンとアニオンから構成される常温で液体の塩であり、高い熱安定性、低い蒸気圧、不燃性といった特徴を持つ。本研究ではこのイオン液体を溶媒に用い、インジウム（In）-スズ（Sn）合金を融点以上の温度で加熱撹拌することによって酸化インジウムスズ（ITO）ナノ粒子コロイドの作製を試みた。

２．実験

Sn 固溶比を 5 ～ 30 wt% の間で変化させた In-Sn 合金 0.5 g とイオン液体 2-hydroxyethyl-*N,N,N*-trimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide 2 cm^3を混合し、空気下250℃で加熱しながら10時間激しく撹拌した。これによりイオン液体中でIn-Sn合金を酸化し、ITOナノ粒子コロイド溶液を作製した。作製したITOナノ粒子コロイドに含まれるSn含有率は、蛍光X線（XRF）測定により粒子中のIn, Sn量を評価することで求めた。

３．結果および考察

加熱撹拌後のイオン液体は灰色を帯びた懸濁液となり、TEM 観察からイオン液体中には平均粒径 32±6 nm の粒子が分散して存在していた（Fig. 1）。この粒子の X 線回折（XRD）測定を行ったところ、立方晶構造を持つ ITO に帰属される回折ピークが観察された。XRF 測定により粒子の組成分析を行うと、In, Sn の存在が確認された。このことから、イオン液体中に ITO ナノ粒子が生成したと考えられ、In-Sn 合金とイオン液体を混合して加熱撹拌を行うことで ITO ナノ粒子コロイド溶液の作製に成功した。

XRF 測定により ITO ナノ粒子中に含まれる Sn 量を評価したところ、前駆体に用いた In-Sn 合金の Sn 固溶比が大きくなるにつれて、生成した ITO 粒子の Sn 含有率も増加した。本実験では、In-Sn 合金の Sn 固溶比を 5～30 wt%の間で変化させることで、ITO ナノ粒子の Sn 含有率を 2～10 wt%の間で制御することができた。

作製した ITO ナノ粒子の消光スペクトル測定を行った（Fig. 2）。消光スペクトルから、2500 nm 付近の近赤外波長領域に ITO ナノ粒子のプラズモン共鳴に由来する消光ピークが確認された。消光ピーク波長は ITO ナノ粒子の Sn 含有率が増加するにつれてブルーシフトした。Sn 含有率を 2～10 wt%の間で変化させることでITOナノ粒子のプラズモン共鳴を2400～2600 nm の間で自在に制御することができた。

以上の結果から、低融点バルク金属を前駆体に用いるナノ粒子コロイド作製では、イオン液体を溶媒として用いることでより高温で反応させることが可能となり、簡便に ITO ナノ粒子コロイドを合成することができた。

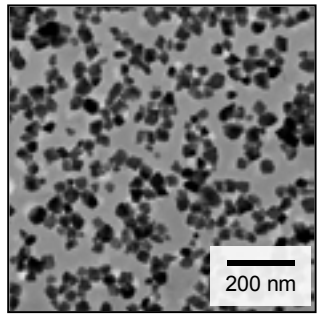


Fig.1 TEM image of ITO nanoparticles dispersed in ionic liquid.

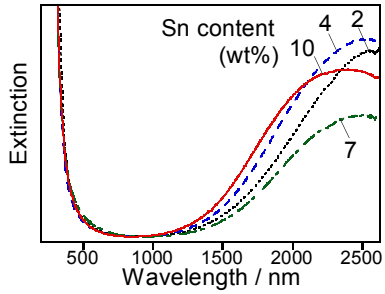


Fig.2 Extinction spectra of ITO nanoparticles with different Sn contents.

参考文献

(1) S. Sudo, S. Nagata, K. Kokado, K. Sada, *Chem. Lett.*, **43**, 1207 (2014).
(2) A. Yamaguchi, Y. Mashima, T. Iyoda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 12809 (2015).

1F24

球状粒子を足場にしたチタン酸ナノチューブの作製

○桑木　聰、北本　仁孝(東工大院)

Preparation of titanate nanotube particle based on spherical particle as a scaffold

A.Kuwaki,Y.Kitamoto (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

物質のナノ構造化によってバルク状態と全く違う特性を持つ物質が多く、近年研究が盛んにおこなわれている。カーボンナノチューブなどのナノチューブについては、ナノ構造体の中でもチューブ状の形態にすることによって様々な特性が得られるという報告がなされてきた。今回注目しているチタン酸ナノチューブについても形態変化による光触媒特性の向上が報告されている(1)。また、固体酸触媒や水素製造触媒などの触媒、触媒以外の次世代太陽電池などの光機能デバイスへの応用も期待されている(2)(3)(4)。また異種の物質同士の複合化による材料の高機能化という手法はデバイスの作製においては非常に重要であり、多くの研究が行われている。しかし、チタン酸ナノチューブについては、粒子同士の複合化についての報告例は少ない。合成メカニズムについてもチタン酸ナノチューブ単体でのメカニズムについての報告は多いが、複合化のための鋳型上での合成メカニズムについての報告例は少ない。このため、今回は化学的に安定な球状粒子を足場とした場合のチタン酸ナノチューブ形成について溶液中での合成と比較検討を行った。

２．実験

チタン酸ナノチューブの作製方法については、すでに多くの報告がされている水熱合成法を用いている。足場となる球状粒子とチタン酸ナノチューブの複合化プロセスは、以下の通りである。足場となる球状粒子をゾルゲル反応により TiO_2 と複合化した後、水熱合成法を用いてチタン酸ナノチューブへの変換を行った。水熱合成の条件については、反応温度 130℃、反応時間 3 時間で行った。反応後、洗浄をおこない 60℃で 12 時間乾燥させた。また、足場となる球状粒子を用いないチタン酸ナノチューブの合成も別途行った。得られたチタン酸ナノチューブは、粒子構造を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、結晶構造を X 線回折装置(XRD)により解析した。

３．結果および考察

得られたチタン酸ナノチューブの TEM 像を Fig.1 に示した。反応溶液中に足場となる球状粒子が存在した場合についても、ナノチューブ状粒子の形成が確認され、球状粒子表面にナノチューブ状粒子が多く堆積していることが確認された。反応溶液中に足場となる粒子が存在しない場合については、既往の研究と同じようなナノチューブの形成が確認された。XRD 測定結果より、A、B ともにチタン酸ナノチューブ由来のピークが確認された。以上から反応溶液中に足場となる粒子が存在する場合は粒子上で優先的にチタン酸ナノチューブが生成することが示唆された。また、足場となる粒子上で優先的に粒子が生成することによって A とは異なるアスペクト比の粒子が生成しているため足場粒子の存在によって粒子形態制御が可能なことが示唆された。

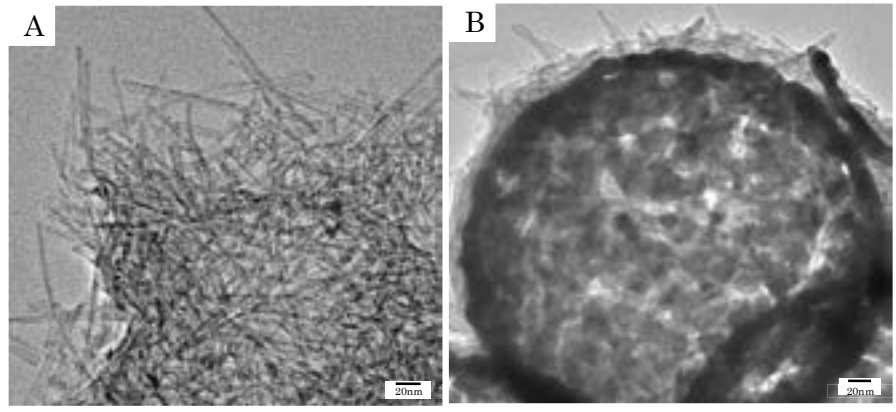


Fig.1 チタン酸ナノチューブの TEM 像　A:足場粒子無し B:足場粒子有り

(1) Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, Chem. Rev. **107**, 2891-2959(2007).
(2) Dmitry V. Bavykin, Frank C. Walsh, *Eur. J. Inorg. Chem.* 977–997(2009).
(3) Masaaki Kitano,Kiyotaka Nakajima, Junko N. Kondo, Shigenobu Hayashi, and Michikazu Hara, J. AM. CHEM. SOC. **132**, 6622–6623(2010).
(4) Sajith Kurian, P. Sudhagar, Jaesang Lee, Donghoon Song, Woohyung Cho,Sanghun Lee, Yong Soo Kang and Hyeongtag Jeon, J. Mater. Chem. A, **1**, 4370–4375(2013).

1F25

アルミナ基板への銅めっき配線形成における酸化亜鉛ナノロッドのバインダー効果

○品川　勉[1]，谷　淳一[1]，千金正也[1]，長瀬歩美[2]，亀井　寛[2]（大阪市工研[1]，ニッコー株式会社[2]）

Electrochemical Copper Metallization of Alumina Substrates Using Zinc Oxide Nanorods as a Binder

Tsutomu Shinagawa,[1] Junichi Tani,[1] Masaya Chigane,[1] Ayumi Nagase,[2] and Hiroshi Kamei[2] (OMTRI,[1] NIKKO[2])

１．目的

アルミナや窒化アルミニウム，窒化ケイ素などのセラミックスは，優れた絶縁性や耐熱性，機械強度等を有することからパワーモジュールをはじめとした電子デバイス用基板として使用されている[1]．この際，大電流に耐えうる電気回路として高密着かつ厚膜の銅配線を形成する必要があるため，金属ロウ材を介して銅回路板をセラミックスに接合する手法や，銅板とセラミックスを直接加熱接合する手法が主に用いられている．しかしながら，こうした手法は微細配線の形成に不向きであり，デバイスの小型・軽量化が困難な課題がある．一方で，セラミックス基板表面をエッチング粗化し，無電解めっきあるいは電解めっきで銅膜を形成する手法は従来から知られている．この場合，膜厚制御や微細化が可能であるものの，厚い銅配線層を形成した際の密着強度が十分ではなく，パワーモジュール用途として使用できない課題があった．

本研究では，銅めっき配線層の密着強度の向上を図ることを目的とし，銅めっき層とセラミックス間を強固に接合するバインダー層として水溶液化学成長法で形成した ZnO ナノロッドを用いる検討を行った．

２．実験

アルミナ基板を 10 分間 UV/オゾン処理し脱イオン水でリンス後，水溶液化学成長法で ZnO ナノロッドを形成した．水溶液化学成長法では，まず Sn-Ag-Pd 触媒粒子を基板に付与し，次にジメチルアミンボランを含む硝酸亜鉛水溶液（65°C）に 1 h 浸漬して ZnO ナノロッドを形成した[2]．ナノロッドと基板間の密着性を向上させるため大気雰囲気中 1 h の加熱処理（500～900°C）を行ったのち，無電解銅めっきのための前処理を水溶液プロセスで実施した．無電解銅層（膜厚約 0.3 μm）の形成後，電解銅めっきで銅膜を得た．最後にレジストおよび化学エッチングを使用し，密着強度評価用の 2 mm□パターンを形成した．

ZnO ナノロッドの析出形態を電界放射型電子顕微鏡（FESEM）で観察した．密着強度の評価では，銅膜（2 mm□）に半田付けしたリード線を基板に対して垂直方向に引っ張り，剥がれる強度をプッシュプルゲージで測定し 5 ヶ所の平均値を算出した．

３．結果および考察

アルミナ基板上に水溶液化学成長法で形成した FESEM 像を図 1 a に示す．直径約 60 nm，長さ約 300 nm の均一なナノロッドがアルミナ基板上に成長した．これを 800°C で加熱処理した後の FESEM 像を図 1 b に示す．ナノロッドの根本付近が融解し緻密な層となって基板界面と接着する一方で，長さ約 200 nm のロッド形状を維持した．加熱処理に伴い，銅膜の接合強度は加熱前の約 0.4 kg/2mm□から 6.8 kg/2mm□に大幅に増大することが明らかとなった．

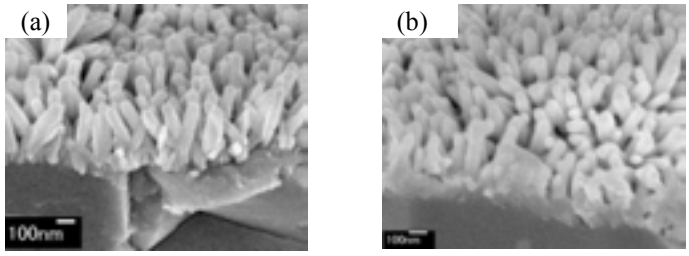


図 1. アルミナ基板上に形成した ZnO ナノロッドの FESEM 像：
(a)加熱処理前，(b)800 °C 加熱処理後．

(1) W. W. Sheng and R. P. Colino, *Power electronic modules: design and manufacture*, CRC press (2004).
(2) T. Shinagawa, S. Watase and M. Izaki, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 5533 (2011).

1F26

陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいたZnOナノロッドアレーの形成

○中薗貴志，近藤敏彰，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Fabrication of ZnO Nanorod Array Using Anodic Porous Alumina

Takashi Nakazono, Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．諸言　ZnO は，代表的な半導体の一つであり，広いバンドギャップエネルギー（3.37eV）を持ち，可視光域において透明であるといった特徴から，透明電極などへの応用が期待されている．半導体ナノロッド構造体は，形状やサイズに由来する様々な特徴的な性質を示すことから，太陽電池やセンサー，様々な光学デバイスなどへの応用が提案されている．ZnO からなるナノロッドの作製に関する研究は数多く報告されているが，未だに確立された作製手法はない．我々のグループでは，これまでに，陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく水熱合成法による ZnO ナノロッドアレーの作製に関して報告してきた[1, 2]．本報告では，陽極酸化ポーラスアルミナをテンプレート材としたZnOナノロッドアレーの作製に関する検討結果について述べる．

２．実験　図 1 に，実験プロセスを示す．Al を適切な条件下で陽極酸化することで細孔が規則配列した陽極酸化ポーラスアルミナを作製し，Al 地金と細孔底部のバリア層を除去することでポーラスアルミナスルーホールメンブレンを得た．本検討では，(a)ポーラスアルミナを鋳型とした電析法と，(b)ポーラスアルミナをパターニングマスクとして用いる水熱合成法にもとづいたプロセスにてＺｎＯナノロッドアレーの形成を行った．得られた試料の幾何学形状は，走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した．

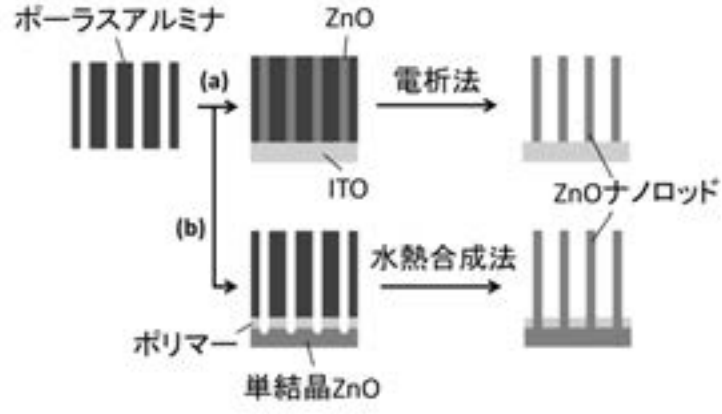


図 1　実験プロセス

３．結果および考察　図 2 には，本手法により作製した代表的な ZnO ナノロッドアレーの SEM 観察像を示す．　図 2(a)には，プロセス(a)により作製した ZnO ナノロッドアレーのＳＥM像を示しており，ZnO ナノロッドが 100nm 間隔で規則配列している様子が観察された．図 2(b)には，プロセス(b)により作製した ZnO ナノロッドアレーのＳＥM像を示しており，ナノロッドが 30nm 間隔で規則配列している様子が観察された．ナノロッド直径は 23nm であった．いずれのプロセスにおいても，ポーラスアルミナの細孔径を微細化することでロッド直径の微細化が可能であった. 本手法は，ZnO ナノロッドアレーの形成だけでなく，ZnO ナノロッドアレーを必要とする様々な光機能デバイス作製への応用が期待される．

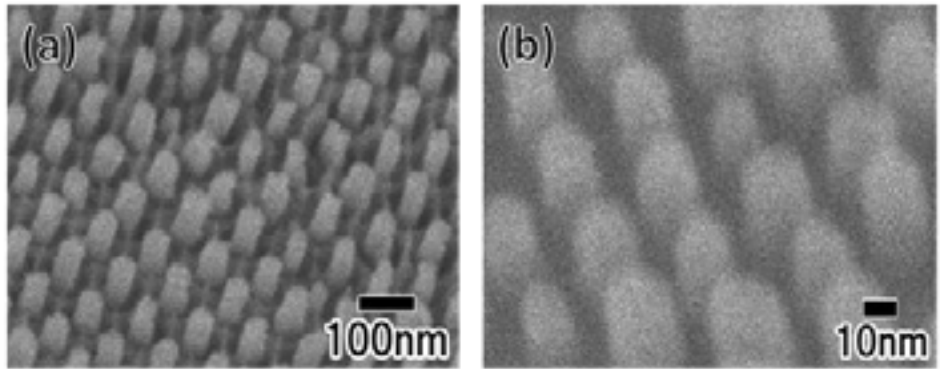


図 2　(a)電析法，および，(b)水熱合成法で形成された ZnO ナノロッドアレーの SEM 観察像．配列間隔：(a)100nm，(b)30nm

(1) 益田他，2015 年電気化学秋季大会，2A22 (2015)
(2) H. Masuda, K. Takenaka, T. Ishii, K. Nishio, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L1165 (2006)

受 1F28

界面の持つ機能に着目したナノ材料研究

○松下　祥子（東京工業大学）

Nano functional materials with the viewpoint of interface

Sachiko Matsushita (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

発表者はこれまで、ボトムアップ・トップダウン双方の手法から機能性ナノ構造体作製に取り組んできた。特にボトムアップ構造の一つである微粒子自己集積体、今ではコロイド結晶と呼ばれる材料の研究に関しては、先駆者の１人であったと思う。また、自己集積の研究を真の自己組織化へと発展させるため、「時間項をもって変化し、かつ機能性を持つ」パターンおよびリズム、すなわち非平衡現象にも積極的に取り組んできた。以下にその研究の一部を示す

２．自己集積法によるナノ構造フォトニック結晶の創製とその応用技術の研究

コロイド結晶がフォトニック結晶として有名になりつつある頃、発表者はコロイド結晶の光電気化学への応用研究に取り組んだ。当時作製されていたコロイド結晶はポリスチレンやシリカでできていた。これらの材質は光電気化学特性を持たないばかりでなく、誘電率が低すぎるため、光を完全に閉じ込める完全バンドギャップが存在しない。そこで、コロイド結晶をテンプレートやマスクとして使用し、光触媒で知られる酸化チタン[1]や、センシング材料として知られるダイヤモンド[2]をフォトニック結晶構造へ加工し、その電気化学特性を報告した。このコロイド結晶をテンプレートとした材料はインバースオパール・逆オパールと呼ばれる一大分野へと成長した。

このインバースオパールは光の波長程度の周期構造体、フォトニック結晶とすることができた。そこで様々な周期の酸化チタンフォトニック結晶を自己集積法で作製し、それを色素増感型太陽電池へ組み込んだ[3]。そしてフォトニック結晶としての光学特性および太陽電池としての電気化学特性を比較し、フォトニック結晶構造により太陽電池の効率が向上する可能性を示した[4]。

３．酸化チタン単結晶のリソグラフィー技術の構築

しかし残念ながら、この時に使用されたインバースオパール型の酸化チタンフォトニック結晶では、群速度異常（光の速度が遅くなる現象）は生じても、光を完全に閉じ込める完全フォトニックバンドギャップ（CPBG）は存在できない。したがって、真にフォトニック結晶により電気化学反応の効率が向上するかどうかを示すには不十分である。そこで色素増感型太陽電池に用いる材料系、すなわち酸化チタンと色素の系で、CPBG を持つ系の作製を試みた。屈折率の波長分散を加味した電磁気学的な計算により、酸化チタン-電解液系で CPBG を持つ構造体を発見した[5]。発見された構造体を実際に作製するためには、酸化チタンの電子ビームリソグラフィー技術を確立する必要があった。最終的に SF_6 エッチングガスを用いることにより酸化チタン単結晶の極微細電子ビームリソグラフィーが可能となることを明らかとした[6]。

４．非平衡系における界面電気化学

このように様々なナノ材料を構築してきたが、「生物のように自発的に動くシステムを作製したい」という思いから、非平衡現象にも取り組んだ。特に、水の中を油滴が自発的に動き回る Nakache-Dupeyrat システムに着目した。この興味深い現象は、しかし、「どんな油相で動くのか」「どんな金属イオンで動くのか」「なぜその材料で動くのか」などの材料科学的知見が皆無であった。そこで in-situ 界面張力測定・in-situ 分光分析などの結果を界面電位差の視点から議論することにより、どのような材料を用いれば油水界面自発変動現象が生じうるのかを示し、毒物であるヨウ素を使用しない界面自発振動系の構築に成功した[7]。

(1) S. I. Matsushita, T. Miwa, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Langmuir* **14**, 6441(1998). (2) S. Okuyama, S. I. Matsushita, A. Fujishima, *Langmuir*, **18**, 8282 (2002). (3) S. I. Matsushita, N. Fukuda, M. Shimomura, *Colloid. Surf. A*, **257-258**, 15 (2005). (4) S. Matsushita, C. Nishiyama, G. Kato, A. Nakajima, T. Isobe, T. Hashimoto, *J. New Mat. Electr. Sys.*, **14**, 229 (2011). (5) S. Matsushita, O. Suavet, H. Hashiba, *Electrochim. Acta*, **55**, 2398 (2010). (6) A. Matsutani, M. Hayashi, Y. Morii, K. Nishioka, T. Isobe, A. Nakajima, S. Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 098002 (2012). (7) Y. Tsuruki, S. Yoneda, Y. Shibuya, T. Isobe, A. Nakajima, S. Matsushita, *Colloid. Surf. A*, **429**, 31 (2013).

1F30

Facile Synthesis of Anatase TiO_2 Aerogel as Photocatalysts Designed for Air and Water Purification

Fu-Chih Li, Yoshitaka Kitamoto（Department of Innovative and Engineered Materials, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

Introduction

Air, land, and water pollution have become a significant environmental problem all over the world and the usage of contaminated ground water will cause seriously damage to human body. Recently, an advanced oxidation process (AOP) emerging to solve these problems has been based on the usage of abundant sunlight for the completely mineralization of toxic pollutants in the air and water. The TiO_2 semiconductor photocatalyst has attracted considerable attention owing to its high oxidizing property under UV light, non-toxicity, extraordinary chemical stability, environmental friendliness, and low cost. In terms of photocatalytic performance, the anatase crystal structure of TiO_2 shows higher photocatalytic efficiency than rutile type structure. In order to enhance the efficiency of TiO_2, increasing the contact surface between TiO_2 and reactants is an essential factor. Aerogel structure possesses high porosity, high specific surface and low density, and then it can be widely applied in a variety of areas. In terms of synthesis methods of TiO_2 aerogel, HCl, HI and HNO_3 are usually used to prepare the TiO_2 aerogel. In order to avoid using such strong acids, acetic acid is used to synthesize the TiO_2 aerogel. In addition, some literatures showed that the aging time for the syntheses is 3 weeks or longer to obtain high specific surface area. In the present study, a synthesis of TiO_2 aerogel needs 3 to 6 days. Therefore, the purpose of this study is to investigate a method to synthesize the anatase TiO_2 aerogel with high specific surface area with a green and easy chemical process.

Experiments

TiO_2 aerogel was synthesized through controlling hydrolysis and condensation of titanium isopropoxide (TTIP) ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) in ethanol. First, the appropriate amount of titanium isopropoxide was dispersed in ethanol and water under vigorous stirring for 1 h. After that, CH_3COOH was added to initiate the hydrolysis reaction and stirring for 30 min to form a titania solution followed by aging in ethanol for one day and washing with ethanol 1 time/12 h for 2 times. Finally, the gel obtained was transferred to supercritical ethanol drying process to remove the solvent and unreacted solution, and then the anatase TiO_2 aerogel was formed.

Results and Discussion

The TiO_2 aerogel was analyzed by X-ray diffraction as shown in Fig. 1. From this figure, we can confirm that the TiO_2 aerogel is composed of anatase phase only.

The TiO_2 aerogel was also investigated by BET analysis as shown in the Table 1. The average pore diameter of TiO_2 aerogel was approximately 4 nm and the TiO_2 aerogel-7L showed the highest specific surface area in these specimens. Due to the sol-to-gel process at lower temperature, the TiO_2 precursor will connect with each other slowly, leading to the formation of the aerogel structure completely. The ethanol will be removed from aerogel structure during supercritical drying process, and the completer aerogel structure can avoid collapsing the structure and maintain the aerogel structure.

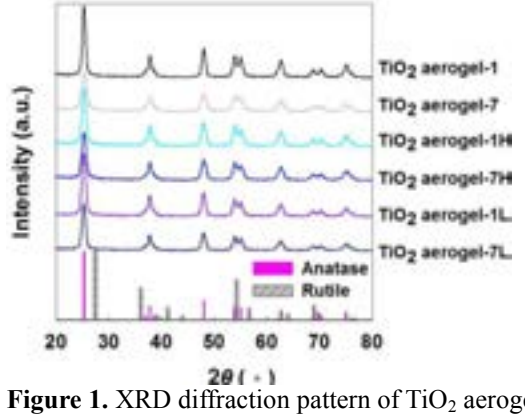


Figure 1. XRD diffraction pattern of TiO_2 aerogel.

Table 1. Characteristics of TiO_2 aerogel.

Sample	S_{BET} [m^2/g]	Average pore Diameter [nm]	Crystalline phase
TiO_2-1	134.79	4.0393	Anatase
TiO_2-7	123.30	4.6511	Anatase
TiO_2-1H	118.37	4.0437	Anatase
TiO_2-7H	116.29	4.2444	Anatase
TiO_2-1L	142.41	3.7482	Anatase
TiO_2-7L	160.14	4.1182	Anatase

References

(1) Lin Chen, Jian Zhu, Yong-Mei Liu, Yong Cao, He-Xing Li, He-Yong He, Wei-Lin Dai and Kang-Nian Fan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **255** 260–268 (2006)

(2) Ruohong Sui, Amin Rizkalla and Paul A. Charpentier, *Microporous and Mesoporous Materials* **142** 688–695 (2011)

(3) Yong Kong, Xiao-Dong Shen and Sheng Cui, *Materials Letters* **117** 192–194 (2014)

1F31

電析亜鉛のスポンジ構造形成に着目した電極反応過程の解析

○大谷智博[1]，永田雅人[1]，福中康博[1]，本間敬之[1]（早大先進理工[1]）
Analysis on electrodeposition behavior of spongy shaped zinc
Tomohiro Otani,[1] Masato Nagata,[1] Yasuhiro Fukunaka,[1] and Takayuki Homma[1] (Waseda Univ.[1])

１．目的

今日の大規模蓄電システムの需要の高まりに対して，高エネルギー密度，低コストといった特徴から亜鉛が電極材料として注目されている．しかし，充放電に伴う電極形態の変化等の課題から，二次電池負極としての実用化には至っていない．そのような課題の一つとして，充電（電析）時のスポンジ構造と呼ばれるフィラメント状の形態の形成による，充放電効率の低下が挙げられる[1]．スポンジ構造は，一般に知られるデンドライト成長とは異なる形成挙動を示し，その析出過程には不明点も多い．そこで本研究では，スポンジ構造が優先的に形成される低過電圧領域の亜鉛電析過程を詳細に解析し，形態形成メカニズムの検討を行った．

２．実験

電析には 6.0 mol L^{-1} KOH に 0.50 mol L^{-1} ZnO を溶解させたアルカリジンケート浴を用いた．作用極には鏡面研磨を施した Zn 板または Si(111)上に EB 蒸着した Cu を用いた．対極は Zn 板，参照極には Hg/HgO 電極を用いた．スポンジ構造形成の特異性（特に過電圧に応じた初期析出挙動の差）を明らかにするため，定電位電析を行い，その際の析出形態を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した．析出挙動と対応した電析膜の表面状態，結晶構造を解析するためラマン分光装置，X 線回折装置を用いた．さらに，スポンジ構造の発生から伸長に至る動的な成長挙動の変化を解析するため，析出過程を光学顕微鏡により *in situ* 観察した．

３．結果および考察

低過電圧領域における亜鉛の電析挙動を定性的に比較するため，定電位電析で通電電荷量を一定（5.0 C cm^{-2}）として析出形態を比較した．その結果，比較的卑な電位，−1460 mV では層状の形態が，貴な−1420 mV ではスポンジ構造が形成した．なお自然電位は−1400 mV であった．

ここで，定電位電析時の電流-時間プロファイルより，−1460 mV では電流の変化が少ない安定したプロファイルが得られ，層状の成長が比較的平滑に進行していると考えられた．このような層状の成長は低過電圧領域における金属電析挙動として古くから知られる[2]．一方，−1420 mV では 2.0 C cm^{-2} 付近から急激な電流増大が認められた．これはスポンジ構造形成による表面積の増大に由来すると考えられた．しかし，電析初期の電流は安定しており．この領域に形態の遷移過程が存在すると予測した．そこで，初期析出形態（1.5 C cm^{-2}）を SEM により観察した．その結果，電析初期は層状の形態が認められるが，局所的に突起状構造の形成が確認され，この構造の底部も層状の特徴を有していた．このことから，スポンジ構造形成は層状の成長が局所的に抑制されて開始することが示唆された．

さらに，層状からスポンジ構造への経時的な形態変化およびスポンジ構造の成長挙動を評価するため，光学顕微鏡による *in situ* 観察を行った．電析は定電流条件（−5.0 mA cm^{-2} および−20 mA cm^{-2}）で行い，一定の反応速度の下で局所的な反応性の変化を解析した．その結果，−5.0 mA cm^{-2} においては電析の初期（300 s 付近）からスポンジ構造が多数形成し，層状の構造に対して優先的に成長した．この時，スポンジ構造形成領域の外部では局所的に電流密度が低下し，さらに層状の成長が抑制されて逐次的にスポンジ構造が形成すると考えられた．これに対して−20 mA cm^{-2} では，1000 s 以降まで層状の成長が持続し，スポンジ構造の密度は大きく減少した．しかし，一度形成した構造は−5.0 mA cm^{-2} よりも速く成長し，低密度であるものの各構造の大きさは連続的に増大した．このことから，電流密度の増大によって層状の成長が持続しスポンジ構造の形成は抑制されるが，一度形成した構造は優先的に成長すると考えられた．

以上からスポンジ構造の形成は，低過電圧領域で見られる層状の成長が局所的に抑制されることで開始され，形成した突起状構造に連続的にフィラメント構造が形成することで優先的に成長すると考察した．これにより，スポンジ構造外部の局所的な電流密度がさらに低下し，逐次的なスポンジ構造形成を引き起こすと考えられた．このように電極表面の局所的かつ動的な反応性の変化が，低過電圧領域における亜鉛電析挙動に大きな影響を及ぼすと示唆された．

本研究は日本学術振興会　科研費基盤研究（A）の助成を受け実施した．

(1) D. Desai, X. Wei, D. A. Steingart, and S. Banerjee, *J. Power Sources* **256**, 145 (2014).
(2) S. Itoh, N. Yamazoe, and T. Seiyama, *Surface Technology* **5**, 27 (1977).

1F32

陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいたLiナノ規則構造の形成

○吉田正弥，近藤敏彰，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Fabrication of Lithium Nanostructures Using Anodic Porous Alumina

Masahiro Yoshida, Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．諸言 Liは，Liイオン二次電池用電極材料，あるいは，プラズモンデバイス等，様々な分野への応用から関心がもたれている素材である．Li のナノ構造の制御が可能となれば，新規な機能発現が期待されるが，取り扱いの困難さから，ナノ構造制御手法は，確立されていない．本報告では，規則ナノ構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナを出発構造とするLiナノ規則構造の形成について検討した結果を示す．

２．実験　図１に，Li ナノ構造の作製プロセスを示す．ナノ構造の作製は，既報の２段階転写プロセスによった[1]．このプロセスでは，出発構造である陽極酸化ポーラスアルミナのネガタイプ，並びにポジタイプを順次形成することで，規則ナノ構造を得る．得られた試料の幾何学形状は，走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した．また，X線回折(XRD)，X 線光電子分光分析(XPS)を用いて，得られた試料の組成分析を行った．

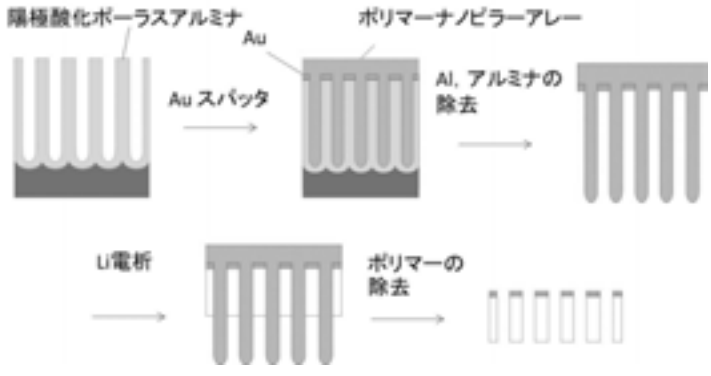


図１　Ｌｉナノ構造の作製プロセス

３．結果および考察　図２に，作製したLiナノ構造の SEM 観察像を示す．図 2(a)の斜面 SEM 像より，ナノ細孔が規則配列している様子が観察された．細孔の配列間隔と開口径は，それぞれ，５００ nm と２６０ nm であり，出発構造である陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学形状と一致していた．図 2(b)の断面 SEM 像より，チューブ構造の形成が観察された．これはＬｉ電析時，Ｌｉがポリマーナノピラーの壁面に沿って成長したためだと考えられる．本手法は，Liナノチューブアレーの形成だけでなく，幾何学形状が制御されたLiナノ構造を必要とする様々な機能デバイスへの応用が期待される．

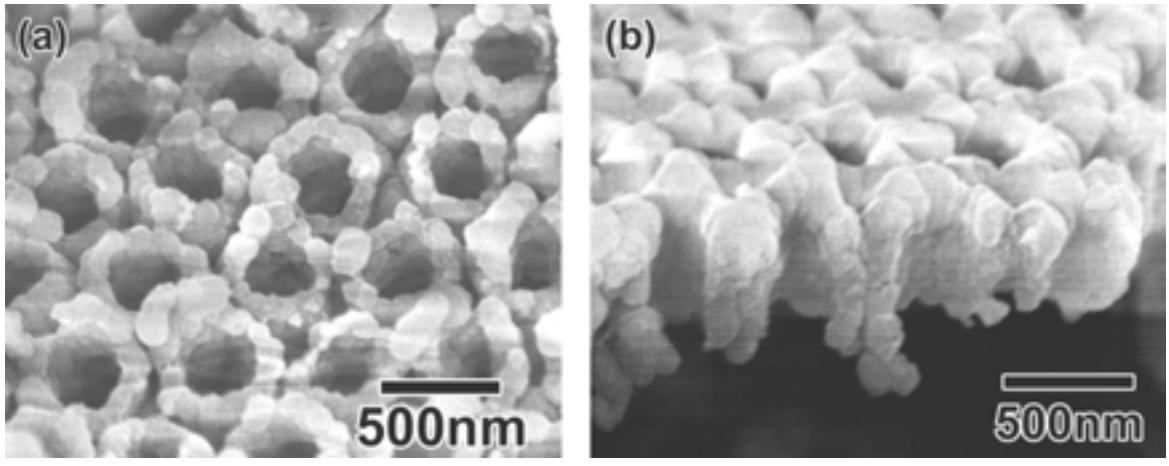


図２ Liナノホールアレーの（a）斜面，（b）断面SEM観察像

(1) H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995)

1F33

イオン液体を用いた Si 電析プロセスにおける $SiCl_4$ 反応経路の理論的解析

○藤村樹[1]，内藤健博[1]，露木康博[1]，國本雅宏[2]，福中康博[2]，本間敬之[1,2]
（早大先進理工[1]，早大ナノ・ライフ[2]）

Theoretical analysis of $SiCl_4$ reaction mechanism in Si electrodepositon process using ionic liquid
Tatsuki Fujimura,[1] Takehiro Naito,[1] Yasuhiro Tsuyuki,[1] Masahiro Kunimoto,[2] Yasuhiro Fukunaka,[2] and Takayuki Homma[1,2] (Sch. of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.[1], Research Organization Nano & Life Innovation, Waseda Univ.[2])

１．目的

近年，太陽電池や半導体素子への応用に向けた Si 薄膜の需要増加に伴い，低コストで簡便な Si 薄膜製造プロセスの開発が課題となっており，Si の電析プロセスが有用視されている．従来の研究において，イオン液体などの非水溶媒を用いて Si 源（$SiCl_4$）から Si 薄膜を形成する電析プロセスが提案され，今後の Si 薄膜の供給に重要になると期待されているが，薄膜への不純物混入などの課題も挙げられている．このような課題を解決するためには，Si 電析プロセスの反応機構の解明が不可欠であり，そうした解析にあたっては，反応を分子レベルで解析可能な理論計算手法が重要である．我々は現在，イオン液体 TMHATFSI を利用した Si 電析プロセスを検討しているが，本検討では当該プロセスに関わる $SiCl_4$ 還元反応機構，中でも現象理解のために特に重要となる反応初期過程における機構を，密度汎関数法を用いて解析した．

２．実験

$SiCl_4$ の反応における反応機構の議論において第一に重要になる点は，$SiCl_4$ が電極から電子を受け取った後の主反応として，(1)Si 表面上へ直接析出する反応（析出反応）と，(2)$SiCl_4$ 反応種同士が多量体を形成する反応（多量体形成反応）の，いずれの反応が有利に進行するかという点である．本検討ではこの点に着目し，それら 2 種の反応の初期過程を理論的に解析し，それらの有利性を比較した．(1)の析出反応の解析では Si 表面として Si 4 原子から成るクラスターモデルを用い，反応初期過程として，その Si 表面と $SiCl_4$ との間の結合形成を想定した．(2)の多量体形成反応の解析では， 反応初期過程として $SiCl_4$ 2 分子による二量体形成反応を想定した．各反応経路における反応物，中間体，生成物の構造最適化計算には密度汎関数法を用いた．交換相関汎関数には B3LYP を，各原子の基底関数には，H, Cl / 6-31+G**, Si / LANL2DZdp ECP を利用した．また溶媒効果を考慮する手法として，イオン液体溶媒分子を分子力学で記述する ONIOM モデルを採用した．

３．結果および考察

(1)の $SiCl_4$ の Si 表面への析出反応を解析したところ，反応は次のような素過程を経ることが示唆された．(ステップ 1) $SiCl_4$ の 1 電子授受による $SiCl_4^-$ の生成→ (ステップ 2) $SiCl_4^-$ の解離による $SiCl_3$・と Cl^- の形成→ (ステップ 3) $SiCl_3$・と表面 Si 原子との結合による Si-Si 結合生成（析出）．

(2)の $SiCl_4$ 同士の二量体形成反応を解析したところ，反応は次のような素過程を経ることが示唆された．(ステップ 1) $SiCl_4$ の 2 電子授受による $SiCl_4^{2-}$ の生成→ (ステップ 2) $SiCl_4^{2-}$ の解離による $SiCl_3^-$ と Cl^- の形成→ (ステップ 3) $SiCl_3^-$ と $SiCl_4$ との結合による Si-Si 結合形成（二量体形成）と Cl^- 脱離．

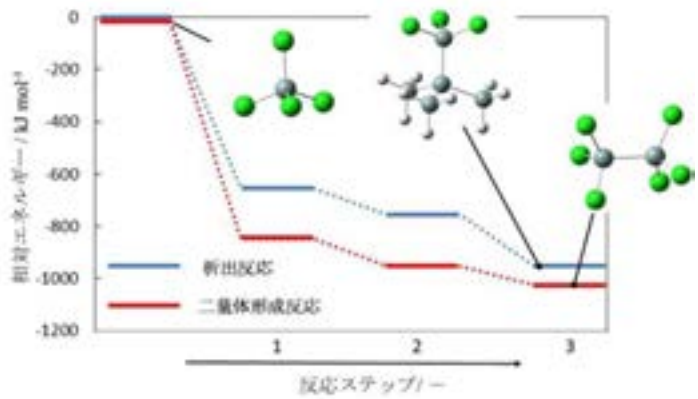


図 1 $SiCl_4$ の還元反応のエネルギーダイヤグラム

次に，このように特定された析出反応の経路と二量体形成反応の経路を基に，各々の反応のエネルギーダイヤグラムを作成し，二つの反応の安定性を比較した（図 1）．この図から，析出反応と比較して二量体形成反応の方が，安定性が高いことが示唆された．相対的に安定性の低い析出反応の最終生成物は Si 表面に $SiCl_3$ が結合した形であるが，詳細な解析の結果，結合した $SiCl_3$ 末端の Cl が過剰に電子を受け取ろうとするために，Si-Si の共有結合領域の電子が不足し，このことが生成物の低い安定性につながり，これにより析出反応の安定性が低下することが示唆された．

以上の結果より，Si 表面における $SiCl_4$ の反応初期過程としては，析出反応よりも二量体形成反応が有利であることが示唆され，実際の系で $SiCl_4$ はまず二量体を形成させて反応を進行させると予想される．

本研究の一部は，科学技術振興機構　戦略的創造研究推進事業（CREST）の助成により実施された．

1F34

電析およびフォトリソグラフィーを利用したナノ/マイクロモーターの作製と評価

○四反田功[1,2]，座間賢太郎[1]，鈴木拓真[1]，淺野裕介[1]，星　芳直[1]，板垣昌幸[1,2]
（東理大理工[1]，東理大総研院[2]）

Nano/Micromotors fabricated by Electroplating and Photolithographic Methods

Isao Shitanda,[1,2] Kentaro Zama,[1] Takuma Suzuki,[1] Yusuke Asano,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS.[2])

1．目的

バブル駆動マイクロモーターは，物質輸送や撹拌素子などのデバイスへの応用が期待されている．バブル型マイクロモーターは，中空のコニカルチューブの内壁に担持された Pt 触媒層により過酸化水素を分解，発生した酸素バブルを利用して水溶液中を駆動する．これまでに報告されている中空のコニカルチューブ型構造は，多孔質ポリカーボネートをテンプレートとして電解重合により作製される[1]．その作製工程は簡便である一方で，マイクロモーターの最外壁の素材やチューブ形状が限られる問題が挙げられる．そこで我々は最近，フォトリソグラフィーにより形成したパターンに電気めっきを行うことで，最外壁の素材とチューブ形状を任意に変更し得るバブル駆動積層型マイクロモーターを開発した[2]．本研究では，内壁の素材・構造の変更によって駆動速度がどのように変化するかについて詳細に検討した．

2．実験

積層型マイクロモーターの作製工程を図 1 に示す．Ag を蒸着した銅板上にポジ型フォトレジスト OFPR-800LB をスピンコートし，図 1(a) に示すパターニングを行ったものを作用極とした．参照極には Ag / AgCl 参照電極，対極には Pt 線を用いた．電気めっきにより Au，Pt を成膜した（図 1(b)）．さらに，マイクロモーターの中空部を形成するために，フォトレジスト OFPR-800LB をスピンコートし，図 1(c) に示すパターニングを行った．導電性をもたせるために，スパッタリングにより Pt を成膜した（図 1(d)）．電気めっきにより Au を成膜した（図 1(e)）．その後，アセトンによりフォトレジストを除去し（図 1(f)），硝酸により Ag を溶解させることで積層型マイクロモーターを得た．その後，超純水を用いて洗浄し，遠心分離によって単離した．

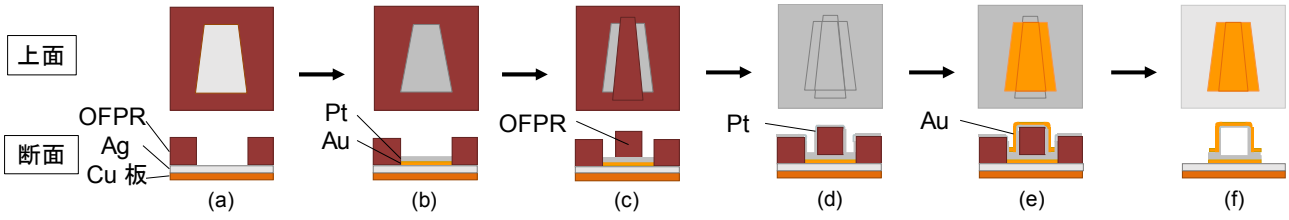


図 1　積層型マイクロモーターの作製工程

3．結果および考察

図 2 に積層型マイクロモーターの駆動の様子に示す．積層型マイクロモーターのサイズは，パターニングに用いたフォトマスクのサイズとほぼ同等であり，任意のサイズで作製できることを確認した．駆動速度は 5 wt% H_2O_2 中で 73 μm s^{-1} であった．本研究では，さらに作製工程の最適化を行い，駆動観察を行った．詳細は当日報告する．



図 2　5 wt% H_2O_2 中での
積層型マイクロモーターの駆動の様子

4．参考文献

(1) W. Gao, S. Sattayasamitsathit, J. Orozco and J. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 11862.
(2) 座間賢太郎，鈴木拓真，星芳直，四反田功，板垣昌幸，早瀬仁則，2015 年 電気化学秋季大会講演要旨集 1E26.
(3) L. Li, J. Wang, T. Li, W. Song and G. Zhang, *Soft Matter*, 10 (2014) 7511.

G　会　場

第　1　日

特1G17-1G26

特 1G17

多層膜誘電体シェルによるナノ蛍光体の発光制御

○今北　健二，藤井　稔（神戸大）

Control of photoluminescence properties of nano phosphor by multi-layered dielectric shell

Kenji Imakita and Minoru Fujii (Kobe Univ.)

１．目的

各層の厚みが 1/4 光学波長に一致する多層膜は、ブラッグミラーとして知られ、光の干渉によって光を反射する誘電体ミラーとして一般的に普及している。本研究では、ブラッグミラーをナノ蛍光体の表面にコートした誘電体多層膜ナノ蛍光体(図 1 挿入図)の発光特性を、実験、理論の両面から調べることを目的とする。具体的には、誘電体多層膜シェルを球状のブラッグミラーとして利用し、光を 3 次元的にコア内部に閉じ込めることによって、蛍光体の輻射的遷移割合及び量子効率を制御・改善できることを示す。

２．計算及び実験方法

計算方法：電磁気学的なアプローチによって輻射的遷移割合の計算を行った。まず、ダイポールを誘電体多層膜粒子の中央に配置し、その電場をトランスファーマトリックス法により計算した。そのポインティングベクトルを半径無限大の球の表面に対して積分することによって輻射的遷移割合を得た。

試料作成方法：化学的な手法を用いて、SiO_2 第 1 シェル、Y_2O_3 第 2 シェルを有する Ce 添加 Y_2O_3 ナノ粒子を作製した。まず、$Y(NO_3)_3$･*n*-H_2O、$Ce(NO_3)_3$･*n*-H_2O、$(NH_3)_2CO$ を原料として、均一沈殿法により Ce をドープした Y_2O_3(Ce:Y_2O_3)を作製した。次に、NH_3、TEOS を用いて Stöber 法により SiO_2 コート Ce:Y_2O_3 ナノ粒子(Ce:Y_2O_3@SiO_2)を作製した。さらに、得られたナノ粒子に対し、均一沈殿法により Y_2O_3 第 2 シェルをコートすることによって目的の粒子(Ce:Y_2O_3@SiO_2@Y_2O_3)を得た。

３．結果および考察

図 1 は、多層膜粒子のコア内部における輻射的遷移割合の計算結果である。高屈折率層（黒色層）を Y_2O_3 (n_H=1.91)、低屈折率層（白色層）を SiO_2(n_L=1.45)と仮定し、層数をパラメータとして計算している。Y_2O_3 層、SiO_2 層の膜厚はそれぞれ 65nm、86nm である。波長 500nm 付近に、欠陥モードに起因するシャープなピークがあり輻射的遷移割合が増強されていることがわかる。膜がない時と比較して、4 層, 12 層, 20 層粒子の輻射的遷移割合の増強度は、それぞれ、2.8 倍、24 倍、220 倍であり、多層膜シェルによって、蛍光体の発光特性を改善できる可能性があることがわかる。

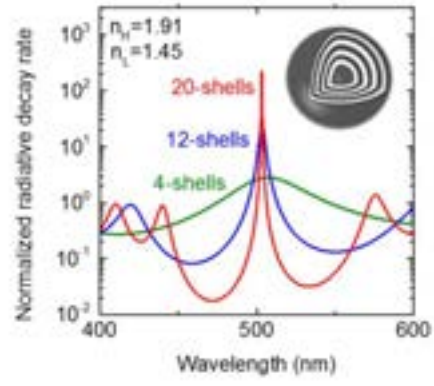


Fig.1 Calculated normalized radiative decay rate as a function of the number of shells[1].

図 2 は、作製した粒子の TEM 写真、及び TEM 写真から見積もったサイズ分布である。膜をコーティングする毎に、サイズ分布が大きくなる方向にシフトしていることがわかる。サイズ分布のシフト量から見積もった、SiO_2 第 1 シェル、Y_2O_3 第 2 シェルの厚みはそれぞれ、91nm と 65nm であり、波長 500nm に対する 1/4 光学波長に一致した。この結果は、化学的なプロセスによって、多層膜シェル構造を実験的に作製し、ナノ蛍光体の発光特性を制御できることを示している。今後、均一沈殿法、Stöber 法を繰り返すことにより、さらなる多層膜化を検討していく予定である。発表当日は、作製した粒子の散乱特性や発光特性について議論する。

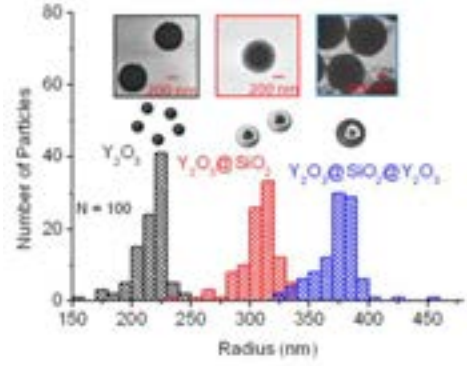


Fig.2 Size distributions of multilayered nano particles, estimated by TEM observations[2].

(1)K. Imakita, H. Shibata, M. Fujii and S. Hayashi, *Opt. Express* **21**, 10651-10658 (2013).
(2)H. Shibata, K. Imakita and M. Fujii, *RSC advances* **4**, 32293-32297 (2014).

1G19

コア/シェル構造化による $AgInS_2$ ナノ粒子からのバンド端発光

○輪島知卓[1]，上松太郎[2]，鳥本　司[3]，桑畑　進[2]（阪大工[1]，阪大院工[2]，名大院工[3]）

Band edge emission from $AgInS_2$ nanoparticles by making core / shell structure

Kazutaka Wajima,[1] Taro Uematsu,[2] Tsukasa Torimoto,[3] and Susumu Kuwabata[2] (Osaka Univ.,[1] Graduate School of Osaka Univ.,[2] Graduate School of Nagoya Univ.[3])

1．目的

コロイド状半導体ナノ粒子は幅広い波長の光を吸収し、バンド端のエネルギーで発光する特長を有していることから、バイオイメージングや液晶ディスプレイの波長変換材料に利用されている。現時点で使用されている半導体ナノ粒子は毒性の高いカドミウムを含んでおり、代替材料がないため国際法で少量の使用が認められているが、これを廃止するのは当然の流れである。我々を含む複数の研究グループが低毒性半導体ナノ粒子として $AgInS_2$ や $CuInS_2$ ナノ粒子を合成し、発光性のものを報告してきた[1)]が、粒子表面および結晶内部に存在する欠陥準位が禁制帯内に多数存在し、これらの準位間の電子遷移による発光が起こるため、スペクトルの半値幅が広いという問題があった。我々の知る限り、これまでに I-III-VI 族半導体ナノ粒子からバンド端発光を得たという報告は存在しない。本研究は、$AgInS_2$ ナノ粒子（AIS ナノ粒子）に III-VI 族半導体シェルを被覆し、コア/シェル構造とすることによって $AgInS_2$（AIS）粒子表面に存在する欠陥を除去し、バンド端発光を得ることに成功したので報告する。

2．実験

酢酸銀 0.4 mmol、酢酸インジウム 0.4 mmol、チオ尿素 0.8 mmol をオレイルアミン 11.8 mL+ドデカンチオール 0.2 mL の混合体に溶解させ、昇温した後放冷した。遠心分離により副生物を除去した後、上澄み溶液にメタノールを添加することにより AIS ナノ粒子を得た。生成した AIS ナノ粒子をオレイルアミン 12 mL に溶解させ、260 °C まで昇温した後、ガリウム(III)アセチルアセトナートおよび硫黄を含むオレイルアミン溶液を滴下することにより、AIS ナノ粒子上に硫化ガリウムのシェルを形成した。

3．結果および考察

AIS ナノ粒子に硫化ガリウム被覆を施すことによって、800 nm 付近を中心とした幅広な欠陥発光強度が減少し、代わりに 580 nm 付近に鋭いピークが出現した（Fig. 1）。このピークと、残存する欠陥発光について励起スペクトルを測定すると、新たに生じたピークについては半導体ナノ粒子特有の複数の発光極大が、540 nm および 430 nm 付近に見られることから（Fig. 2）、このピークはバンド端発光に由来するものである可能性が高い。硫化ガリウムは AIS ナノ粒子に比べてバンドギャップが大きいため、コア/シェル構造の形成により AIS ナノ粒子の表面に存在する欠陥が除去されるとともに、励起子が効果的に閉じ込められたのではないかと考えられる。

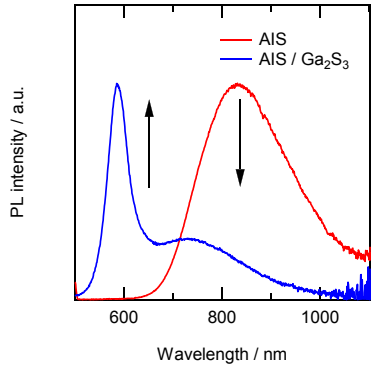


Fig. 1. PL spectra of core AIS and AIS/Ga_2S_3

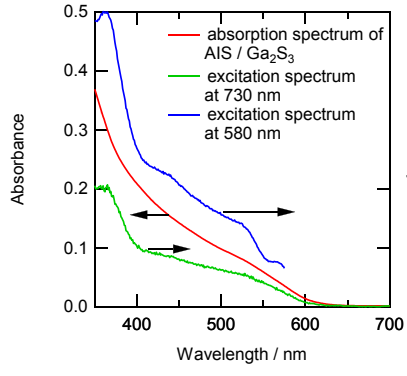


Fig. 2. Absorption and excitation spectra of AIS/Ga_2S_3

参考文献

[1] T. Torimoto, T. Adachi, K. Okazaki, M. Sakuraoka, T. Shibayama, B. Ohtani, A. Kudo, and S. Kuwabata., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12388(2007)

1G20

液中レーザーアブレーションによる YVO_4:Eu ナノ粒子の作製と光学評価

王浩浩，小田原修，○和田裕之（東工大）

Preparation of YVO_4:Eu Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid and their Optical Properties

Haohao Wang, Osamu Odawara, and Hiroyuki Wada (Tokyo Inst. Tech.)

１．目的

近年、特異な性質を有するナノ粒子の研究が盛んに行われ、幅広い分野での応用が期待されている。特に、蛍光体のナノ粒子は各種発光材料としての利用が検討されている。赤色蛍光体の 1 つである YVO_4:Eu は、化学的安定性等のために各種エレクトロニクスデバイスや照明等に広く用いられている [1]。YVO_4:Eu ナノ粒子は生体応用バイオマーカーや太陽電池等への応用研究がなされている [2,3]。

ナノ粒子化の手法には様々なものがあるが、近年開発された方法に液中レーザーアブレーション法がある [4]。これは液体中に配置したターゲットに集光パルスレーザー光を照射することによりナノ粒子分散溶液を作製するもので、金属、無機物質、有機物質の各種ナノ粒子が生成されている。特に無機物質の場合、予め高温で焼結したセラミックスを用いると結晶性の高いナノ粒子が生成することが分かっている [5]。また、不純物を含むものも容易に生成するため賦活剤を含む蛍光体にも適用できる。

本研究では、液中レーザーアブレーション法を用いて YVO_4:Eu ナノ粒子を作製したのでこれを報告する。特に、粒子形状において新しい知見が得られたので光学特性とあわせて報告する。

２．実験

YVO_4:Eu 粉末を 100 MPa で加圧して 1100℃で焼結することにより円柱形状のターゲットを作製した。これを超純水中に入れて、集光した Nd:YAG レーザー光(SHG、発振波長: 532 nm、パルス幅: 13 ns、繰り返し周波数: 10 Hz)を照射した。ターゲット表面でのレーザーのエネルギー密度は 1.7～8.9 J/cm^2 とした。照射時間は 20 分とした。生成した粒子は、粉末 X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)、吸光度と蛍光スペクトル測定の評価を行った。

３．結果および考察

アブレーション後の粉末の XRD より、不純物を含まない YVO_4 粒子の生成が確認された。XRD パターンのピークの線幅は、ターゲットがシャープであるのに対して、生成粒子がブロードであり、Scherrer の式より、ナノ粒子の結晶子径は 8 nm 程度であることが分かった。SEM 写真像より、ターゲットは数 μm 程度の不定形であるが、生成ナノ粒子は短軸 70 nm、長軸 110 nm 程度の楕円形状であることが分かった。照射レーザーのエネルギー密度を増加させると、粒子は互いに溶融することが観察された。TEM 写真像から、楕円形状のナノ粒子には結晶格子縞が観察され高い結晶性であることが分かったと同時に、多結晶であることが示唆された。XRD での粒径と SEM/TEM での粒径の差異は楕円形状粒子が微細な結晶子によって構成されていることに起因すると考えられる。格子縞の間隔から楕円形状粒子が YVO_4 であることが示唆された。EDX の結果より、Eu^{3+}濃度はナノ粒子内の場所による多少の変動が観察されたが、この平均値で比較するとターゲットとの差異は大きくはなかった [6]。このターゲット内での変動は結晶子間の粒界への偏析等が考えられる。ナノ粒子分散溶液の吸光度はエネルギー密度が高い程、高い値を示し、エネルギー密度の増加と共にナノ粒子生成量も増加していることが示唆された。ナノ粒子分散溶液の蛍光スペクトルには、Eu^{3+}の 620 nm 近傍($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)と 700 nm 近傍($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$)の電気双極子遷移に起因する赤色発光が確認された。これに対して 590 nm 近傍の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ の磁気双極子遷移のピークは弱かった。620 nm と 700 nm 近傍のピークは複数のピークで構成されており、その強度比はターゲットとナノ粒子で変化していた。

(1) S.Faria, and E. J. Mehalchick, *J. Electorchem. Soc.* **121**, 305 (1974).
(2) Y. Shiraishi, S. Takeshita, and T. Isobe, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 13502 (2015).
(3) K. Riwotzki, and M. Haase, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10129 (1998).
(4) F. Mafune, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8333 (2000).
(5) T. Nunokawa, O. Odawara, and H. Wada, *Mater. Res. Express*, **1**, 035043 (2014).
(6) H. Wang, O. Odawara, and H. Wada, *Sci Rep.* **6**, 20507 (2016).

1G21

応力発光センサを用いた内面疲労き裂検出法の開発

○藤尾侑輝[1]，徐 超男[1,2]，坂田義太朗[1]，上野直広[3]，寺崎 正[1]（産総研[1]，九州大[2]，佐賀大[3]）

Development of Inner Fatigue Crack Detecting Method Using Mechanoluminescent Sensor

Yuki Fujio,[1] Chao-Nan Xu,[1,2] Yoshitaro Sakata,[1] Naohiro Ueno,[3] and Nao Terasaki[1]
(AIST,[1] Kyushu Univ.[2], Saga Univ.[3])

１．目 的

近年、耐用年数を迎える社会インフラの安全管理が喫緊の課題となっている。特に、構造体の内部損傷（き裂、腐食、空洞化等）は外観から検出・診断することが難しいため、内部損傷を簡易的に検出できる技術が切望されている。これに対して、我々は微小な力学的刺激に対して繰り返し発光するセラミクス材料（応力発光体）を用いた新規検査技術の開発に取り組んでいる[1,2]。応力発光体は、粒子一粒一粒が発光する特徴を有するため、塗料のように対象物に均一に分散塗布することで、表面のひずみ（応力）分布を 2 次元的に可視化することができる。我々はごく最近、外観からは見えない水素ステーション用蓄圧器の内面疲労き裂を応力発光センサにより可視化できることを報告した[3]。本発表では、異なる深さの欠陥を加工したアルミ合金板に対して応力発光センサを適用し、き裂深さに対する応力発光分布及びその発光特性について報告する。

２．実験方法

内面疲労き裂を模擬した欠陥は、市販のアルミ合金板（A6061-T6, L:250×W:25×T:1.6 mm）に型彫放電加工により作製した。欠陥の幅は約 0.5 mm とし、長さ（L）および深さ（D）は L/D = 3 となるように設計した。応力発光センサは、市販の応力発光材料（$SrAl_2O_4$:Eu）と樹脂を用いて調製した応力発光ペーストをスクリーン印刷により厚膜化して作製した。材料試験機により引張荷重を負荷している時の応力発光分布は、欠陥を加工した面とは反対面に接着させた応力発光センサ（25×25 mm）の発光をカメラにより撮像した。

３．結果および考察

我々はこれまでに、応力発光センサの発光分布が相対的なひずみ分布を示すこと報告している[2,3]。そこでまず、0.2%ひずみとなるように引張荷重負荷時の応力発光センサの発光分布について評価し、その結果を図 1 に示す。その結果、全ての応力発光画像において、裏面のき裂が位置する領域に特徴的な発光パターンを示した。

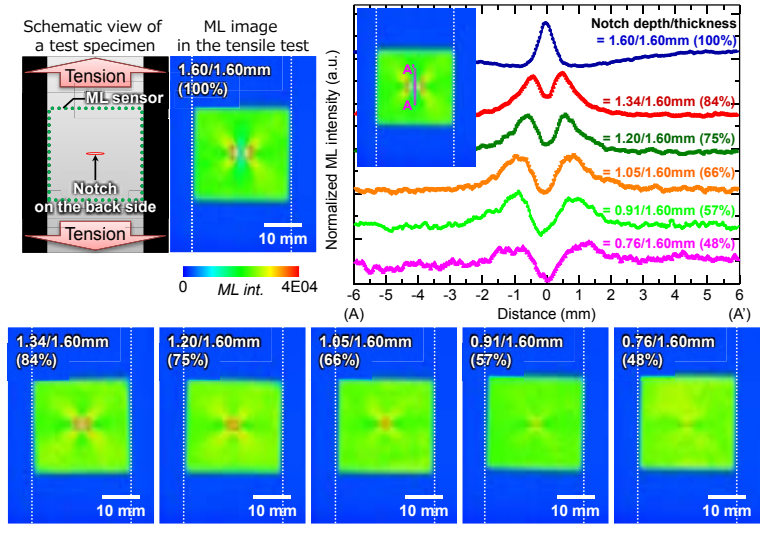


Fig. 1 Mechanoluminescence images of the test specimens with the various notches (depth: 0.76~1.60 mm) under the tensile loading; and normalized ML intensity profile along A-A' line in the ML images.

発光分布を詳細に解析するために、各応力発光画像中央の縦方向の応力発光強度を比較したところ（図 1 右上）、き裂が貫通した試験体以外では、き裂位置（0 mm）を中心としてほぼ対照的な発光強度分布を示した。これは、き裂先端の応力集中が試験体表面に伝播し、表面ひずみ分布に影響したためである。また、その最大発光強度間の距離は、き裂の進展度に対して徐々に狭くなっていることがわかった。一方、き裂が貫通した試験体では、き裂位置の真上が最も高い発光強度を示した。本試験の結果は、これまでの有限要素法を用いた数値解析によって計算されたき裂深さと表面ひずみ分布との関係について、応力発光センサを用いた計測技術により実験的に証明できたとともに、応力発光センサを用いた構造物診断技術の信頼性向上に貢献できるものと期待される。

４．参考文献

(1) C.N. Xu et al., *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2414 (1999).
(2) 徐超男ら、「応力発光による構造体診断技術」、（株）NTS 出版、(2012).
(3) Y. Fujio et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, 41(2), 1333 (2016).

1G23

Ce^{3+}を中心金属とした有機金属錯体の蛍光特性評価

○小泉敦也[1]，長谷川拓哉[2]，板谷篤司[2]，上松和義[1]，戸田健司[2]，佐藤峰夫[1]（新潟大工[1]，新潟大院自然[2]）

Luminescence properties of Ce^{3+} in metal-organic complexes

Atsuya Koizumi[1], Takuya Hasegawa[2], Atsushi Itadani[2], Kazuyoshi Uematsu[1], Kenji Toda[2] and Mineo Sato[1]
(Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University[1], Graduate School of Science and Technology[2])

１．目的

Ce^{3+}の発光は f 軌道のみが関与する 4f-4f 禁制遷移とは異なり、一般に d 軌道が関与する 4f-5d 許容遷移に基づいて行われる[1]。この励起および発光スペクトルはCe^{3+}周囲の配位環境に強く依存して波長が大きく変化することから、Ce^{3+}は無機結晶蛍光体の発光イオンとして広く用いられている。しかしながら、有機金属錯体中におけるCe^{3+}の発光に関する報告は極めて少なく、発光メカニズムには不明な点が多い[2]。孤立した分子の形をとる有機金属錯体はモデル化が容易であり、量子力学計算に基づく電子状態計算の観点から Ce^{3+}の 4f-5d 遷移のメカニズムを考察する上で非常に有利である。本研究では最初に代表的な二座配位子の acac(=acetylacetonato)、ox(=oxalato)および bpy(=2,2’-bipyridine)を用いてCe^{3+}を含む三種類の有機金属錯体を合成し、その発光を実験的に調査するとともに DV-Xα 法を用いた状態密度計算も行い、実験面と理論面の双方から発光メカニズムについて検討した。

２．実験

試料の合成方法は原料に硝酸セリウムおよび硝酸ランタンの六水和物を共通にして用い、いずれもビーカースケールで、溶液と溶液を混合する溶液法を採用した。この方法で Ce を La で希釈した三種類の錯体の単結晶を合成し、単結晶構造解析を行った。発光の見られた錯体については PL 測定と拡散反射スペクトル(DRS)測定を用いて特性を評価した。また、発光の有無の原因については電子状態計算により検討した。

３．結果および考察

三種類の錯体のうち Ce^{3+}由来の可視発光が観測されたのは 8 配位の $La(acac)_3{\cdot}2H_2O{:}Ce^{3+}$のみであった。Fig.にその励起および発光スペクトルを示す。Fig.より acac 錯体は 440 nm での Ce^{3+}の 4f 電子の 5d 軌道への直接励起により 513 nm の緑色発光を観測した。電子状態計算の結果から発光の得られた acac 錯体と、発光しなかった 9 配位 ox 錯体および 10 配位 bpy 錯体との間に電子状態における有意な差が見られた。配位数の増加とともに d 軌道の分裂が小さくなり、4f-5d 軌道間のエネルギーギャップが大きくなることが確認された。8 配位の acac 錯体は d 軌道分裂が顕著であることから、強い配位子場を形成し長波長の緑色発光を示したものと考えられる。さらに、4f-5d 軌道間のエネルギーギャップが他の二種の錯体に比べ小さいことからこれらの軌道間による電子遷移が起こりやすいという可能性も示唆された。9 配位 ox 錯体において可視発光が見られなかった要因として、d 軌道分裂の小さい ox 錯体は弱い配位子場を形成したことによると考えられる。実際に ox 錯体では目には見えない紫外領域での発光が確認された。また、10 配位 bpy 錯体では配位子である bpy 自身の発光が確認されており、今回配位子に用いた bpy の発光が 4f-5d 遷移由来の発光を阻害している可能性が考えられる。

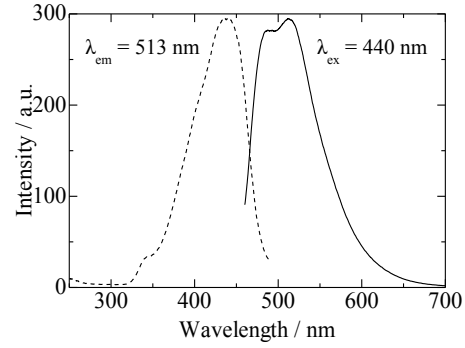


Fig. Excitation and emission spectra of $La(acac)_3{\cdot}2H_2O{:}Ce^{3+}$.

これらの d 軌道分裂やエネルギーギャップの大きさ等の詳しい比較は当日、電子状態計算により求めた三種類の錯体の状態密度図を用いて考察する。

(1)蛍光体同学会.　蛍光体ハンドブック.　オーム社(1987).
(2)L. V. Mayer, F. Schonfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Muller-Buschbaum, *Dalton Trans.,* **44,** 4070-4079 (2015).

1G24

メルト法による透明蛍光体の探索

○戸田 健司，金 善旭，上松 和義，中川　博子，佐藤 峰夫（新潟大）

Synthesis of Transparent Phosphors by Melt Quenching Method

Kenji Toda, Sun-Woog Kim, Kazuyoshi Uematsu, Hiroko Nakagawa, Mineo Sato (Niigata Univ.)

１．目的

キセノンアークランプを利用するコンビナトリアルメルト合成炉を用いて透明蛍光体を探索した。リン酸塩系組成でガラスと単結晶のコンポジット蛍光体が得られ、その蛍光特性を評価した。

２．実験

Eu^{2+}を賦活した$Ba_3Al(PO_4)_3:Eu^{2+}$蛍光体は集光炉を用いたメルト法により合成した。出発原料として、$BaCO_3$、Al_2O_3、$NH_4H_2PO_4$およびEu_2O_3粉末を使用し、メノウ乳鉢を用いて各原料をアセトン中で混合した。乾燥後、その混合物をアルミナボートに載せ、電気炉を用いて400°C、4時間空気中で仮焼した。得られた試料をアルミナ乳鉢で粉砕した後、95%Ar-5%H_2雰囲気中で集光炉により焼成した。得られた蛍光体は単結晶構造解析およびRietveld解析装置を用いて結晶相の同定を行い、結晶構造の解析を行った。発光特性の評価には蛍光分光光度計を、試料のマッピングの評価には電子線マイクロアナライザーを用いた。

３．結果および考察

$Ba_3Al(PO_4)_3:Eu^{2+}$蛍光体についての実験結果を示す。単結晶構造解析の結果、空間群 *I-43d* (No.220)の立方晶系であることが確認された。単結晶構造解析において、単結晶である$Ba_3Al(PO_4)_3$相のスポットおよびガラス相由来のハローパターンが見られた。Eu^{2+}を賦活した単結晶およびガラスコンポジット蛍光体$Ba_3Al(PO_4)_3:Eu^{2+}$の報告は、本研究が初めてである。$Ba_3Al(PO_4)_3$は、Ba^{2+}およびAl^{2+}イオンが1つのサイトにディスオーダーしており、その比率が3:1となっている。また、PO_4四面体の酸素がそれぞれ2つにスプリットした構造である。Fig.1(a)に見られるように、得られたバルク試料は高い透明性を持ち、黄色の体色を示した。$Ba_3Al(PO_4)_3:Eu^{2+}$蛍光体の励起および発光スペクトルをFig. 1(b)に示す。紫外光領域から可視光領域までのブロードな励起吸収帯を持ち、425 nm励起において、Eu^{2+}の$4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$許容遷移に起因した551 nmに最大ピークとするブロードな黄色の発光を示した。

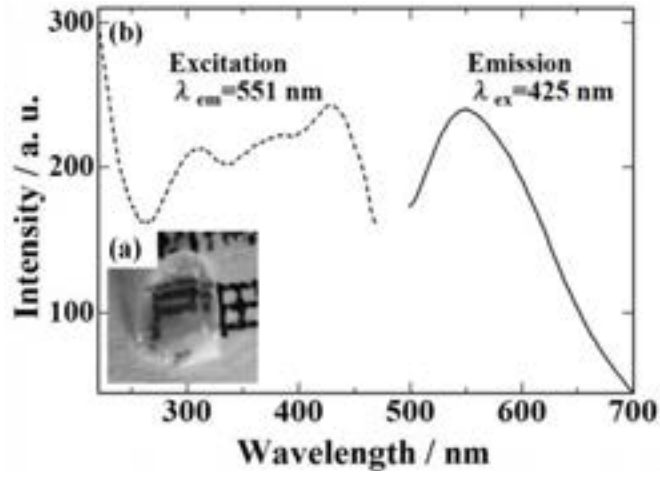


Fig. 1. (a) Photograph of $Ba_3Al(PO_4)_3:Eu^{2+}$ phosphor. (b) Excitation (broken line) and emission (solid line) spectra of spectra of $Ba_3Al(PO_4)_3:Eu^{2+}$ phosphor.

1G25

Ba-Ca-Al-Si-N 系で合成された新規 Eu 付活赤色蛍光体の結晶構造と発光特性

○吉村 文孝[1]、山根 久典[2]（三菱化学科技セ[1]，東北大学多元研[2]）

Crystal structure and luminescence property of Ba-Ca-Al-Si nitride phosphor.
Fumitaka Yoshimura,[1] Hisanori Yamane [2]
(Mitsubishi Chemical Gr. Sci. Tech. Res. Center, Inc.,[1] IMRM, Tohoku Univ.[2])

１．緒言

近紫外光や青色光で励起できる窒化物蛍光体は白色 LED に用いられており、より高効率な新規窒化物蛍光体の探索が現在も盛んに進められている。Ba 元素を含む窒化物蛍光体には $Ba_2Si_5N_8:Eu^{2+}$[1]や $Ba_2AlSi_5N_9:Eu^{2+}$[2]など、Ca 元素を含む窒化物蛍光体には $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$[3]などが知られているが、Ba 元素と Ca 元素の両方含む窒化物蛍光体に関する報告はない。本研究では、Ba 元素と Ca 元素を含む新規 Eu 付活窒化物蛍光体を合成し、その結晶構造と発光特性を評価した結果を報告する。

２．実験

Ba_3N_2、Ca_3N_2、Si_3N_4、AlN、EuN の粉末を Ar ガス中で秤量・混合し BN ルツボに詰めた後、N_2 ガス圧力 0.85 MPa、2000 ℃で 4 h 加熱した。光学顕微鏡下で得られた試料を観察し、赤色の単結晶を拾い出した。エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)で単結晶の組成を分析するとともに、X線回折測定を実施した。初期構造モデルを direct phasing 法により導出した。結晶構造パラメータの精密化を SHELXL-97 を用いて行った。また、分光光度計で赤色単結晶の励起・発光スペクトルを測定した。

３．結果および考察

得られた単結晶に波長 400 nm の光を照射したときの光学顕微鏡写真を図 1 に示す。この単結晶は赤色板状で、サイズは 120 μm であった。EDX 組成分析で検出された元素は Ba , Ca , Eu , Al , Si , N で、酸素は検出限界以下であった。Ba : Ca : Eu : Al : Si の原子比は 0.76 : 0.22 : 0.02 : 1.3 : 3.0 であった。

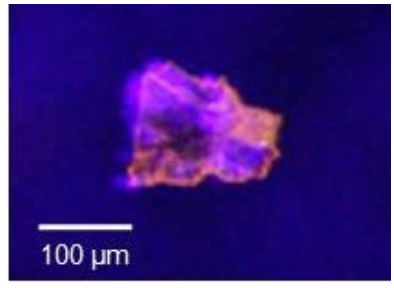


図 1 単結晶写真 (λ_{ex} = 400 nm)

単結晶からの X 線回折線は基本反射が斜方晶系の格子定数 a =19.1687(10) Å、b =5.8341(3) Å、c =9.9261(5) Å で指数づけできた。回折像では b 軸方向におよそ 29 Å と 41 Å の周期をもつディフューズな反射が観測された。基本反射の消滅則をもとに空間群 *Amm*2 (No.38) を選択した。結晶構造パラメータは、$R1$ (全データ) = 4.40 % で精密化された。組成分析結果と基本構造の構造解析により見積もられた単結晶の化学組成は $Ba_{5.58}Ca_{1.52}Al_{8.84}Si_{24.86}N_{46.72}$ となった。Eu は微量のため解析には含めていないが、Ba サイト、もしくは Ca サイトを一部置換していると考えられる。

$Ba_{5.58}Ca_{1.52}Al_{8.84}Si_{24.86}N_{46.72}:Eu^{2+}$の単結晶の励起・発光スペクトルを図 2 に示す。400 nm 励起で観測された発光スペクトルでは 680 nm にピークが見られ、ピークの半価幅は 155 nm であった。また、680 nm の発光で測定した励起スペクトルでは 340 nm から 520 nm にかけてブロードなピークが見られた。発光の最強ピーク強度は 25℃の値に対し、150℃で 88%、200℃で 75%であった。

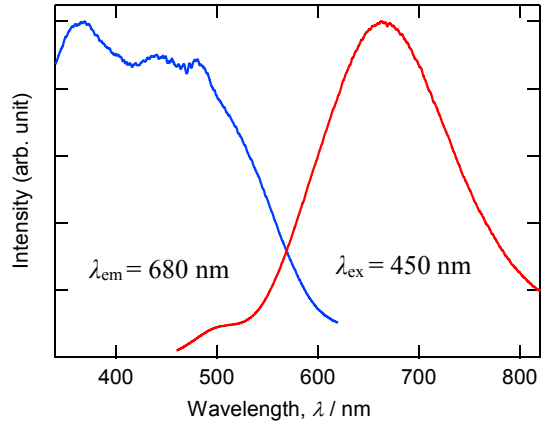


図 2 単結晶の励起・発光スペクトル

[1] H.A. Höppe, *et al*., A. Seilmeier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 2001−2006.
[2] J.A. Kechele, *et al*., *Chemistry of Materials* 21 (2009) 1288−1295.
[3] K. Uheda, *et al*., *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 203 (2006) 2712−2717.

H 会 場

第 1 日

1H03-1H36

1H03

MnO_2 担持高比表面積ダイヤモンド電極の電気化学キャパシタへの応用

○上田　聖[1]，近藤剛史[1,2]，寺島千晶[2]，相川達男[1]，湯浅　真[1,2]
（東理大[1]，JST ACT-C[2]）

MnO_2-supported high specific surface area diamond electrode for electrochemical capacitor
Akira Ueda[1], Takeshi Kondo[1,2], Chiaki Terashima[2], Tatsuo Aikawa[1], and Makoto Yuasa[1,2]
(Tokyo Univ. of Sci.[1], JST ACT-C[2])

１．目的

ボロンドープダイヤモンド (BDD) は、物理的・化学的に安定で、広い電位窓を持つなど電極材料として優れた特性を持っている。電気二重層キャパシタ (EDLC) に電位窓の広い BDD を用いることで、水溶液系電解質を用いても作動電圧を大きくすることができる。BDD を EDLC のような電気化学キャパシタの電極材料として応用するには、その比表面積を大きくするための加工が必要である。当研究室では BDD の加熱処理による多孔質化[1]や、反応性イオンエッチング（RIE）によるウィスカー形成[2]を利用した高比表面積化を行っている。一方、擬似容量を示す MnO_2 を電解析出により担持させることでエネルギー密度を向上できることが報告されている[3]。そこで本研究では、高比表面積ダイヤモンド電極に MnO_2 を担持することにより、電位窓が広く、大きな容量をもつ電気化学キャパシタの作製を目指した。

２．実験

導電性シリコンウェハを基材として BDD 薄膜をマイクロ波プラズマ CVD 法により製膜した。BDD 電極に 10 分間の RIE を行うことでウィスカーが形成された BDDW 電極を作製した。BDD 電極に Ar 雰囲気下 1000 ℃で 10 時間加熱処理を行い、さらに空気中 425 ℃で 10 時間の加熱処理で sp^2 炭素を酸化除去して多孔質 BDD 電極を作製した。これらの電極に 0.2 M $MnSO_4$ 水溶液を電解液として、+0.9 V vs. Ag/AgCl の定電位を一定時間印加することで MnO_2 の電解析出を行った。作製した各電極はサイクリックボルタンメトリー(CV)法により、電気化学特性を評価した。また、走査型電子顕微鏡（SEM）及びエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 、X 線光電分光法 (XPS) により MnO_2 の担持を確認した。

３．結果および考察

MnO_2 を 24 μg/cm^2 担持させた BDD 電極、BDDW 電極、多孔質 BDD 電極をそれぞれ作製した。CV による評価を行ったところ、EDLC 特有の長方形の CV を担持前後で得ることができた。CV の電流値から求めた容量は BDD 電極では 12.7 μF/cm^2、MnO_2 担持 BDD 電極は 9621 μF/cm^2 となり MnO_2 の酸化還元電流により約 750 倍向上させることができた。BDDW 電極では 102 μg/cm^2、MnO_2 担持 BDDW 電極では 11960 μF/cm^2 の容量となった。また、多孔質 BDD 電極では 189 μF/cm^2、MnO_2 担持多孔質 BDD 電極では 15650 μF/cm^2 の容量となり、24 μg/cm^2 の MnO_2 を担持させた 3 つの BDD 電極の中で、多孔質 BDD 電極が最も高い容量を得られることがわかった。続いて、MnO_2 担持量と電流密度の関係を調べた。BDD 電極では 24 μg/cm^2、BDDW 電極と多孔質 BDD 電極では 30 μg/cm^2 の MnO_2 担持量の時に最大の容量が得られ、多孔質 BDD 電極に 30 μg/cm^2 の MnO_2 を担持させた際に 17150 μF/cm^2 と大きな容量を得られることが分かった。また、SEM 観察および元素マッピングの結果、BDD 薄膜表面の構造とは関係なく、電極表面全体にほぼ均等に MnO_2 が担持できていることが確認された。更に、XPS の測定により、BDD 電極表面に MnO_2 が存在している事が確認された。

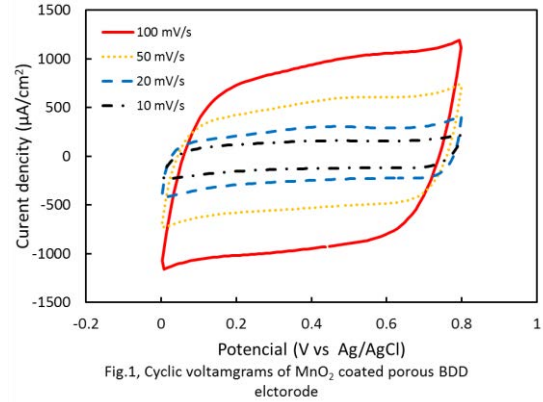


Fig.1, Cyclic voltamgrams of MnO_2 coated porous BDD elctorode

(1) T. Kondo et al., *Carbon* **77**, 783 (2014).
(2) C. Terashima et al., *ACS Appl. Mater. Interface* **3**, 177 (2011).
(3) S. Yu et al., *J. Phys. Chem. C* **119**, 18918 (2015).

1H04

導電性ダイヤモンドパウダーインクを用いた塗布型ダイヤモンド電極の作製

石田直輝[1]，○近藤剛史[1,2]，落合　剛[1,3]，相川達男[1]，湯浅　真[1,2]（東理大[1]，JST/ACT-C[2]，KAST[3]）

Painted Diamond Electrodes Prepared with Conductive Diamond Powder Ink

Naoki Ishida,[1] Takeshi Kondo,[1,2] Tsuyoshi Ochiai,[1,3] Tatsuo Aikawa,[1] and Makoto Yuasa[1,2]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] JST/ACT-C[2], KAST[3])

１．目的

ダイヤモンド電極は，電位窓が広い，バックグラウンド電流が小さい，物理的・化学的に安定といった特徴から，高感度な電気化学分析用電極や耐久性に優れた高効率電解用電極としての応用が期待されている．通常，ダイヤモンド電極はシリコンウエハなどの基板上に化学気相成長（CVD）法によりボロンドープダイヤモンド（BDD）薄膜を製膜することで得られる．この場合，CVD プロセス中は 800 °C 以上の高温になることから使用できる基板材料の種類が限られており，またそのサイズは装置に依存することから大面積のダイヤモンド電極を得ることが困難である．本研究では，任意の基板上にダイヤモンド電極を作製するための技術として，BDD パウダー（BDDP）インク[1]を用いた塗布型ダイヤモンド電極の作製を試みた．

２．実験

粒子径 500 nm のダイヤモンド粉末を基材として，マイクロ波プラズマ CVD 法によりその表面に BDD 層を成長させることで BDDP を作製した．バインダーとしてポリエステル樹脂（PES）を溶解させた有機溶媒中にシリコンゴム（SR）および BDDP を添加し，混合することで BDDP インクを調製した．導電性シリコンウエハ基板に BDDP インクを塗布し，乾燥させることで塗布型ダイヤモンド電極を得た．

３．結果および考察

0.1 M Na_2SO_4 中で作製した塗布型ダイヤモンド電極の CV を測定したところ，約 3 V 程度の電位窓を示し，電極として使用できることがわかった．バックグラウンド電流は，BDD 薄膜電極と比較して非常に大きかった．SEM にて塗布型ダイヤモンド電極表面を観察したところ，BDDP が密にパッキングしていることがわかった．また，ラフネスが大きく，比表面積が比較的大きくなっていることが示唆された．

塗布型ダイヤモンド電極の耐久性を評価するため，定電位電解に対する電流応答を調べた．+2.0 V vs. Ag/AgCl から 10 分毎に 0.1 V ずつ電位を上げ，+3 V vs. Ag/AgCl までの電流応答を観察した．SR を添加していない塗布型ダイヤモンド電極では，+2.6 V vs. Ag/AgCl より高電位側において，電極膜の剥離に伴う大きな電流ノイズがみられた（Fig. 1a）．一方，SR を添加した塗布型ダイヤモンド電極では，+3 V vs. Ag/AgCl までの電位印加に対しても安定した電流応答を示した（Fig. 1b）．測定後の電極表面を SEM にて観察した結果，特に膜の劣化は見られなかったことから，SR を添加することにより，高電位印加に対する耐久性が向上することがわかった．

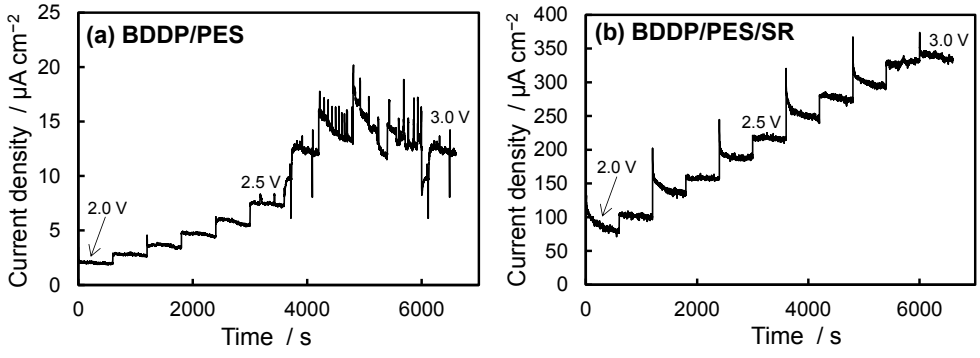


Fig. 1. Amperometric current density for 0.1 M Na_2SO_4 at painted diamond electrodes (a) without and (b) with SR in the BDDP/PES ink. Constant potential was changed from +2.0 to +3.0 V vs. Ag/AgCl with 0.1 V steps for 10 min each.

(1) T. Kondo et al., *Electrochem. Commun.* **13**, 1546 (2011).

1H05

ホウ素ドープダイヤモンド電極を用いた電気化学測定用マイクロ流路デバイスの作製

○渡辺剛志[1]，柴野修平[1]，前田英人[1]，若松邦彦[1]，松本佳宣[1]，栄長泰明[1,2]（慶大[1]，JST-ACCEL[2]）

Fabrication of a Microfluidic Device with Boron-doped Diamond Electrodes for Electrochemical Analysis

Takeshi Watanabe,[1] Shuhei Shibano,[1] Hideto Maeda,[1] Kunihiko Wakamatsu,[1] Yoshinori Matsumoto[1] and Yasuaki Einaga[1,2] (Keio Univ.,[1] JST-ACCEL[2])

１．目的

ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 電極は，その優れた電気化学特性から高感度センサーの電極材料として応用が期待されている．一方で電気化学測定用マイクロデバイスを用いたフローインジェクション分析法では，高感度かつ少量の試料で連続的な測定も可能である．本研究では，BDD 電極を備えたマイクロ流路デバイスを作製し，BDD 電極の特長を活用した高感度かつ連続的な測定を実現した[1]．

２．実験

マイクロ流路デバイスを Fig. 1 に示すプロセスで作製した．まず，アルミナ基板上にマイクロ波プラズマ CVD 法を用いて BDD を製膜した．この BDD 上にマスク材の Cr をスッパタ後，パターニングを行った．露出した BDD を O_2+Ar プラズマによりエッチングし，BDD を複数の電極に分割した．次に，このチップ上にネガ型フォトレジスト SU-8 でマイクロ流路の壁を作製し，上から PDMS の板でカバーすることで流路を形成した．作製したデバイスは，フェリシアン化カリウム及びシュウ酸を用いた電気化学測定により，動作確認及びデバイスの特性ついて評価した．

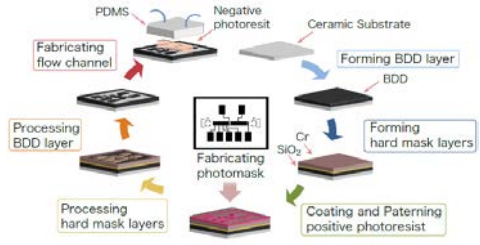


Fig. 1. Fabrication scheme of the BDD microfluidic device.

３．結果および考察

フェリシアン化カリウムの測定から，限界電流値と流速の立方根の間に直線関係が得られた．これは Levich の式に従っており，流路内は層流が形成され，分析デバイスに適する特性を有していることが確認された．

シュウ酸を+1.55 V (vs. Ag/AgCl) の定電位で測定すると，ピーク電流値がインジェクト回数とともに徐々に減少した（Fig. 2A）．これは，+1.55 V という高い酸化電位によって，BDD 表面が水素終端から酸素終端へと徐々に変化していくことが原因と考えられる．そこで，BDD の表面状態を一定にすることを目的とし，測定前に 10 秒間-2.0 V の電位を印加した後，+1.55 V に切り替え，その 5 秒後にサンプルをインジェクトする手順により測定したところ，電流値は減少することなく再現性の良いピークを得られた (Fig. 2B)．このような極端な電位での電気化学的なクリーニング処理が適用できるのは，BDD の高い耐久性のためである．Fig. 3A はこの手法を用いて行った，10 μM から 100 μM の間の異なる濃度のシュウ酸のアンペログラムである．シュウ酸の濃度に比例して電流が増大し，良好な直線性のある検量線が得られた (Fig. 3B)．これらの結果より作製した BDD マイクロデバイスが，電気化学分析デバイスとして有用であることが確認された．

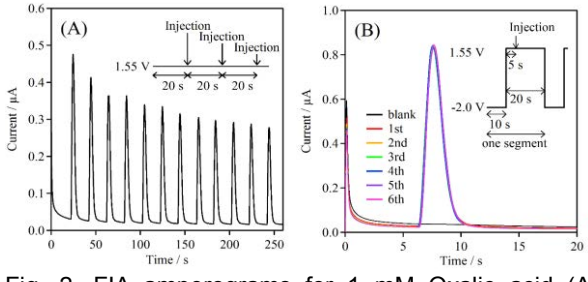


Fig. 2. FIA amperograms for 1 mM Oxalic acid (A) without and (B) with conditioning steps.

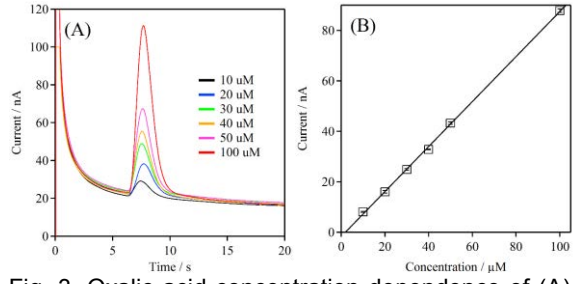


Fig. 3. Oxalic acid concentration dependence of (A) FIA amperograms and (B) their current peaks.

(1) T. Watanabe, S. Shibano, H. Maeda, A. Sugitani, M. Katayama, Y. Matsumoto and Y. Einaga, *Electrochimica Acta* (in press).

1H06

誘電泳動による多層カーボンナノチューブ配向型バイポーラ電極アレイの作製と機能評価

○内藤 潮[1]，山田 淑代[1]，珠玖 仁[1]，Samad Ahadian[2]，伊野 浩介[1]，井上 久美[1]，末永 智一[1]（東北大学[1]，トロント大学[2]）

Manufacture and evaluation of the bipolar electrode array using aligned multiwalled carbon nanotube by dielectrophoresis

Ushio Naito,[1] Shukuyo Yamada,[1] Hitoshi Shiku,[1] Samad Ahadian,[2] Kosuke Ino,[1] Kumi Inoue,[1] Tomokazu Matsue[1]
(Tohoku Univ.,[1] University of Toronto[2])

１．目的

近年ポイント・オブ・ケアを目的とする電気化学分析デバイスが注目されており、複数の電極やマイクロ流路を持つものが報告されている。このようなデバイスでは構造や配線が多層・複雑化し、作製には主にフォトリソグラフィー技術が用いられるため、設備コストや作製時間の増大が課題となる。本研究では電極材料である多層カーボンナノチューブ（MWCNT）を誘電泳動により一方向に配向させ導電性を維持し、さらに紫外線で硬化するゲルで固定・剥離することでハイスループットな電極デバイスの作製に成功した。また検出には電気化学発光を用いることで多数同時計測が容易となり、さらにバックグラウンドノイズが低いという利点がある。

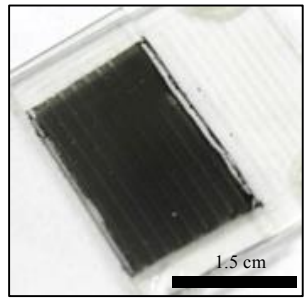


Fig. 1 MWCNT-BPE の写真

２．実験

MWCNT は 10%ポリエチレングリコールジアクリレート（PEGDA）モノマー溶液に分散させ、蒸留水とエタノールを体積比 1:1 で混合した溶媒に分散させた。続いて酸化インジウムスズ（ITO）製交互くし型電極（電極幅 500 μm、ギャップ 800 μm）の両脇に厚み 100 μm のスペーサーを置き、その上にカバーガラスを載せてマイクロ流路を作製した。ITO くし型電極は表面に 3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシランを修飾し、カバーガラスには 3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートを修飾した。マイクロ流路中に MWCNT-PEGDA 溶液を流し入れ、20 Vpp、1.0 MHz で交流電圧を印加し MWCNT の誘電泳動を行いつつ、波長 360 nm の紫外線を上下から計 20 分照射し PEGDA を硬化させることで MWCNT 製バイポーラ電極（MWCNT-BPE）を作製した（Fig. 1）。作製した MWCNT-BPE を電解質溶液に浸し、その両側に 1 対の電極を設置して MWCNT-BPE 上での電気化学発光を誘起した。電解質溶液は 2 種類作製し、一つは Tris-borate-EDTA（TBE）バッファーに 31.6 μM ルミノールと 1247 U/mL 西洋ワサビペルオキシダーゼ（HRP）を溶解し、もう一つは TBE バッファーに 5.0 mM トリス (2, 2'-ビピリジル) ルテニウム錯体（$[Ru(bpy)_3]^{2+}$）と、25 mM トリプロピルアミン（TPA）を溶解した。MWCNT-BPE 両端の電位差 ΔE は電極間距離 L、電極間電位差 E、MWCNT-BPE の長さ l_{elec} を用いて、$\Delta E = E \times L/l_{elec}$ の式で表される。

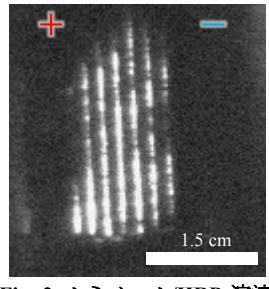


Fig. 2 ルミノール/HRP 溶液での電気化学発光

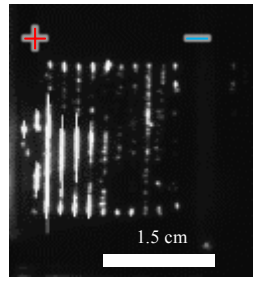


Fig. 3 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$/TPA 溶液での電気化学発光

３．結果および考察

MWCNT 濃度 5.32 mg/mL で作製した MWCNT-BPE は、ルミノール/HRP 溶液中で ΔE=1.4 V の場合に発光を確認でき（Fig. 2）、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$/TPA 溶液中では ΔE=4.54 V の場合に発光が確認できた(Fig. 3)。発光は MWCNT-BPE に沿って観察され、MWCNT の配向によるバイポーラ電極の作製に成功したことが確認できた。今後、生体分子の選択的かつ定量的な検出を目指して、2 つの電気化学セル間を MWCNT-BPE がつなぐ構造の close 型 Bipolar 型デバイスを作成する。2 セルを分けることで検出物質と電気化学発光試薬の混合を防止、さらに close 型とすることで、動作電位の縮小および動作電位のばらつきを抑制することができると考えている。[1]

(1) Hiroki Hotta, Naoki Akagi, Takayasu Sugihara, Seiko Ichikawa, Toshiyuki Osakai, *Electrochemistry Communications*, **4** (2002) 472–477 473

1H07

硫化銅ナノ粒子のプラズモン共鳴に基づく近赤外高速エレクトロクロミック素子

○西 弘泰，浅見啓輔，立間 徹（東大生研）

Fast Near-Infrared Electrochromic Devices Based on Plasmonic Copper Sulfide Nanoparticles

Hiroyasu Nishi, Keisuke Asami, and Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, the University of Tokyo)

１．目的

金や銀のナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）によって可視から近赤外域の光を強く吸収、散乱する。そうした特性は自由電子密度に依存するため、静電的な充放電による制御が可能であり[1]、我々はこのことを利用した新規化学センサを開発した[2]。一方、酸化インジウムスズ（ITO）[3]や硫化銅[4]などの比較的キャリア密度の高い化合物ナノ粒子も、近赤外域に LSPR を示すことが近年報告されている。例えば ITO ナノ粒子の静電的な充放電により、可視光を常に透過しつつ、近赤外光の透過率を制御する近赤外エレクトロクロミック素子が開発されている[5]。しかしながら、高価なインジウムを含むことや、電位の制御範囲が 2.5 V と広いことなどが課題である。本研究では、安価で地上に豊富に存在する元素で構成されている硫化銅ナノ粒子に注目し、静電的な充放電ではなく、酸化還元反応に基づいて LSPR 特性をスイッチングする新しいエレクトロクロミック素子の開発を目指した。

２．実験

硫化銅ナノ粒子は塩化銅(I)と硫黄を窒素雰囲気下、オレイルアミンとオレイン酸の混合溶媒中で加熱することで合成した。硫化銅ナノ粒子を担持した ITO 電極を作用極とし、参照極として Ag|AgCl（飽和 KCl）電極、対極として白金線、電解液として 0.1 M Na_2S 水溶液を使用して分光電気化学測定を行った。

３．結果および考察

作製した硫化銅ナノ粒子の分光電気化学測定を行ったところ、–0.9 から–0.6 V の間で吸光度が可逆的に増減し、–0.9 V より負の電位では LSPR を示さず、電位が正側へシフトするにつれて LSPR 強度が増し、–0.6 V より正の電位ではほぼ一定となることが明らかとなった。これは、電位の印加によって LSPR を示さない硫化銅(I)と LSPR を示す硫化銅(II)[6]の相互変換が起こっているためと考えられる。–0.6 および–1.0 V の電位を印加したときの透過スペクトルを図 1 に示す。0.4 V の電位差で、近赤外域の透過率が約 60%変化することがわかった。このとき、可視域の透過率はほとんど変化していない。また、ネルンスト式に基づく解析を行ったところ、硫化銅(I)と硫化銅(II)の相互変換が、電解液中の水酸化物イオンの交換を伴って起きていることが示唆された。応答速度はわずか数秒程度であったが、これは、粒子が厚さ約 2–3 nm のプレート状であるためと推測される。これらのことから、硫化銅ナノ粒子は近赤外高速エレクトロクロミック素子として利用できると考えられる。

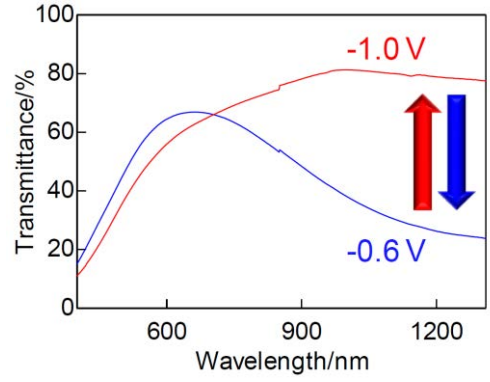


Fig. 1. Transmission spectra of an ITO electrode modified with copper sulfide nanoparticles at –0.6 and –1.0 V vs. Ag|AgCl.

(1) T. Ung, M. Giersig, D. Dunstan, and P. Mulvaney, *Langmuir* **13**, 1773 (1997).
(2) H. Nishi, S. Hiroya, and T. Tatsuma, *ACS Nano* **9**, 6214 (2015).
(3) M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17736 (2009).
(4) J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **10**, 361 (2011).
(5) G. Garcia, R. Buonsanti, E. Runnerstrom, R. J. Mendelsberg, A. Llordes, A. Anders, T. J. Richardson, and D. J. Milliron, *Nano Lett.* **11**, 4415 (2011).
(6) Y. Xie, L. Carbone, C. Nobile, V. Grillo, S. D. Agostino, F. D. Sala, C. Giannini, D. Altamura, C. Oelsner, C. Kryschi, and P. D. Cozzoli, *ACS Nano* **8**, 7352 (2013).

1H08

二酸化炭素をエチレングリコールに変換するイミダゾリウム塩誘導体修飾電極の検討

○田村淳，菅野義経，西沢秀之， 小野昭彦， 御子柴智（(株）東芝）

Investigation of an Imidazolium Molecule-Modified Electrode for the Electrochemical Conversion of CO_2 to Ethylene Glycol

Jun Tamura, Yoshitsune Sugano, Hideyuki Nishizawa, Akihiko Ono, and Satoshi Mikoshiba (Toshiba Corporation)

１．目的

地球温暖化と化石燃料の枯渇の両者を解決できる技術として、太陽光などの再生可能エネルギーを利用して水（H_2O）と二酸化炭素（CO_2）から炭素化合物を合成する人工光合成技術が注目されている。我々は、自己組織化単分子膜（SAM）を形成する手法を用いることで、機能性分子が高密度に修飾された還元電極の検討を行っている。本研究では、CO_2 分子と相互作用して還元反応を促進することが知られているイミダゾリウム分子からなる SAM を形成した修飾電極を作製し、CO_2 の還元反応を単分子層による制御を検討した[1-3]。

２．実験

既知の方法に従って、イミダゾリウム末端を有したアルカンチオールを合成した[2]。(Fig.1)　各分子を溶解した 10 mM エタノール溶液に金属基板を浸漬し、分子を金属基板に結合させて修飾電極とした。金属基板には金蒸着された Si ウェハーもしくは Ni 多孔体を選択した。CO_2 還元評価には、作用極に作製した修飾電極、電解液に 0.5 M $NaHCO_3$ 水溶液、対極に Pt 線、プロトン交換膜 (Nafion117 ®、DuPont)で構成された H 型セルを用いた。電解液に CO_2 ガスをバブリングしながら、作用極に定電位を印加し、一定の時間経過後に電解液に含まれる還元生成物を分析した。

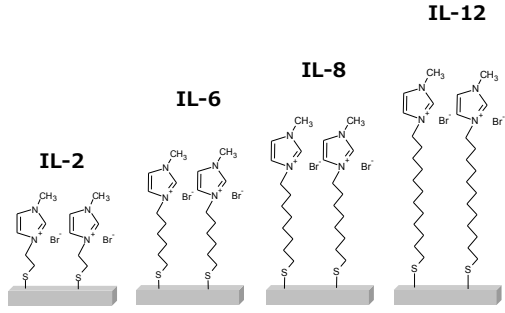


Fig.1　修飾電極模式図

３．結果および考察

各分子のイミダゾリウム末端と金電極の距離（メチレン炭素数）に対する、還元電流の関係を Fig.2 に示す。メチレン炭素鎖が長くなるほど還元電流は直線的に低下した。このことから CO_2 の還元反応はトンネル電流による規制を受け、イミダゾリウム末端で起こることが示唆された。

修飾電極による定電位電解の結果を Fig.3 に示す。未修飾の金電極では CO_2 は CO に還元されたが、修飾電極ではエチレングリコールが生成し、ファラデー効率は経時的に増加して最大で 87 %となった。修飾分子が互いに密に隣接しているために、多電子還元反応の過程でカップリング反応による炭素-炭素結合を生じたと考えられる。修飾分子が CO_2 の還元反応に対して触媒的に作用したので、基板金属を金からニッケルに変更したところ、エチレングリコールの生成を確認した。詳細は当日の発表にて述べる。

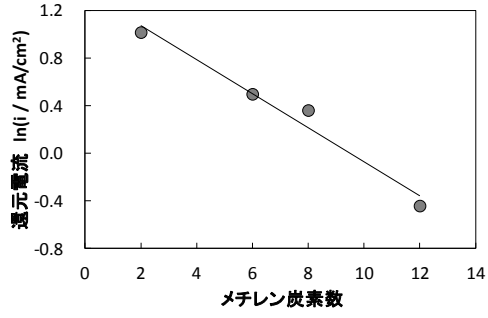


Fig.2　イミダゾリウム分子のメチレン炭素数と還元電流の関係（作用極電位；-0.58 V vs. RHE, 0.5 M $NaHCO_3$ aq）

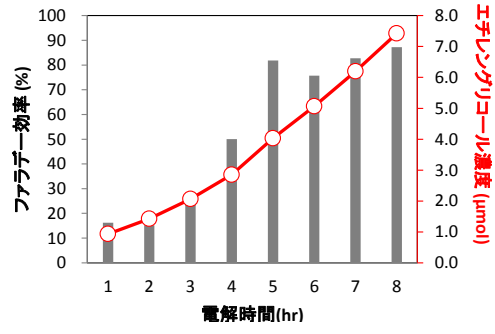


Fig.3　IL-2 修飾電極を用いた CO_2 電解によるエチレングリコールの生成（1 時間ごとの濃度とファラデー効率、作用極電位；-0.58 V vs. RHE, 0.5 M $NaHCO_3$ aq）

(1) B. A. Rosen, A. S. Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, and R. I. Masel, *Science*, 2011, **334**, 643-644
(2) J. Tamura, A. Ono, Y. Sugano, C. Huang, H. Nishizawa and S. Mikoshiba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 26072-26078
(3) Inside back cover, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015. **17**, 26483-26483

1H09

Efficient One Electron Transfer CO_2 Reduction at Modified BDD Photoelectrode

○Nitish Roy,[1] Yuiri Hirano,[1] Haruo Kuriyama,[1] Chiaki Terashima,[1] Kazuya Nakata,[1] and Akira Fujishima[1]
(Photocatalysis International Research Center, Tokyo University of Science, Yamazaki, Noda, Japan[1])

１．目的

Photocatalytic or photoelectrochemical carbon dioxide (CO_2) reduction attracts immense attention due to the environmental clean-up and conversion of solar energy to chemical energy. The main challenges in CO_2 reduction lie with the product selectivity and efficiency. Diamond or boron doped diamond (BDD) is known to act as a high bandgap photocathode material [1]. Recently, hydrogen terminated diamond nanoparticles and diamond film were found to show selective photocatalytic/photoelectrochemical one electron transfer CO_2 reduction in aqueous solution [1]. But hydrogen termination easily gets oxidized in presence of air and light illumination. Therefore, a reliable and stable diamond catalyst is essential for long term CO_2 reduction. Our present study is thus based on oxygen terminated BDD thin films and deposition of silver (Ag) nanoparticles for reliable photoelectrochemical CO_2 reduction in aqueous medium.

２．実験

All the chemicals used in modification of BDD or in electrochemical testing were of analytical grade and used as received. BDD film with doping concentration of 1000 ppm was taken as standard substrate and modified by electrochemical Ag deposition. A conventional three electrode system was used for photoelectrochemical CO_2 reduction. Ag/AgCl was used as reference electrode, Pt net as counter electrode and 0.1 M aq. Na_2SO_4 as supporting electrolyte.

３．結果および考察

The gaseous products upon light irradiation were measured using gas chromatography (GC) equipped with TCD and FID detector for H_2 and CO detection. The gaseous products were collected under an applied bias potential of -1.6 V vs. Ag/AgCl. Figure 1 shows the amount of gas as a function of irradiation time with two different photocathodes. It is found that in the reaction condition conceived, the amount of H_2 gas is comparatively same for both BDD and Ag-BDD. But amount of CO produced by Ag-BDD is quite high compared to BDD only (>5 times). This is due to the efficient photoelectrochemical effect and higher affinity of Ag nanostructures for CO_2 reduction.

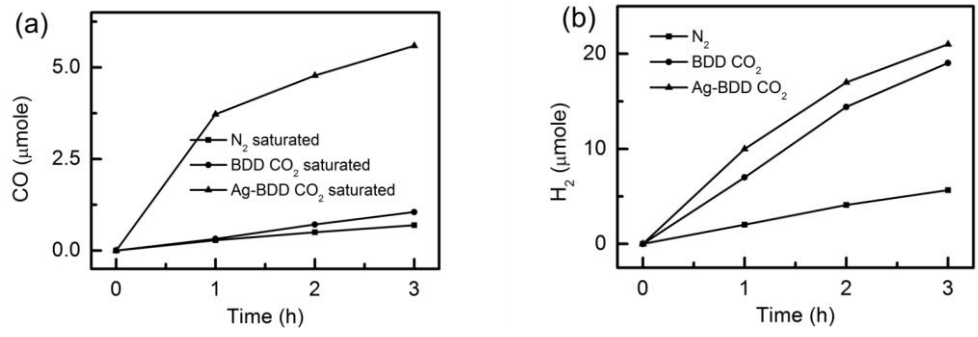


Fig. (a) Amount of CO and (b) H_2 with respect to irradiation time with a light source of 222 nm in 0.1 N aq. Na_2SO_4 at -1.6 V vs. Ag/AgCl.

(1) L. Zhang, *et al.*, *Chem. Int. Ed.* 126 (2014), 9904 –9908.

1H10

金属担持を制御した炭素電極による CO_2 電解還元

○高辻義行[1,3], 川野明日香[1,3], 森本将行[1,3], 春山哲也[1,2,3]（九工大院生命体工[1], 九工大先端エコ[2], JST ACT-C[3]）

Electrochemical reduction of CO2 by Ag and Cu supported grassy carbon electrode

Yoshiyuki Takatsuji,[1,3] Asuka Kawano,[1,3] Masayuki Morimoto[1,3] and Tetsuya Haruyama[1,2,3] (Kyutech Graduate School of Life Science and Systems Engineering.[1], Kyutech Research Center for Advanced Eco-Fitting Technology[2], JST ACT-C.[3])

１．目的

地球温暖化防止のため、温室効果ガスである CO_2 の削減が国家レベルで進められている。この CO_2 排出を削減するだけでなく、一酸化炭素やアルコール類など工業的に有用な化合物に変換することは、温室効果ガスを削減し、且つ資源化することになる。電解還元法は CO_2 資源化のアプローチのひとつであり、金属電極や炭素電極を用いた研究が進められてきた。金属種によって CO_2 還元物は多岐にわたることが知られており、大きく分けて一酸化炭素、ギ酸、炭化水素類となっている。今回、一酸化炭素が主生成物である Ag と炭化水素類が主生成物である Cu をそれぞれ担持した炭素電極と、Ag と Cu とを同時に担持した炭素電極を作成した。多電子還元生成物である炭化水素類は一酸化炭素を経て生成されるとされている。そこで本研究では、担持 Ag 表面で電解還元生成した一酸化炭素を、続けて Cu で効率的に炭化水素類に還元させることを企図し検討した。炭素電極への各金属の担持状態分析し、CO_2 電解還元効率を検討した。

２．実験

金属担持電極の作成と SEM 測定

金属溶液（Ag^+, Cu^{2+}）を各濃度で調製し、-200mV vs. Ag/AgCl 低電位電解によりグラッシーカーボン電極に担持した。この担持電極を SEM 観察し、各々の担持状態を確認した。

CO_2 電解還元

$KHCO_3$ 溶液を CO_2 を通気溶存し、その溶存 CO_2 を作成した金属担持電極により、-1.7 V vs. Ag/AgCl で電解還元した。

３．結果および考察

担持金属を SEM 観察した結果、Ag は球形または凝集したようなランダム構造であり、Cu は立方晶であった。混合した担持系では、立方晶はあまり見られなかった。また、CO_2 還元生成物解析の結果、Table.1 のような結果となった。同時に析出した担持電極では Cu 担持での水素発生が抑制され、炭化水素類の精製効率が増加されている。また一酸化炭素の生成量が増加しているのは Ag だけでなく Cu からの還元によるものだと考えられる。炭化水素類が増加したことは、企図した通りに、Ag からの一酸化炭素生成増加によるものだと考えられる。これらの結果から Cu は一酸化炭素を経由して炭化水素類生成している可能性を示し、炭化水素類を効率的に生成するためには多種の金属種を組み合わせることが、有効な電極機能設計であることを示した。

Table.1 Faradaic efficiency of CO_2 reduction in $KHCO_3$ solution

	H_2	CO	CH_4	C_2H_4
Ag	-	30.96	-	-
Cu	34.55	3.89	3.07	1.03
Ag and Cu	4.49	34.87	4.83	1.79

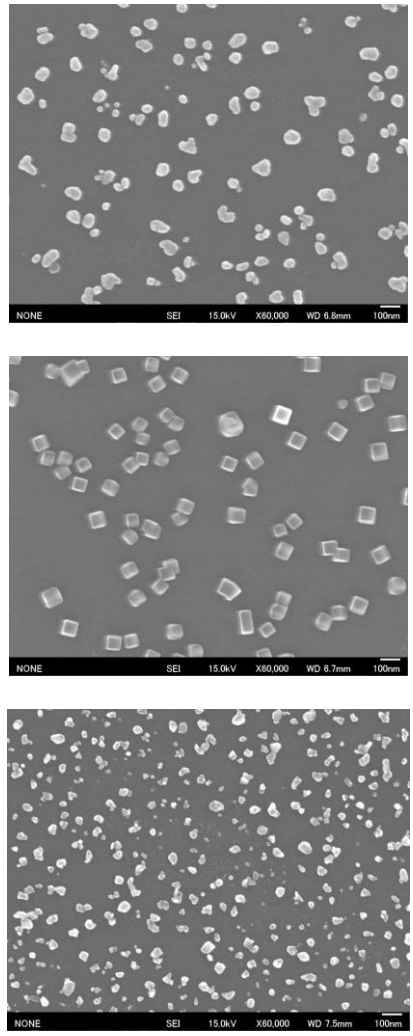


Fig.1 SEM image of metal supported glassy carbon plate: Top; Ag, Center; Cu, Bottom; Ag and Cu.

1H11

UPD を利用した銅被覆パラジウムナノ粒子電極触媒による二酸化炭素還元

○高嶋敏宏，鈴木智博，入江　寛（山梨大）

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Palladium/Copper Nanoparticle Prepared by Underpotential Deposition

Toshihiro Takashima, Tomohiro Suzuki, and Hiroshi Irie (Univ. of Yamanashi)

１．目的

二酸化炭素の電気化学的還元は大気中の二酸化炭素を有用な化学物質へと変換することができる技術であり、さらに再生可能エネルギーより得られた電力を利用した炭素資源の創出はエネルギー問題解決の観点からも注目を集め、長年盛んに研究されてきている。一方で二酸化炭素は非常に安定な化合物であることからその還元には高いエネルギーを必要とし、還元電位がかなり負電位となってしまうことが課題となっていた。しかし近年、パラジウムナノ粒子を用いた二酸化炭素還元触媒が報告され、50mV 以下の極めて小さな過電圧で二酸化炭素をギ酸へと還元できることが見出された[1]。一方で同触媒は副生成物として微量に生成する一酸化炭素により被毒され、活性低下を起こすという問題を抱えていた。そこで本研究では underpotential deposition(UPD)を利用してパラジウムナノ粒子上に銅を単原子層被覆することにより、二酸化炭素還元活性を損なわずに一酸化炭素による被毒への耐性を向上させることを目的として研究を行った。

２．実験

パラジウムナノ粒子担持カーボン触媒には Premetek 社より購入した 10wt% Pd/C(Vulcan-XC72R)を使用した。電気化学測定ではこの粉末を Nafion 溶液と懸濁して FTO 基板上に塗布したものを作用極とし、白金線(対極)、銀-塩化銀電極(参照極)および陰イオン交換膜と合わせて組み立てた密閉型三極二室セルを用いて測定を行った。銅の UPD はアルゴン雰囲気にした 0.05 M の硫酸銅溶液中にて、二酸化炭素還元は事前に 20 分間二酸化炭素をバブリングして飽和させた 0.5 M $NaHCO_3$ 水溶液中にてそれぞれ実験を行った。二酸化炭素の還元生成物の同定にはガスクロマトグラフを用いた。

３．結果および考察

Fig.1 に銅をパラジウムナノ粒子電極上に UPD した結果を示す。パラジウムナノ粒子電極は硫酸銅溶液中にて電極電位を銅の標準酸化還元電位(0.34V)よりも正の 0.35 V vs RHE に設定しても還元電流の発生が観測でき、同電位に 10 秒ほど保持することにより還元電流はほぼ見られなくなった。一方でパラジウム粒子を担持していないカーボン電極を用いて同様の実験を行った場合には全く還元電流は流れず、また 0.34 V よりも負の 0.02 V に保持した際には大きな還元電流が流れ続けた。これらの結果より、0.35 V に設定した実験条件ではパラジウム粒子上に銅が単原子層被覆されていると考えられる。

このようにして作製した銅被覆パラジウム電極を用いて二酸化炭素還元条件下における一酸化炭素被毒に対する検討を行った結果を Fig.2 に示す。電位印加直後の還元電流値の比較から分かるように二酸化炭素の還元電流は銅の UPD によりパラジウム電極よりも減少した。しかし、電位印加後 15 分より二酸化炭素と同時に一酸化炭素も電気化学セル内に導入したところ、パラジウム電極では電流値が約 85%減少したのに対し、UPD を行った電極では減少が約 65%に抑制でき、一酸化炭素の被毒による影響を軽減することができた。

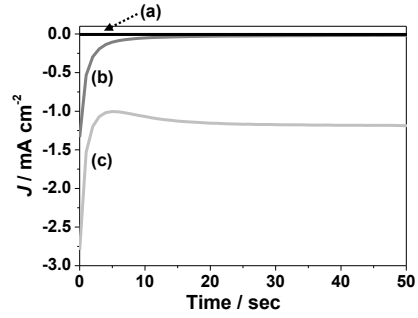


Fig.1 *j-t* curves of (a,b) Pd/C and (c) carbon electrodes measured in 50 mM $CuSO_4$. Electrode potentials were held at (a) 0.02 V and (b,c) 0.35 V.

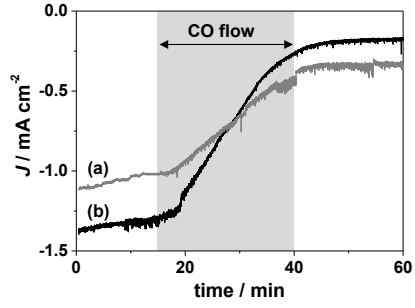


Fig.2 *j-t* curves of (a) UPD-treated Pd/C and (b) Pd/C electrodes measured under CO_2 atmosphere. CO was introduced into the electrochemical cell during the shaded period.

[参考文献]
(1) X. Min, M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4701.

1H12

CO_2 Reduction in Aqueous Ammonium Hydroxide Solution

Prastika Krisma Jiwanti,[1] Keisuke Natsui,[1] Kazuya Nakata,[2] Yasuaki Einaga[1,3]
(Keio Univ.,[1] Tokyo Univ. of Science,[2] JST-ACCEL[3])

1. INTRODUCTION

CO_2 reduction has attracted many attentions since its possibility to convert CO_2 back to fuels or become useful chemicals. However, the conversion of CO_2 into useful chemicals has so far been difficult because of the high thermodynamic stability of CO_2 molecule. Electrochemical reduction is a promising approach but requires high overpotential, which means the hydrogen evolution process becomes the competitor. In our previous work[1], electrochemical CO_2 reduction was achieved with high faradaic efficiency using the boron-doped diamond (BDD) electrode which had a chemical inertness and wide potential window. On the other hand, amine solution is known as an absorber of CO_2 in many industrial processes, because it reacts rapidly with CO_2. Herein, we investigated the electrochemical CO_2 reduction in ammonium hydroxide solution using BDD electrode.

2. METHODS

BDD electrode was made by depositing BDD film onto a silicon wafer substrate with a microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPA-CVD) machine for 8 hours. The electrochemical measurements were performed in aqueous ammonium hydroxide solution with two compartment cell (each volume: 100 mL) using Pt as the counter electrode, Ag/AgCl as the reference electrode, and BDD as a working electrode. N_2 gas was bubbled with flow rate 200 sccm in 30 minutes to remove oxygen gas in the solution. CO_2 gas was bubbled in 2 hours at the same flow rate, followed by electrochemical reduction for 2 hours at potential ranging from −1.2 V to −1.5 V *vs.* Ag/AgCl. The liquid product was analyzed using GC-MS, and gas products were analyzed using GC with FID/TCD detector.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The great advantage of amine solution to absorb CO_2 was confirmed by measuring the CO_2 concentration in the solution and compared to KOH and NaCl solution. The highest CO_2 concentration was achieved by NH_4OH solution. The absorbance capacity also increased with increasing the concentration of NH_4OH.

The products achieved from this reduction process were methanol, CH_4, CO and H_2. The maximum faradaic efficiency of methanol production was 24% at the potential −1.3V *vs.* Ag/AgCl. This faradaic efficiency is based on the 6 electrons involved in the reaction. On the other hand, CH_4 and CO produced at low efficiency. Faradaic efficiencies of products at the other reduction potentials are summarized in Table 1.

Ammonium hydroxide solution, which is used as a supporting electrolyte, reacts rapidly with CO_2 to form bicarbonate ion at pH 7-8[2]. In our experiment, the pH of the solution was achieved near the value. Therefore, it is assumed that the reduced species are bicarbonate ions. The electrochemical reduction of an aqueous ammonium bicarbonate solution was carried out at the potential −1.3V *vs.* Ag/AgCl for 2 hours to reveal the mechanism. As a result, the pH of the aqueous ammonium bicarbonate solution was around 7.9, and methanol was achieved as a main product.

Table 1. Faradaic efficiencies of products at various reduction potentials.

Potential (V *vs*. Ag/AgCl)	Methanol	CO	CH_4	H_2	Total
−1.2	2.61%	0%	0.24%	0%	2.85%
−1.3	24.3%	0.05%	0.13%	19.7%	44.2%
−1.4	15.1%	0.12%	0.03%	25.8%	41.1%
−1.5	2.02%	0.20%	0%	57.2%	59.4%

(1) K. Nakata, T. Ozaki, C. Terashima, A. Fujishima, Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed*. **53**, 871 (2014).
(2) F. Mani, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Green. Chem.* **8**, 995 (2006).

1H17

ダイヤモンド電極によるオキシトシンの電気化学測定

○浅井開[1]，栄長泰明[1,2] (慶應大理工[1]，JST-ACCEL[2])

Electrochemical detection of oxytocin using diamond electrode toward in vivo measurement

Kai Asai,[1] and Einaga Yasuki,[1,2] (Keio Univ.,[1] JST-ACCEL[2])

１．目的

ペプチドホルモンのオキシトシンは、近年その神経伝達物質としての役割に注目が集まっている。人間における信頼関係への寄与[1]など、種々の“繋がり”に関連する生理作用が明らかになる一方で、その作用機構の詳細は不明な部分が多い。そこで、オキシトシンのリアルタイムでの *in vivo* 測定が必要と考えられる。本研究では、迅速なリアルタイム検出を可能とする電気化学的手法を用い、広い電位窓や小さなバックグラウンド電流等の特徴を有するホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 電極による、オキシトシンの直接測定を目指した。さらに、オキシトシンと酷似した構造を有し測定競合物質であるバソプレシンとの選択的な測定を目指した。

２．実験

測定電極には､マイクロ波プラズマ CVD 法により成膜した BDD を用いた｡まず、サイクリックボルタンメトリー（CV）によりオキシトシンの電気化学的挙動を調べた。続いて、生体内の微小領域における連続的な測定を想定して、微小な電気化学セル（測定領域：~20 μL）および BDD マイクロ電極（先端直径：~20 μm、**Fig 1**）を作製し、オキシトシンのフロー測定を行った。

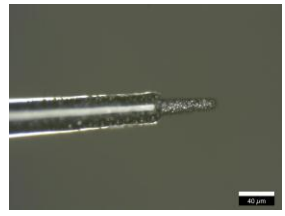


Fig 1. Image of BDD microelectrode. Scale bar is 40 μm.

３．結果および考察

CV 測定の結果、0.66 V (vs. Ag/AgCl) にオキシトシンの酸化ピークが観測された（**Fig 2**)。グラッシーカーボン（GC）電極においても BDD と同様の酸化反応が観測されたが、その感度（シグナル−バックグラウンド比）を比較すると、BDD の約 1/4 程度であり、白金電極においては明確な酸化シグナルは観測されなかった。このことより、BDD を用いることで高感度なオキシトシンの測定が可能であることが示された。

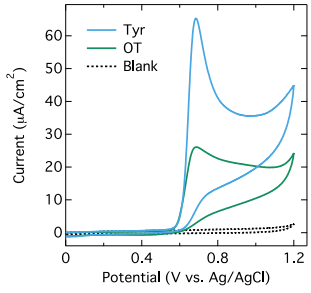


Fig 2. CVs of 0.1 mM oxytocin (OT) and tyrosine (Tyr) in phosphate buffer (pH 7.3). Scan rate: 0.1 V/s.

オキシトシンを構成する 9 つのアミノ酸のうち、電気化学的に活性であるのはチロシンのみである[2]。また、チロシンとオキシトシンのボルモグラムを比較した結果、両者で同様の電気化学的挙動を示した（**Fig 2**)。したがって、0.66 V のシグナルはチロシンの酸化反応に由来すると考えられる。

このシグナルを用いて、BDD マイクロ電極を用いた連続的なフローインジェクション分析 (FIA)を、1.0 V の定電位測定にて行った。その結果、オキシトシン濃度とピーク電流値との間に高い直線性が得られた（**Fig 3**)。理論検出限界は 50 nM (S/N = 3) と求められた。これにより、オキシトシンの連続的かつ定量的な測定に成功した。

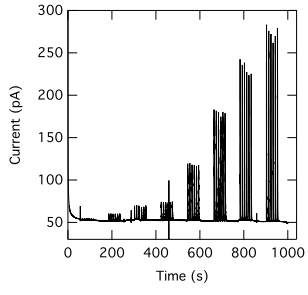


Fig 3. Flow injection analysis of oxytocin (0.1-10 μM) in Tris buffer (pH 7.4) by BDD microelectrode.

バソプレシンもチロシンを構造中に有するため、**Fig 2** のオキシトシンと極めて似たボルタモグラムを与えた。そこで、以上で用いていた as-deposited の BDD に対して、陽極酸化による酸素終端化処理を施すと、両者のボルタモグラムに静電相互作用に由来すると考えられる明確な違いが生じた。表面終端の異なる 2 種類の BDD を用いることで、バソプレシン存在下におけるオキシトシンの選択的な測定が可能となった。

(1) Kosfeld, M., Heinrichs, M., Zak, P. J., Fischbacher, U. and Fehr, E. *Nature* **435,** 673–676 (2005).
(2) Reynaud, J. A. *et al*. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*. **114**, 195–211 (1980).

1H18

金ナノ粒子埋め込みスパッタカーボン薄膜電極の砒素イオン検出への応用

○丹羽　修[1,3]，加藤大喜[2,3]，鎌田智之[3,4]，柳澤博幸[2]，加藤　大[3]（埼玉工大[1]，筑波大[2]，産総研[3]，千葉工大[4]）

Application of Au Nanoparticle-Embedded Sputter Deposited Carbon Film Electrode for As^{3+} ion Detection

Osamu Niwa,[1,3] Daiki Kato,[2,3] Tomoyuki Kamata,[3,4] Hiroyuki Yanagisawa,[2] and Dai Kato[3]　(Saitama Inst. of Tech.,[1] Univ. of Tsukuba.,[2]　AIST.,[3] Chiba Inst. of Tech.[4])

１．目的

砒素をはじめとする重金属は、極めて有害で、飲料水などと共に体内に取り込むと重篤な症状を引き起こすことが知られている。重金属イオンの簡便で高感度な検出法としてアノーディックストリッピング(ASV)法が知られており、水銀電極が古くから用いられてきたが、その毒性から近年、カーボンや貴金属など他の安全な電極が使用されている。砒素イオンは、カーボン電極上に堆積することが難しく、金を含む電極が多く利用されてきた。中でも金粒子を電気化学的に堆積させたカーボンやダイヤモンド電極で高感度な砒素イオンの検出が達成されている[1]。しかしながら、金粒子とカーボン電極は、物理的な相互作用で付着しているため長期的な安定性が課題である。更に、活性が高いとされる 10 nm 以下のナノ粒子を均一に作製するのは、難しい。我々は、金とカーボンを共スパッタすることで、5 nm 以下の金ナノ粒子が埋め込まれたカーボン薄膜電極を開発した。今回、この電極を用いた砒素イオンの検出について報告する。

２．実験

電極は、アンバランストマグネトロン(UBM)スパッタ装置を用いた。ターゲットのパワーを独立に制御できる 2 元スパッタにより金とカーボンを共スパッタして作製した。作製した電極の金の濃度や金粒子の粒径を XPS や TEM により評価した。また表面の金の酸化還元ピークの面積により評価した。砒素(3 価)イオンの分析は、-0.8 V(vs Ag/AgCl)で 120 秒、砒素イオンの還元による濃縮を行った後、矩形波ボルタンメトリで測定した。また、水道水を用いた添加回収実験を行うと共に、ICP-MS の結果と比較を行った。

３．結果および考察

UBM スパッタの際にターゲットのパワーを変えることでカーボン膜中の金濃度を 13～21at%まで変化させた。得られた Au ナノ粒子は、3～5 nm の直径であり、電気化学的に作製した微粒子に比べ、かなり微細化されていることが分かった[2]。砒素イオンの検出を行ったところ、1－100 ppb の範囲で濃度と電流値の間に直線が得られた。また、検出限界は、0.55 ppb で、WHO の基準値以下まで検出が可能であった。Fig.1 に金微粒子を電気化学的に堆積された電極と金ナノ粒子が埋め込まれた電極を用いて繰り返し測定を行った時の電流値の経時変化を示す。前者では、最初は大きな電流値が観測されるが、その後急速に減少した。一方、金ナノ粒子が埋め込まれたカーボン薄膜電極では、電流値の低下は殆ど見られなかった。これは、粒子が一部を表面に出す形で、安定なカーボン膜中に埋め込まれているためと考えられる。実際、繰り返し測定後に金の酸化還元ピークを CV により測定すると、繰り返し測定前と大きな変化は観測されなかった。

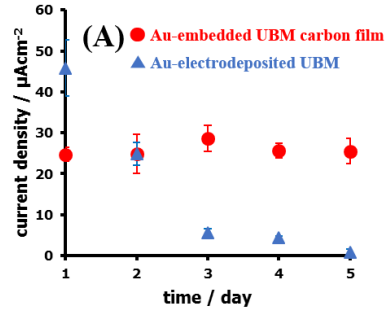


Fig.1 Stability of As measurement at the Au-embedded UBM carbon film (circle, Au=17 at%) and the Au-electrodeposited UBM carbon film (triangle) electrodes.

水道水を試料に用い、これに一定濃度の砒素イオンと代表的な妨害イオンである銅イオンを加えて測定を行った。1000ppb の銅イオンの存在下では、測定が難しいが、溶液に EDTA を加えることで銅イオンの影響を抑制して定量的な測定を行うことができた。また、測定結果は ICP-MS を用いて得られた結果と良好な相関が見られた。

(1) D. Yamada, T. A. Ivandini, M. Komatsu, A. Fujishima, Y. Einaga, J. Electroanal. Chem., 2008, 615, 145.
(2) D. Kato, T. Kamata, D. Kato, H. Yamagisawa, O. Niwa, Anal. Chem., 2016 in press

1H19

カーボンナノチューブ/グラフェンハイブリッド膜の電気化学バイオセンシグへの利用

○小森喜久夫[1]，Trupti Terse-Thakoor[2]，酒井康行[1]，Ashok Mulchandani[2]
（東大生研[1]，カリフォルニア大リバーサイド[2]）

Utilization of Carbon Nanotubes/Graphene Hybrid Films for Electrochemical Biosensing

K. Komori,[1] T. Terse-Thakoor,[2] Y. Sakai,[1] and A. Mulchandani[2] (Univ. of Tokyo,[1] Univ. of California, Riverside[2])

１．目的

グラフェン表面からカーボンナノチューブを垂直方向に成長させた、継ぎ目のない３次元構造のハイブリッド膜（CNTs/G 膜）は、基板表面などでの単位面積当たりの有効面積を著しく拡大できる利点がある。我々の研究グループでは、高感度電気化学バイオセンサの開発に向けた検討を行ってきている[1,2]。

これまでに、酵素ペルオキシダーゼや、そのモデルのヘムペプチド（HP）[1]を修飾した CNTs/G 電極の電気化学特性や、基質である H_2O_2 に対する応答を調べてきた。今回、ペルオキシダーゼの活性中心のヘミンに着目した。ヘミンは、酵素に比べて触媒活性は低くなるものの、分子量が小さいために CNTs/G 膜表面での被覆量を著しく増大させることができるため、H_2O_2 の検出感度が向上したりダイナミックレンジが拡大したりする可能性がある。そこで本研究では、ヘミン修飾 CNTs/G 電極を作製し、その電気化学特性を調べた。

２．実験

熱化学気相成長法（CVD 法）で銅箔表面にグラフェンを成長させ、次にグラフェン表面上に触媒となる鉄を蒸着した後、さらに熱 CVD 法でグラフェン表面から CNTs を成長させた。銅箔および鉄を化学的に除去した後、CNTs/G 膜を得た。CNTs/G 膜を GC 電極表面（直径 1.6 mm）に貼り付けることにより、CNTs/G 電極を得た。この電極を、1-ピレン酪酸 *N* ヒドロキシスクシンイミドエステルを含む DMF と、ヘキサメチレンジアミンを含む pH 7.4 リン酸緩衝液にそれぞれ浸漬させた後、ヘミンを含む DMSO を 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド)水溶液で希釈した溶液に浸漬させて、CNTs/G 膜表面にヘミンを固定化した。CV およびアンペロメトリーで、ヘミン/CNTs/G 電極の特性を評価した。アンペロメトリーでは、pH 7.4 リン酸緩衝液中で電極に+150 mV vs. Ag|AgCl を印加し、H_2O_2 添加後の定常電流から H_2O_2 に対するヘミンの触媒活性を評価した。

３．結果および考察

作製したヘミン/CNTs/G 膜修飾 GC 電極の CV 測定を行った。その結果、–310 mV 付近にヘミンの鉄 2 価/3 価のレドックスピークが得られた。また、100 mV s^{-1} 以下では、ピーク電流値は掃引速度に比例した。この関係から、CNTs/G 膜表面に固定化された電気化学的に活性なヘミンの被覆量を調べたところ、約 4.0×10^{-11} mol cm^{-2} であった。比較として、グラフェン電極にヘミンを固定化したとき（ヘミン/G）の値も調べたところ、約 7.0×10^{-12} mol cm^{-2} であった。この違いは、３次元構造の CNTs/G 電極と平面構造のグラフェン電極の表面積の差によるものである。しかしながら、ヘミン/G 電極での値は、これまでに報告されている平面で単層を形成しているときの値（3×10^{-10} mol cm^{-2}）よりも２桁小さくなった。この理由として、現時点でのヘミンの固定化方法が最適ではない可能性が高い。

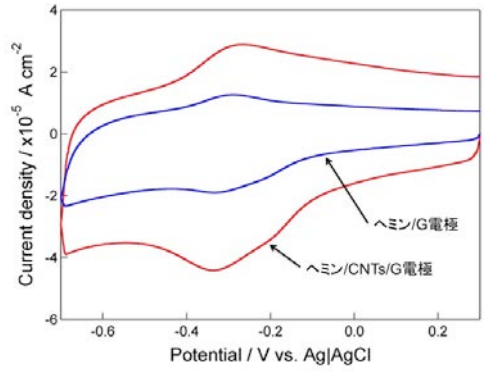


図　pH 7.4 リン酸緩衝液中でのヘミン/CNTs/G 電極とヘミン/G 電極の CV（掃引速度：250 mV s^{-1}）

次に、H_2O_2 によるヘミンの触媒還元電流応答を調べた。ヘミン/CNTs/G 膜での応答は、ヘミン/G 膜よりも約５倍大きくなった。これも、ヘミンの被覆量の違いによるものだと推測される。

現時点では、ヘミンの固定化法が最適ではないものの、CNTs/G 膜を用いることで、平面構造の電極と比べて、ヘミンの固定化量を増大でき、H_2O_2 に対する検出感度が向上した。

(1) K. Komori, T. Terse-Thakoor, A. Mulchandani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 3647 (2015).
(2) T. Terse-Thakoor, K. Komori, P. Ramnani, I. Lee, A. Mulchandani, *Langmuir* **31**, 13054 (2015).

1H20

光電気化学式グルタチオンセンサーにおけるインピーダンス解析法の開発

○片岸賢翼[1], 倉賀野朝子[1], 寺島千晶[2], 中田一弥[1,2],
勝又健一[2], 星芳直[1], 四反田功[1,2], 近藤剛史[1,2], 湯浅真[1,2], 板垣昌幸[1], 藤嶋昭[2]
(東理大理工[1] 東理大総研光触媒セ[2])

Development of impedance analysis method in the photoelectrochemical glutathione sensor

Kensuke Katagishi[1],Asako Kuragano[1], Chiaki Terashima[2], Kazuya Nakata[1,2],
Kenichi Katumata[2], Yoshinao Hoshi[1], Isao Shitanda[1,2], Takeshi Kondo[1,2], Makoto Yuasa[1,2],
Masayuki Itagaki[1] and Akira Fuzishima[2] (Tokyo Univ. Sci[1] PIRC[2])

---

1. 目的　グルタチオン (GSH) は血液中に高濃度で存在し，抗酸化作用を持っているので血液中の GSH 濃度を測定することは非常に重要である [1)]．光触媒を用いた光電気化学式センサーは電気化学センサーと比べ，印加電位を低く抑えることができ，高感度なセンシングが期待できる．既報により，酸化チタンの内部に金を分散させた新規光触媒材料を用いることで GSH を選択的に検出できることが確認された [1)]．そこで，本研究ではより高感度な GSH センサーの開発を目指し，酸化チタンの形状・金の量を変化させ，インピーダンス解析に基づいた最適条件の模索を行った．

2. 実験　電極の作製方法は，まずフッ素ドープ酸化スズ導電基板に，ジイソプロポキシビス (エチルアセトアセテート) チタンと 1-ブタノールを混合した酸化チタン前駆体溶液をスピンコートし，450 ℃で 2 時間焼成した．次にポリビニルピロリドンにエタノール，酢酸，塩化金酸を加え 1 時間撹拌した溶液にチタンテトライソプロポキシドを加え酸化チタン前駆体溶液を調整した．この溶液をエレクトロスピニング (ES) 法を用いて先ほどの基板に成膜し，500 ℃で 2 時間焼成することで内部に金を分散させた電極を作製した．酸化チタン膜の形状変化，金の量の違いによる光電気化学特性を比較するために，参照極に銀/塩化銀電極，対極に白金メッシュ，電解液にリン酸緩衝生理食塩水，光源にソーラーシミュレーター (1 SUN) を用いてポテンショスタットと接続し，GSH を 0.5 mM 添加してインピーダンス測定を行った．

3. 結果と考察　ES 法の条件を変更し，金の量における酸化チタン膜の電気化学反応を比較するためにインピーダンス測定し，等価回路を用いてフィッティングした．今回，酸化チタン膜と電解液界面における電荷移動抵抗と空間電荷層容量に着目した．酸化チタンの形状が繊維状であり，さらに金の量が多い電極の方が電荷移動抵抗は小さくなり，空間電荷層容量は大きくなったことが分かった (図 1)．これは反応表面積が増え，金の量が増えることで電荷移動が素早く進み，GSH の酸化反応が促進されたためであると考えられる．更に，GSH 添加による電流密度の上昇値も金の量が多い電極の方が大きくなった．よって，金の分散量 0.1 g の電極を用いれば高感度な GSH センサーとして期待できる．

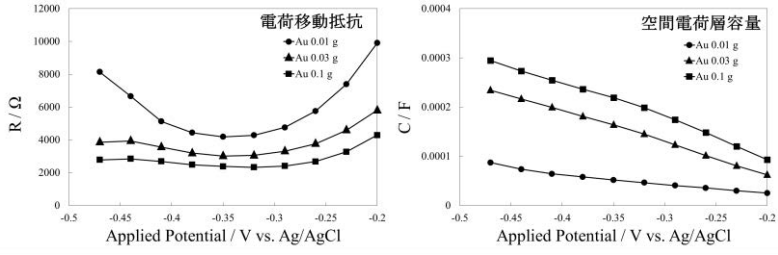


図 1　金の分散量を変化させたときの電荷移動抵抗と空間電荷層容量の電位依存

参考文献

1) A.Devadoss *et al.*, *J.Mater.Chem B*, 2016,4,220-228.

特 1H21

A Single Biosensor for Electrochemical Evaluating the Levels of Copper Ion and L-cysteine in a Live Rat Brain with Alzheimer′s Disease

Yang Tian, Yongping Luo, and Limin Zhang, (East China Normal University, P. R. China)

1. Introduction

With the aging of the world population, Alzheimer′s disease (AD) has become an increasing and serious public health problem in the industrialized world. Metal ions, as relatively vital messengers, have been proposed to play significant role in the assembly and neurotoxicity of AD amyloid β fibrils. Many evidences have indicated that metal ions are closely implicated in the pathogenesis of AD, especially Cu^{2+}. Neurofibrillary tangles and senile plaques isolated from AD brains are capable of generating toxic ROS that depend on the presence of Cu^{2+} and Fe^{3+}. Cu^{2+} ions are found concentrated within senile plaques of Alzheimer’s disease patients directly bound to amyloid-β peptide (Aβ) and are linked to the neurotoxicity and the generation of oxidative stress. On the other hand, L-cysteine (CySH), a thiol-containing amino acid, has also received great attention owing to the fact that abnormal concentration of CySH is considered to be signal for many brain diseases such as AD, Parkinson′s disease, and so on. However, the detailed mechanism is still unknown. Thus, it is still the bottleneck to develop in vivo monitoring strategies of Cu^{2+} and CySH involved in brain chemistry for progress in understanding the roles that Cu^{2+} and CySH play in pathological and physiological events of brain.

2. Experimental

All procedures involving animals were conducted with approval of the Animal Ethics Committee in East China Normal University, China. The adult male Wistar rats (300-350g) were purchased from Shanghai SLAC Laboratory Animal Co. Ltd. (Shanghai, China). The rats were anesthetized using chloral hydrate with initial dose of 300 mg/kg (i.p.). During the surgical procedures, additional doses of 100 mg/kg (i.p.) to remain anesthesia after per hour. The rats were placed in a stereotaxic frame (Beijing Tide-Gene Biotechnology Development Center) with the incisor bar set at 5 mm above the interaural line and appropriately placed holes were drilled through the skull. The CEME/Au/1, 2-NQ+FcTH electrode was implanted in different regions in rat brain of the left striatum, the cortex, the dorsal hippocampus, ac-cording to standard stereotaxic procedures. Another 2 mm plastical cannula was located at ~5 mm far from working electrode, in which reference and counter electrodes were introduced. The surgical procedures for two-vessel occlusion ischemia were undertaken during in vivo measurements. Throughout the operation, supplements of chloral hydrate (100 mg/kg) were given as required. In the whole surgery, the body of temperature of the animals was kept at 37°C.

3. Results and Discussion

We have developed a two-channel ratiometric biosensor for Cu^{2+} determination in a rat brain, but this sensor is suffering from the inaccurate detection from two different working electrodes [1]. In this work, a single ratiometric biosensor was first designed and developed for determination of Cu^{2+} and CySH with high selectivity, accuracy, and sensitivity, and successfully applied in real-time evaluating the levels of Cu^{2+} and CySH in a live rat brain with AD. Four new strategies were mainly developed: (1) N, N-di-(2-picoly)ethylenediamine (DPEA) was synthesized as specific recognition element for Cu^{2+} by means of coordination interaction. Electrochemical reduction peak of Cu^{2+} was obtained at 195 mV vs. Ag/AgCl at DPEA-modified electrode, and the peak current increased with the increasing concentration of Cu^{2+}. More interestingly, this peak current decreased after the addition of CySH, which was attributed the release of Cu^{2+} from DPEA-Cu^{2+} complex when CySH bond to the Cu^{2+} center. (2) HS-DNA-MB with a separated peak potential at -290 mV vs. Ag/AgCl was designed as inner-reference element to provide a built-in correction for avoiding the complicated brain interferences. The peak observed at -290 mV ascribed to MB stayed almost constant with the changes of Cu^{2+} and CySH, resulting in the ratiometric determination with high accuracy using a single biosensor. (3) Gold nanoleaves electrodeposited onto carbon fiber microelectrode (CFME) improved the sensitivity toward detection of Cu^{2+} and CySH by ~ 4.5 fold to fulfill the requirements for in vivo detection, due to the larger surface area and higher electrocatalytic activity. (4) The significant analytical performance of this single ratiometric biosensor established a direct and reliable approach for in vivo evaluating the levels of Cu^{2+} and CySH in a live rat brain with AD. To the best of our knowledge, it is the first report that the concentration of Cu^{2+} increased by ~5-fold and that of CySH decreased by ~3-fold in the rat brains with AD, compared with those in the normal rat brains [2].

[1] X. Chai, X. Zhou, Y. Qin, L. Zhang, G. Shi, and Y. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8129 (2013).
[2] Y. Luo, L. Zhang, W. Liu, Y. Yu, and Y. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 14053 (2015).

1H24

尿素のウレアーゼ反応中間体の電解酸化による含窒素カーボン電極の作製

○松浦宏昭，赤部周平，内山俊一（埼玉工大）

Fabrication of Carbon Electrodes Modified with Nitrogen-Containing Functional Groups by Electrode Oxidation of Intermediate Generated by Urease-Catalyzed Hydrolysis of Urea

Hiroaki Matsuura, Syuhei Akabe, and Shunichi Uchiyama (Saitama Institute of Technology)

１．目的

これまでに我々のグループでは、カルバミン酸の電解酸化によるカーボン表面への含窒素官能基群（例えば、1 級アミン等）の電解導入について報告してきた [1,2]。本研究では、ウレアーゼによる尿素の酵素反応中間体を電解酸化することでグラッシーカーボン（GC）電極表面への含窒素官能基群の導入を試みた結果について報告する。また、表面改質を施した含窒素 GC 電極を用いた亜硝酸イオンといった無機イオンとの電極反応特性について評価した内容を報告する。

２．実験

1 M 尿素水溶液中に GC 電極を浸して作用極とし、銀／塩化銀(NaCl)電極と白金線をそれぞれ参照極と対極に使用して、ウォーターバスを用いて溶液温度を 50℃に保った。温度が一定となったところで、+1.1 V の電位を作用極に印加して、電流が安定したところで尿素溶液内に 10 mg のウレアーゼ（ナタ豆由来、140 units/mg）を投入してウレアーゼ反応中間体の電解酸化を 1 時間行い、含窒素 GC 電極を作製した。得られた含窒素 GC 電極を用いて、亜硝酸ナトリウムを含む 1 M 硫酸中でサイクリックボルタンメトリーを行い、亜硝酸イオンの酸化還元波について、未処理の GC 電極と比較・検討した。

３．結果および考察

GC 電極を用いて、尿素のウレアーゼ反応中間体の電解酸化を行った際の酸化電流の時間変化を計測したところ、時間の経過と共に酸化電流は大きくなる傾向を示した。一方、これまでに報告したカルバミン酸の電解酸化による GC 電極表面の改質時に測定した酸化電流の時間変化と比較した場合、カルバミン酸電解による表面改質時は酸化電流が 10 分程度でほぼ一定値を示したのに対して、尿素のウレアーゼ反応中間体の電解酸化では、電流の増大が 420 分を経過しても継続し、また電流値そのものもカルバミン酸電解時と比べて大きい値を示した。このことから、カルバミン酸電解とウレアーゼ反応中間体の電解では、GC 電極表面の改質形態（含窒素官能基の量や種類）が異なると予想される。

次に、作製した電極を用いて、亜硝酸イオンの電極反応特性を評価した。0.2 mM 亜硝酸ナトリウムを含む 1 M 硫酸中で測定したサイクリックボルタモグラムを図 1 に示す。未処理の GC 電極のサイクリックボルタモグラムと比較して、本研究で作製した含窒素 GC 電極のそれでは、亜硝酸イオンの酸化波および還元波がそれぞれ観察された。また、亜硝酸イオンの還元波は +1.2 V～-0.5 V の電位範囲において少なくとも 2 つの還元波として観察されることがわかる。これは表面活性点の種類が異なることによる電極触媒反応機構の違い（反応電子数等）が考えられるが、現段階で明確な電極反応機構は明らかとなっていない。以上の検討結果から、従来報告しているカルバミン酸の電解酸化による GC 電極の表面改質と同様にウレアーゼ反応中間体の電解酸化においても GC 電極表面の電解改質が進行し、亜硝酸イオンの電極触媒特性が示されることを明らかとした。

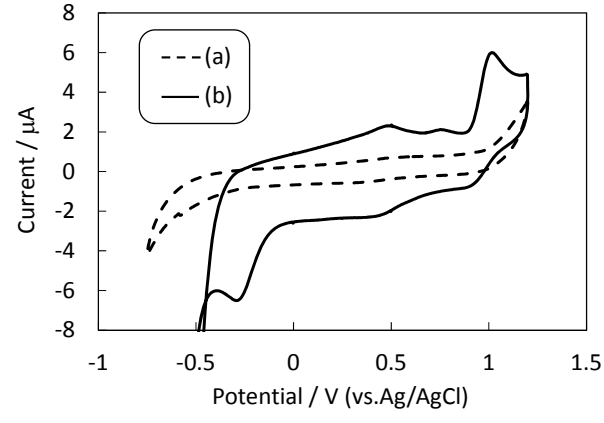


Fig.1 Comparison of CVs of a bare GC (a) and a modified GC (b) recorded in 1 M sulfuric acid electrolyte containing 0.2 mM sodium nitrite . Sweep rate: 50 mV/sec.

(1) S. Uchiyama, H. Watanabe, H. Yamazaki, A. Kanazawa, H. Hamana, and Y. Okabe, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F31 (2007).
(2) A. Kanazawa, T. Okajima, S. Uchiyama, A. Kawauchi, and T. Osaka, *Langmuir*, **30**, 5297 (2014).

1H25

異種金属複合活性中心を有する電極触媒の酸素還元活性

〇室谷岳志，加藤優，八木一三（北海道大学）

Oxygen Reduction Activity of Electrocatalyst with Active Center Including Different Metal Species

Takeshi Murotani, Masaru Kato, and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

１．目的

地球温暖化など環境への影響から、二酸化炭素を発生しない発電デバイスとして、燃料電池への関心が高まっている。しかし電極触媒として用いられる白金系合金触媒は、白金の埋蔵量、コストの面から問題を抱えている。特にカソードでの酸素還元反応(oxygen reduction reaction, ORR)は、反応速度が遅く、多量の白金を必要とするため、白金フリーな電極触媒の開発が急務となっている。そこで生体内金属酵素における ORR が、白金よりも低いエネルギー損失で進むことが知られており、その活性中心を模倣した触媒に注目が集まっている。そこで生体内に存在し、高い ORR 活性を持つことが知られる酵素である Cytochrome c oxidase (C*c*O)に注目した。C*c*O は鉄錯体と銅錯体からなる異種金属複核構造を持ち(Fig. 1)、この鉄と銅の間隙に酸素が配位することで、より小さな過電圧で効率よく反応が進行する。[1] 本研究においては、この異種金属複核構造を模倣し、安価でより高活性な ORR 電極触媒の開発を試みた。また、触媒調製条件の最適化、電極触媒活性評価、そして、キャラクタリゼーションを行った。

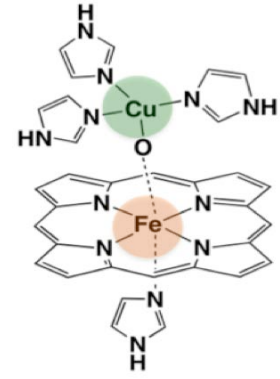


Fig. 1 C*c*O の活性中心の構造

２．実験

カーボンブラック(Vulcan XC-72)に酸化処理を施して担体とした。(以後、oVC と呼称)鉄錯体として hemin[2]、銅錯体として Cu-Hdatrz (Hdatrz=3,5-diamino-1,2,4-triazole)[3] を用い、それぞれの錯体を oVC に担持させた前駆体 Fe/oVC、Cu/oVC を調製した。また Fe/oVC と Cu/oVC を質量比 1：1 で混合し、Fe+Cu/oVC を得た。これらを誘導加熱炉によって Ar 雰囲気下,600-1050℃で焼成し、[Fe/C] 、[Cu/C]および [Fe+Cu/C]を得た。これらの電極触媒における ORR 活性を回転リングディスク電極(RRDE)を用いたリニアスイープボルタンメトリー(LSV)によって評価した。さらに触媒の表面状態を X 線光電子分光法（XPS）によって解析し、金属含有量を誘導結合プラズマ蛍光分光法(ICP-AES)によって算出した。

３．結果および考察

Fe+Cu/oVC を高温で焼成した[Fe+Cu/C] は Fe+Cu/oVC に比べて反応開始電位（E_{onset}）が貴な値であったことから、より高い ORR 活性を持つことが確認された。このように炭素担体に金属錯体を担持、焼成することで、炭素構造の熱分解・再編成に伴い、metal-N サイトがグラファイトシート内に導入されて ORR 活性が向上したと予想される。[4] また[Fe+Cu/C]は [Fe/C]および[Cu/C]よりも高い ORR 活性を示すことが確認されたため(Fig. 2)、鉄と銅が活性サイト内に共存することにより、ORR 活性が向上したと考えられる。この[Fe+Cu/C]において加熱温度を検討した結果、750℃で調製した触媒が最も高い ORR 活性を示した。加えて[Fe+Cu/C]における鉄と銅の担持比を検討したところ、鉄：銅＝１：１のとき最も高い ORR 活性を示した。更に[Fe+Cu/C]における鉄と銅の実際の含有量を XPS 及び ICP-AES により実際に測定したところ、鉄：銅＝１：１が保持されていることが確認された。また[Fe+Cu/C]はアルカリ性の電解液中において高い ORR 活性を示した。N1s 領域の XPS を解析すると、[Fe+Cu/C]は焼成前に比べてピロール型の窒素原子が減り、ピリジン型及び四級型窒素原子が増えていることがわかった。これにより五員環由来のピロール型窒素がより構造的に安定な六員環由来のピリジン型及び四級窒素に変化することで、ORR 活性の向上に寄与した可能性が示唆される。

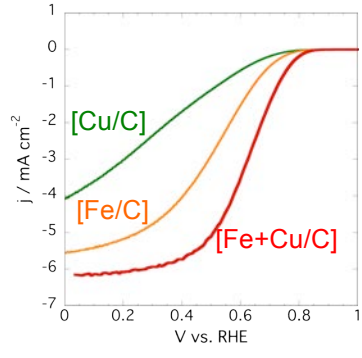


Fig. 2 [Cu/C], [Fe/C], [Fe+Cu/C]の酸素飽和 Britton Robinson buffer(pH 7)中での LSV

(1) J. K. Nørskov *et al., Inorg. Chem.,* **49**, 3567–3572 (2010). (2) Z.-X. Liang *et al., J. Phys. Chem. C*, **115**, 2604–2610 (2011). (3) M. Thorum *et al., Angew. Chem., Int. Ed.* **48,** 165 (2009) . (4) Lin, L *et al., J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11027−11033(2014).

特 1H26

ORR 電極触媒の新展開

○大坂武男（東工大総合理工）

Novel ORR Electrocatalysts
Takeo Ohsaka (Tokyo Tech.)

本発表では、最近我々が取り組んでいる酸素還元用の新規電極触媒（（１）、（２）、（３）、Fig. 1）を紹介し、Pt/C と比べての優位性等について考察し、総述する。

（１）タンタル酸化物/白金ナノ複合構造体触媒[1-4]
（２）Pt-M_1 および Pt-M_1-M_2 コアシェル構造体触媒[5-7]
（３）窒素ドープカーボン触媒[5-12]

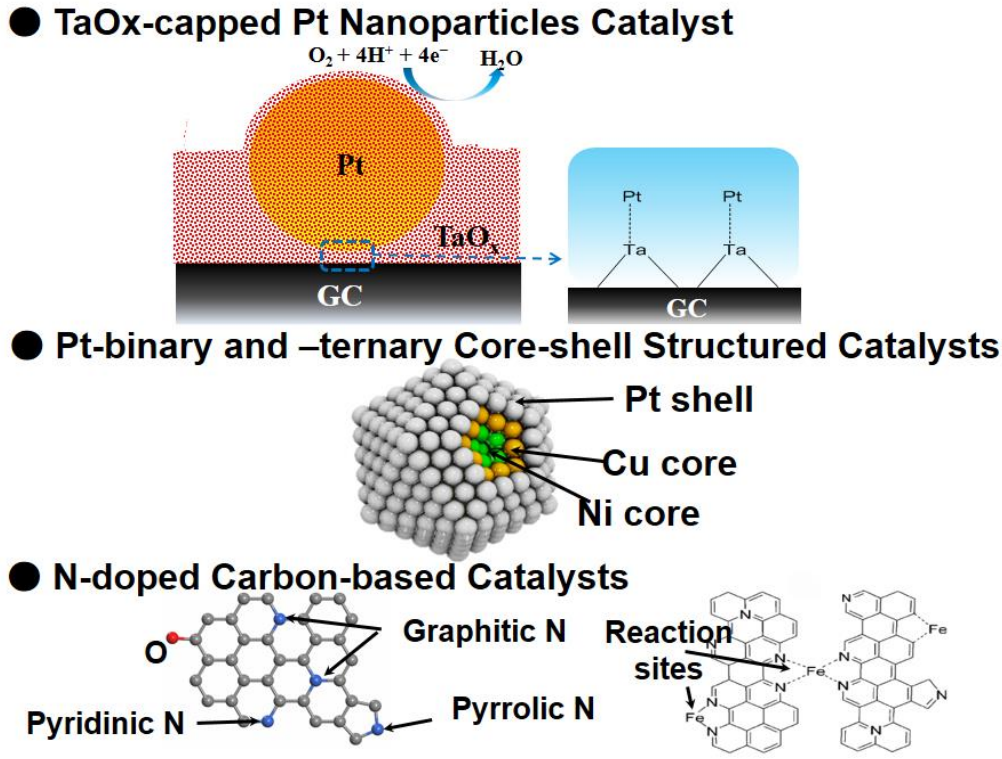


Fig. 1 Novel ORR Electrocatalysts

参考文献

1) Z. Awaludin, M. Sizuki, J. Masud, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, 115, 25557 (2011).
2) Z. Awaludin, J. G. S. Moo, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Mater. Chem. A*, 1, 14754 (2013).
3) Z. Awaludin, M. Safuan, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Mater. Chem. A*, 3, 16791 (2015).
4) Z. Awaludin, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Power Sources*, 268, 728 (2014).
5) S. H. Noh, B. Han, T. Ohsaka, *Nano Research,* 8, 3394 (2015).
6) S. H. Noh, M. H. Seo, X. Ye, Y. Makinose, T. Okajima, N. Matsushita, B. Han, T. Ohsaka, *J. Mater. Chem. A*, 3, 22031 (2015).
7) S. H. Noh, D. H. Kwak, M. H. Seo, T. Ohsaka, B. Han, *Electrochim. Acta*, 140, 225 (2014).
8) A. Muthukrishnam, Y. Nabae, T. Hayakawa, T. Okajima, T. Ohsaka, *Catalysis Sci. & Technolog.*, 5, 475 (2015).
9) A. Muthukrishnam, Y. Nabae, C-W. Chang, T. Okajima, T. Ohsaka, *Catalysis Sci. & Technolog.*, 5, 1764 (2015).
10) J. Wu, D. Zhang, H. Niwa, Y. Harada, M. Oshima, H. Ofuchi, Y. Nabae, T. Okajima, T. Ohsaka, *Langmuir*, 31, 5529 (2015).
11) A. Muthukrishnam, Y. Nabae, T. Ohsaka, *RSC Advances*, 6, 3774 (2016).
12) A. Muthukrishnam, Y. Nabae, T. Okajima, T. Ohsaka, *ACS Catalysis*, 5, 5194 (2015).

1H29

Pd をベースとした種々の合金触媒のアルカリ性水溶液中における酸素還元反応の触媒活性

○郡司 貴雄[1]、田邉 豊和[1]、金子 信悟[2]、松本 太[1]
(神奈川大学[1]、神奈川大学工学研究所[2])

Electrocatalytic Activity towards Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media over Pd based Bimetallic Compounds.

Takao Gunji,[1] Toyokazu Tanabe, [1] Shingo Kaneko[2] and Futoshi Matsumoto[1]
(Kanagawa Univ.,[1] Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.,[2])

1．目的　現在、カソード側で生じる酸素還元反応(ORR)用電極触媒として白金(Pt)が多用されている。しかし、Pt の埋蔵量は極めて少なく、燃料電池の普及のために Pt を大幅に削減する必要がある。Pt と同じ 8 属金属であるパラジウム(Pd)は Pt と比較して安価な金属であり、豊富な資源量、またアルカリ性電解質中における酸素還元反応においては Pt を上回る触媒特性が発現されることから[1]、Pt の代替触媒として注目されている。ところで、Pt の触媒活性を向上させるために他元素を添加し、合金(コアシェル)化することによって、Pt の質量活性を上げる手法が多く提案されている[2]。本研究では、Pt と合金化することによって高い触媒活性を発現した Fe, Co および Ni を第二元素として使用し、Pd と合金化した触媒についてアルカリ性水溶液中で ORR 活性の検討を行った。

2．実験　Pd 系合金ナノ粒子(Pd_3M NPs)は共含浸法によって合成した。メタノール中に担持体として使用したカーボンブラック(CB)を分散させ、その懸濁液に Pd および第二元素 *M* (*M* = Fe, Co and Ni)の前駆体を Pd が全体の 20 wt.%、Pd と第二元素の mol 比が 3：1.1 になるように調整し、乾燥した後、得られた粉末を水素下、250 ℃ で還元することで得た。得られた触媒を Ar 下 400 ℃ でアニール処理を施した。電気化学測定はグラッシーカーボン上に固定した触媒を電極とし、電気化学的前処理は 0.05 ～1.1 V の範囲を 25 または 1500 サイクル(CVs)行い、酸素飽和 0.1 M NaOH 水溶液中において、1600 rpm, 20 mVs^{-1} の条件を用い電気化学測定を行った。

3．結果および考察　Figure 1 に合成した触媒の粉末 X 線回折図形を示す。合成したすべての触媒 Pd_3M NPs/CB(*M* = Fe, Co and Ni)は Pd と同様の fcc 構造を有しており、Pd 単体触媒と比較して、ピークが高角側にシフトしていた。これは Pd よりも原子半径が小さい元素が添加することによって、fcc 構造である結晶格子が縮小することに起因する結果である。この結果から、第二元素は Pd と構造変化が生じることなく均一に固溶していることがわかった。また、合成した触媒の STEM 像とそれに対応する EDS Mapping プロファイルからも、一つの粒子内に Pd のほかに第二元素が均一に存在していることからも上記の考察をよく支持している。Figure 2 に各触媒の ORR に関するボルタモグラムを示す。Pd NPs/CB においては 25 CVs 後と 1500 CVs 後の触媒活性を比較すると、劣化している挙動が観察された。一方で、合金化した触媒に関しては反対に、触媒活性が顕著に促進していることがわかった。講演会では触媒反応後における触媒の構造についても報告する予定である。

[1] Shim, J. H.; et al, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4694.
[2] 例えば Wang, D.; et al, *Nat. Mater.* **2012,** *12*, 81.

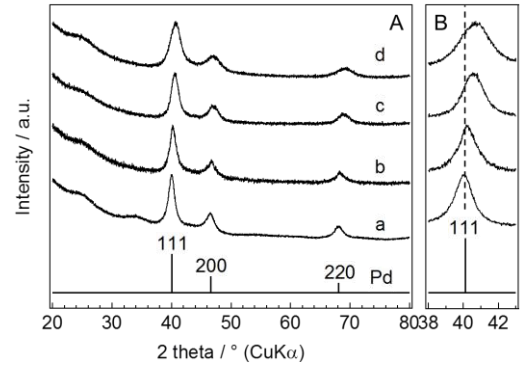


Figure 1 (A) Comparison of the X-ray diffraction profiles of (a) Pd NPs/CB, annealed at 400 °C (b) Pd_3Fe NPs/CB, (c) Pd_3Co NPs/CB and (d) Pd_3Ni NPs/CB, all annealed at 400 °C. (B) Magnified presentations of the (111) peak region.

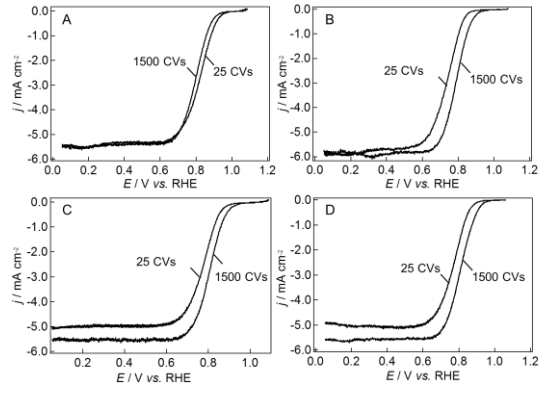


Figure 2 ORR polarization curves for (A) Pd NPs/CB, (B) Pd_3Fe NPs/CB, (C) Pd_3Co NPs/CB and (D) Pd_3Ni NPs/CB after 25 CVs and after 1500 CVs, respectively. ORR polarization curves were taken in a O_2-saturated 0.1 M NaOH solution at a scan rate of 20 mV s^{-1} from 1.10 to 0.05 V at 1600 rpm.

1H30

Pt 系ナノ粒子/TiO_2/カップスタックカーボンナノチューブの電極触媒特性と耐久性の向上

○安藤風馬[1]，郡司貴雄[1]，　田邉豊和[1]，金子信悟[2]，竹田　剛士[3]，松本　太[1]
（神奈川大学[1]，神奈川大学工学研究所[2]，三恵技研工業(株)[3]）

Electrocatalytic Activity and Its Durability of Pt-based Nanoparticles/TiO_2/Cup-stacked Carbon Nanotube

Fūma Ando,[1] Takao Gunji,[1] Toyokazu Tanabe,[1] Shingo Kaneko,[1] Tsuyoshi Takeda,[3] Futoshi Matsumoto[1]
(Kanagawa Univ.,[1] Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.,[2] Sankei Giken Kogyo Co., Ltd.[3])

１．目的　固体高分子形燃料電池のカソード側で生じる酸素還元反応(ORR)の触媒として、カーボンブラック(CB)上に担持した白金(Pt)触媒(Pt/CB)が多用されている。しかし、Pt を用いた場合においても、ORR で高い過電圧が生じてしまう。また電極触媒の担持体として使用されている CB が ORR 中における高電位域で酸化反応が生じてしまうことによる触媒の劣化が問題となっている。これらの問題点を解決するために、カーボンナノチューブ(CNT)材料の高い安定性に着目した。とくに、カップを重ねたような形状を有するカップスタック型 CNT(CSCNT)はグラフェンエッジ部位を多く有していることから、TiO_2 などの酸化物の担持やコーティングをより容易にできることが期待できる。本研究では、TiO_2 をコーティングした CSCNT(TiO_2/CSCNT)を担持体として使用し、選択的に Pt を析出させ、さらに Pb を添加し、金属間化合物化することで Pt 単体よりも高い ORR 活性が期待でき、同時に担持体の高い電気化学的安定性を有していることから、ORR 活性及び耐久性についての評価を行った[1)]。

２．実験　硫酸と硝酸の混酸中で親水化処理を施した CSCNT と TiO_2 の前駆体である Titanium tetra isoproxide を加え 1 h 攪拌した後、H_2O を添加し熱処理を施すことによって TiO_2/CSCNT を得た。Pt/TiO_2/CSCNT の合成は光電着法を用いて TiO_2/CSCNT を分散させた水溶液中に Pt の前駆体(H_2PtCl_6)を添加し、メタノールを犠牲試薬として紫外光を 12 h 照射することによって得た。PtPb/TiO_2/CSCNT は、エチレングリコールを溶媒および還元剤として使用し、Pt/TiO_2/CSCNT に，Pb の前駆体である $Pb(AcO)_2$ を添加しマイクロ波を照射することにより合成した。

３．結果および考察　Fig. 1 に合成した Pt/TiO_2/CSCNT の TEM 像およびその粒子径分布を示す。光電着法を用いて合成した Pt ナノ粒子は約 4～5 nm で担持体上に高分散で担持しており、その平均粒子径は 4.54 nm であった。Fig. 2 に 0.1 M $HClO_4$ 溶液中 100 cycle の電気化学処理後の ORR に関するボルタモグラムを示す。Pt/TiO_2/CSCNT (b)と Pt/CB (c)を比較すると、Pt/TiO_2/CSCNT の方が僅かに ORR 活性の向上を示した。さらに、Pt/TiO_2/CSCNT と PtPb/TiO_2/CSCNT (a)を比較すると、PtPb/TiO_2/CSCNT が Pt/TiO_2/CSCNT よりも高い ORR 活性を示し、還元開始電圧が高電圧側にシフトすることが確認された。一方、PtPb/TiO_2 (e)は、低い ORR 活性を示した。これは、TiO_2 が持つ金属酸化物由来の高い電気抵抗によって電流値が低下したためである。PtPb/CB (d)からは、ORR 活性の低下を確認した。これは、電気化学処理によって PtPb/CB の表面から Pb が溶解したことによる触媒の劣化である。一方、TiO_2/CSCNT を担持体として使用した(a)では、ORR 活性の低下が確認されず、高い ORR 活性を維持している。このことから、TiO_2 上に担持する PtPb ナノ粒子は電位における耐久性の向上が確認できた。以上のことから CSCNT における TiO_2 のコーティング及び Pt 粒子の担持や PtPb の合成によって、ORR 活性と電位に対する耐久性の向上を明らかにした。

参考文献：F. Ando, *et al.*, *Chem Lett.*, **44(12)**, 1741-1743(2015).

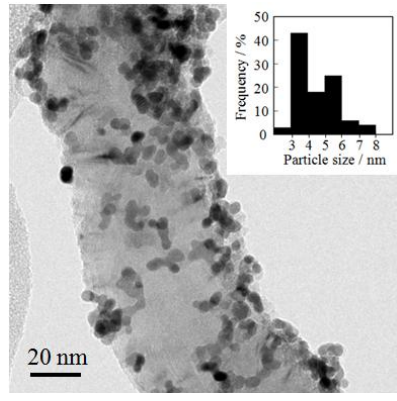


Fig. 1 Pt/TiO_2/CSCNT の TEM 像及びその粒子径分布

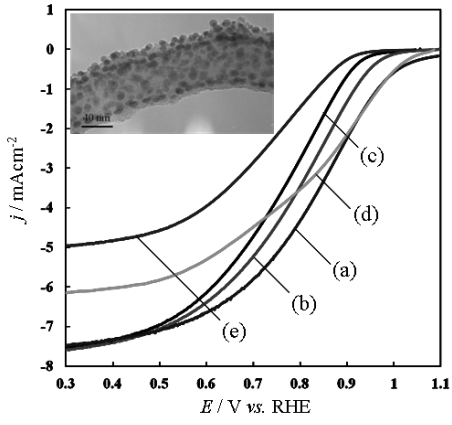


Fig. 2 PtPb/TiO_2/CSCNT (a), Pt/TiO_2/CSCNT (b), Pt/CB (c), PtPb/CB (d) , PtPb/TiO_2 (e)を用いた 0.1 M $HClO_4$ 溶液中の CV 測定における ORR のボルタモグラム．O_2 飽和，電極回転速度: 1600 rpm, 掃引速度:10 mVs^{-1}.挿入図:PtPb/TiO_2/CSCNT の TEM 像

1H31

水溶性鉄ポルフィリン酸素還元触媒構築のためのイオン架橋と熱処理の役割

○岡田大志，村井直樹，山口孝浩，桑原貴之，高橋光信（金沢大）

Constraction of ORR Catalyst Provided by Heat-treatment of Ion Cross-linked Water-soluble Iron Porphyrin

Taishi Okada, Naoki Murai, Takahiro Yamaguchi, Takayuki Kuwabara, and Kohshin Takahashi (Kanazawa Univ.)

１．目的

燃料電池酸素極用白金代替触媒として金属ポルフィリンが期待されている。我々はこれまで，スルホ基を末端に持つ鉄ポルフィリン(FeTPPS)に Ba^{2+}を添加し，熱処理を施すことで高い四電子酸素還元応答を発現することを明らかとすると共に，酸素還元副生成物となる過酸化水素に対する安定性も評価してきた。比較的長期にわたって酸素還元活性を維持できる要因の一つとして，Ba^{2+}の添加による鉄ポルフィリンダイマー保持に起因することを予想している。本研究では熱処理前後の酸素還元応答および Ba^{2+}の効果を評価するために，ポルフィリン末端をカルボキシル基とした FeTCPP を使用した。FeTCPP は酸性下で不溶なため，FeTPPS では得られない熱処理前の酸素還元応答を評価することが可能となる。今回はその酸素還元応答，および酸素や過酸化水素存在下での自然電位変動から，熱処理および Ba^{2+}添加の役割を踏まえた，熱処理 Ba^{2+}架橋鉄ポルフィリンによる四電子酸素還元応答の発現について解明することを目的とした。

２．実験

GC 電極上に FeTCPP が 1.02×10^{-7} mol cm^{-2} となるよう 1 mM FeTCPP 水溶液を塗布した後，アルゴン雰囲気下にて 550℃で 60 分熱処理し，修飾電極とした。同様の操作を 6 当量の $BaCl_2$ を添加した懸濁液についても行った。修飾電極の評価は 0.2 M $HClO_4$ 水溶液でのサイクリックボルタンメトリーを用いて行った。自然電位測定は窒素飽和下で触媒上の吸着酸素を電解還元後，電位変動が収束状態となるまで 1 時間待ち，過酸化水素の添加，或いは酸素を溶存させ，その自然電位変動を測定した。

３．結果および考察

Fig.1 に FeTCPP 修飾電極の酸素還元ボルタモグラムを示す。FeTCPP は電極上への塗布により容易に修飾電極として使用できるが，その酸素還元ピーク電位は-30 mV を示した。この電極に 550℃の熱処理を施すことで+380 mV へとシフトした。この電位のシフトは熱処理によって酸素還元能が向上することを意味する。一方，Ba^{2+}架橋の場合は熱処理前には 0 mV と，電位的に Ba^{2+}の有無で大差ないものの，熱処理後には+460 mV となり，Ba^{2+}未添加では得られなかった単一かつ鋭い還元ピーク波形を示した。この結果は，Ba^{2+}架橋によって鉄ポルフィリンの酸素還元サイトが 550℃の熱処理後も一定の形で保持されることを示唆した。電極触媒能は触媒への反応物の吸着挙動が支配すると考え，酸素及び過酸化水素存在下での自然電位測定を行った。過酸化水素添加時の結果を Fig.2 に示す。既に FeTPPS で自然電位の値が鉄ポルフィリン触媒の酸化還元平衡に依存すると提案してきたが，未熱処理 FeTCPP 修飾電極において，Ba^{2+}の有無で顕著な差が現れた。過酸化水素の吸着もまた，ポルフィリン鉄と仮定すれば，Ba^{2+}架橋の場合における過酸化水素添加後の速やかな電位上昇はFeTCPP面間距離が等しく制御されていることを意味しており，Ba^{2+}架橋は鉄ポルフィリンダイマー距離を保持する役割を担っていることがわかる。また，熱処理 Ba^{2+}-FeTCPP 修飾電極においても過酸化水素を添加することで，到達電位は異なるものの速やかな電位上昇が見られたことから，熱処理後も鉄ポルフィリンダイマーによって形成された酸素還元サイト近傍の構造は保たれていると考えた。

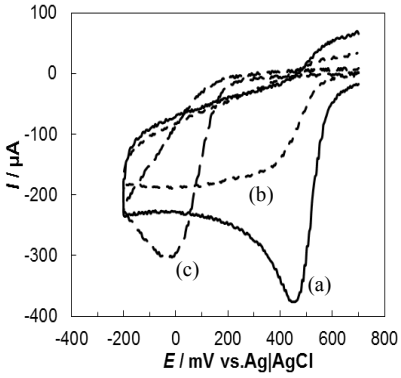


Fig.1 酸素飽和 0.2 M $HClO_4$ 水溶液におけるサイクリックボルタモグラム(10mV/s)。(a) 熱処理 Ba^{2+}-FeTCPP，(b) 熱処理FeTCPP, (c) 未熱処理 FeTCPP。

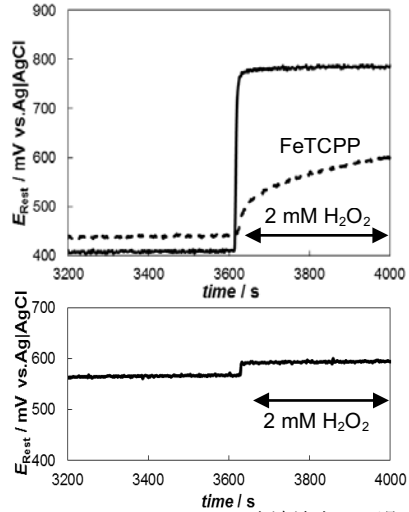


Fig.2 0.2 M $HClO_4$ 水溶液中への過酸化水素添加における Ba^{2+}-FeTCPP 電極の自然電位変動。(a) 未熱処理，(b) 熱処理電極。

1H32

ナノマンガン酸化物担持積層グラフェンアノードを用いる高効率酸素発生反応

藤本 航太朗，藤井 悠介，○中山 雅晴（山口大院理工）

Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction using Stacked Graphene Anode Supporting Nano-manganese Oxides

Yusuke Fujii, Kotaro Fujimoto, Masaharu Nakayama (Yamaguchi Univ.)

１．目的 クリーンエネルギーキャリアである水素を製造する理想的な方法として，水の電気分解が挙げられる。しかし，その半反応である酸素発生反応(OER)には高い過電圧が必要であり，これを低減する高性能 OER 触媒の開発が望まれている。ナノサイズの MnO_x は酸化反応活性が高く，優れた触媒性能が期待されているが，凝集し易い上，導電性が低いため電荷移動が持続されない。我々はこの欠点を克服する手段として，良導電体であるグラフェン(GR)と MnO_x をナノレベルで複合化することを考えた。本研究では，ポリジアリルジメチルアンモニウム(PDDA)を固定した正荷電グラフェンコロイド(PDDA-GR$^+$)を含む Mn^{2+}水溶液を定電流アノード電解することにより，MnO_x/PDDA-GR$^+$積層薄膜の作製を試みた。次に，得られた薄膜被覆電極からポリスチレンスルホン酸ナトリウム(NaPSS)により PDDA$^+$を抽出し，MnO_x/GR 薄膜の形成を試みた。得られた薄膜の構造と水の酸化に対する触媒活性を調べた。

２．実験 Hummers 法を用いてグラフェン酸化物(GO)を作製した。GO を PDDA$^+$溶液に分散後，水素化ホウ素ナトリウムを加え，100 °C で 24 h 還流することにより GR 表面に PDDA$^+$を固定した PDDA-GR$^+$コロイドを作製した。PDDA-GR$^+$コロイドを含む Mn^{2+}水溶液を 0.06mA/cm^2 でアノード電解することで，MnO_x/PDDA -GR$^+$積層薄膜の作製を試みた。次にこの薄膜被覆電極を NaPSS 水溶液中，24h 浸漬することで GR 表面の PDDA$^+$を抽出し，MnO_x/GR に転換した。得られた薄膜のキャラクタリゼーションを XRD，TEM，UV-vis，XPS により行った。一方，OER 活性を 0.1 M KOH (pH13)中で調べた。

３．結果および考察 電析直後の薄膜の断面 TEM 写真および XRD 測定により，基板電極上に GR シートと MnO_x からなる積層構造が形成されたことが示唆された(MnO_x/PDDA-GR$^+$薄膜)。Fig. 1 は MnO_x/PDDA-GR$^+$薄膜を NaPSS 水溶液に浸漬する前後に測定した XPS スペクトルである。C 1s 領域において NaPSS 浸漬後，PDDA$^+$由来の C-N 成分が著しく減少した。N 1s ピークの減少からも NaPSS との接触による PDDA$^+$の大幅な減少が示された。一方，Na 1s 領域では浸漬後に Na$^+$によるピークが新たに観察された。以上より，GR 表面の PDDA$^+$が抽出され，電荷補償のために Na$^+$がインターカレートしたと考えられる。

Fig. 2 は 0.1 M KOH 中での MnO_x/GR, MnO_x/PDDA-GR$^+$, PDDA/MnO_2, K/MnO_2 薄膜の LSV である。GR/MnO_x 薄膜が最も卑側の水の酸化開始電位 1.565 V vs. RHE(ターフェルプロットに基づいて決定)を示した。また GR を含む薄膜は含まない薄膜と比較して，開始電位が約 200mV 卑側にあり，貴な電位ではるかに高い電流密度を示した。これはナノサイズの MnO_x が水の酸化剤として働くとともに，水から奪った電子が近接する GR を介して基板電極に輸送され，速い電子移動が可能になった結果と考えられる。Fig. 3 は KOH 中，2.5 mA/cm^2 の定電流密度下で得られた MnO_x/GR，MnO_x/PDDA-GR$^+$，K/MnO_2 薄膜の電位-時間曲線である。K/MnO_2，MnO_x/PDDA-GR$^+$薄膜は電位の急激な上昇が観察され，酸素の気泡によって膜が剥がれる現象が起こった。一方，MnO_x/GR 薄膜は 90000 s で 0.11 V の電位上昇に留まり，高い安定性が認められた [1]。

(1) Nakayama, M.; Fujii, Y.; Fujimoto, K. *et al*., *RSC Advances*, revised.

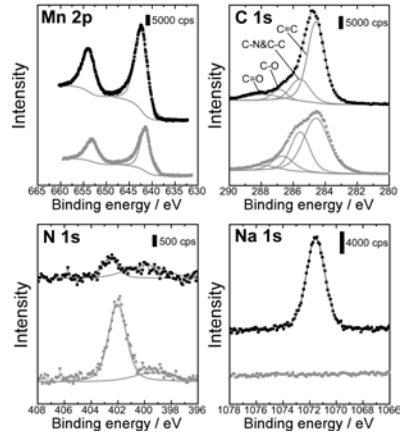


Fig. 1 XPS spectra of a MnO_x /PDDA-GR$^+$ thin film before and after immersion in NaPSS solution.

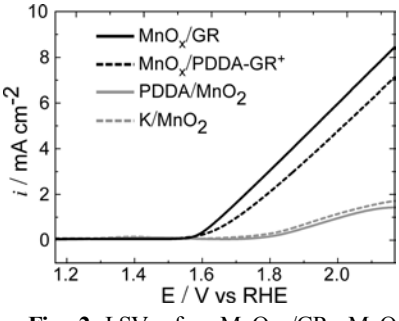


Fig. 2 LSV of a MnO_x /GR, MnOx /PDDA-GR$^+$, PDDA/MnO_2, and K/MnO_2 thin film in 0.1 M KOH solution.

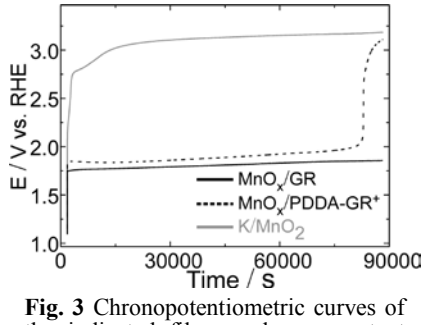


Fig. 3 Chronopotentiometric curves of the indicated films under a constant anodic current density of 2.5 mA cm^{-2}.

1H33

大環状テトラアザアヌレン金属錯体の合成と酸素還元活性

○朝日将史，山崎眞一，五百蔵勉（産総研・電池技術研究部門）

Synthesis and ORR activity of tetraaza[14]annulene metallocomplexes
Masafumi Asahi, Shin-ichi Yamazaki and Tsutomu Ioroi (AIST, RIECEN)

１．目的

固体高分子形燃料電池の非白金系酸素還元触媒の候補の一つとして、錯体分子触媒が知られている。錯体分子触媒は、原子単位で分散した金属が活性点となるため、金属を有効に利用できるうえ、卑金属も活性中心として選択可能である。また、配位子の構造修飾により活性中心である金属の電子状態を変化させ、特性を制御できることも特徴として挙げられる。

大環状テトラアザアヌレン(TAA)の金属錯体は、N_4型大環状錯体の一つである。この TAA 錯体系は、代表的な N_4型大環状錯体であるポルフィリンやフタロシアニンより分子が小さいため、置換基導入による中心金属への電子的寄与が大きいと考えられ、配位子に置換基を導入することも比較的容易である。TAA 及びその誘導体の鉄錯体系は、計算化学的に良好な電気化学的酸素還元(ORR)活性を有すると報告されているが [1]、このような鉄錯体系の ORR 活性は実験的にはよく知られていない。そこで本研究では、TAA 鉄錯体(Fe-TAA: Fig. 1 (**A**))を合成して ORR 活性を評価した。さらに鉄原子の近傍に電子求引性基であるニトロ基を導入した錯体(Fe-TAA-NO_2: Fig. 1 (**B**))を合成し、その置換基効果が ORR 活性に与える影響を検討した。

２．実験

TAA 配位子 [2]及び TAA-NO_2 配位子 [3]は既報に従って合成した。合成した配位子は NMR 及び元素分析によって同定した。合成した配位子と $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ をアルゴン雰囲気下、有機溶媒中で加熱還流することにより Fe-TAA 及び Fe-TAA-NO_2 を得た。合成した錯体は質量分析により同定した。

得られた錯体を有機溶媒中に溶解・懸濁し、ケッチェンブラック(KB)粉末を加え、3 時間撹拌した後、溶媒を留去して触媒粉末 (Fe-TAA/KB, Fe-TAA-NO_2/KB)を得た。錯体の担持量は 0.3 mmol g^{-1} (KB)となるように調製した。

調製した触媒をグラッシーカーボン電極上に固定化し、25°C の 0.1 M NaOH 水溶液中で対流ボルタンメトリー法により ORR 活性を評価した。対極・参照極は、白金コイル・可逆水素電極 (RHE)をそれぞれ用いた。

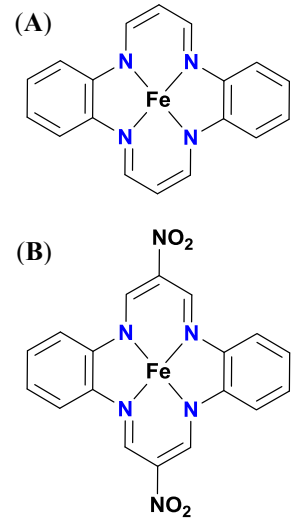


Fig. 1 Structure of (**A**) Fe-TAA and (**B**) Fe-TAA-NO_2.

３．結果および考察

調製した Fe-TAA/KB のアルカリ性水溶液中による ORR 活性を評価したところ、反応開始電位 (電流値が 0.2 mA cm^{-2} となる電位)は 0.94 V (vs. RHE)となり、非常に高い活性を持つことが分かった。さらに、Fe-TAA-NO_2 の ORR 活性を同じように評価すると、反応開始電位は 0.97 V (vs. RHE)となり、貴の方向に電位がシフトすることが分かった。さらに回転リングディスク電極を用いて過酸化水素発生率を評価すると、両触媒とも 1.5%以下となり、本研究で用いた錯体触媒が高い 4 電子還元率を持つことが分かった。アルゴン雰囲気下でこれらの触媒のサイクリックボルタンメトリを行うと、Fe^{III}/Fe^{II} に帰属されると考えられる酸化還元ピークが確認され、ニトロ基の導入によってピークが貴の方向にシフトすることが分かった。このことから。Fe^{III}/Fe^{II} の電位の上昇が反応開始電位の上昇に寄与していると考えられた。

４．参考文献

(1) A.L. Pereira Silva, L.F. de Almeida, A.L. Brandes Marques, H.R. Costa, A.A. Tanaka, A.B. Ferreira da Silva, and J.d.J. Gomes Varela Junior, *Journal of Molecular Modeling*, **20**, 2131-2140 (2014).
(2) Y.G. Yatluk, and A.L. Suvorov, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **23**, 316-320 (1987).
(3) N. Nishiwaki, T. Ogihara, T. Takami, M. Tamura, and M. Ariga, *J. Org. Chem.*, **69**, 8382-8386 (2004).

1H34

有機物存在下におけるホウ素ドープダイヤモンド電極の電解腐食

○柏田　健[1]，渡辺剛志[1]，栄長泰明[1,2]（慶大理工[1]，JST-ACCEL[2]）

Electrolytic Corrosion of Boron-Doped Diamond Electrode in the Presence of Organic Compounds

Takeshi Kashiwada,[1] Takeshi Watanabe,[1] and Yasuaki Eigana[1,2] (Keio Univ.[1], JST-ACCEL[2])

１．目的

ホウ素を高濃度にドープしたダイヤモンド (Boron-Doped Diamond = BDD) 電極は OH ラジカルなどの強力な酸化剤を効率的に生成することに加え、ダイヤモンド本来の物理的・化学的安定性から、廃水処理の分野においても注目されている。しかしながら酢酸存在下における長時間の電解により電極が腐食することが報告されており[1]、廃水処理への応用展開に向けて、その腐食機構の解明が必要とされている。本研究では面方位による腐食速度の違い、腐食に関与している化学種、BDD 電極表面官能基の pH 依存性をもとに腐食機構の検討を行った。また廃水処理への応用展開も見据え、腐食が生じない電解条件の検討も行った。

２．実験

マイクロ波プラズマ CVD 法により Si 基板上にホウ素−炭素仕込み比 1%の条件で BDD を作製した。BDD を作用極に用いて、様々な有機化合物（酢酸やギ酸など）に対して定電流電解を行った。電解前後の BDD を SEM、ラマン分光法などで評価した。また電解中間生成物の同定を電子スピン共鳴法 (ESR) で行った。さらに腐食が生じない電解条件の検討として、印加電流密度や溶液の pH を変えて電解を行った。

３．結果および考察

図 1 の酢酸電解前後における BDD のラマンスペクトルから、電解後は 1330 cm^{-1} のダイヤモンド構造特有の sp^3 炭素に由来するピークが明瞭になり、ホウ素ドープ率が低い BDD と同様のラマンスペクトルを示すことが分かった。このことから BDD 表面のホウ素取り込み量が多い箇所から腐食していることが示唆され、SEM 像からも取り込み量が多いとされる (111) 面から腐食していることが分かった。

電解液に過塩素酸のみを用いた場合、ギ酸と過塩素酸の混合溶液を用いた場合では BDD の腐食は見られなかった。この結果から酢酸分解時に発生する中間体が腐食に関与していることが示唆され、図 2 のスピントラップ法を用いた ESR の測定結果から、酢酸電解時にはメチルラジカルが発生することが明らかになった。

この結果を踏まえると次のような腐食機構が考えられる。酢酸電解により発生したメチルラジカルが BDD 表面の OH 基を引き抜き、表面にダングリングボンドが生じる。ダングリングボンドが多いほど sp^3 構造から sp^2 構造へ変化する駆動力が大きくなるため[2]、部分的な sp^2 構造への変化が生じる。sp^2 構造を持つグラッシーカーボンは BDD と比べて電解腐食しやすいことが報告されており[3]、sp^3 構造から変化して生じた部分的な sp^2 構造が腐食されると考えられる。この腐食機構においては単位時間あたりのダングリングボンドの発生量が多いほど腐食が進みやすいと考えられ、実際に高電流密度での電解の方が、低電流密度での電解よりも腐食が進行していた。また pH を変えて同様の電解実験を行ったところ、pH が高い塩基性条件では酢酸は分解されているものの腐食が見られなかった。BDD 表面の OH 基は pH が 10 以上では電離することが報告されている[4]。電離した状態ではメチルラジカルによる引き抜きが起こりにくく、腐食が生じなかったと考えられる。

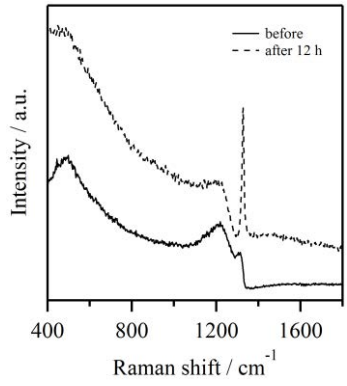


図 1：酢酸電解前後のラマンスペクトル

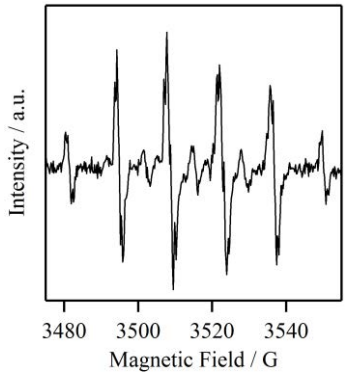


図 2：酢酸電解時の ESR スペクトル

(1) M. Panizza et al., *Electrochem. Solid-State Lett*. **6**, D17 (2003).
(2) L. Li et al., *J. Chem. Phys*. **134**, 044711-1 (2011).
(3) G. M. Swain., *J. Electrochem. Soc*. **141**, 3382 (1994).
(4) V. Chakrapani et al., *Science*. **318**, 1424 (2007).

1H35

Electrosyntheses of nanomaterials on carbon electrodes

○呉　國暉，坂本　良太，西原　寛（東京大学）

Electrosyntheses of nanomaterials on carbon electrodes
Kuo-Hui Wu, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara (Univ of Tokyo.)

１．目的

Nano-materials are of great research interests, because of not only their unique quantum effects, catalytic activities, and special optical properties, but also their very diverse nanostructures. Comparing with bulk materials, their nano counterparts have many different structural forms, such as zero dimensional nano-particales, one dimensional nano-wires or tubes, two dimensional nano-sheets and even some assemblies of these nanomaterials. All of these can show very different properties, because of the size, dimension, surface effects, and so on.

However, there are some problems in the practical applications of nanomaterials. First, the processability of most as-prepared nanomaterials is not good. Some of them cannot be easily dispersed in solvents, the most common used mediums for chemical and industrial processes. And processes used for forcing nanomaterials dissolved in solution sometimes can change their physical and chemical properties dramatically. Second, because they have very high surface to volume ratios, nano-particles, wires or sheets usually aggregate seriously. This often causes the loss of their unique properties. Third, in the electrochemical applications of nanomaterials, a well and stable immobilization of these materials on an electrode is required, but in order to achieve this goal, inactive but electro conductive binders are usually used. Although these binders improve the stability of the modified electrode, the active surface of nanomaterials may also be covered by the binder, resulting in decreasing of activity.

Direct electrochemical synthesis nanomaterials on electrode surface can be a good solution for these problems. First, nanomaterials can be immobilized on a selected electrode directly and have a much stable attachment to the electrode. Hence, the resistance formed between immobilized nanomaterials and supporting electrode can be reduced considerably. Second, besides the starting materials or monomers, electrosynthese do not require any other chemical reagents but are derived by only applying electro potentials. Therefore, contamination of the resulting nanomaterials can be prevent easily, and purification processes are not needed. Third, electrosynthese can be controlled directly by varying electrochemical methods or potential functions, which can control the chemical and nano structures ready. It also renders more structural possibility of the nanomaterials. Last but not least, due to the fact that the nanomaterials are electrosynthesized, oxidation and reduction doping can be carried out by applying a desire potential. On the other words, the physical or chemical properties of one type of nanomaterial can be altered simply.

Based on these reasons, in our research, we developed a serious electrochemical methods to fabricate various metal complex-based functional nanomaterials.

２．実験

Redox active metal complexes, metal bis(terpyridine) complexes and metal porphyrine complexes, which possess electroactive functional groups were used as building blocks for synthesizing nanomaterials. The electrosyntheses were carried out by cyclic voltammetry to apply oxidation or reduction potentials on carbon or ITO electrodes. The resulting nanomaterials were studied by AFM to identify their nanostructures. Moreover, the electrochemical properties were evaluated by cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronocoulometry.

３．結果および考察

The resulting nanomaterials showed good electric conductivity and good redox reversibility. They can be potential functional materials for energy storage, molecular electronics and light harvesting materials.

(1) Suzaliza Mustafar, Kuo-Hui Wu, Ryojun Toyoda, Kenji Takada, Hiroaki Maeda, Mariko Miyachi, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, in press.
(2) Kuo-Hui Wu, Hiroaki Maeda, Tetsuya Kambe, Ken Hoshiko, Eunice Jia Han Phua, Ryota Sakamoto, Hiroshi Nishihara, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15877-15880.

1H36

Electrogeneration of $S_2O_8^{2-}$ Using BDD Electrodes for Ruthenium Electrogenerated Chemiluminesence System

○Irkham,[1] Takeshi Watanabe,[1] and Yasuaki Einaga[1,2] (Keio Univ.,[1] JST-ACCEL[2])

1. Introduction

Boron-doped diamond (BDD) has gained tremendous interest as electrode materials for sensor application due to its wide electrochemical potential window and small background current in aqueous media. The wide potential window allows BDD to generate highly reactive species such as hydroxyl radicals and peroxodisulfate ion and therefore BDD was also utilized for wastewater treatment using these species. On the other hand, these high reactive species can be used for another application such as electrogenerated chemiluminesence (ECL). For example, peroxodisulfate is known as coreactant in ruthenium ECL system which is mainly used in bio-related field. One of the drawbacks of the system is the oxidative ability of the peroxodisulfate itself because the biological sample may be affected with this peroxodisulfate ion. By using BDD, peroxodisulfate ion can be obtained by oxidation of sulfate which is less reactive species compared to peroxodisulfate. Moreover, peroxodisulfate ions are changed back to sulfate ions thorough the light emission process using BDD electrode. Therefore, electrogeneration of peroxodisulfate ion using BDD might be applicable to the ECL detection for fragile samples. In this preliminary work, we investigate possibility of ECL $Ru(bpy)_3^{3+}/S_2O_8^{2}$ system using electrogeneration of peroxodisulfate at BDD.

2. Experimental

BDD film was deposited on silicon wafer by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition from source of acetone and trimethoxyborane (B/C=1%). The electrochemical measurement was conducted mainly using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) with platinum spiral wire as counter electrode, Ag/AgCl as reference electrode, and 1% BDD as working electrode. Cleaning using 5 cycle of CV between -3.0 V to 3.0 V and 10 cycle cathodic reduction of CV between 0 V to -3.0 V were performed before each measurement in 0.1 M $NaClO_4$ solution with scan rate 0.3 V/s. ECL measurement was performed in Acetonitrile/Water mixed solution.

3. Results and Discussion

CV using $Ru(bpy)_3Cl_3$ in 0.1 M Na_2SO_4 between -2.0 V to 3.0 V (Initially swept from 0V to 3.0 V, then swept to -2.0 V and back to 0 V) showed some ECL signal around potential -1.5 V which is similar to the ECL signal using direct $Ru(bpy)_3^{3+}/S_2O_8^{2-}$ system. ECL signal in this system cannot be observed without sweeping into high positive potential first, where the electrogeneration of peroxodisulfate occurs as follows.

$$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^- \quad (1)$$

However, the intensity of ECL signal was limited with the voltammetric technique possibly due to low concentration of $S_2O_8^{2-}$. To elucidate the ECL system with electrogenerated $S_2O_8^{2-}$, constant potential method was conducted. The method was performed by using two cells and two different BDD to avoid the surface oxidation of BDD used for ECL detection by CA. First, CA was performed in one cell, and then the solution was transferred to the other cell with adding $Ru(bpy)_3Cl_3$ for CV-ECL measurement. Figure 1 shows CV result with variation of CA time. The result shows higher intensity with longer CA time, indicating higher concentration of $S_2O_8^{2-}$ was generated. Moreover, the CV shows a peak around -1 V, which is attributed to the peroxodisulfate reduction[1], also increases with the increase of CA time. From the calibration curve made from ECL intensity using $Na_2S_2O_8$, the concentration of $S_2O_8^{2-}$ after 4 hours CA was estimated to be 1.6 mM. Although present condition must be optimized for improvement of analysis time and ECL intensity, the proposed system can be successfully conducted.

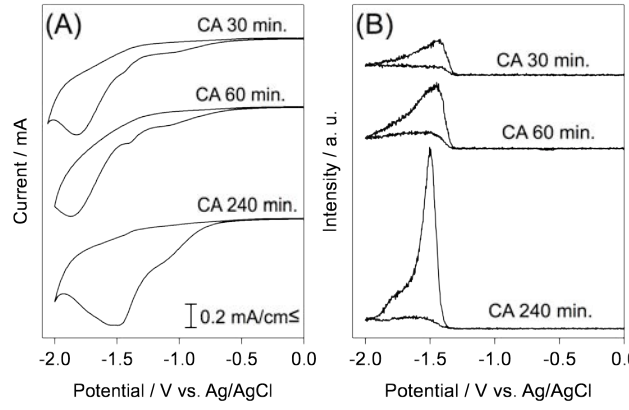


Fig. 1. (A) CV profile of 0.1 M Na_2SO_4 with 0.1 mM $Ru(bpy)_3Cl_3$ after chronoamperometry and (B) the ECL intensity -potential curves during their CVs.

(1) K.Serrano, et al., *Electrochimica Acta.* **48**, 431-436 (2002).

H　会　場

第　2　日

2H03-2H12

2H03

ポリアニリン修飾電極における有機還元剤の電気化学応答

○松本晃，柴史之，大川祐輔（千葉大）

Electrochemical Response of Polyaniline Modified Electrodes to Organic Reducing Agents

Akira Matsumoto, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

１．目的

物質選択性の物質で電極を修飾すると未修飾の電極と比較してより多くの情報を得ることができる．未修飾電極での電気化学応答ではピーク電位には違いがあるが，応答波形は似た形になることが多い．物質選択性の物質を修飾した電極では，物質選択性の物質と反応物質との相互作用の違いによって応答波形が変化すると考えた．本研究では物質選択性の物質として電解重合を用いてポリアニリン膜を電極上に作製した．有機還元剤は生体内での還元反応などに使われて，その量を測定することで反応の様子を知ることができる．本研究では有機還元剤の中で構造異性体であるハイドロキノン(HQ)とカテコール(CC)，正電荷を持つメトールと負電荷を持つハイドロキノンスルホン酸(HQS)カリウムを比較することで構造による応答波形の違いから複数の還元剤を同定できるかを検討した．

２．実験

【ポリアニリン修飾電極の作製】

ポリアニリン修飾電極は 2 mol/L 硫酸+0.025 mol/L アニリン溶液中で定電流電解重合法を用いて作製した．電極は作用極：GC 電極(直径 0.4 cm)，参照極：Ag ワイヤ，対極：Pt ワイヤを用いた．重合条件としては，電流を 50 μA で電解時間を 180 s とし，電解重合中は撹拌し続けた．

【有機還元剤の電気化学応答】

作製したポリアニリン修飾電極を用いて有機還元剤の電気化学応答を測定した(参照極：Ag/AgCl，対極：Pt ワイヤ)．電気化学測定としてはサイクリックボルタンメトリ(CV)と方形波ボルタンメトリ(SWV)を用いた．サイクリックボルタンメトリの条件は掃引速度 50 mV/s とした．方形波パルスの条件は，周期 200 ms，方形波振幅 25 mV，電位増加分を 5 mV とした．測定は，0.08 mol/L クエン酸＋0.04 mol/L リン酸水素二ナトリウム緩衝液(pH 3)中に有機還元剤を 0，1，2，5，10 mol/L になるように滴下して測定を行った。

３．結果および考察

【有機還元剤の電気化学応答】

Figure 1 は各有機還元剤で得られた 10 mmol/L の測定値から，還元剤滴下前に測定した緩衝液のみでの測定値を引いた差分方形波ボルタモグラムである．負電荷を持つ HQS は 0 V から 0.6 V まで負の電流値をとる．ここから HQS がポリアニリンの応答を抑えていることが分かった．正電荷を持つメトールは上に凸のピークとなっている．これは，HQS のスルホン酸の負電荷がポリアニリン膜の窒素と引き合うからで，正電荷を持つメトールは静電的に引き合わないために負のピークとならなかったと考えている．構造異性体である HQ と CC を比較すると 0.35 V で HQ は上に凸のピークとなり，CC は下に凸のピークとなっている．これは，この 2 つはパラ異性体とオルト異性体であり，OH 基がより近くにあるオルト異性体の CC の方がより強い相互作用を起こすためであると考えている．

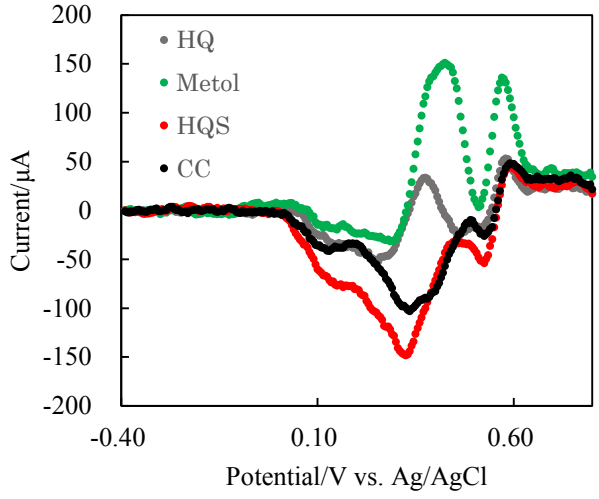


Figure 1 Square wave voltammogram of organic reductant.

2H04

現像法銀ナノワイヤを出発材料とする 新規金−銀複合ナノ構造体の電気化学特性

○島田剛徳，柴史之，大川祐輔（千葉大）

Electrochemical properties of a novel gold-silver composite nanostructure from photographically developed silver nanowire

Takenori Shimada, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

１．緒言

銀塩写真乳剤に露光・現像を行うことで容易かつ再現的に銀ナノワイヤが得られることが知られている。本研究では、この銀ナノワイヤ表面に金チオ尿素錯体と銀の反応による金析出処理を施すことで内部構造の異なる新規のナノ構造体が生成することを見出した。この新規ナノ構造体（以下、hAuAgNS）の電気化学特性について検討した。さらに表面に酵素を吸着固定化させることで酵素電極へ適用し、その電流応答についても報告する。

２．実験

【銀ナノワイヤの生成と金析出処理】

辺長 0.6 μm の立方体 AgBr 微結晶乳剤に露光後, D-72 ベースの現像液で現像して，銀ナノワイヤ分散液を得た。塩化金(Ⅲ)酸とチオ尿素による金チオ尿素錯体と、生成した銀ナノワイヤの反応によって、表面に金析出処理を施した。[1)]

【状態観察と電気化学特性】

金析出処理後の銀ナノワイヤを TEM で観察し、TEM- EDX で元素分析を行った。また、金析出銀ナノワイヤ分散液を ITO 電極に塗布・乾燥し金析出銀ナノワイヤ固定化電極とした。hAuAgNS 固定化電極を作用極、Pt 電極を対極、 Ag/AgCl を参照極とし、0.1 mol/L 硝酸カリウム水溶液中でサイクリックボルタメトリ(CV)測定を行い、金析出前の銀ナノワイヤの電気化学特性と比較した。

【FDH を用いた直接電子移動型酵素電極への応用】

hAuAgNS 固定化電極にフルクトース酸化を触媒する酵素である FDH を組み合わせ、直接電子移動型酵素電極を作製した。この電極のフルクトースに対する応答電流を計測した。

３．結果

金析出処理後の銀ナノワイヤは TEM で観察するとワイヤ形状を維持していたが、同時に中空化していることが分かった。TEM-EDX 分析の結果、このナノ構造体には金が含まれており、新規の金-銀複合ナノ構造体(hAuAgNS)が得られていることが分かった。hAuAgNS の電気化学特性は、金析出前の銀ナノワイヤと比較して大きな違いがなく、銀としての特性が大きく出ていた。

hAuAgNS と FDH を用いた直接電子移動型酵素電極を作製したところ、フルクトースの酸化電流を大きく検出することができた。これは金析出前の銀ナノワイヤを用いた場合には見られなかったものである。また、金ナノ粒子を用いた場合に比べても非常に大きな電流値であり、hAuAgNS 上の金が有効なサイトとして機能していると考えている。

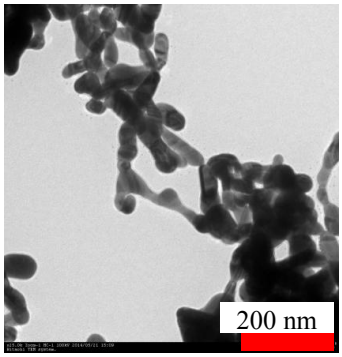


Fig. 1 金析出前銀ナノワイヤ

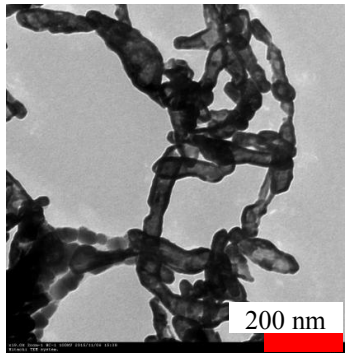


Fig. 2 金析出後銀ナノワイヤ

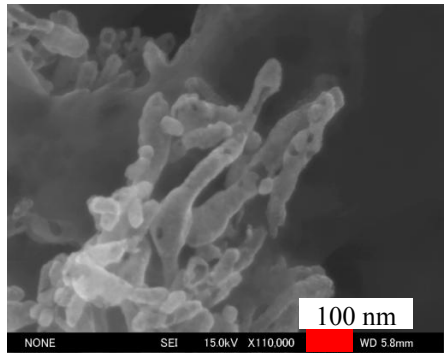


Fig. 3 金析出後銀ナノワイヤ (SEM)

[1)] R. W. Henn and Bernadette D. Mack, “A Gold Protective Treatment for Microfilm”, *Photgr. Sci. Eng.*, 9(1), 378-384, 1965

特 2H05

非白金材料を用いた金属酸化物 PEFC カソード触媒

○久保田純（福岡大，京大 ESICB）

Non-platinum Oxide-based Cathode Catalysts for PEFC

Jun Kubota (Fukuoka Univ., Kyoto Univ. ESICB.[2])

固体高分子形燃料電池(PEFC)は燃料電池車や家庭用燃料電池コジェネレーションシステムなどとして普及が始まっているが、PEFC では酸素還元反応(ORR)を担うカソード触媒に多くの白金を用いていることが普及の妨げになる。白金は地球上で年間 200 ton 前後しか産出されず、燃料電池乗用車 1 台あたり数十 g の白金を使用する現在の PEFC を用いた燃料電池自動車では、既存の乗用車を代替することは不可能である。これまで様々な白金代替カソードが提案されているが、その困難さは PEFC の電解質は強酸性であり、多くの金属、酸化物は溶解してしまうことにある。このような強酸条件で用いることのできる遷移金属およびその化合物は、貴金属と Ta, Nb, Zr, Ti などバルブ金属と呼ばれる一部の元素の化合物に限られる。Ta, Nb, Zr, Ti の化合物は強固な不動態層を作るため、耐食性が高いことが知られている。本講演では、これらの化合物を用いた PEFC 用のカソード触媒の研究について述べる。

Ta, Nb, Zr, Ti を基とした酸化物カソード触媒においては、酸化物粒子の電導性をいかに上げるかが重要である。これらの酸化物は、通常では絶縁体（もしくはワイドギャップ半導体）であり導電性は期待できず、電極触媒として機能しにくい。このためカーボンブラック(CB)など、導電性担体としてよく用いられる材料の上に、高分散に微粒子で担持する必要がある。近年、我々のグループでは、非水系電解浴を用いた電解析出によりこれらの酸化物をカーボンブラック上に担持すると顕著な ORR 活性が見出されることが明らかになった。酸化物の粒径が概ね 1 nm 程度であることが、高い活性をもつ要因であり、析出条件を変化させ粒径を大きくすると急速な活性の低下が見られた。

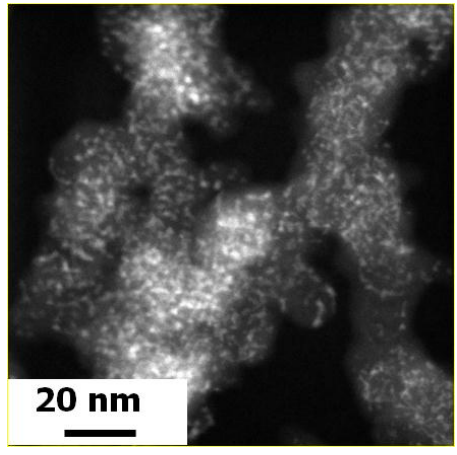


Fig. 1. STEM image of electrodeposited TaO_x on CB[1].

Fig. 1 に TaO_x 種を CB 上に電析した触媒の STEM 像を示す。1 nm 程度の TaO_x 種が CB 上に高分散に担持されていることがわかる。次に Fig. 2 に O_2 雰囲気下で得られた電流電位特性を示す。市販の Pt/CB 触媒より電流は少ないものの、Ta, Nb, Zr を用いた触媒でも ORR 開始電位は Pt 触媒に極めて近く、Pt を代替できる可能性があると考えられる。これらの触媒の合成法や、粒径に対する ORR 特性の変化、4 電子還元反応の選択性などについて講演では議論を進める。

また、酸化物系の電極触媒ではプロトンの吸脱着波が観測されないため、Pt 触媒でよく用いられる電気化学的表面積(ECSA)を測定することが困難である。また ORR 反応は酸素吸着が反応の素過程であり、触媒の酸素吸着を調べることには大きな意義がある。講演ではカソード材料の表面の分子状吸着酸素の昇温脱離(TPD)の結果について触れ、活性との分子状吸着酸素の性質との相関について論じる[3]。

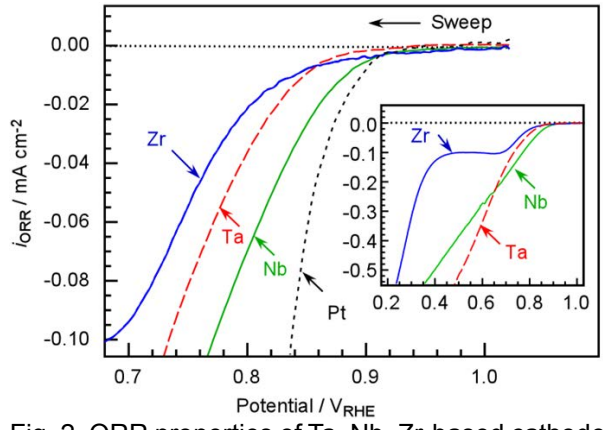


Fig. 2. ORR properties of Ta, Nb, Zr-based cathode catalysts in 0.1 M H_2SO_4[2].

(1) J. Seo, D.H. Anjum, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, Electrocim. Acta, 149 (2014) 76.
(2) J. Seo, D. Cha, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, ACS Catal. 3 (2013) 2181.
(3) R. Ohnishi, K. Takanabe, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 496.

2H08

ボロンドープダイヤモンド電極を用いた電解質フリーオゾン生成技術の開発

○原 愛我[1,2]，寺島 千晶[1,2]，中田 一弥[1,2]，勝又 健一[1,2]，近藤 剛史[1,2]，湯浅 真[1,2]，藤嶋 昭[1,2]
（東理大理工[1]，東理大光触媒セ[2]）

Development of electrolyte free ozone generation technology using a boron-doped diamond electrode

Aiga Hara[1,2], Chiaki Terashima[1,2], Kazuya Nakata[1,2], Ken-ichi Katsumata[1,2], Takeshi Kondo[1,2], Makoto Yuasa[1,2], and Akira Fujishima[1,2] (Tokyo Univ. Sci.[1] PIRC[2])

１．目的

ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極は，化学的安定性に優れ，高いオゾン生成効率を示す電極材料である．既報では，BDD 電極間に Nafion 膜を挟んだ三層構造のゼロギャップ式電解セルを用いて水からオゾン水を合成し，それを超音波処理することで高い酸化力を有するオゾンミストを得ていた[1,2]．しかし，この超音波処理法では，多くのオゾンが失活してしまうため，高濃度オゾンミストの合成が困難である．そこで本研究では，BDD 陽極，Pt 陰極から成る電解セルを用いて，空気中の水分を BDD 陽極で電解酸化し，高濃度オゾンミストを直接的に合成することを目指した (図 1).

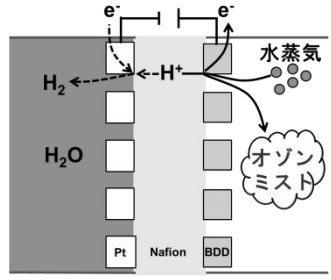


図 1 オゾンミスト合成原理

２．実験

BDD の作製は，マイクロ波プラズマ CVD 法で行った．原料はアセトン・メタノール混合液 (9:1，v/v) に酸化ホウ素 (B/C 比，10000 ppm) を混合させたもの使用し，Ta メッシュ基盤上に成膜した．対極には，Pt メッキした Nb メッシュを用い，BDD 陽極，Nafion 324 膜，Pt 陰極の順に積層し，エポキシ樹脂で固定することで，ゼロギャップ式電解セルを作製した．

図 1 に示すようにオゾンミストの定電流電解合成は，陰極室を超純水 50 mL で満たし，陽極室は N_2 ガスを 0.3 L/min の速さでフローさせて行った．この際，電解セルは予め超純水に浸漬しており，その水分により陽極室の湿度は約 80 %に保持されている．合成したオゾンミストの濃度はオゾン検知管で定量した．また，Pt 陽極を用いて同様に実験を行いオゾンミストの生成量を比較した．

３．結果および考察

初めに作製した BDD の成膜評価を行った．レーザー顕微鏡で表面観察した結果, 数十 μm オーダーの多結晶ダイヤモンドを確認した．Raman 測定の結果，ダイヤモンド構造およびホウ素ドープに由来するピークを確認した. また不純物であるアモルファスカーボンに由来するピークは見られず, Ta メッシュ上に高純度の BDD を成膜できることがわかった．次に，作製した BDD を用いて 0.5 M 硫酸溶液中で CV 測定を行った. ダイヤモンド電極に特有の広い電位窓 (−0.8 – +2.0 V vs. Ag/AgCl) を確認し，作製した BDD がダイヤモンド電極として作用することが明らかとなった.

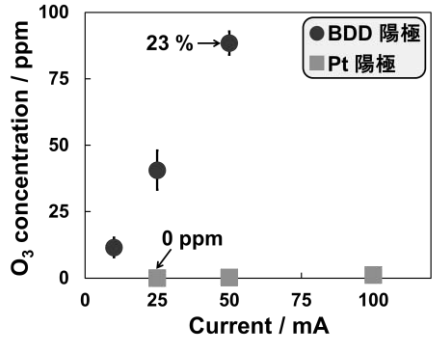


図 2 オゾンミストの合成結果

次にオゾンミストの定電流合成を行った．Pt と比較して BDD は，最大で 410 倍のオゾンミストを合成でき，BDD はオゾン生成に効果的であることがわかった (図 2)．これは，BDD の方が反応中間体である OH･を効率よくオゾン生成に利用できるためである[3]．また，BDD を用いた場合，オゾンの生成量は電流値に依存して増加するため，濃度コントロールが容易であることも分かった．さらにファラデー効率は最大で 23 %と先行研究（5 %）を上回る結果となり，オゾンの失活率を抑えながらオゾンミストを合成出来た.

(1) Kazuki Arihara, Chiaki Terashima, and Akira Fujishima, *Electrochem.Solid-State Lett.* 9, D17-D20 (2006).
(2) Kazuki Arihara, Chiaki Terashima, and Akira Fujishima, 特開 2007-239041, (2007).
(3) Beatrice Marselli, et al., *Journal of Electrochemical Society*. 150 (3), D79-D83 (2003).

2H09

イオン移動ボルタンメトリーによるフッ素系高分子電解質膜のイオン透過反応の解析

吉田匡志，福山真央，吉田裕美，○前田耕治（京工繊大）

Evaluation of Ion Transport Process through Fluoropolymer Electrolyte Membrane Based on Ion Transfer Voltammetry

Masashi Yoshida, Mao Fukuyama, Yumi Yoshida and Kohji Maeda (Kyoto Inst. Tech.)

１．目的

ナフィオン®膜を代表とするフッ素系高分子電解質膜は、固定アニオンサイトにおけるカチオン交換とカチオン輸送により電流が担われるため、輸率、電気的中性、イオン選択性などの諸点において、支持塩を含む膜とは異なる特異的なイオン透過過程を有する。従来、イオンの膜透過は、交流法を用いた伝導度測定などの動的測定とトレーサー実験をはじめとした熱力学測定を組み合わせて解析され、膜に選択性の高いカチオンほど膜内伝導度は小さいと結論された。しかし、イオンの膜透過には、溶液｜膜界面での分配、膜内拡散、電場による泳動など種々の過程が含まれ、それぞれにイオン選択性が異なり律速段階は複雑である。本研究では、水相 (W)｜有機相 (O) 界面にナフィオン膜を設置した系に直流イオン移動ボルタンメトリーを適用し、単一イオンの膜｜O 界面における移動電流の観測をもとに、濃度勾配を形成しながら一方向にイオンが透過する際のイオン透過の素過程について解析を行った。

２．実験

20% ナフィオン分散溶液から作製した厚さ 65 ± 15 μm のナフィオン膜を使用した。膜を直径 1.0 mm の穴の空いたシリコンシートで挟み、膜の両側を W と O で満たした。O として 2-nitrophenyloctylether を用いた。支持電解質として W に 10^{-3} M (= mol dm^{-3}) $MgCl_2$ を、O に 0.01 M tetrapentylammonium ($TPenA^+$) tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate を加えた。また、O には目的イオンの錯形成剤として 0.01 M valinomycin を加えた。W に銀塩化銀電極を、O に 0.01 M TPenACl 内部水溶液と銀塩化銀からなる参照電極兼対極を設置して、W、O 間に電位を印加し、膜 |O 界面でのイオン移動量を電流として記録した。電気化学測定では、$MgCl_2$ 水溶液と平衡にある膜を用いて測定開始直前に 2.0×10^{-10}〜10^{-3} M のアルカリ金属イオンを W に添加して（添加法)、あるいは、アルカリ金属イオンと $MgCl_2$ を含む水溶液とイオン交換平衡に達した膜を用いて（平衡法)、サイクリックボルタンメトリー（CV）あるいは定電位電解を実施した。

３．結果および考察

アルカリ金属イオンがW から膜を透過して O に移動する過程を調べるために、W に 2.0×10^{-4} M の目的イオンを添加してから 10 分おきに CV を実施し、ピーク電流値をプロットした (Fig. 1) 。Li^+ を除くカチオンでは電流は時間とともに増加し、やがて定常電流となった。初回電流値に注目すると、Cs^+ は他のイオンに比べて電流値が高いことから、分配過程を含めた膜透過速度が速いことが示唆される。Li^+ 以外の定常電流値が等しいのは、膜内イオン交換サイトが目的イオンで飽和状態に達したことを示唆する。しかし、平衡法にて測定された初回電流はこの定常値を下回った。これは、イオン交換を伴う膜内拡散に加えて電場による泳動によって膜内濃縮が生じたためと考えられる。

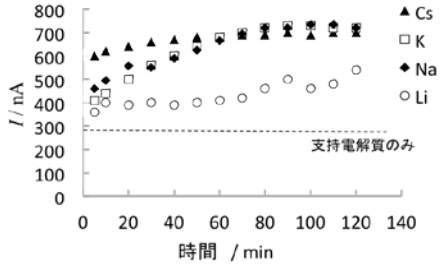


Fig. 1 ピーク電流の時間依存性

平衡法での電流値と Fig. 1 の定常値の比よりイオン交換定数が見積もられ、$Cs^+ > K^+ \approx Na^+ > Li^+$ の順に W から膜へ分配しやすいことが分かった。また、ポテンシャルステップ法より、膜内拡散係数が見積もられ、$K^+ > Na^+ > Cs^+$ の順となった。以上より、膜透過速度のイオン種間の差は、W｜膜界面の分配が制御すると推察される。

CV の連続測定で得られる定常電流値のアルカリ金属イオン濃度依存性を調べると、Fig. 2 のようになった。電流の増大すなわちイオン濃縮が顕著となる最低濃度はナフィオン膜のイオン選択性を表し、$Cs^+ \approx K^+ > Na^+ > Li^+$ の順となった。以上より、従来の定説とは異なり、イオン選択性が高いイオンほど膜透過性は高いという結論が得られた。これは、界面でのイオン交換過程や膜電位の効果が現れたためと考えられる。

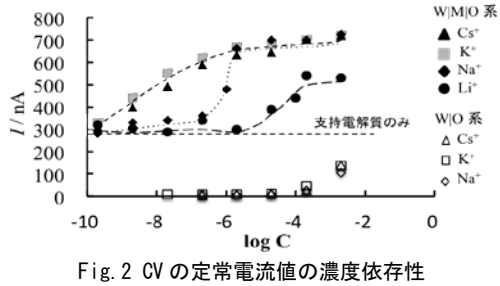


Fig. 2 CV の定常電流値の濃度依存性

2H10

PEDOT 被覆ポリ(4-ビニルピリジン)微粒子を用いたカチオン吸脱着の電気化学的制御

○谷口裕香，前田友梨，安井孝志，高田主岳，湯地昭夫（名工大院工）

Electrochemical control of cation adsorption-desorption
using poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonic acid) coated poly(4-vinyl pyridine) microsphere
Yuka Taniguchi, Yuri Maeda, Takashi Yasui, Kazutake Takada, and Akio Yuchi (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

本研究では、ポリ(3,4−エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホン酸(PEDOT-PSS)を被覆したポリ(4-ビニルピリジン)(P4VP) (PEDOT-PSS/P4VP)微粒子を用いて、電気化学的にカチオンの吸脱着制御が可能な新しいカラムの開発を目指している。PEDOT を電気化学的に酸化還元すると、その電荷は+1 と 0 価の間で変化するが、ドーパントである PSS が−1 価の電荷を持つため、全体としては 0 と−1 価の間で変化し、カチオンを吸脱着させることが可能と考えられる。今回は、PEDOT-PSS/P4VP 微粒子修飾金板および金電極水晶振動子を用いて Na^+および Ca^{2+}の吸脱着を行い、原子吸光法および QCM によりそれらの移動を評価した。

２．実験

P4VP 微粒子は、4VP (モノマー、0.45 M)、ポリビニルピロリドン(分散剤、0.4 M)、ペルオキソ二硫酸カリウム(開始剤、2.1×10-3 M)を純水中で撹拌することにより合成した。P4VP 微粒子(0.3 g)および PEDOT-PSS (1.3 wt%水溶液、約 0.5 wt% PEDOT、約 0.8 wt% PSS、Aldrich) (2.0 mL) 混合分散液を、撹拌しながら 40℃で 48 時間加熱することで、P4VP 微粒子を PEDOT-PSS で被覆した(PEDOT-PSS/P4VP)。SEM 測定から、P4VP 微粒子の粒径は約 500 nm、PEDOT-PSS/P4VP 微粒子の粒径は約 600 nm と見積もられた。

PEDOT-PSS/P4VP 微粒子を修飾した金板を作用電極として定電位電解を行った。10.0 mM $NaNO_3$ あるいは $Ca(NO_3)_2$ 水溶液中において+0.5 V vs. Ag/AgCl を 20 分間印加した後、−0.7 および+0.5 V を 20 分間ずつ印加して、PEDOT をそれぞれ還元および酸化した。電位印加前および印加後にそれぞれの電解質溶液を捕集し、原子吸光法により Na^+および Ca^{2+}を定量した。また、PEDOT-PSS/P4VP 微粒子修飾金電極水晶振動子を用いて原子吸光法の時と同様に定電位電解を行った。その時の周波数変化を測定し、吸脱着した物質の質量を求めた。

３．結果および考察

10.0 mM $NaNO_3$ 水溶液中における定電位電解では、PEDOT の還元後において、電解前の溶液と比較して Na^+濃度は 0.4~0.5 mM 低くなった。一方、酸化後は 0.1~0.3 mM 高くなった。電気量から期待された濃度変化は、還元では−0.3~−0.5 mM、酸化では+0.1 mM であるため、これらの結果は、PEDOT の還元に伴い Na^+が吸着し、酸化により放出されたことを示す。

Ca の場合は、酸化還元に伴う Ca^{2+}濃度の増減は観察されなかった。Ca^{2+}の方が Na^+よりイオン半径が大きく、PEDOT-PSS 膜中に入りにくいため、代わりに NO_3^-が移動している可能性がある。そのため、現在イオンクロマトグラフィーにより、NO_3^-の濃度変化を評価している。

10.0 mM $NaNO_3$ 水溶液中において PEDOT-PSS/P4VP 微粒子で修飾した水晶振動子に−0.7 V および+0.5 V を印加した際の、電流および周波数変化を Fig. 1 に示す。微粒子の粘弾性が高いため周波数の安定性が低く、定量的な評価は難しいが、定性的には周波数は還元時に減少し、酸化時に増加した。これは PEDOT の還元時に Na^+が吸着し、酸化時に脱着したことを示し、前述した結果と一致した。

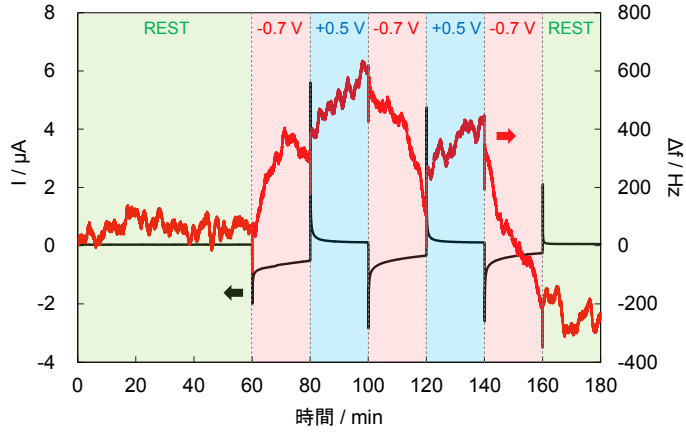


Fig. 1　10.0 mM $NaNO_3$ 水溶液中における PEDOT-PSS/P4VP 微粒子修飾水晶振動子金電極の電流および周波数変化

2H11

環境濃度レベルのオゾンに曝露した不飽和脂質単分子膜の構造変化と安定性に関する研究

○梁 益民，喬 琳，大澤 雅俊，叶 深（北大 · 触媒科学研究所）

Structure and Stability Studies on the Unsaturated Phospholipid Monolayers in Ambient Level of Ozone

Yimin LIANG, Lin QIAO, Masatoshi OSAWA, Shen YE (Institute for Catalysis, Hokkaido University)

１．目的

Cell membrane is constructed by lipid bilayer embedded with various proteins and plays crucial roles in the functionalities of the cell. Typically, both saturated and unsaturated lipids exist in the cell membrane. The unsaturated lipids significantly affect the density, fluidity and phase transition behaviors of the membranes, but show lower stability to the oxidation in comparison to the saturated lipids. The oxidation of lipids in known to cause many serious problems in the membranes. Ozone (O_3) is a universal oxidant in the ambient air with high oxidative reactivity, and its concentration on the earth surface is extremely low (few tens of ppb).[1] The influence of O_3 on the unsaturated lipid has been previously evaluated in concentrated condition (0.3~10 ppm),[2,3] which is much higher than that in the ambient air. In the present study, the influences of O_3 on the structure and stability of unsaturated lipids have been investigated at a level which is very close to that in enviroment.[4-6]

２．実験

The monolayers of a saturated lipid DPPC-d_{75} and various unsaturated lipids with different number of unsaturated alkyl chain and terminal head groups on the water surface (22°C) have been evaluated in a chamber where the O_3 was controlled to 20 ± 10 ppb, which is close to our ambient level. The π-A isotherm, sum frequency generation (SFG) spectroscopy and AFM have been employed to characterize the structure and stability of these monolayers.

３．結果および考察

Figure 1 shows the area stability of different lipid monolayers at 30 mN/m on the water surface. In nitrogen (initial 60 min), all the monolayers are stable. Similar stability can be also obtained in oxygen. After exposure to the ambient level of O_3 (20±10 ppb), the saturated lipid of DPPC-d_{75} keeps stable but unsaturated lipids show complicated behaviors. The unsaturated DOPC shows a fast decrease and becomes stable after a certain period. The area of the unsaturated POPC-d_{31} monolayer shows aarea increase and then slowly declines in next 6 hours. The different behaviors between POPC-d_{31} and DOPC indicate that the oxidation mechanism induced by the O_3 is significanty denpednent on the structure of the unsatuared alkyl chain.[4-6]

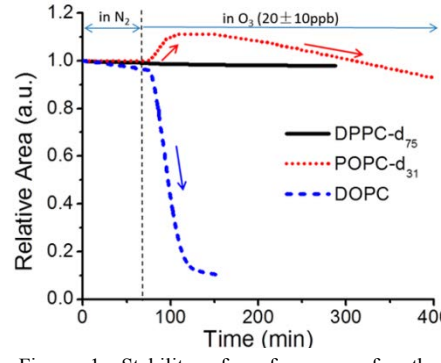


Figure 1. Stability of surface area for the DPPC-d_{75}, POPC-d_{31} and DOPC monolayers at 30 mN/m exposed to N_2 (0~60 min) and

Furthermore, SFG measurements have been employed to evaluate the molecular structure of these monolayers under different environments. It was found that DPPC constructs a well-ordered structure on the water surface both in N_2 and O_3. Figure 2 shows *in situ* SFG spectra of the POPC-d_{31} monolayer during the O_3 exposure (corresponding to that in Fig. 1).[5] A negative-going peak around 3000 cm^{-1}, assigned to the vinyl C-H stretching mode, disappears soon after the exposure, indicating that the C=C bond is oxidized by O_3. Furthermore, the symmetric stretching mode of methyl group (CH_3,ss) at 2840 cm^{-1} also shows quick decrease after the exposure. Since the saturated alkyl chain of POPC-d_{31} is fully deuterated, the methyl group is attributed to the terminal of the unsaturated alkyl chain of POPC-d_{31}. which is hydrogenated. This suggests that the 9-carbon portion, from C=C position to the terminal methyl group, leaves from molecule after the exposure.[5] On the other hand, DOPC, which has two unsaturated alkyl chains, was oxidized and dissolved into the subphase after the ozone exposure.[4]

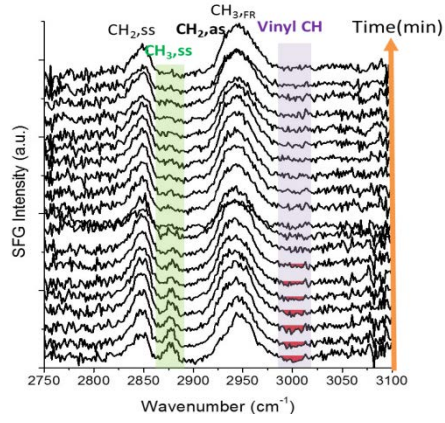


Figure 2. In-situ SFG spectra of POPC in ambient level of O_3.

Recently, we started to investigate the influence of the head groups of the unsaturated lipids under the ozone exposure. It was found the structure and stability of the unsaturated lipids, such as POPS and POPA, are significantly different after the exposure to the ambient level of O_3.

Detailed results and discussions will be given in the presentation.

Refferences: (1). Finlayson-Pitts B. J. *et al. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere:* AP, **2000**; **(2)**. Thompson C. *et al. Langmuir* **2013**, 29, 4594; **(3).** Wadia, Y. *et al. Langmuir*, **2000**, *16*, 9321; **(4).** Qiao, L.; Ge, A.; Osawa, M.;Ye, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *41*, 17775**; (5).** Qiao, L.; Ge, A.; Liang, Y.; Ye, S.; *J. Phys. Chem. B.* **2015**, *119*, 14188**. (6)** 叶 深,「表面科学的アプローチによるバイオインターフェースの構造評価と機能性発現との関係研究」, 2015 年電気化学秋季大会(埼玉工業大学, 2015.9.12, 特 2B05).

2H12

ホウ素ドープダイヤモンドを用いた電着法による廃水中の銅回収

○山口千珠[1]，夏井敬介[1]，栄長泰明[1, 2]（慶大理工[1]，JST-ACCEL[2]）

Electrochemical Recovery of Copper from Wastewater Using Boron-Doped Diamond Electrodes

Chizu Yamaguchi,[1] Keisuke Natsui,[1] and Yasuaki Einaga[1, 2] (Keio Univ.,[1] JST-ACCEL[2])

１．目的

銅は様々な分野で使用されているが、その採掘量は減少しており、産業廃水などから回収し再利用する取り組みが行われつつある。しかし、一般的な回収法である凝集沈殿法は、多量のアルカリが必要であることや高純度回収が困難であるといった問題がある。一方、電着法は新たに薬品を添加することなく回収できる利点がある[1]。また、ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 電極を用いた場合、電位窓が広いため競争反応である水素発生が抑制され、高効率での回収が期待される。そこで本研究では、BDD を用いた廃水中の銅回収を目的とし、モデル溶液で銅の電着条件を検討した。

２．実験

マイクロ波プラズマ CVD 法により Si 基板上にホウ素炭素比 0.1%・1%BDD を作製した。作用極に BDD、対極に Pt、参照極に Ag/AgCl を用い、印加電位を 0～−0.8 V に変化させて 0.5 mM 硫酸銅(Ⅱ)水溶液の電着を行った。電着後の各溶液の残存銅イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) により定量し、各印加電位における銅の電着率と電流効率を算出した。比較として、グラッシーカーボン (GC) 電極においても同様に電着を行った。

３．結果および考察

電着後の溶液の ICP 測定より、0.1%BDD における銅の電着率は、貴な電位ほど減少したが、1%BDD ではいずれの電位においても同程度であった。一方、GC では卑な電位ほど電着率が低下した。硫酸銅(Ⅱ)水溶液の CV 測定より、銅(Ⅱ)イオンの還元ピーク電位は 0.1%BDD が最も卑な電位であったため、貴な電位における電着率が低下したと考えられる。また、GC では卑に大きな電位を印加すると、水素発生による電極表面への気泡の吸着が激しくなるため電着率が低下したと考えられる。

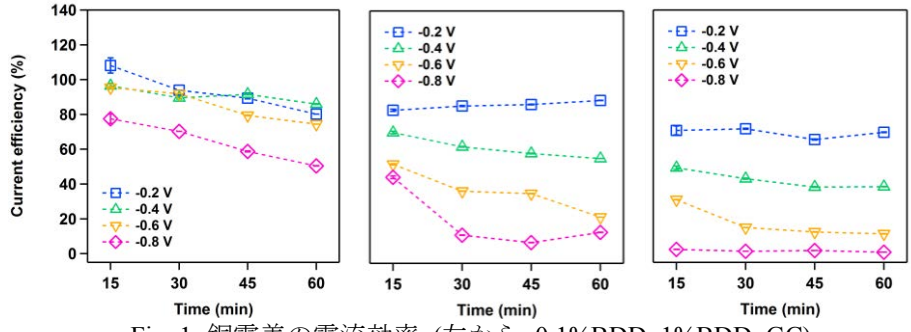


Fig. 1 銅電着の電流効率 (左から 0.1%BDD, 1%BDD, GC)

消費電荷量から算出した電流効率は GC、1%BDD、0.1%BDD の順に増大し、いずれの電極においても卑な電位ほど電流効率が低下した (Fig. 1)。これは、卑な電位ほど競争反応である水素発生反応が起こるため電流効率は低下し、また、水素発生反応が起こりにくい BDD は GC に比べて電流効率が大きくなったと考えられる。

電着後の BDD 表面を SEM により観察したところ、銅の結晶核は BDD の (100) 面上にはほぼ存在せず、(111) 面上に多く存在していた (Fig. 2)。BDD において、(111) 面は (100) 面よりホウ素の取り込み量が多いことが知られており[2]、(111) 面における電荷移動が (100) 面に比べ起こりやすいと考えられる。そのため、(111) 面で優先的に銅(Ⅱ)イオンの還元反応が進行したと考えられる。

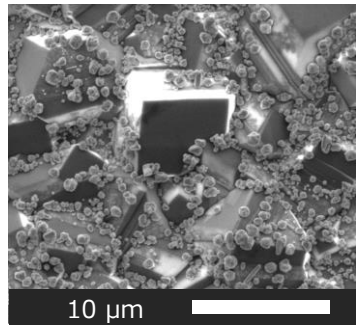


Fig. 2 電着後の 0.1%BDD の SEM 像
印加電位: −0.6 V, 電着時間: 60 分

(1) 芝田準次, 奥田晃彦, *資源と素材* **118**, 1 (2002).
(2) K. Honda, T. Noda, M. Yoshimura, K. Nakagawa, and A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B* **108**, 16117 (2004).

H 会 場

第 3 日

3H03-3H12

3H03

アミノエタンチオール修飾電極のキノンに対する電気化学的応答

○内藤 久実[1]，市川 功二[2]，前田 友梨[1]，安井 孝志[1]，高田 主岳[1]，湯地 昭夫[1]（名工大院工[1]，名工大工[2]）

Electrochemical Study of Aminoethanethiol Modified Electrode for Quinone Redox

Kumi Naito, Koji Ichikawa, Yuri Maeda, Takashi Yasui, Kazutake Takada, and Akio Yuchi (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

2-アミノエタンチオールは炭素鎖が2と短く、また末端に反応性の高いアミノ基を有していることから、電極に機能性分子を導入するためのアンカーとしてよく用いられている。アミノエタンチオールを金ディスク電極(多結晶)に修飾し、ヒドロキノン水溶液中でサイクリックボルタンメトリ(CV)を行ったところ、電位掃引を繰り返すことによりΔE_pが著しく減少する、特異的な現象を見出した。今回の報告では、その特異的な現象が起きる条件を検討した。

２．実験

金電極には、多結晶金電極(金ディスク電極(0.0177 cm^2))および単結晶金電極(金蒸着マイカ(0.181 cm^2))を用いた。電極を10 mM 2-アミノエタンチオールエタノール溶液に3時間浸漬させ、金上にアミノエタンチオールを導入した。電気化学測定は、多結晶金電極の場合は研究室製の三又セル、単結晶金電極の場合は研究室製のマイカ基板用電気化学セルを用いて行った。REにはダブルジャンクション付きAg/AgCl、CEには白金巻線を用いた。

３．結果および考察

アミノエタンチオール修飾金ディスク電極の5 mMヒドロキノンを含む0.1 M過塩素酸ナトリウム水溶液中における100 mV s^{-1}のCVを測定すると、ΔE_pは530 mVであった(Fig. 1a)。その後ヒドロキノンが十分に酸化される電位として+0.9 V vs. Ag/AgClを30分間印加し、再びCV測定するとΔE_pは120 mVまで小さくなり(Fig. 1b)、未修飾金電極のCVとほぼ重なった。また、キノンが還元される電位である–0.5 Vを10分間印加した場合、ΔE_pは520 mVから480 mVまでしか小さくならなかった。これより、初期状態にΔE_pが大きくなるのはヒドロキノンが関係し、ΔE_pの減少にはヒドロキノンの酸化が関与していることがわかった。さらに、Fig. 1bの状態から電極を測定溶液中にそのまま3時間放置し、再びCV測定を行うと、ΔE_pは530 mVと大きくなり、初期状態のCV(Fig. 1a)に近づいた。この結果は、ΔE_pが変化する現象は可逆であり、アミノエタンチオール膜の剥離によるものではないことを示す。

未修飾単結晶金電極およびアミノエタンチオール修飾単結晶金電極のSTM測定を行った。未修飾金電極ではテラスが広がっていたのに対し、アミノエタンチオールを修飾すると、電極表面には凹凸が存在した。走査範囲が14 x 14 nmの測定では、表面全体に約0.2 nmの凹凸と、さらにその上に約0.04 nmの小さな凹凸が存在した。この小さな凹凸はアミノエタンチオールによるものと考えられるが、配向性は確認されなかった。これは、アミノエタンチオールのアミノ基が大気中の二酸化炭素と反応してカルバミン酸塩を形成する、あるいは酸素により酸化されるためとされており[1]、実際に配向していないかは今後詳細に検討する必要がある。

アミノエタンチオール修飾単結晶金電極のCV測定では、マイカ基板用セルを用いており、構造上IRドロップの影響があるため掃引速度を10 mV s^{-1}とした。上記と同様のヒドロキノン水溶液中におけるアミノエタンチオール膜のΔE_pは230 mVであり、+0.9 Vを30分間印加した後のCVではΔE_pは80 mVと小さくなった。電気化学応答変化のメカニズムについて、アミノエタンチオール膜の構造変化、あるいはキノンとアミノエタンチオールとの反応を考えている。現在、STMにより電極上のアミノエタンチオール膜の電解前後における構造変化を評価している。

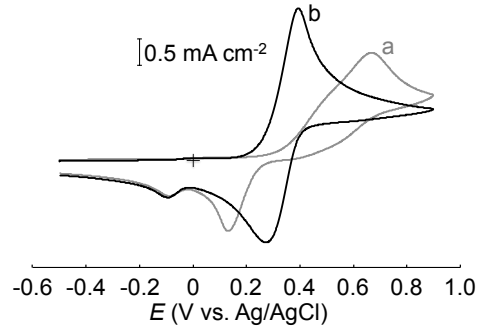


Fig. 1 アミノエタンチオール修飾電極のヒドロキノン水溶液中におけるCV
(a) 定電位印加前
(b) +0.9 Vを30分印加した後

(1) M. J. Esplandiu, *et al.*, *Langmuir*, **17**, 828 (2001).

3H04

金電極上のヘキサデカン液滴の電位応答－電極表面構造及び電解質の効果

○諸岡 哲朗，田原 弘宣，相樂 隆正（長崎大院工）

Potential-Dependent Behavior of Hexadecane Droplets on Au Electrode:
Effects of Electrode Surface Structure and Electrolytes

Tetsuro Morooka, Hironobu Tahara, Takamasa Sagara (Graduate School of Engineering, Nagasaki Univ.)

１．目的

水銀電極/電解質水溶液界面にある油滴(75 μL)は電位変化に応答して wetting-dewetting 挙動を示す[1]。電極/水界面の界面張力(γ)が電位の関数として変化するためである。光学顕微鏡スケールで、可逆で大きく、制御が容易な動的挙動は、微小反応場や光学レンズなどに応用できる。さらに分子スケールでは、Au(111)電極表面でアルカン単分子膜に代表されるように配向膜となる。Au(111)電極上のヘキサデカン(HD)単分子膜は電位に依存して order-disorder 変化する[2]。本研究で注目するメゾスコピック領域では、巨視的な接触角変化と微視的な配向変化が、顕著に HD 滴の動的挙動を支配することが予想できる。そこで本研究では、光学顕微鏡領域での電極上の HD の電位に依存した動的挙動を精査し、制御因子を解明することを目的とする。アニオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)が形成する電極表面上の自己集合組織の存在、または、電極の結晶面の差異や、電解質イオンの電極表面への吸脱着過程が与える動的挙動への影響を精査した。

２．実験

HD を修飾した Au(111)、Au(110)電極を対象に、水溶液中の電気化学測定と *in situ* 蛍光顕微測定を行った。また、HD の 1 μL 滴の接触角を電位の関数として測定した。電解質には $KClO_4$、KF、KBr、H_2SO_4 を用いた。0.5 mM SDS 水溶液(< 臨界ミセル濃度)中でも測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、様々な塩の共存下で得た Au(111)電極上の HD1 μL の接触角(θ)の電位依存性を示した。

$KClO_4$、KF 水溶液中では、−0.2 V からθが大きくなり始め、−0.6 V で最大になり、電位掃引を折り返すと−0.4 V から低下し始めた。0.0 V で元の値に戻り、0.0 V より positive 側では変化しなかった。

KBr 水溶液中では、negative な電位でのθ変化は、$KClO_4$ と同じだが、−0.1～+0.1 V でθが変化した。Br^-イオンが強く吸着する positive な電位領域では、HD 滴のθが大きくなった。

SDS 共存下では、DS^-イオンの吸着で HD/水界面のγが下がり、全体が下方にシフトした。更に 0.5 V で生じる DS^-イオンの吸着層の構造変換に伴ってθが低下した。電極/水界面に形成した吸着膜上に HD が展開したものと解釈できる。

H_2SO_4 水溶液中では、0.0 V 付近に、SO_4^{2-}イオンの吸脱着に伴った小さいが鋭いθの段差のみが観測された。

図 1 に示した電位に依存した HD 滴のθ変化は、Au(111)電極のみで起こり、Au(110)電極上でθは電位変化しなかった。これは HD 分子の Au(110)電極に対する吸着エネルギーがアニオンよりも強いためと解釈した。

以上の共存種依存性から、水溶性の無機イオンの特異吸着は電極/水界面のγを下げ、θが増大するが、有機アニオン吸着層では、三相界面近傍の HD/吸着層界面のγ低下が電極/水界面のγの低下と拮抗するか凌駕する場合があるとの仮説が提唱できる。その実証のための検討を現在進めている。

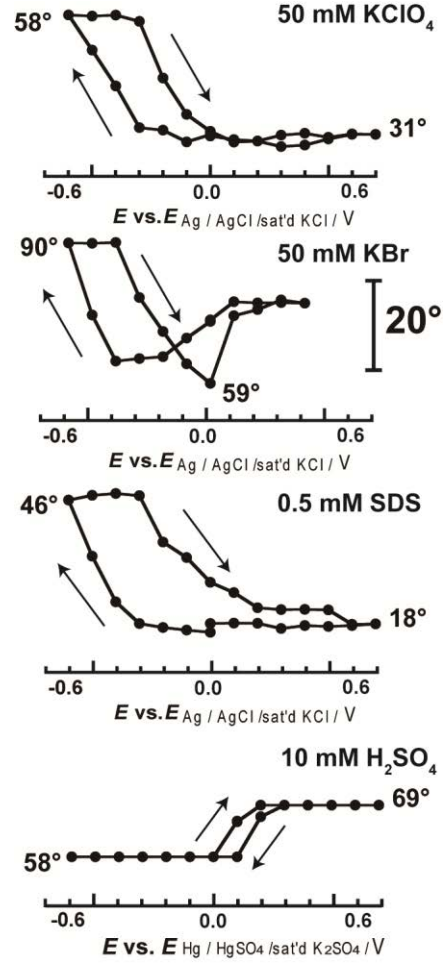


Fig. 1 $\theta-E$ curves for HD 1 μL on a Au(111) electrode immersed in various electrolyte solutions. (E_i = 0.0 V, v = 10 mV s^{-1}, $E_{Hg/HgSO_4}=E_{Ag/AgCl}$ +0.450 V)

[1] N. Inošević, V. Žutić, *Langmuir*, **1998**, *14*, 231.
[2] Y. He, T. Ye, E. Borguet, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 11264.

特 3H05

イオン液体中における金属錯体の電極反応とレドックス電池への応用

○片山　靖（慶大）

Electrochemical Reactions of Some Metal Complexes in Ionic Liquids and Application to Redox Batteries

Yasushi Katayama (Keio Univ.)

１．はじめに

イオン液体の特性はカチオンとアニオンの組み合わせに大きく依存する．これまでに多種多様なイオン液体が見いだされているが，bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($TFSA^-$)をアニオンとするイオン液体は，様々なカチオンと組合わせることができることから広く研究されている．著者らはこれまでに $TFSA^-$系イオン液体中におけるいくつかの金属錯体の電極反応について検討を行ってきた．本講演では，イオン液体中における遷移金属の 2,2'-bipyridine (bpy)錯体の電極反応速度およびレドックス電池への応用の可能性について述べる．

２．遷移金属 bpy 錯体の電極反応速度

$[M(bpy)_3]^{3+/2+}$ (M = Fe, Ru および Ni)のレドックス反応は外圏型電子移動反応であると考えられており，電子授受に伴う錯体構造の変化はほとんどないとみなせる．$[M(bpy)_3]^{2+}$および$[M(bpy)_3]^{3+}$の拡散係数をそれぞれD_{2+}およびD_{3+}とすると，イオン液体中では常に$D_{2+} > D_{3+}$となり，拡散係数が電荷によらず化学種の大きさと粘性率に依存するという Stokes-Einstein の関係に従わない [1,2]．同様の傾向は他の溶液系でもみられるが，これらの拡散係数の比D_{3+}/D_{2+}はイオン液体中では 1 よりも大幅に小さくなる．これは金属錯イオンとイオン液体を構成するイオンとの静電的相互作用の強さを反映していると考えられ，$[M(bpy)_3]^{3+/2+}$の場合，イオン液体のアニオンの電荷密度が低くなるほどD_{3+}/D_{2+}の値は大きくなる [2,3]．一方，$[M(bpy)_3]^{3+/2+}$のレドックス反応の標準速度定数k^0はイオン液体の粘性率および錯体の再配向エネルギーに依存する．特に，外部再配向エネルギーは錯体とイオン液体構成イオンとの静電的相互作用を反映すると考えられ，粘性率がほぼ同じであってもアニオンの電荷密度が異なるイオン液体中では$[Ru(bpy)_3]^{3+/2+}$のk^0が大きく異なる [4]．

３．イオン液体中のレドックス反応を利用したレドックス電池の可能性

非水系電解液に溶存する金属錯体のレドックス反応を利用した電池は高い起電力が期待できる．アセトニトリル中における$[Ru(bpy)_3]^{3+/2+}$および$[Ru(bpy)_3]^{2+/+}$のレドックス反応をそれぞれ正極および負極反応に用いた電池の起電力は約 2.6 V となる [5]．また，アセトニトリル中における金属アセチルアセトナト（acac）錯体のレドックス反応を組合わせた系において，$V(acac)_3$では 2.2 V，$Cr(acac)_3$では 3.4 V の起電力が得られるとの報告もある [6,7]．これらの電池では正極および負極電解液を非水電解液でも使用可能なイオン交換膜などで隔てる必要がある．同様の電池をイオン液体を用いて構築することは可能であるが，イオン液体で使用可能なイオン交換膜はあまり知られておらず，イオン液体を構成するかさ高いイオンを透過できるイオン交換膜を得ることは容易ではない．そこで，カチオンがLi^+と tetraglyme (G4)の錯イオン$[Li(G4)]^+$である溶媒和イオン液体に着目し，Li^+を選択的に透過する固体電解質（$Li_{1+x+y}Al_x(Ti,Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$）を隔膜に用いることで新たなレドックス電池の作製を試みた．正極に[Li(G4)]TFSA 中における$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$のレドックス反応，負極に$[Li(G4)]^+$と Li の反応を用いることで，起電力が約 4 V の電池を構成することができ，95%以上のクーロン効率で繰り返し充放電が可能であることを確かめた．

(1) N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F211 (2007).
(2) Y. Toshimitsu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **82**, 43 (2012).
(3) Y. Katayama, Y. Toshimitsu, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, H219 (2013).
(4) Y. Katayama, Y. Toshimitsu, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **131**, 36 (2014).
(5) Y. Matsuda, Y. Takasu, M. Morita, K. Tanaka, M. Okada and T. Matsumura, *Denki Kagaku* (*presently Electrochemistry*), **53**, 632 (1985).
(6) Q.-H. Liu, A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Y.-D. Li, and L. T. Thompson, *Electrochem. Commun.*, **11**, 2312 (2009).
(7) Q.-H. Liu, A. A. Shinkle, Y.-D. Li, C. W. Monroe, L. T. Thompson, and A. E. S. Sleightholme, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1634 (2010).

3H08

フェロセン誘導体/Si 接合の電気化学反応に対する電解質依存性

○宇都宮 徹, 小野 恵三, 鄭 安純, 一井 崇, 杉村 博之 (京大院工)

The Electrolyte-Dependence to the Electrochemical Reactions at the Ferrocene Derivatives / Si junction

Toru Utsunomiya, Keizo Ono, Anchung Cheng, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura (Kyoto Univ.)

１．目的

ナノスケールデバイスを作製するための強力な技術のひとつに自己集積化単分子膜 (Self-assembled monolayer; SAM) が挙げられる．シリコン基板上にフェロセン (Fc) 誘導体 SAM を製膜し，Fc 基の酸化還元を制御することで，メモリ材料への応用が期待されている[1]．実現に向けては Fc 基/シリコン間の電子移動特性の調査が不可欠である．従来の研究では，Fc 基/シリコン間の分子鎖長・結合種による影響や光応答性に関する研究が進められてきた[1,2]．Fc 誘導体 SAM は酸化反応によって正に帯電した際に溶液中のアニオンによってイオン対を形成することが金表面の SAM による実験から示唆されてきた[3]．電解質依存性は Fc 基/シリコン間の電子移動においても現れると考えられるが，調査した報告例は限られている．本研究では Fc 誘導体の一種であるビニルフェロセン (VFc-) SAM を水素終端化シリコン(111)基板上に作製し，電解質濃度や組成に依存した酸化還元特性を調査した．

２．実験

VFc を 10 mM の濃度で Dibutyl ether に溶解させ，その溶液に水素終端化した p 型シリコン(111)基板を浸漬し，強度 200 mW cm^{-2} の可視光を照射して製膜を行った．構造評価には XPS と AFM，電気化学特性の評価にはサイクリックボルタンメトリー (CV) を使用した．参照電極と対極には Ag/AgCl (3 M NaCl)と白金線をそれぞれ用いた．

３．結果および考察

XPS 測定の結果から，VFc 由来と考えられる Fe(Ⅱ)，C-C 各ピークを観測できた．AFM 測定の結果から，水素終端化シリコン(111)表面に由来する原子スケールのステップ-テラス構造が観測された．これらの結果はシリコン基板上に均一な VFc SAM が製膜されたことを示唆している．この試料を用いて異なる過塩素酸濃度の水溶液にて CV 測定を行った結果を Fig. 1 に示す．全ての条件で VFc に含まれる Fc 基の酸化還元に由来するピークが観測できた．電解質濃度とピーク電位の関係について注目する．過塩素酸水溶液の濃度が増加するにつれてピーク電位が負にシフトすることがわかり，濃度を 10 倍にすると約 60 mV 負側にシフトした．過去に報告されている，金表面上のフェロセニルアルカンチオール SAM における CV 測定結果[3]と同様の傾向が得られた．アニオン濃度に依存した酸化還元電位のシフトはイオン対形成を考慮することで熱力学的に説明されている．このことから，フェロセン誘導体/シリコン接合においてもイオン対形成が生じていることが示唆された．

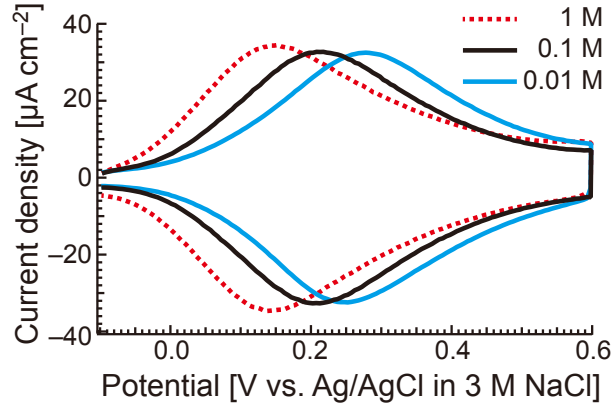


Fig. 1 VFc-SAM 修飾電極の異なる過塩素酸濃度における CV 曲線．掃引速度：0.5 V/s

イオン対形成の詳細を明らかにするため，支持電解質を硝酸，硫酸とした系でも同様に CV 測定を行なった．硝酸・硫酸水溶液中では過塩素酸水溶液中に比べて酸化還元電位は 20 mV 程度正側に観測された．アニオンの水和エネルギーの影響に加え，VFc-SAM の被覆率や界面の電位分布が影響している可能性があり，詳細は当日報告する．

[1] B. Fabre, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1509 (2010).
[2] H. Sano, M. Zhao, D. Kasahara, K. Murase, T. Ichii, H. Sugimura, *J. Colloid Interface Sci.*, **361**, 259 (2011).
[3] K. Uosaki, Y. Sato, H. Kita, *Langmuir*, **7**, 1510 (1991).

3H09

グラフェン誘導体被覆シリコン電極の電子移動特性

國府 翔，○宇都宮 徹，曽我 正寛，寶 雄也，一井 崇，杉村 博之（京大）

Electron Transfer Properties of the Silicon Electrodes Covered with Graphene Derivatives

Sho Kokufu, Toru Utsunomiya, Masahiro Soga, Yuya Takara, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura (Kyoto Univ.)

１．目的

グラファイト一層であるグラフェンの優れた特性の一つにガスバリア性が挙げられ，単層，もしくは数層グラフェンは基板表面を酸化から守るバリアとして働くことが期待されている．しかし，物理的にグラフェンを担持した場合，系によっては溶液中にて容易に剥離してしまうこと[1]，グラフェンと基板の間に酸素が侵入することで腐食が生じること[2]が報告されている．特にシリコンなど半導体電極において，表面酸化は光電気化学特性に影響する．化学結合を介してグラフェンを固定化することで，上記課題を克服でき，耐久性の向上が見込まれる．本研究ではグラフェン誘導体をシリコン電極表面に化学的に固定化することで表面酸化による光電極特性の劣化を抑制することを目的とした．

前回の発表では主に酸化グラフェン (graphene oxide ; GO) の水素終端化シリコン (H-Si) 表面への固定化並びに光還元プロセスを報告した．今回の発表ではグラフェン誘導体被覆電極における光水素発生反応の耐久性を調査するとともに，芳香族末端を持つ自己集積化単分子膜 (SAM) にて有機修飾したSi(111)電極の電子移動特性を比較検討した結果について報告する．

２．実験

シリコン(111)基板 (p型，抵抗率1-10 Ω cm) をNH_4FにてエッチングしH-Siを得た．GOの1-propanol分散液をスピンコート後，物理吸着物を除去するために超純水で超音波洗浄した．紫外光をGO担持試料に窒素雰囲気下で4時間照射することで酸化グラフェン還元体(rGO)/Si電極を得た．対極にPt 線，参照極にAg|AgCl in 3 M NaCl，電解液に窒素バブリングした0.2 M $HClO_4$水溶液を用いて，CV測定を行った．芳香族末端を持つSAMはメシチレンを溶媒としたスチレン溶液にH-Siを浸漬し，紫外光を基板に30分照射することで成膜した．

３．結果および考察

CV測定を繰り返し行うことで光電極特性の経時変化を観測した．H-Si電極とrGO/Si電極を用いて，暗室及び可視光照射条件下で繰り返しCV測定を行った結果をFig. 1に示す．暗室条件では本実験で用いた電位掃引範囲 (−1.0 V ~ +0.5 V) においてファラデー電流は観測されなかった．可視光照射条件では両電極において光水素発生に由来する還元電流が得られた．最初の電位掃引では，どちらの電極においても還元電流の立ち上がりは−0.5 V付近に観測され，−1.0 Vで得られる還元電流密度に大きな違いは得られない．サイクル数を重ねると，H-Si電極では速やかに光電流が減衰するのに対して，rGO/Si電極では100サイクル後でもほとんど減少しないことがわかった．rGOがシリコン電極を酸化から守るPassivation Layerとして機能しており，シリコンが持つ電気化学特性を阻害しないことが示唆された．

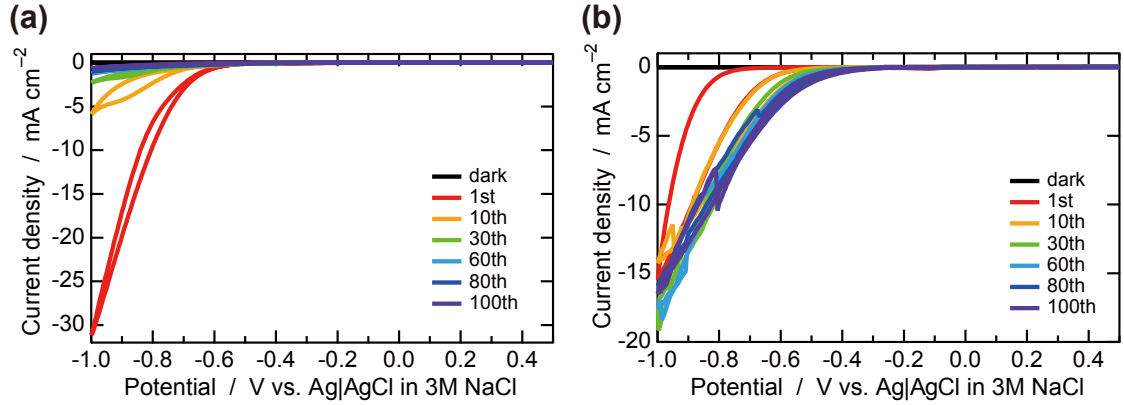


Fig. 1 可視光照射条件下で得られた(a) H-Si，(b) rGO/Si 電極の CV 曲線.

[1] Li Hong et al., *Nano Lett.*, **9**, 3375-3378 (2009).
[2] M. Schriver et al., *ACS Nano*, **7**, 5763-5768 (2013).

3H10

疎水化 ITO 電極への多層カーボンナノチューブの固定化とその電気化学的特性

○高橋亮，柴史之，大川祐輔（千葉大）

Immobilization of multi-walled carbon nanotubes to the hydrophobic ITO electrode

Ryo Takahashi, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

１．目的

多層カーボンナノチューブ（MWCNT）は，特異的な電気的・化学的性質を有しており，広い比表面積と合わせて，特異的な反応場として利用することが試みられている．本研究では，MWCNT を ITO 電極上に固定するため，MWCNT に対する処理条件，分散溶媒，および電極基板の処理条件について検討した．得られた MWCNT 修飾電極についての基本的な電気化学挙動も検討した．

２．実験

MWCNTの凝集を軽減し，溶媒やその後の修飾反応への利用も考えて，80℃の濃硝酸中で酸化処理を行った．十分に遠心洗浄した後，溶媒中に超音波分散させた．ITO電極は表面をtrimethoxy-*n*-octylsilaneによって疎水化した．MWCNT分散液を基板電極に塗布，乾燥させた後，200℃で2時間加熱することでMWCNT固定化電極を得た．得られた電極は，1 mmol$L^{-1}$$K_3[Fe_3(CN)_6]$を含む0.1 mol・$L^{-1}$$KNO_3$水溶液中でCVを測定した．電極表面の様子は走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した．

３．結果および考察

いくつかの溶媒について検討したが，分散溶媒としては，酸化処理を行った MWCNT では 2-プロパノール（IPA），*N*-メチルピロリドンが分散，固定化の双方において良好な結果を示した．基板の疎水化処理，塗布・乾燥後の加熱処理を行うことで，水系の溶液中では MWCNT が基板から剥離しない程度の安定性で固定化できた．電極表面を観察した SEM 画像を Fig. 1 に示す．一方，酸化処理を行っていない MWCNT は，この方法では基板上に固定化できなかった．

電気化学測定の結果をFig. 2に示す．疎水化ITO電極では，$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$のレドックス反応によって生じた電流量が小さいのに対して，MWCNTを固定化した電極（分散溶媒IPA）では，$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$のレドックスの反応によって生じた電流がより大きくなり，MWCNT上で反応が起きており，基板とのコンタクトもとれていることが確認された．疎水化ITOと比較し，MWCNT修飾電極では，容量電流は100倍以上に増加したことも，基板とのコンタクトも裏付けている．

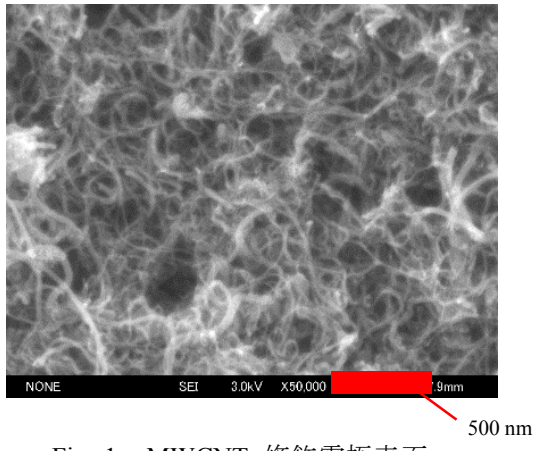


Fig. 1　MWCNT 修飾電極表面（IPA が分散溶媒）の様

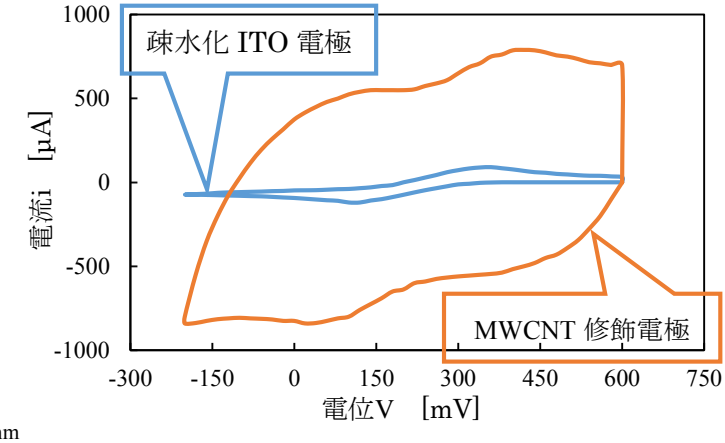


Fig. 2　0.1 mol・$L^{-1}$$KNO_3$＋1 mmol$L^{-1}$$K_3[Fe_3(CN)_6]$溶液中でのサイクリックボルタモグラム　（100 mV・s^{-1}）

3H11

多結晶リンドープダイヤモンドの合成および電気化学特性の評価

○夏井敬介[1]，中野浩輔[1]，栄長泰明[1,2]（慶大理工[1]，JST-ACCEL[2]）

Synthesis and Electrochemical Characterization of Polycrystalline Phosphorus-Doped Diamond

Keisuke Natsui,[1] Kosuke Nakano,[1] and Yasuaki Einaga[1,2] (Keio Univ.,[1] JST-ACCEL[2])

１．目的

ホウ素をドープした p 型ダイヤモンド (BDD) は、広い電位窓や小さなバックグラウンド電流などの優れた電気化学特性を有するため、電極材料として応用が期待されている[1]。一方、n 型ダイヤモンドを電極とした場合、ダイヤモンドの伝導帯は他の半導体に比べ遥かに高いエネルギー準位にあるため、非常に高い還元力をもつと考えられ、既存の電極材料にはできない電気化学反応が期待できる。しかし、n 型ダイヤモンドの電気化学特性を検討した報告例はほとんどない。そこで本研究では、n 型半導体である多結晶リンドープダイヤモンド (PDD) を合成し、基礎的な電気化学特性を評価した。

２．実験

マイクロ波プラズマ化学気相合成法を用いて、Si 基板上にダイヤモンドを 4 時間成長させた後、赤リンを 400℃で昇華させ、プラズマ中に導入することによって PDD を 1 時間成長させた。合成した PDD はラマン分光測定、X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、二次イオン質量分析 (SIMS)、ホール効果測定および抵抗率測定によって評価した。また、電気化学特性は、陽極酸化処理 (5.0 V *vs.* Ag/AgCl, 30 min) を施した後、三電極式セル (対極: Pt、参照極: Ag/AgCl) を用いて 0.1 M H_2SO_4 水溶液中における CV 測定および Mott-Schottky プロットによって評価した。Mott-Schottky プロットは、電気化学インピーダンス測定により空乏層容量を算出し、その電位依存を調べることによって得た。また、比較のため p 型半導体である BDD を合成し、同様の評価を行った。

３．結果および考察

合成した PDD において、ラマンスペクトルからダイヤモンド構造に帰属される 1332 cm^{-1} のラマンシフトが観測され、XRD パターンからダイヤモンド構造に帰属される回折ピークが得られ、格子定数は 3.56 Å と求められた。SEM 像よりグレインサイズが 2 μm 程度の多結晶体の形成を確認した。また、SIMS により PDD 中のリン濃度は 1.36×10^{18} cm^{-3} と見積もられた。さらに、ホール効果測定より、ホール係数が負であることから n 型半導体であることを確認し、キャリア密度は 3.75×10^{15} cm^{-3} と算出された。また、抵抗率は 6.32×10^{2} Ω cm であった。

0.1 M H_2SO_4 水溶液中の CV 測定より、アノード電流と比較してカソード電流の顕著な増加が観測された。これは、n 型半導体特有の整流作用によるものだと考えられる。一方、BDD ではアノード電流の顕著な増加が確認された。さらに、Mott-Schottky プロットより、傾きが正であることから n 型半導体であることが確認された (Fig. 1)。また、横軸切片より、フラットバンド電位は−3.4 V *vs.* Ag/AgCl と求められた。これは、既報[2]の酸素終端の単結晶 PDD におけるフラットバンド電位と良く一致していた。一方、BDD のフラットバンド電位は 1.5 V *vs.* Ag/AgCl と求められた。これらのフラットバンド電位からバンド準位を推定すると、どちらも既報[3]のダイヤモンドのバンド準位と良く一致していた。

以上のことから、合成した多結晶リンドープダイヤモンドは、電気化学的に n 型半導体の特徴を示すことが確認された。

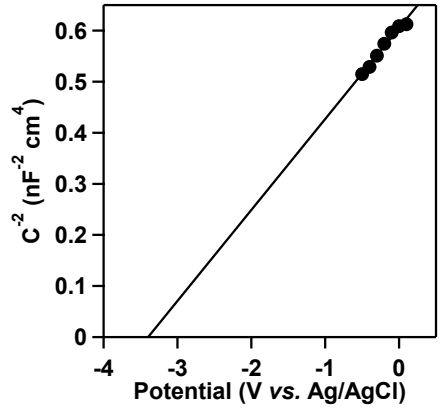


Fig. 1. Mott-Schottky Plot of PDD in 0.1 M H_2SO_4 aqueous solution.

(1) Y. Einaga, *J. Appl. Electrochem*. ***40***, 1807 (2010).
(2) Y. Mukuda, T. Watanabe, A. Ueda, Y. Nishibayashi, and Y. Einaga, *Electrochim. Acta* **179**, 599 (2015).
(3) C. E. Nebel, *Nat. Mater.* **12**, 780 (2013).

3H12

SF_6 プラズマ処理によるダイヤモンド電極の表面改質

○川村優実[1]，近藤剛史[1,2]，早瀬仁則[1]，相川達男[1]，湯浅真[1,2]
（東理大[1]，JST ACT-C[2]）

Surface modification of diamond electrode by the SF_6 plasma treatment

Yumi Kawamura,[1] Takeshi Kondo,[1,2] Masanori Hayase,[1] Tatsuo Aikawa,[1] and Makoto Yuasa[1,2]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] JST ACT-C[2])

１．目的

ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極はバックグラウンド電流が小さい、電位窓が広いという優れた特性を持つことから電気化学センサーへの応用が期待されている。BDD 表面をフッ素終端とすることにより、電極表面の安定性の向上とファウリングの抑制が期待できることから、本研究では SF_6 プラズマ処理によるフッ素終端 BDD 電極を作製し、その電気化学特性の評価を行った。

２．実験

導電性シリコンウェハを基材とし BDD 電極をマイクロ波プラズマ CVD (MPCVD) 法で作製した。炭素源にアセトンとメタノール混合液 (9 : 1 , v/v) 、ホウ素源に酸化ホウ素 (10000 ppm , B/C) を用いた。その後、SF_6 プラズマ処理により BDD 表面をフッ素終端とした。各 BDD 電極の評価には X 線光電子分光法 (XPS) 、 電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 、ラマン分光法を用いた。また、 0.1 M Na_2SO_4 水溶液、1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 0.1M Na_2SO_4 水溶液、1 mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$ + 0.1 M $HClO_4$ 水溶液の CV 測定により電気化学特性を評価した。さらに、1 mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$ + 0.1 M $HClO_4$ 水溶液に妨害物質として 1 g/L Bovine serum albumin (BSA) を加えて CV 測定を行った。

３．結果および考察

SF_6 プラズマ処理により BDD 表面にフッ素が導入されることが XPS により確認された。XPS 定量解析により、F/C 比 0.19 程度であり、その後の空気中での熱処理によって 0.14–0.02 の範囲で F/C 比を制御できることが確認された。また、SEM 観察やラマンスペクトルより、SF_6 プラズマ処理や熱処理によってモルフォロジーや結晶構造の変化はほとんどないことが確認できた。フッ素終端 BDD 電極における $Fe(CN)_6^{3-/4-}$の CV では、水素終端 BDD 電極と比較して電子移動速度の著しい減少が見られ (図 1)、$Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$の CV では変化が見られなかった (図 2)。これは、酸素終端 BDD 電極と同様な傾向であることから、C-F 基による表面双極子に由来するものと考えられる。さらに、妨害物質として BSA を加えた CV 測定では、フッ素終端 BDD 電極は水素終端 BDD 電極よりも影響が少なかった。このことから、フッ素終端 BDD 表面はタンパク質によるファウリングが起きにくいことが示唆された。

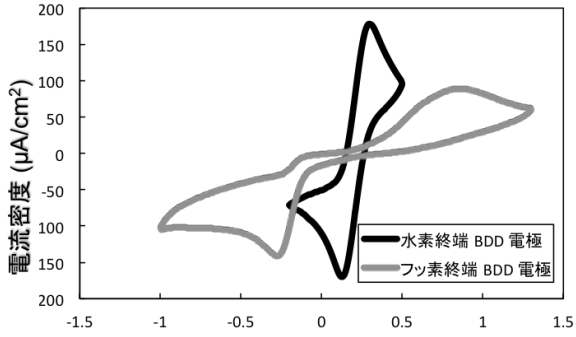


図 1 . 水素終端およびフッ素終端 BDD 電極における 0.1 M Na_2SO_4 中 1 mM $K_3Fe(CN)_6$ の CV
走査速度 : 100 mV/s

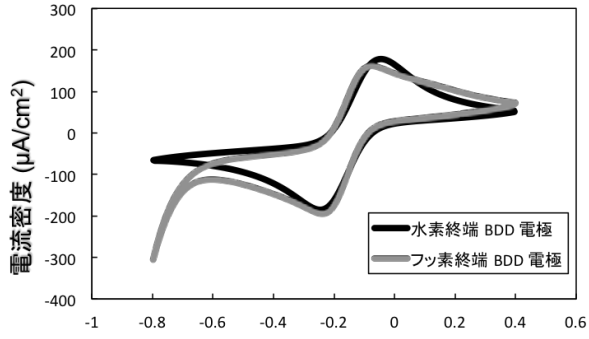


図 2 . 水素終端およびフッ素終端 BDD 電極における 0.1 M $HClO_4$ 中 1mM $Ru(NH_3)_6Cl_3$ の CV
走査速度 : 100 mV/s

Ⅰ　会　場

第　1　日

1I05-特1I30

1I05

硫化物固体電解質と CNT を用いたリチウムイオンキャパシタの全固体化

○吉見俊亮，林 晃敏，辰巳砂昌弘（阪府大院工）

Preparation of all-solid-state lithium ion capacitors using sulfide solid electrolytes and carbon nanotubes

Shunsuke Yoshimi, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

電気化学キャパシタは二次電池と比較して、高速充放電特性を有する蓄電デバイスであり、電気化学キャパシタの開発、研究が盛んに行われている。また従来から使用されているキャパシタは、液体電解質を用いたものが多数を占める。しかしながら、液体電解質を用いたキャパシタには耐熱性への不安や、液漏れの危険性が存在する。硫化物固体電解質を用いて、電気化学キャパシタを全固体化させて作動した例がこれまでに報告されている(1)。また当研究室でも、全固体電気化学キャパシタの作動を報告しており、リチウムイオン伝導性を示す Li_3PS_4 ガラスとカーボンナノチューブ(CNT)をボールミル処理することによって作製した電極複合体を両極に用いた全固体対称セルは、20 F g^{-1} の比静電容量を示した(2)。

近年電気二重層キャパシタに代わるデバイスとして、リチウムイオンキャパシタの研究、開発が行われている。リチウムイオンキャパシタは非対称型であり、電気二重層キャパシタと比較して、比静電容量が大きいという特長を持つ。

本研究では、全固体キャパシタのより一層の容量増加を目的として非対称のセルを作製した。上記の電極複合体を正極に用い、負極には Li-In 合金を用いて、全固体リチウムイオンキャパシタを作製した。作製した全固体リチウムイオンキャパシタに対して電気化学特性評価を行った。

２．実験

ボールミルを用いて、Li_3PS_4 ガラスを作製した(3)。この Li_3PS_4 ガラスに CNT を添加し、同様にボールミル処理によって Li_3PS_4 ガラス - CNT 電極複合体を作製した。得られた電極複合体 10 mg を正極に、負極には Li-In 合金を、またセパレータ層には $Li_7P_3S_{11}$ ガラスセラミック電解質(3)50 mg を用いて全固体セルを作製した。作製したセルに対して、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリー、定電流充放電測定を用いて、セルの電気化学評価を行った。

３．結果および考察

作製した非対称セルでは、0.6-1.0 V (vs. Li-In) の電位範囲で矩形のサイクリックボルタモグラムが得られた。その結果より、電位範囲を 0.6-1.0 V (vs. Li-In)に決定し、25ºC、0.13 mA cm^{-2} の電流密度で定電流充放電測定を行った。図 1 に全固体セルの 100 サイクル目の定電流充放電曲線を示す。図 1 より、キャパシタ特有の三角形型の充放電曲線が得られ、100 サイクル後において 99 F g^{-1} の比静電容量を示した。セルを非対称にすることにより、比静電容量がおよそ 5 倍に増大した。負極として容量の大きな Li-In 合金を用いたことにより、セル全体の比静電容量が増大したと考えられる。また 500 サイクル後において 100 サイクル目の容量基準で 80%以上の容量維持率を示した。

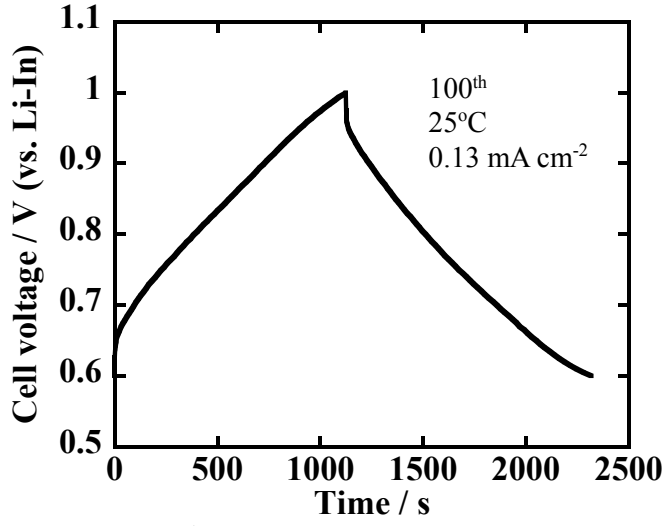


Fig. 1. The 100th galvanostatic charge-discharge curve of an all-solid-state lithium ion capacitor using the Li_3PS_4-CNT composite electrode.

４．参考文献

(1) B. E. Francisco *et al*., *Appl. Phys. Lett.*, 100 (2012) 103902.
(2) 林 他、日本化学会第 95 回春季年会講演要旨集 (2015) 1F9-34 .
(3) F. Mizuno *et al*., *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2721.

1I06

単層カーボンナノチューブ電極の多価イオン吸着特性

○石井陽祐，竹内　裕，谷口慶充，近藤俊輔，川崎晋司（名工大）

Electrochemical adsorption behavior of divalent ions on the inner surface of single-walled carbon nanotube electrodes.
Yosuke Ishii, Yu Takeuchi, Yoshimitsu Taniguchi, Shunsuke Kondo, and Shinji Kawasaki (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

電気二重層キャパシタ（EDLC）は，高速な充放電が可能な蓄電デバイスとして様々な電子機器に利用されている．さらに近年では蓄電用途だけではなく，電極界面でのイオン吸着現象を利用した海水の淡水化（CDI）への応用など，新たな試みも活発化している．[1]

CDI 装置のための電極としては，EDLC と同様，活性炭などの比表面積の大きな多孔質炭素材料が有望だと考えられている．CDI の高性能化のためには，電極細孔内において「どのような種類のイオンが，どのような細孔に，どの程度貯蔵されているのか？」について理解した上での，電極構造最適化が必要である．しかしながら，一般的な活性炭中には様々なサイズの細孔が混在しており，電極細孔内でのイオンの挙動を詳細に調べるのは困難である．そこで我々は，イオン吸着挙動を調査するためのモデル電極として，単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を利用した検討を進めている．SWCNT は直径と表面構造の規定された一次元細孔を有するため，ナノ細孔におけるイオン吸着挙動を調べるためのモデル電極として有効だと考えたからである．[2]

SWCNT 電極細孔内でのイオン吸着現象を調べるための手法として，我々は電気化学水晶振動子マイクロバランス法（EQCM）に着目した．EQCM は，電極反応に伴う電極の質量変化を高感度に検出することが可能な手法であり，イオン吸着メカニズムを調べるのに有効だと期待できるからである．そこで本研究では，ナノ細孔におけるイオン吸着挙動を明らかにすることを目的として，SWCNT 電極を対象にイオン吸着の EQCM 測定を行った．様々なイオン組成の電解質を用いた比較を行い，CDI 電極における吸着挙動の評価・解析を試みた．

２．実験

アーク放電法で合成された平均直径 1.5 nm の開端 SWCNT と，化学気相成長法で合成された平均直径 2.5 nm の開端 SWCNT を用意し，イオン吸着挙動の比較を行った．EQCM 測定は，基本共振周波数 9 MHz の水晶振動子電極（AT 電極表面の材質：Au）を用いて行った．SWCNT 粉末を N-メチル-2-ピロリドンに超音波分散し，この分散液を水晶振動子電極に滴下・乾燥することで，SWCNT を水晶振動子上に固定化した．得られた水晶振動子を作用極，活性炭素繊維を対極，銀－塩化銀電極を参照極，1 mol L^{-1} *MX*/H_2O（*M*=Li, Na, K, Mg, Ca, Ba; *X*=Cl, Br）を電解液とした三極式セルを構築し，サイクリックボルタメトリー（CV）と QCM の同時測定を行った．

３．結果および考察

平均直径 1.5 nm の SWCNT について CV と QCM の同時測定を行った．CV 曲線の形状から，－0.2 V vs. Ag/AgCl よりも正電位側での質量変化はアニオンの吸脱着，－0.2 V vs. Ag/AgCl よりも負電位側での質量変化はカチオン吸脱着に対応すると考えられる．1 M $NaCl/H_2O$ と 1 M $MgCl_2/H_2O$ を電解液とした場合について，電極の蓄積電荷量と質量変化を CV-QCM 測定から算出した結果を Fig. 1 に示す．どちらの電解液でもイオンの吸脱着反応に伴う電極質量の可逆的な変化を観測できた．Na^+と Mg^{2+}でイオン質量が大きく異なるにもかかわらず，負電位領域の質量変化はほぼ同一であることが明らかになった．この結果は，負電位領域ではカチオン吸着だけでなく，アニオンの脱着による電荷補償も生じていることを示唆するものであると考えられる．詳細については会場にて議論する．

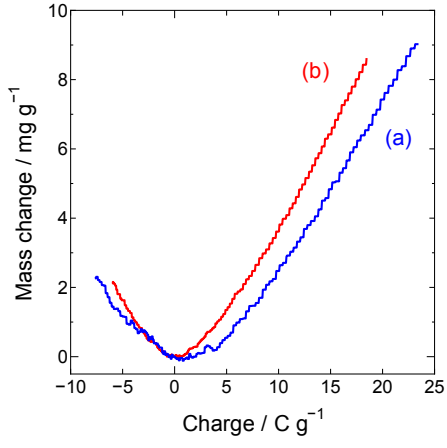


Fig. 1 Charge vs. mass plot of SWCNT (tube diameter: 1.5 nm) electrode measured with (a) 1 M $NaCl/H_2O$ and (b) 1 M $MgCl_2/H_2O$ electrolytes.

(1) M. E. Suss *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **5**, 9511 (2012).
(2) A. Al-zubaidi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16055 (2012).

1I07

ナノカーボン上に担持した鉄系化合物のキャパシタ特性

○秋澤瑞樹，吉本信子，藤井健太，森田昌行（山口大院理工）

Capacitor Performances of Iron Compounds Loaded on Nano Carbon

Mizuki Akizawa, Nobuko Yoshimoto, Kenta Fujii and Masayuki Morita (Yamaguchi Univ.)

１．目的

マンガンなどの遷移金属の酸化物はレドックスキャパシタの電極材料として有望であり，様々な電極設計が提案されている。それらの多くは比較的貴なレドックス電位をもつためキャパシタの正極として機能する。その中で，鉄化合物は中性電解液中で比較的卑な電位で容量発現する魅力的な材料であるが，電子伝導性に乏しく，酸化還元速度も遅いため，実用デバイスには利用され難いと考えられてきた。しかしながら，カーボンナノチューブ（CNT）に担持することでそれら欠点を克服できる可能性がある [1)]。本研究では，オキシ水酸化鉄の良好な容量発現に着目し，これを CNT と複合化することによる高容量電極の開発を目指した。

２．実験

カーボンナノチューブ（CNT）を分散した $FeCl_3$ 水溶液に異種金属の塩を添加し，これにアルカリを滴下することで FeOOH と炭素材料の複合を行った（FeOOH/CNT）。この複合体を Ar 気流下で焼成することにより，酸化鉄の複合体（FeOx/CNT）を得た。電気化学的挙動は 3 極式のビーカーセルを用いたサイクリックボルタンメトリー（CV）にて評価した。FeOOH/CNT と結着剤を乾式で混練してシート状とし，ステンレス鋼網に圧着して試験極を作製した。電解液には 0.5 M Na_2SO_4 水溶液を用い，対極には大面積の Pt 板，参照極には塩橋を介した Ag/AgCl を用いた。

３．結果および考察

Fig. 1 に FeOx/CNT， FeOOH/CNT の CV を CNT と比較して示す。FeOx/CNT と FeOOH/CNT 共に低電位側で容量発現が確認された。FeOOH/CNT では，より大きな容量性の電流応答が観測された。TEM 観察では， FeOx と FeOOH の粒子サイズには著しい違いはなかったことから，FeOOH/CNT の容量発現は、粒子サイズの違いによるものではないと考えられる。一般に酸化鉄やオキシ水酸化鉄由来の擬似容量は，表面上の電荷の偏りから生じるカチオンの吸脱着によるものと考えられ，FeOx/CNT での容量発現はこの原理に基づくものと考えられる。しかしながら，FeOOH/CNT では，CV 後に溶液の pH が低下し，これが容量発現と関係するものと推定された。すなわちカチオンの吸脱着とは別に，鉄自身のレドックス反応が生じていると考えられる。pH の異なる緩衝液を用いた CV によって FeOOH の反応に pH 依存性があることがわかった。

Fig. 2 に FeOOH/CNT のサイクル繰り返しによる挙動の変化を示す。サイクルくり返しにつれて 0.7V での電流が減少し，0.2V 付近で可逆なレドックス応答が生じるようになった。2mV s^{-1} のボルタモグラムから算出した容量は，1st サイクルで 71F g^{-1} (174F g^{-1} $_{(FeOOH)}$)の高い値を示し，2nd サイクルで 63.5F g^{-1} に減少するものの，それ以降は良好な容量維持を示した。また，Fe に対して数%の異種金属を添加することで Fe のレドックス容量が増加することを確認した。

(1) M. Egashira, Y. Tsubouchi, N. Yoshimoto, and M. Morita, *Electrochemistry,* 83, 244 (2015).

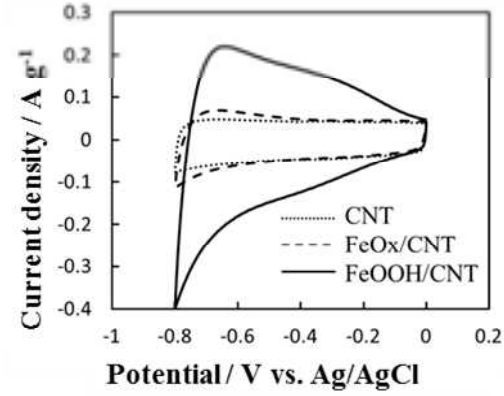


Fig. 1 CVs of CNT, FeOx/CNT and FeOOH/CNT in aqueous 0.5 M Na_2SO_4. Scan rate : 2mV s^{-1}

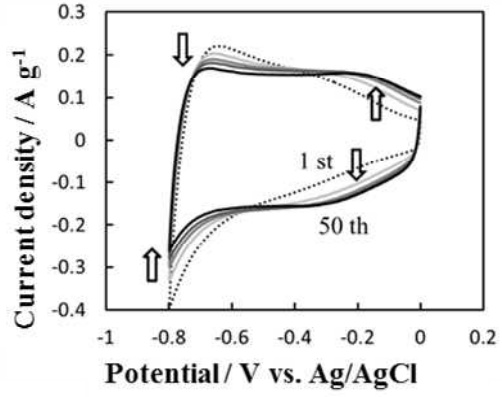


Fig. 2 CVs of FeOOH/CNT in aqueous 0.5 M Na_2SO_4. Scan rate : 2mV s^{-1}

1I08

スーパーグロースカーボンナノチューブを用いたバインダーフリー電極のキャパシタへの応用

○加登裕也[1]，井元清明[1]，曽根田靖[1]，吉澤徳子[1]，堀井大輔[2]，末松俊造[2]（産総研[1]，日本ケミコン[2]）

Super-growth carbon nanotube composite electrodes for supercapacitor application

Yuya Kado,[1] Kiyoaki Imoto,[1] Yasushi Soneda,[1] Noriko Yoshizawa,[1] Daisuke Horii,[2] and Shunzo Suematsu[2]
(AIST,[1] Nippon Chemi-Con[2])

１．目的

単層カーボンナノチューブは，電気伝導性が高く，比表面積が大きいことから，キャパシタ用電極材料として注目されているが，一般に純度やコストの問題から実用化は難しい．一方で，スーパーグロース法で作製されたカーボンナノチューブは，他の製法に比べ純度が高く，高効率に大量合成できる利点がある[1,2]．また，従来の活性炭電極に添加されているポリマーバインダーおよび導電剤の代わりにカーボンナノチューブを用いた研究報告もある[3–5]．この場合，カーボンナノチューブの使用量を少なくできるため，コスト削減効果が期待できる．本研究では，スーパーグロースカーボンナノチューブを活性炭などの活物質と複合化させることでバインダーフリー電極を作製し，キャパシタ用電極としての性能を評価した．

２．実験

市販の活性炭(YP-17)とスーパーグロースカーボンナノチューブ(SGCNT)を 80 : 20 の重量比で，2-プロパノール中に分散させた後，PTFE メンブレンフィルターを用いて真空ろ過した．残存する 2-プロパノールを除去するため，150°C で一晩真空乾燥を行った．その後，14 mm×15 mm に切り出し，エッチドアルミ箔上に 10 t cm^{-2} でプレスすることで厚さ 50–100 μm の YP/SGCNT 複合電極を作製した．比較対象として，活性炭とアセチレンブラック，PTFE バインダーを 80 : 10 : 10 の重量比で混合し，圧延ローラーによってシート状に成形した従来電極(YP/AB/PTFE)を作製した．電気化学測定は，2 電極式ラミネートセルを用いて行い，電解液は 1 mol L^{-1} の $TEABF_4$/PC を使用した．また，SGCNT および YP-17 の細孔構造評価は，77 K における窒素ガスの吸着等温線測定により行い，得られた電極の電気伝導度は 4 探針法で測定した．

３．結果および考察

まず，得られた電極の電気伝導度を測定したところ，従来の活性炭電極が 0.2 S cm^{-1} であるのに対し，YP/SGCNT 複合電極は 12 S cm^{-1} と非常に高い電気伝導度を示した．これは，活性炭粒子が SGCNT 構造体に分散することで，SGCNT が電子伝導パスとして効率的に働くことを示している．また，1 mol L^{-1} の $TEABF_4$/PC 電解液を用いて，交流インピーダンス測定を行った結果，界面抵抗が大きく抑制されていることがわかり，集電体との接触抵抗が低減されていることも示唆された．

次に，3.0V，60°C においてフロート耐久試験を行った．各時間保持した後，室温において 2 mA cm^{-2}，0–3.0 V の条件で充放電を行った際の容量保持率を図 1 に示す．YP/SGCNT 複合電極は，従来電極よりも優れた耐久性を示した．酸化分解によって性能劣化の原因となる PTFE バインダーを含まないことが一つの要因として考えられる．SGCNT 電極が最も良い性能を示しているのは，活性炭に比べ，純度が高くかつ酸素官能基が少ないことなどが考えられる．

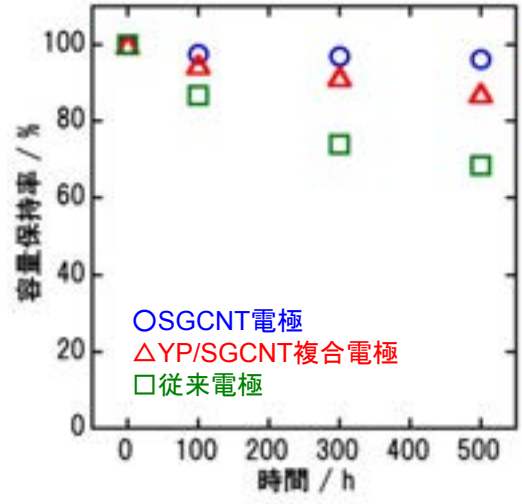


図 1　3.0V，60°C で各時間保持した後の容量保持率

参考文献

(1) K. Hata et al., *Science*, 306 (2004) pp. 1362–1364.
(2)末松俊造ら, *Electrochemistry*, 75 (2007) pp. 374–379.
(3) P.-L. Taberna et al., *Mater. Res. Bull.*, 41 (2006) 478–484.
(4)日本ケミコン株式会社　特許第5266844号(2008).
(5) G. Xu et al., *Nano Res.*, 4 (2011) 870–881.

特 1I09

電気化学 FM-AFM および分子動力学計算による電気二重層界面の局所構造解析

○福井 賢一（阪大院基礎工）
Local Structure Analyses of Electric Double Layer by electrochemical FM-AFM and MD Calculation
Ken-ichi Fukui (Osaka Univ.)

１．目的

我々のグループでは，電極近傍での反応分子の拡散挙動や酸化還元反応効率に影響を与える反応場としての電気二重層(EDL)界面の局所情報を得るための研究を行ってきた。近年，固液界面の固体側だけでなく，液体側の分子スケールの局所構造情報が得られる顕微手法が開発されたこと，電位印加した電極界面における大規模計算が可能になってきたことで，相互作用を特定しつつ，イオン液体(IL)のような特殊な電気二重層界面についても急速に理解が進んできた。本講演では，我々が実験的・計算科学的に取り組んできた成果を紹介し，現状と将来展望について述べたい。

２．実験

実験的解析には，我々が開発した電気化学環境で測定可能な周波数変調 AFM(EC-FM-AFM)を使用した [1]。計算科学的解析は，電極上に 7200 分子又は 800 対のイオン液体を配置したセルに対し，NVT 条件下で MD 計算を行った。

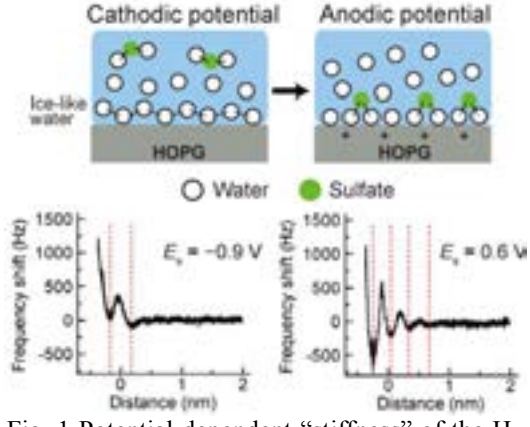


Fig. 1 Potential dependent “stiffness” of the H-bonding network of hydration layers at a 0.1 M H_2SO_4aq /HOPG interface revealed by EC-FM-AFM.

３．結果および考察

電解質水溶液における電気二重層の実験的解析例を Fig. 1 に示す。グラファイト電極に面した水和層(点線の周期)は，0.1 M H_2SO_4aq 中では正電位において”堅く”(ピーク強度 大)なるが，全く同じ濃度の $HClO_4$aq 中では逆に”柔らかく”なる [2]。このような電位による界面エネルギーの変調は，界面での分子集合状態にも直接的に影響する [3]。

界面でのイオン間や電極基板との相互作用による構造化は，イオン液体(IL)においていっそう顕著となる。中性なグラファイト電極との界面でも”固体的な”層状構造を形成することが実験的に分かっているが [4]，MD 計算を用いることで，界面でのイオンの構造化(配向，運動性)やその溶液方向への伝搬，電位方向に非対称的な EDL の形成などが説明できるようになってきた(Fig. 2)。

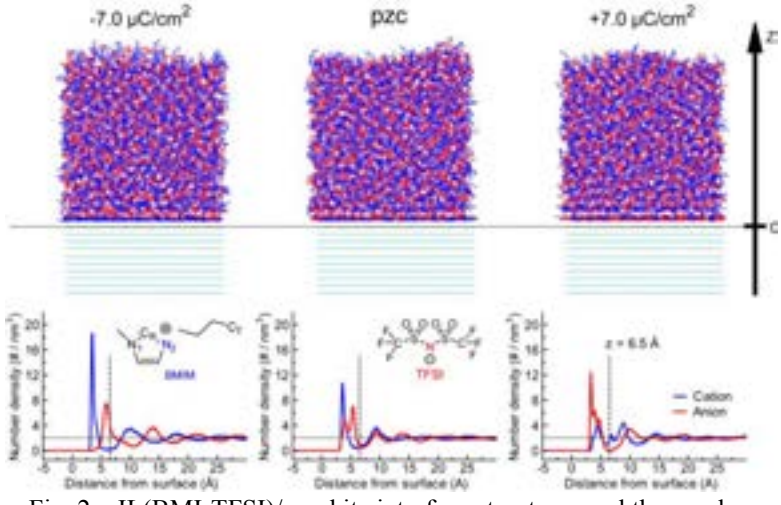


Fig. 2　IL(BMI-TFSI)/graphite interface structures and the number density profiles of cations and anions close to the neutral (pzc) and (positively or negatively) charged graphite surfaces.

このような IL の界面での構造化は顕著な電極基板依存性があり，グラファイト電極上で”固体的”になる IL(BMI-TFSI)も有機半導体であるルブレン単結晶上では全く固体化せず [5-7]，IL との EDL 界面形成により有効にホールを伝達する EDL-FET として働く。実験および計算によるこの界面の解釈についても紹介する。

1) K. Umeda, K. Fukui, *Langmuir* **26**, 9104 (2010).
2) T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, *Chem. Commun.* **50**, 15537 (2014).
3) T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, Y. Hirao, T. Kubo, K. Fukui, *Carbon* **77**, 184 (2014).
4) Y. Yokota, T. Harada, K. Fukui, *Chem. Commun*. **46**, 8627 (2010).
5) Y. Yokota, H. Hara, T. Harada, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Chem. Commun.* **49**, 10596 (2013).
6) Y. Yokota, H. Hara, Y. Morino, K. Bando, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.***17**, 6794 (2015); *Appl. Phys. Lett.* **104**, 263102 (2014); *Appl. Phys. Lett.*, in press.
7) K. Fukui, Y. Yokota, A. Imanishi, *Chem. Rec.* **14**, 964 (2014).

特 1I19

炭化珪素由来炭素の物性とキャパシタ電極材への適用検討

○斎藤崇広（住友電工）

Physical properties of silicon carbide derived carbon and its electrochemical performances for capacitor electrodes.

Takahiro Saito

１．目的

炭化珪素(SiC)を塩素含有雰囲気で熱処理すると，$SiC+2Cl_2 \rightarrow C+SiCl_4$ の反応により炭素以外の成分が脱離し，原料の結晶構造に応じた多孔質の炭素材料が生成する[1-3]．この SiC 由来の炭素材料はサブナノサイズの均一な細孔，および 1000 m^2/g 以上の高い比表面積を有しており，電極材等への応用が期待される．本報告では，SiC 由来炭素の物性，および SiC 由来炭素を用いるキャパシタの特性と高容量化の可能性についてまとめる．

２．実験

SiC 粉末を，温度 1100~1500℃，塩素濃度約 10%の塩素－窒素混合雰囲気で 0.5~4 時間熱処理した．続いて，温度 900℃で 4 時間，水蒸気含有雰囲気で賦活処理を行った．得られた SiC 由来炭素の細孔構造は 77K での窒素ガス吸着等温線より，結晶性は X 線回折(XRD)より評価した．電気二重層キャパシタの特性は，活物質，導電助剤，バインダーを適正比率で配合した厚み約 70 μm のシート電極により評価した．電解液は 1.4M の $TEMABF_4$/PC を用い，セル電圧 2.5V で定電流充放電試験を実施して容量および出力特性を測定した．

３．結果および考察

細孔構造の評価結果を Fig. 1 に示す．塩素処理温度 1100~1400℃の範囲において，BET 比表面積，ミクロ孔容積の温度依存性は非常に小さく，細孔の熱的安定性が高いことを確認した．また，メソ孔容積は 1200℃以上の領域で徐々に増加する傾向を示した．

X 線回折による評価では，通常の活性炭と同様角度 15°以下の小角散乱が非常に大きいことを確認した．また，グラファイト(002)面に相当する領域は，ブロードな回折パターンを示しており非晶質炭素の傾向と概ね一致した．処理温度 1500℃でも XRD パターンに大きな変化は見られず，温度に対して安定な非晶質構造を示す事を確認した．

メソ孔容積が増加しない，1100℃で塩素処理した SiC-CDC に対して水蒸気賦活を実施し，電気二重層キャパシタとしての特性を評価した．比較には市販の椰子殻活性炭(クラレケミカル製 YP50F，YP80F)を用いた．BET 比表面積および 25℃での静電容量，-30℃での直流抵抗の評価結果を Table 1 に示す．水蒸気賦活により，SiC-CDC の重量比容量は 27 F/g から 32 F/g まで増加した．賦活により比表面積が増加したことでイオンの吸着サイトが増えたためと考えられる．また，YP50F と比較し，優れた容量，出力特性を示した．水蒸気賦活を更に強化することで，YP80F 相当まで抵抗を低減できると推察される．

当日は更なる高容量化に向け，キャパシタの動作電圧を向上させる取り組みについても報告する．

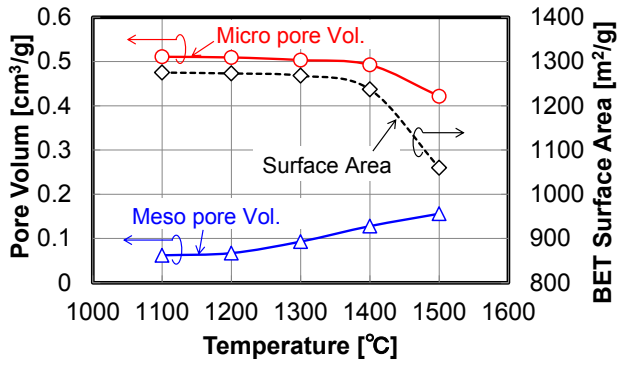


Fig. 1 Chlorination temperature dependence of pore volume and surface area.

Table 1 Specific surface areas (SSAs) and EDLC performances of SiC-CDC (non-activation), SiC-CDC/H_2O (steam activation), YP50F and YP80F (Kuraray Chemical Co.,Ltd.).

sample	SSA [m^2/g]	Capacitance [F/g]	Capacitance [F/cc]	Resistance ratio(-30℃) [-]
SiC-CDC	1360	27	18	8.1
SiC-CDC/H_2O	1910	32	17	1.4
YP50F	1710	28	16	1.7
YP80F	2350	30	12	1

[1] V. Presser et al., *Adv. Funct. Mater.* **21**, 810 (2011).
[2] J. Chmiola et al., *Science* **313**, 1760 (2006).
[3] 斎藤ら，*電気化学会第 82 回大会*，1L08 (2015).

1I22

籾殻を原料とした炭化珪素由来炭素のキャパシタ電極材としての特性

○斎藤崇広，石川真二（住友電工）

Electrochemical performances of silicon carbide derived carbon made from rice husk for capacitor electrodes.

Takahiro Saito and Shinji Ishikawa

１．目的

炭化珪素(SiC)を塩素含有雰囲気で熱処理して得られる SiC 由来炭素(SiC-CDC)は，キャパシタ電極材への応用が期待されている[1,2]．原料である SiC を天然物由来のものとすることで，原料コストや資源リスクの低減が期待されると共に，副生成物の金属塩化物を利用した電子産業利用への展開も期待できる[3]．本報では，高濃度の Si と C を含有し，素材の回収系が成り立っている籾殻に着目し，籾殻の熱処理で生成する SiC を原料とした SiC-CDC の物性と，電気二重層キャパシタ(EDLC)の電極材としての特性について報告する．

２．実験

原料として市販の籾殻炭(関西産業製)を用いた．籾殻炭(RHC)を粉砕後，希ガス雰囲気中で 1500～1600℃まで昇温し，炭化物化反応を行った．その後，1100℃にて 4 時間，塩素/窒素混合雰囲気下で熱処理し CDC を合成した．各生成物の結晶性は X 線回折(XRD)で，細孔構造は窒素ガス吸着等温線にて評価した．

EDLC の特性評価には, 活物質, ケッチェンブラック, PTFE を適量混合して作製したシート電極を用いた．電解液は 1.4M の $TEMABF_4$/PC を用い，セル電圧 2.5V で定電流充放電試験を実施して容量および抵抗特性を測定した．電極特性を比較するため，αSiC より合成した CDC(αSiC-CDC), 市販の椰子殻活性炭(クラレケミカル製 YP50F)についても電極評価を行った．

３．結果および考察

籾殻炭から CDC に至る XRD パターンを Fig. 1 に示す．籾殻炭は 22°と 43°にブロードなピークを有しており，それぞれ非晶質構造の SiO_2，カーボン（01）面の回折ピークと一致した．炭化物化することで SiO_2 に由来する 22°のピークが消失し，β-SiC 由来のピークと，グラファイト(002)面に起因するピークが生成した．CDC 化すると，ミクロ孔に起因する小角散乱と，乱層グラファイト構造に起因する 20～30°のブロードな回折ピークが生じることを確認した．

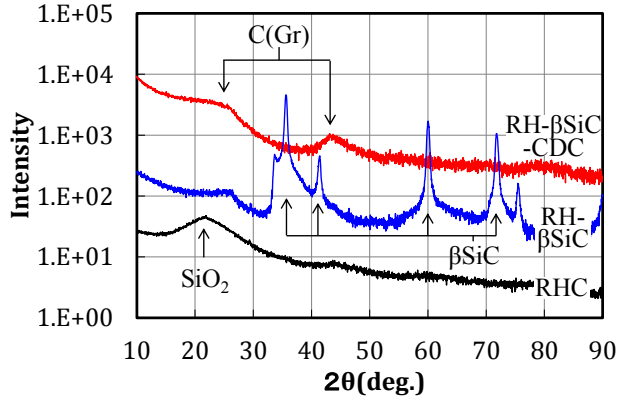


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of rice husk charcoal (RHC), RHC based βSiC (RH-βSiC) and RHC based βSiC-CDC (RH-βSiC-CDC).

籾殻を原料とする SiC-CDC(RH-βSiC-CDC)を用いる EDLC の静電容量は 21.8 F/g であり，αSiC-CDC の 27.4 F/g より低下した．RH-βSiC-CDC は αSiC-CDC より比表面積が約 20%低くなっており，炭化物化の際に静電容量に寄与しないグラファイト成分が残留した可能性が考えられる. 一方で直流抵抗は αSiC-CDC と比べおよそ 1/10 に低減していることを確認した．交流抵抗も，Fig. 2 に示すように αSiC-CDC 対比 1/4 と，YP50F と同程度の特性であることが確認された．結晶構造が異なる SiC を原料に用いたことで CDC の細孔構造が変化し，出力特性が向上した可能性が考えられる．当日は低温での抵抗評価の結果も併せ，出力特性に寄与する細孔構造について考察し，籾殻炭を原料とする SiC-CDC の特異性を示す予定である．

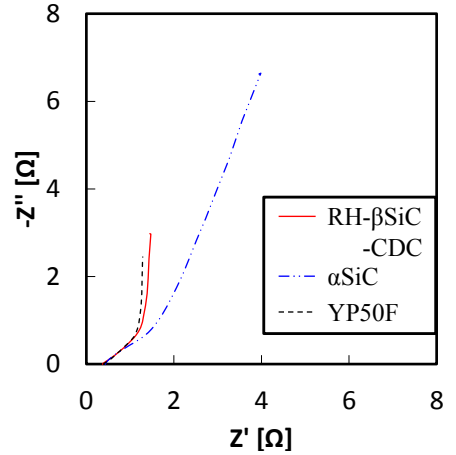


Fig. 2 Nyquist plots of RH-βSiC-CDC, αSiC-CDC and YP50F (Kuraray Chemical Co.,Ltd.) .

[1] J. Chmiola et al., *Science* **313**, 1760 (2006).
[2] 斎藤，電気化学会第 83 回大会，特 1I19 (2016).
[3] S. Ishikawa et al., WO2013/190945 (2013).

1I23

シームレス活性炭電極のフロート耐久試験による劣化解析

○白石壮志[1]，神谷研[1]，遠藤有希子[1]，塚田豪彦[2]（群馬大院理工[1]，アイオン[2]）

Analysis of Degradation of Seamless Activated Carbon Electrode for Electric Double Layer Capacitor by Floating Durability Test

Soshi Shiraishi,[1] Ken Kamiya,[1] Yukiko Endo[1] and Hidehiko Tsukada[2] (Gunma Univ.,[1] AION[2])

１．目的

市販の EDLC 用電極ならびに LIC 用正極には主材となる活性炭粉末に導電補助材とバインダーを加えて成型したコンポジット電極が用いられている。しかし、このような電極の構造はキャパシタのレート特性ならび寿命に関して必ずしも有利ではない。我々は、多孔質フェノール樹脂から粒子間のつなぎ目のないキャパシタ用シームレス活性炭電極（**Fig.1**）を開発し[1,2]、優れた高電圧充電耐性が得られることを明らかにしている。

シームレス活性炭電極は単に特性に優れた電極であるというだけでなく、バインダーレス・導電補助剤無添加であるため電極の劣化を解析するのに非常に適している。本研究では、シームレス活性炭電極のフロート耐久試験後の細孔構造変化から、キャパシタ電極の容量低下について考察した。

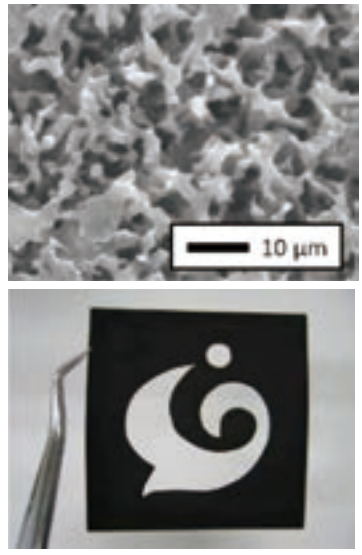


Fig.1 (a) SEM images of seamless activated carbon electrode, (b) Photo of seamless activated carbon electrode

２．実験

本研究では、約 7∝m のマクロ孔が連結した多孔質フェノール樹脂（ミクロライト，アイオン製）を炭素前駆体として用いた。ミクロライトを窒素雰囲気下 800℃で 1 時間保持することで炭素化した。この炭素化物を二酸化炭素雰囲気下 900℃で所定保持することで賦活し、シームレス活性炭電極を調製した。容量測定は二極式密閉セルを用いて、評価電圧 0~2.5V、定電流法（80mAg^{-1}）により行った。電解液には 1.0M のトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸を含んだプロピレンカーボネート（TEMABF_4/PC）溶液を用いた。フロート耐久試験はセルに 70℃で 3.5V の電圧を 100 時間印加することで行った。

３．結果および考察

Table 1 にシームレス活性炭電極を用いた EDLC の耐久試験前後の容量ならびに正負極の比表面積、**Fig.2** に耐久試験前後での細孔幅分布曲線（NLDFT 法）を示す。シームレス活性炭電極を用いた EDLC は耐久試験後の容量維持率が 80%と非常に高い（従来の活性炭コンポジット電極であれば同条件で 10%前後）。耐久試験後の細孔構造の変化については、試験前に約 1800 m^2g^{-1} の比表面積であったものが、耐久試験後には正極・負極ともに 500 m^2g-^{1} 以上も低下した。細孔幅分布曲線からは正負極とも細孔容積が耐久試験によって減少することが示された。これらの結果は、耐久試験中に生じる電気分解によって分解生成物が細孔を閉塞し、容量が低下することを表している。ただし、ミクロ孔の細孔幅は耐久試験によって減少はするが、その程度はあまり大きくない。したがって、分解生成物は細孔入口に集中的に析出したり、細孔中において不均一に析出していると思われる。

(1) S. Shiraishi, *Boletín del Grupo Español del Carbón*, **28**, 18-24 (2013).
(2) 白石壮志，セラミックス, **50**, No.8, 633‐636 (2015).

Table 1 Pore structure and capacitance before and after durability test

Electrode	S_{BET}[m^2g^{-1}]	C [Fg^{-1}]
Pristine	1950	33
Positive Electrode (after test)	1370	26
Negative Electrode (after test)	1410	

S_{BET} : BET specific surface area, C : Capacitance at 80mAg^{-1}, (40℃, 0-2.5V)

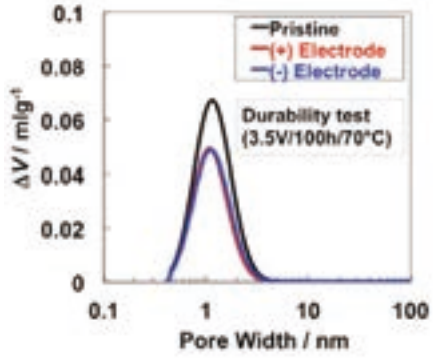


Fig.2 Pore width distribution of seamless activated carbon electrode before and after durability test (3.5V, 100h, 70℃).

1I24

ポリアクリロニトリル由来炭素ビーズの賦活処理によるキャパシタ特性の向上

○天明 裕[1]，太田淳史[1]，朝野泰介[1]，曺 永祐[1]，津田哲哉[1]，丸山 純[2]，岩崎 訓[2]，宇山 浩[1]，桑畑 進[1]
（阪大院工[1]，大阪市工研[2]）

Upgrade of capacitor properties of polyacrylonitrile-derived carbon beads with activation

H. Tenmyo,[1] A. Ohta,[1] T. Asano,[1] J. Yungwoo,[1] T. Tsuda,[1] J. Maruyama,[2] S. Iwasaki,[2] H. Uyama,[1] S. Kuwabata[1]
(Osaka Univ.,[1] Osaka Municipal Technical Research Inst.[2])

１．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)は、非ファラデー反応を利用するため、高出力、高速充放電に優れ、長寿命が期待できる蓄電デバイスである。一般に、EDLC 電極材料には活性炭が使用されるが、更なる高性能化のために、新規炭素材料の創製は重要な研究課題である。当研究グループでは、ポリアクリロニトリル(PAN)由来の多孔質炭素(PAN-C)ビーズを開発し、その粒径が EDLC 特性に及ぼす影響を明らかにしてきた[1,2]。本研究では、賦活条件を検討することで、PAN-C ビーズの細孔構造の最適化を行い、電極性能の更なる向上を試みた。

２．実験

PAN ビーズは既報の手順に従って合成した[1]。PAN ビーズを空気雰囲気下で 200 °C 以上で予備焼成した後、1,000 °C で 1 時間、Ar 雰囲気下で焼成することで炭化した。これを水酸化カリウムと重量比 1:4 で混合し、800 °C で 3 時間処理して賦活を行った。得られた PAN-C ビーズの表面積および細孔分布は窒素の吸着等温線から解析した。電極特性評価は、作用極として PAN-C ビーズとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を混練したシートを圧着したステンレスメッシュ、電解液に 1.0 M H_2SO_4 を用いた定電流充放電試験により行った。比較対象には、ヤシ殻由来活性炭(クラレケミカル(株);YP50F)とアセチレンブラックと PTFE を混練したシートを用いた。

３．結果および考察

KOH 賦活により得られた PAN-C ビーズの平均粒径は 240 nm、比表面積は 2353 $m^2\ g^{-1}$ であった。ヤシ殻由来活性炭の比表面積は 1761 $m^2\ g^{-1}$ であった。細孔分布解析の結果から、PAN-C ビーズは 1～4 nm の細孔を有しており、ミクロ孔とメソ孔が混在した構造であることが分かった。

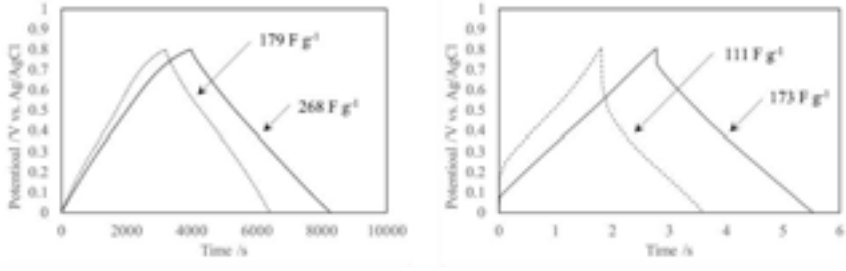


Fig. 1 Charge-discharge properties of (—) KOH activated PAN-C electrode and (····) palm-shell derived activated carbon electrode recorded at (a) 0.05 A g^{-1} and (b) 50 A g^{-1} in 1.0 M H_2SO_4 solution at room temperature.

Fig. 1 に各電極の充放電特性を示す。0.05 A g^{-1} の電流密度では、どちらの電極でも IR 損失はほとんど認められず、電極電位が直線的に変化する典型的なキャパシタの挙動が得られた。PAN-C ビーズ電極の方が高い比容量を示したのは、比表面積が大きいためだと考えられる。さらに、50 A g^{-1} の電流密度においても PAN-C ビーズ電極の方が高い比容量を示したが、充放電カーブの形状から、両電極の容量の違いは IR 損失の差に起因していることが分かった。この要因を交流インピーダンス法により解析した結果、PAN-C ビーズ電極のイオン拡散抵抗は 0.3 Ω であり、ヤシ殻由来活性炭電極の 1.0 Ω よりも低い値を示した。これは、KOH 賦活した PAN-C ビーズはメソ孔を有するため、細孔内でイオンが容易に拡散できるためだと推察される。

(1) Tenmyo et al., *Electrochemistry*, **2015,** 83, 348-350.
(2) 天明裕他, 第 82 回電気化学会講演要旨集, 2L05.

1I25

多孔質ダイヤモンド電極を用いた全固体スーパーキャパシタの作製

○加藤　敢[1]，近藤剛史[1,2]，寺島千晶[1,2]，相川達男[1]，湯浅　真[1,2]
（東理大[1]，JST ACT-C[2]）

All-solid supercapacitors using porous diamond electrode
Tsuyoshi Kato,[1] Takeshi Kondo,[1,2] Chiaki Terashima,[1,2] Tatsuo Aikawa,[1] and Makoto Yuasa[1,2]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] JST ACT-C[2])

１．目的

電気二重層キャパシタ (EDLC) は電解質/電極界面に生じる電気二重層を利用する充放電デバイスであり、二次電池と比較して大電流で充放電できること、サイクル特性、寿命が良いことなどの利点がある。ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極は、水系および非水系溶媒中で広い電位窓を持つことが知られており、もし BDD を EDLC の電極材料として用いることができれば、作動電圧の大きなデバイスの作製が期待できる。一方、電解質に有機溶媒や水溶液などの液体ではなく、ゲルを利用する全固体 EDLC の研究が行われている。全固体 EDLC は電解質溶液の液漏れが無く、安定で取り扱いやすいことから小型化して基板に組み込みやすい。本研究では、BDD を二段階加熱処理による多孔質化と反応性イオンエッチング (RIE) によるウィスカー形成で高比表面積化して電気二重層容量の向上を目指した。また高比表面積化した BDD と電解質ゲルを用いた全固体 EDLC を作製した。

２．実験

シリコンウェハを基板として、 MPCVD 法により BDD 薄膜を製膜した。炭素源にアセトン＋メタノール (9:1, v/v) およびホウ素源に酸化ホウ素 (10,000 ppm, B/C) を用いた。多孔質 BDD 電極 (P-BDD) は、アルゴン雰囲気中 1000 ℃ で 10 時間加熱した後、空気雰囲気中 425 ℃ で 10 時間加熱することで作製した。BDD ウィスカー (BDDW) 、多孔質 BDD ウィスカー (P-BDDW) の作製には、酸素プラズマによる RIE を用いた。作製した各 BDD 電極のキャラクタリゼーションは SEM による表面観察およびラマン分光法により行った。また、 1 M Na_2SO_4 中での CV 測定により電位窓の確認を行い、電気二重層容量は定電流充放電試験により評価した。全固体 EDLC の作製には、各 BDD 電極にケイタングステン酸-リン酸-PVA の電解質ゲルを塗布し 24 h 乾燥させた後、10~12 psi、90 ℃ で 20 min 圧着を行うことで作製した。

３．結果および考察

SEM 観察より、加熱により多孔質化した P-BDD は 1 μm 程の細孔が形成されていることが確認できた。RIE 後の BDDW では先端径が数十 nm オーダーの針状構造が形成できていた。また、加熱処理と RIE を組み合わせた P-BDDW においては細孔と針状構造を同時に形成することが出来た。作製した全固体 EDLC の CV から EDLC 特有の長方形の CV が確認できた(図 1)。定電流充放電試験で測定した電気二重層容量は BDD-EDLC は 3.5 μF/cm^2、P-BDDW-EDLC は 147 μF/cm^2 であり約 42 倍の容量向上が確認できた。表面処理を行った BDD 電極でも 1.5 V 程度の電位窓を有していることから、電気二重層容量を向上させつつ作動電圧の大きい全固体 EDLC を作製できることがわかった。

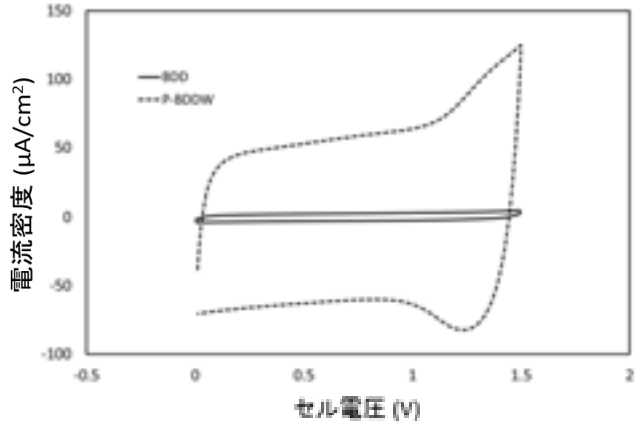


図 1 各 BDD 電極で作製した全固体 EDLC の CV
走査速度: 1 V/s

1I26

電気化学プロセッシングによるカーボンクロスの高容量化

○小峰恭平，中山雅晴（山口大院理工）

Capacitance Enhancement of Carbon Cloth by Electrochemical Processing

Kyohei Komine, Masaharu Nakayama (Yamaguchi Univ.)

１．緒言

EDLC 電極には高導電性，高比表面積を有する炭素材料(活性炭，グラフェン，カーボンナノチューブなど)をバインダーや導電補助剤と混練して使用するのが一般的である。活性炭素繊維を編み込んだカーボンクロス(CC)は導電性に加え，安価，軽量・柔軟という特徴からフレキシブル電源の集電体として有望である。しかし，市販 CC の電気化学的に利用できる表面は限られており，直接，水系 EDLC 電極に用いることはできない。最近，高温乾式法により賦活処理した CC が水系で高容量(88 mF cm^{-2} at 10 mV s^{-1})を発現し，初めて EDLC 電極としての可能性が示唆された[1]。我々は，CC が粉末炭素材料と違って簡単に電極・電気回路に接続できる点に着目し，きわめて簡単な電気化学処理による CC の電気化学活性化，すなわち高容量化を試みた。

２．実験

市販 CC 片(U-CC)を混酸中で所定時間酸化処理した(O-CC)。この O-CC を作用極とし，1.0 M H_2SO_4 あるいは 0.5 M Na_2SO_4 水溶液中で定電流法によりカソード分極した。得られた CC について，CV 測定，定電流充放電試験，電気化学インピーダンス測定を行った。一方，CC サンプルの表面状態を XPS 解析した。

３．結果および考察

Fig. 1A は H_2SO_4 中での CV 応答である。O-CC(b)は U-CC(a)よりも電流応答が大幅に増大した。これは CC 表面が剥離され，電解質イオンがアクセス可能な表面が露出した結果と理解される[1]。O-CC を H_2SO_4 中(c)あるいは Na_2SO_4 中(d)でカソード分極すると電流応答がさらに増大した。Fig. 1B に面積基準の比キャパシタンス(C_A)と掃引速度との関係を示す。すべての掃引速度において Na_2SO_4 中でカソード分極した CC(ER-CC Na_2SO_4 と略記，H_2SO_4 中の場合は ER-CC H_2SO_4)の C_A が最も大きく，2 mV s^{-1} で 162 mF cm^{-2} を達成した。2～200 mV s^{-1} に変えたときの容量維持率は ER-CC Na_2SO_4，ER-CC H_2SO_4，O-CC でそれぞれ 70, 64, 66%であった。Fig. 2 は U-CC，O-CC，ER-CC H_2SO_4，ER-CC Na_2SO_4 の C1s 領域の XPS スペクトルである。U-CC では C=C のみであるが，O-CC では C-OH などの酸素含有基由来のピークが確認された。これらのピークは ER-CC において減少しており，カソード分極によって酸素含有基が C=C に還元されたことが明らかになった。C=C の増大は電気抵抗の減少に寄与すると考えられ[2]，その結果，Fig. 1 の EDLC の増大をもたらしたと理解される。

[1] G. Wang, H. Wang, X. Lu, Y. Ling, M. Yu, T. Zhai, Y. Tong, Y. Li, *Adv. Mater.*, **26**, 2676 (2014).
[2] Y. W. Zhu, S. Murali, W. W. Cai, X. S. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, **22**, 3906 (2010).

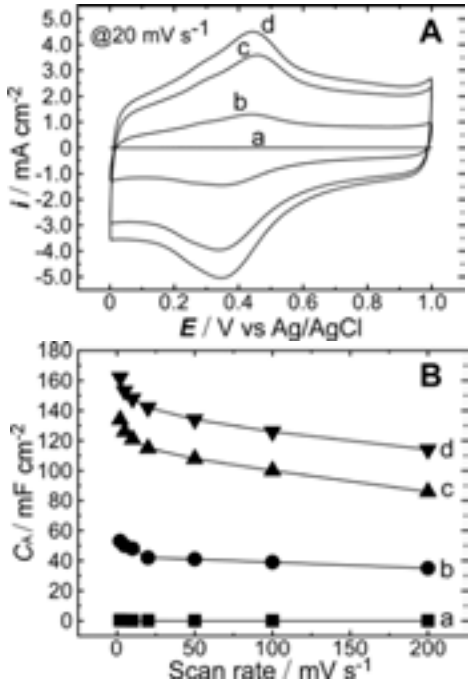


Fig. 1 (A) CVs of U-CC (a), O-CC (b), ER-CC H_2SO_4 (c) and ER-CC Na_2SO_4 (d) in 1.0 M H_2SO_4 at 20 mV/s, and (B) plots of C_A for the CC electrodes versus scan rate.

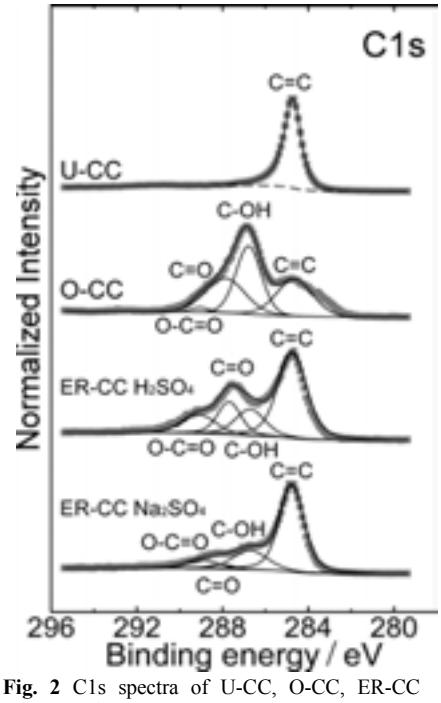


Fig. 2 C1s spectra of U-CC, O-CC, ER-CC H_2SO_4, and ER-CC Na_2SO_4.

1I27

イオン液体キャパシタの規則性多孔質カーボン電極の高容量化

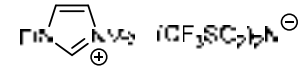
○稲垣怜史，黒田直人，中尾太一，近藤裕毅，山口哲平，窪田好浩（横浜国大）

Development of Ordered Mesoporous Carbon Electrodes for Ionic Liquid Electric Double-layer Capacitor

Satoshi Inagaki, Naoto Kuroda, Taichi Nakao, Yuki Kondo, Teppei Yamaguchi, and Yoshihiro Kubota
(Yokohama National Univ.)

１．目的

規則性メソポーラスカーボンは規則性メソポーラスシリカを鋳型として調製されるため，シリカ鋳型の周期細孔構造の多様性に対応してカーボンレプリカも構造のバリエーションに富んでいる．またカーボンレプリカの調製過程で炭素源を変えることにより，得られる多孔質炭素体の電気化学的特性を大きく変えることができる[1]．イオン液体を電解質兼溶媒とするEDLCは電位窓を広くとることができるため高容量キャパシタを実現できる[2]．この系に適した炭素電極材料として規則性メソポーラスカーボンに注目して研究を進めている[3]．本研究では，易黒鉛化炭素源アセナフテン（AN）を用いて規則性メソポーラスカーボンCMK-1を調製し，これを電極としてイオン液体[EMI]$^+$[TFSI]$^-$を電解質として用いたときのEDLC容量を評価した．



Structure of [EMI]$^+$[TFSI]$^-$.

２．実験

既知の方法より，*Ia*$\bar{3}$*d*構造をもつ規則性メソポーラスシリカMCM-48を調製した．MCM-48に所定量の$Al(NO_3)_3$を含浸担持した後，550℃で焼成してAl/MCM-48（0.96 mmol-Al (g-SiO_2)$^{-1}$）を得た．Al/MCM-48とアセナフテン粉末を乳鉢で混合した．これをINCONEL製オートクレーブに入れ，Ar置換してから750℃で2時間加熱した．得られた黒色粉末を電気炉にて減圧下900℃で炭化した．750℃ないし900℃加熱で得た炭素-シリカ複合体から鋳型であるAl/MCM-48をフッ酸で除去することにより，規則性メソポーラスカーボンCMK-1を得た（それぞれCMK-1_{Al}_750，CMK-1_{Al}_900と表す）．また比較のため，Alを含まないMCM-48を用いて750℃加熱（CMK-1_{Si}_750），次いで900℃炭化を経てCMK-1を得た（CMK-1_{Si}_900）．試料の構造評価として粉末X線回折（XRD）測定，窒素吸脱着測定などを行った．調製したCMK-1にアセチレンブラック，polyvinylidene difluoride (PVDF) を加えて混練し，アルミ箔上に塗布した後，円形に成型した．対極に活性炭電極，参照極にAg金属を用い，1 mol kg^{-1} $Et_4N^+BF_4^-$のpropylene carbonate (PC) 溶液（粘度η = 4 mPa s，30℃），[EMI]$^+$[TFSI]$^-$（η = 28 mPa s，30℃）を電解液として三極式セルを構成し，電位範囲–1.0～+1.0 V vs. Ag/Ag$^+$にて電流密度1～10 A g^{-1}の範囲で30℃の恒温槽内で定電流充放電試験を行い，負極放電時のEDLC容量を算出した．

３．結果および考察

得られた4種のメソポーラスカーボンのXRDパータンではいずれも$I4_1/a$（ないし$I4_132$）構造に由来するピークが確認でき，MCM-48の周期的なメソ孔構造を転写したカーボンレプリカとなっていることを確認した．CMK-1_{Al}_750，CMK-1_{Al}_900の比表面積はそれぞれ564，631 m^2 g^{-1}であり（Table 1），どちらも1.7– 2.2 nmと2.2–3.9 nm，4.0–7.0 nmの3か所に細孔径分布が見られた．従って，より高い温度（900℃）で炭化することで高い構造規則性を保ったCMK-1が得られたと考えられる．4種のCMK-1電極はいずれも，電流密度1～10 A g^{-1}の範囲でEDLC容量の低下はほとんど起こらず，一定の値を維持していた．CMK-1_{Al}_900ではイオン液体[EMI]$^+$[TFSI]$^-$で10.6 μF cm^{-2}という非常に高い比表面積容量を示すことがわかった．CMK-1_{Al}_750でも十分高い値が得られているが，Al成分が750℃から900℃までの間の炭化温度で触媒として作用したため，CMK-1_{Al}_900中に高比表面積容量を示す炭素構造を得ることができたと推測している．

Table 1　Textural and electrochemical properties of CMK-1 prepared in this study

Carbon	BET surface area (m^2 g^{-1})	Capacitance [a]			
		$Et_4N^+BF_4^-$/PC		[EMI]$^+$[TFSI]$^-$	
		(F g^{-1})	(μF cm^{-2})	(F g^{-1})	(μF cm^{-2})
CMK-1_{Al}_750	564	43.1	7.6	46.3	8.2
CMK-1_{Al}_900	**631**	**56.2**	**8.9**	**60.1**	**10.6**
CMK-1_{Si}_750	651	47.1	7.2	n.d.	n.d.
CMK-1_{Si}_900	546	45.7	8.4	n.d.	n.d.

a. The capacitance was evaluated at 2 A g^{-1} of the current density.

(1) a) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 918 (2009); b) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 136 (2013).
(2) A. Vu *et al.*, *Chem. Mater.*, **25**, 4137 (2013)
(3) 稲垣ら，2015年電気化学秋季大会要旨集，**2I05** (2015).
(4) M. Kaneda *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1256 (2002).

1I28

3 次元多孔質アルミニウムを用いた高電圧作動の電気二重層キャパシタの開発

秋草　順（三菱マテリアル）

Three dimensional aluminum foams for a high voltage operation of the EDLC

Jun Akikusa (Mitsubishi Materials Corporation)

１．目的

溶媒に有機溶媒を用いる一般的な電気二重層キャパシタ（EDLC）の作動電圧は 2.4V 程度であるが、作動電圧を少しでも高めることができれば、飛躍的な性能向上に繋がる。これは、$W=1/2\cdot C\cdot V^2$ の関係式より、電力量（W）は容量（C）に比例し、電圧（V）の二乗に比例することによる。しかしながら、これまでのアルミ箔を用いた EDLC の場合、2.4V 以上の作動電圧では、電極の内部抵抗の増加に伴う性能劣化が生じるために、これ以上の電圧を印加することは難しかった。近年になって、3 次元多孔質アルミニウムである発泡アルミを用いた EDLC の高性能化が報告されている[1, 2]。本報告においては、EDLC の集電体に発泡アルミを用い、最大印加電圧を 3.2V で動作させ 1 万サイクルの充放電試験を実施し、その電気特性を評価し、エッチドアルミ箔を用いた場合との比較を実施した。

２．実験

活性炭（YP50F）、アセチレンブラック（HS100）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF＃7300）を 87：10：3 の質量比になるように調合し、NMP を用いて電極スラリーを作製し、厚さ約 1000μm、気孔率 94%の発泡アルミに含浸、乾燥させた。その後、780μm に圧延し、アルミ製タブリードを発泡アルミにスポット溶接し、電極有効サイズ 2cm x 2cm を 2 枚、作製した。セルロース製セパレータを挟み、アルミラミネートパック内に挿入し、電解液として 1M-TEA･BF_4/PC を注入し、真空パックしてセルを作製した。単位面積当たりの活性炭量は 31 mg/cm^2 となった。比較用のアルミ箔電極では、YP50F：HS100：PVDF が 80：10：10 の質量比になるように調合して、プレス後の厚さ 20μm のエッチドアルミ箔上の活性炭電極層が 48μm となった。面積当たりの活性炭量は 2.3mg/cm^2 である。初回、10C-2.4V の CC-CV 充電、10C 放電を 25℃で 20 回繰り返し、その後、50C-3.2V の充電と 50C で 0.0V まで放電を繰り返しサイクル中の容量変化を測定した。また、1 千サイクル毎に交流インピーダンス法（周波数域：1MHz～0.01Hz）により電極の内部抵抗を測定した。

３．結果および考察

室温において最大作動電圧を 3.2V とし 50C の充放電レート（72 秒）で、1 万回のサイクル試験を実施した結果を Fig.1 示す。発泡アルミを集電体に用いた場合には、サイクル中、安定した容量が得られたが、アルミ箔の場合には、1 千サイクル程度から、徐々に容量が低下し、1 万サイクルでは約 40%の容量減少が確認された。比較として用いたアルミ箔集電体上の活性炭層の厚さは 48μm で、一般的な EDLC 電極の厚さであり、3.2V 動作を続けると容量低下に陥ることが判明した。一方、集電体に発泡アルミを用いた場合には、1 万サイクルで容量は低下せず、安定した充放電動作を確認することができた．発泡アルミの場合は、電極層の厚さが 780mm であり、活性炭質量から算出される単位面積当たりの容量がアルミ箔電極の 10 倍以上あるにもかかわらず、安定した充放電特性が得られた。

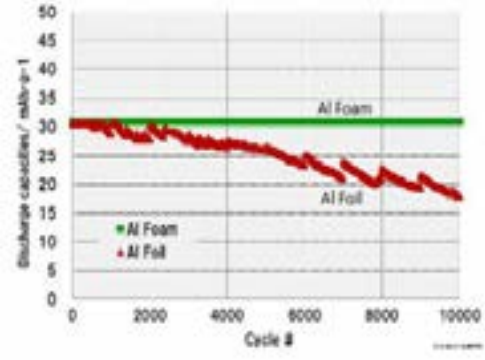


Fig.1 Cyclic tests for Al Foam and Al foil during the 3.2V-0.0V charge/discharge operation at 50C rate in the room temperature.

交流インピーダンス法により、サイクル中の内部抵抗を測定したが、発泡アルミ集電体の場合には 1 万サイクルの動作中、変化は生じず安定していたが、アルミ箔集電体の場合には、サイクルが進むにつれて、大幅な抵抗増加が確認された。

参考文献：

1) 白石, 鳥羽, 今井, 磯部, 電気化学会第 81 回大会要旨, 2F05 (2014).
2) 秋草, キャパシタ技術委員会 Vol.23-1, pp3, (2016).

著者連絡先：akikusa@mmc.co.jp

1I29

溶媒和状態を制御した Li イオンの EDLC 用吸着種としての利用

○大城早等，内田悟史，山縣雅紀，石川正司，（関西大化学生命工）

Utilization of solvation-state-controlled Li-ions as absorption species for EDLC

Sara Oki, Satoshi Uchida, Masaki Yamagata, and Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

非水系電気二重層キャパシタ (EDLC) の電荷キャリアには、一般的に 4 級アンモニウムカチオンや BF_4 アニオン等の比較的サイズが大きく電荷密度の低いイオン種が用いられる。これは電荷密度の高いイオンは高誘電率溶媒と強く相互作用し、巨大な溶媒和イオンとして振る舞うからである。しかし、我々の以前の研究で Li bis[fluorosulfonyl]imide (LiFSI) が低誘電率溶媒中でも十分に解離し、電荷密度が非常に高いにも関わらず、Li^+ が脱溶媒和しやすい状況で存在することが明らかとなった[1]。そこで本研究では LiFSI を低誘電率溶媒を主とする溶媒系に溶解させ、弱溶媒和化した Li^+ を EDLC の電荷キャリアとして利用することを試みた。

２．実験

活性炭、acetylene black、carboxymethylcellulose、styrene-butadiene rubber を 90:5:3:2 の重量比になるように純水中に分散させたスラリーを、Al 集電箔に塗布して乾燥させたものを電極とし、LiFSI を高誘電率溶媒 propylene carbonate (PC) と低誘電率溶媒 dimethyl carbonate (DMC) を体積比 1:9 または 1:1 で混合した溶媒に 1.0 mol dm^{-3} の濃度で溶解させたものを電解液とした。作用極 (負極) に上記の電極、対極 (正極) に作用極の 29 倍の活物質量の活性炭繊維布、参照極にリチウム金属を用いた三極式セルを構築し、作用極を開回路電位から還元側に掃引する cyclic voltammetry (CV) を行った。また、作用極の電位を変化させつつ、交流振幅 10 $mV_{p\text{-}0}$, 周波数範囲 200 kHz – 10 mHz の交流インピーダンス試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 には、PC:DMC = 1:1 および 1:9 系の CV 曲線を示す。典型的な電気二重層挙動では CV 曲線はきれいな矩形を示すが、1:1 系では Li^+ 脱着時に矩形が崩れている。一方で、1:9 系では応答電量が大きく、矩形の崩れが比較的少なかった。また、Fig. 2 には、それぞれの電解液 PC:DMC = 1:1 系 (a), 1:9 系 (b) での交流インピーダンスの負極電位依存性を示した。どの電位においても、1:9 系の方が Z_{Re}, Z_{Im} の値が共に小さくなっており、負極電位の低下に伴う微分容量 (10 mHz の Z_{Im} から計算) の低下率も小さくなった。これらの結果から、1:1 系では Li^+ が多数の PC に溶媒和されたまま活性炭細孔内に吸着するため、負極電位の低下とともに吸着量が増えると細孔内が込み合い Li^+ 脱着時の障害になると考えられる。一方で 1:9 系では、Li^+ に配位力の弱い DMC が多く溶媒和しており脱溶媒和されながら細孔内に吸着するため、細孔内の込み合いが少なく、Li^+ 脱離が容易であると考えられる。

発表では、上記の電解液を用いた非対称 EDLC の充放電試験についても報告する。

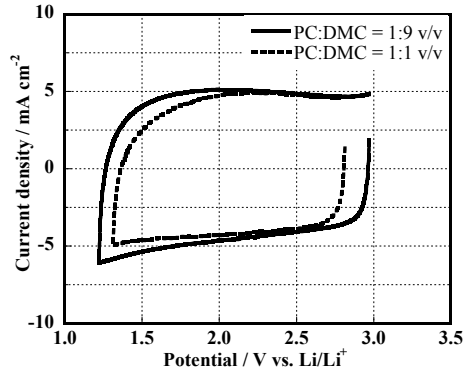


Fig.1 Cyclic voltammograms of the negative electrode in asymmetric there-electrode cells containing PC:DMC = 1:1 and PC:DMC = 1:9 electrolytes.

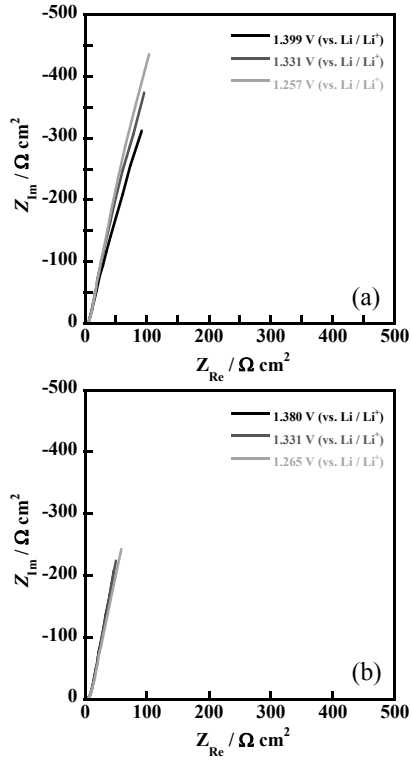


Fig.2 Impedance spectra in symmetric there-electrode cells containing PC:DMC = 1:1 (a), and PC:DMC = 1:9 (b) electrolytes .

参考文献

(1) 内田悟史 他, 第 54 回電池討論会要旨集, 1F03, p.358 (2013).

特1I30

384 セルのキャパシタを搭載したハイブリッドトラックの開発

○岡崎昭仁（日本工大）

Development Story of Capacitor Hybrid Truck using 384 capacitors
Akihito Okazaki (Nippon Institute of Technology)

１．目的

21 世紀に入り，ハイブリッド自動車（HEV：Hybrid Electric Vehicle）[(1)]や電気自動車（EV：Electric Vehicle）が市販され普及している．一方で，2015 年には燃料電池自動車（FCEV：Fuel Cell Electric Vehicle）が発売され[(2)]，地球温暖化対策とエネルギセキュリティの観点から，自動車の電動化技術は，今後も進展していくと考えられる．現在，上述した電動自動車に使用される蓄電装置には，リチウムイオン電池（LIB）やニッケル水素電池（Ni-MH）が使用されており，電気二重層キャパシタ（EDLC）の採用例は少なく[(3)]，とりわけ，筆者らが 2002 年に市販化したような 350V 程度の電圧を有する自動車用 EDLC の開発事例は極めて少ない[(4)]．そこで本講演においては，この開発事例を通じて得られた自動車用 EDLC の知見を報告し，今後の研究開発の一助とするものである．

２．開発の概要

本講演では，2002 年に日産ディーゼル工業㈱（現 UD トラックス㈱）より発売された「キャパシタハイブリッド中型トラック（以下，C-HEV）」に採用した EDLC の開発事例について述べる．C-HEV は，従来の中型トラック（積載時の車両質量 8,000kg）の燃費性能 1.5 倍を目標に開発に着手した車両であり，内燃機関，変速機，車体などは極力従来車から流用し，電動機，EDLC などの電動駆動システムについて新規開発した．製品時の EDLC 諸元は，総電圧 345V，蓄電容量 583Wh，使用 EDLC 構成 3 並列 128 直列（セル総数 384），中型トラックにおける耐環境性能を満足するものである．

３．先行開発

開発は目標を決めた上で時系列に実施される．この段階では，EDLC の設計にあたり，冷却性能を重視し，各セルに冷却板を密着させ，モジュール筐体へ放熱させる構造を採用した．その構造面，そして性能向上の観点から幾多の課題が出て，製品開発段階に向けて，大きく構造を変更した．講演時には，冷却性能を重視した構成および，そこから生じた課題とその解決策について報告する．

４．製品開発

先行開発段階で，性能確保の見込みが立ち，電動機ーインバータの開発と併行して，性能だけでなく C-HEV の製品化で要求される耐環境性能の確保を行った．耐水性，耐塵埃性など従来の中型トラック用部品・要素に要求される性能に加えて，衝突時の絶縁確保などを実施した．特に，モジュール構造，車両へ搭載する際の安全構造など，従来にはない設計技術が要求された．講演時には，耐環境性能や衝突性能を満足するための構造・構成に盛り込んだ工夫について報告したい．

５．まとめ

本講演では，EDLC を使ったおそらく世界で初の HEV について報告した．この技術が今後の研究開発の一助となることを期待すると同時に，筆者も工学教育界において EDLC を応用する研究を推進し，普及に努めていきたい．最後になるが，ここで紹介した技術は，個人で成し得たものではなく，往時の社内外関係各位の協力があって実現できたものであり，ここに深甚の謝意を表す．

参考文献

(1) 佐々木正一，トヨタハイブリッドシステムの構成と制御，エンジンテクノロジー，Vol.2，No.3
(2) 田中義和，燃料電池自動車 MIRAI の開発並びにその普及に向けて，次世代センサ，Vol.25，No.2
(3) 高橋正好他，減速エネルギ回生システム“i-ELOOP”の開発，マツダ技報，No.30
(4) 岡崎昭仁他，キャパシタ応用による高効率ハイブリッドトラック･バス，自動車技術，Vol.61，No.9

Ⅰ　会　場

第　2　日

2I04-特2I10

2I04

Li イオンキャパシタ用電極作製のための 穴空き集電銅箔を用いた Li ドープ反応の高速化

○松本　太[1]，井波祐貴[1]，望月康正[1]，郡司貴雄[1]，田邉豊和[1]，金子信悟[2]
（神奈川大学[1]，神奈川大学工学研究所[2]）

Acceleration of Li-ion Pre-Doping Reaction with Porous Cu Current Collectors for Preparation of Anode Electrodes of Li-ion Capacitor

Futoshi Matsumoto[1], Yuuki Inami[1], Yasumasa Mochizuki[1], Takao Gunji[1], Toyokazu Tanabe[1], Shingo Kaneko[2]
(Kanagawa Univ.,[1] Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.[2])

1. 目的　リチウムイオンキャパシタ (LIC) には高出力化のためグラファイトなどの負極への Li^+イオンのプレドープが必要であるが、このプレドープにおいては多孔質集電体を用いた垂直プレドープ法が用いられている。これまでの報告によると多孔質集電体上の細孔の径が数μm のものにおいて最もドープ時間が短く、細孔径が 1 μm 以下になるとドープ時間が長くなることが見出されている。[1)] また、穴空き集電箔を作る技術は、パンチング、電解エッチング等が報告されているが、上述の報告にあるような細孔径数 μm を有する集電箔を作ることはこれらの既存の技術では難しい。そこで本研究では、レーザーを用いて細孔を規則的に空けた穴空き Cu 集電箔を作製し、十数 μm から数μm の細孔径を有する条件で Li^+イオンのプレドープ反応速度を比較し、これらの穴空き集電箔の有効性について基礎的な検討を行った結果を報告する。

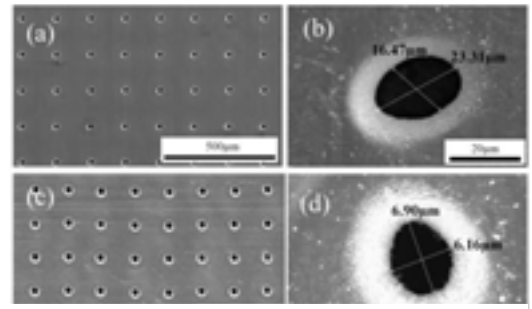


Fig. 1 穴空き集電体の表面 SEM 像. (a) 開口率 1%, 平均孔径 20 μm, (b) 開口率 1%, 平均孔径 5 μm.

2. 実験　本検討では LIC における垂直プレドープの構成を簡略化した形の穴空き集電箔両面にグラファイトを塗工した電極をセパレーターで挟んで積層したものを負極とし、この負極をセパレーターを介して金属リチウムを対向させた単極セルプレドープ試験を行った。積層された負極のセパレータを介して直接対向しているグラファイト負極面を 1 枚目の電極、その後ろの電極を 2 枚目とした。一定のプレドープ時間後に、電池を解体し、金色光沢の目視あるいは放電試験の放電容量によって何枚目の電極までプレドープされるかを評価した。

3. 結果と考察　Fig. 1 に穴空き集電体の表面 SEM 像を示す。レーザーで空けた穴は入口が広く、出口が狭い、テーパー状の形状をしていることがわかった。SEM 観察結果より、穴空き集電体の開口率および孔径を評価した。Fig. 2 はプレドープされたグラファイト被覆 Cu 穴空き集電体電極(細孔径 20 μm)のドープの度合いを評価するために、積層された電極の 4, 5, 8, 9 枚目の電極を用いて電気化学的な Li^+イオンの脱離（放電試験）を行うことによって、各電極における Li^+イオンドープ量を評価した結果である。完全にドープが行われている場合には 372 $mAhg^{-1}$ の放電容量を示す。開口率が高い場合(開口率 4%)、10 枚全ての電極層に完全にドープが行われているが、開口率 2.5, 1.0%の場合、1 枚目の電極には完全にドープされているが、電極の枚数を重ねるに従ってドープ量が小さくなっている。開口率が大きな場合には、ドープの時間が短くなるが、電極の耐久性が低くなるため、実際の使用には問題がある。そこで、開口率 1%でも Li^+イオンドープ速度を向上させるために、集電体上の孔径の依存性を検討した (Fig. 3)。孔径を小さくするに従って、ドープできる電極の枚数が増加することが観察されており、細孔径が 5 μm の大きさにおいて、60 時間以内に 10 枚の電極層すべてにおいて完全にドープされることを確認した。

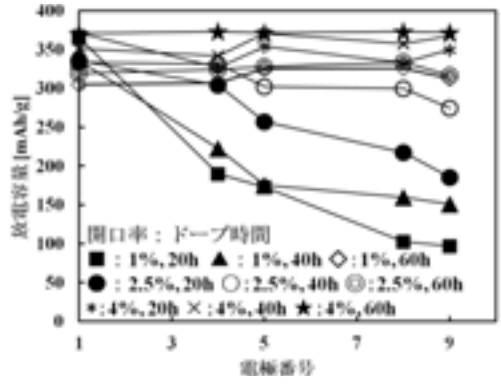


Fig. 2 穴空き集電体(平均細孔径 20 μm)の開口率とドープ電極枚数の関係.

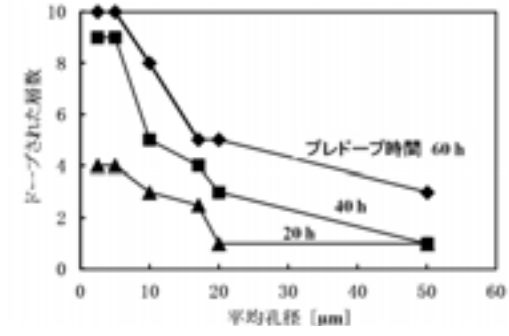


Fig. 3 穴空き集電体の平均孔径とドープ電極枚数の関係.　開口率 1%.

参考文献：(1) T. Utsunomiya, et al., JP Patent, P2011-210995.

2I05

キノン系有機材料を用いた高エネルギー密度型スラリーフローキャパシタの開発

○斎藤颯，笞居高明，本間格（東北大多元研）
Development of slurry flow capacitor using organic quinonic compounds
Hayate Saito, Takaaki Tomai, Itaru Honma (Tohoku Univ.)

１．目的

スラリーフローキャパシタは、キャパシタ由来の高出力特性に加え、流動性電極として働くスラリーを貯液するタンクと充放電部を独立に設置・拡張でき、大型化の際のコスト低減に適することから、スマートグリッド用大型蓄電設備として期待されている [1]。一方で、このデバイスの課題は、電気二重層キャパシタのみで蓄電するため、電極重量当たりのエネルギー密度が低いことである。そこで本研究では、スラリー電極中に分散させる活性炭の細孔内に安価な有機活物質を担持し、その擬似容量を利用することで、エネルギー密度の向上を試みた。有機活物質には、低環境負荷であり、且つ 2 電子を伴う高速なプロトン脱挿入反応により充放電可能なため、大容量・高出力を両立可能な、キノン系有機材料を使用した。

２．実験

Dichloroanthraquinone (DCAQ)(理論容量 193 mAh g^{-1})及び Tetrachlorohydroquinone (TCHQ)(理論容量 216 mAh g^{-1})のキノン系、及びヒドロキノン系有機材料を活性炭中に、質量比、有機材料:活性炭=3:7 で担持させ、有機材料/活性炭複合体を得た [2]。充放電反応は、両有機材料の間のプロトン授受により進行する。続いて、複合体に導電性カーボンを添加し、N_2 ガスでバブリングした 0.5 M H_2SO_4, 0.05 M HCl 水溶液に、質量比で複合体:電解質=13:87 で分散させ、流動性電極を作製した。正極に TCHQ/活性炭複合体電極、負極に DCAQ/活性炭複合電極、参照電極に Ag/AgCl インク(BAS 株式会社)を表面に塗布した銀箔を使用し、正極と負極の間をセパレータで介して、3 極式セルを構成した。このセルを用いて、室温で、DCAQ 分子の理論容量当たり 5 C の電流値、セル電圧 0-1 V の範囲の条件で充放電測定を行った。

３．結果および考察

活性炭 15 wt%以上のスラリーでは、スラリー内の活性炭体積比が最密充填に近い値となり、粘度が急増するため、流動性が失われるが、一方で、導電パス形成の観点から、7 wt%を下回ると充放電特性が急激に悪化した。そのため本研究では、流動性を保持する範囲で、最適な導電性を備える 13 wt%スラリーを採用した。

充放電測定結果として、図 2 に 15 サイクル目の正極、負極、及びセル全体の充放電曲線を示す。0.47 V (vs. Ag/AgCl)付近に TCHQ の酸化還元反応由来のプラトーが、-0.09 V 付近に DCAQ の酸化還元反応由来のプラトーが確認できる。また、活性炭の EDLC を除外し活物質重量当たりの容量を算出すると、TCHQ は 196 mAh g^{-1} (利用率:90 %)、DCAQ は 177 mAh g^{-1} (利用率:91 %)であることから、活性炭ナノ孔中に担持した有機材料の酸化還元反応による擬似容量が流動性電極においても、有効に利用できていることが示された。両電極重量当たりのエネルギー密度は 19.0 Wh kg^{-1} であり、活性炭のみで構成した電気二重層キャパシタのエネルギー密度(7.39 Wh kg^{-1})の約 2.5 倍となる高エネルギー密度化を実現した。さらに、クーロン効率(放電容量/充電容量)は 0.953 であり、可逆的に充放電可能であることが示された。これらの結果から、キノン/活性炭複合体を電解液中に分散させた流動性スラリーを両電極に用いて、有効に擬似容量を利用し、スラリーフローキャパシタのエネルギー密度を向上させることに成功した。本発表では、実際に断続フロー条件下において充放電試験を行った結果についても紹介する。

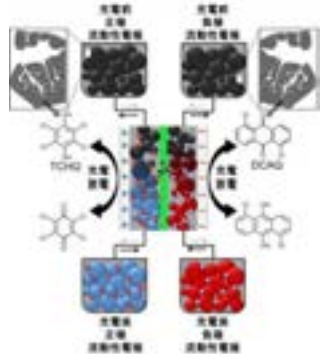


図 1. キノン分子を用いたスラリーフローキャパシタの模式図

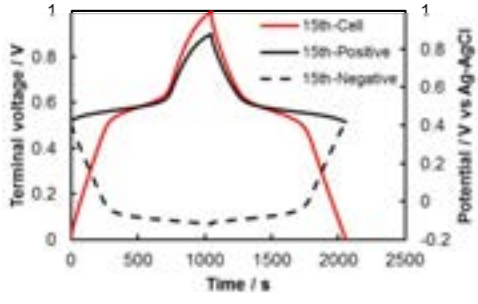


図 2. DCAQ-TCHQ スラリーフローキャパシタの充放電曲線

(1) V. Presser, *et al*., *Adv. Energy Mater*, **2**, 895, (2012).
(2) T. Tomai, S. Mitani, D. Komatsu, Y. Kawaguchi, I. Honma., *Sci. Rep.,* **4**, 3591, (2014).

2I06

非水系臭化物イオンレドックスキャパシタの高容量化を可能にする正極構成材料およびその作動条件の検討

○槇綾子，山縣雅紀，石川正司（関西大化学生命工）

Suitable electrode materials and operating condition enabling high capacitance of non-aqueous redox capacitor utilizing bromide reaction

Ayako Maki, Masaki Yamagata, and Masashi Ishikawa (Kansai University)

１．目的

電気化学キャパシタのエネルギー密度向上を目指し、電極のレドックス反応による擬似容量を利用したレドックスキャパシタの研究が広く研究されている。しかし、これらに利用されている金属酸化物系及び導電性ポリマー系電極では充放電時の構造変化による劣化が避けられない。当研究室では以前より電解液中に存在する臭化物イオンを反応種とする電解液反応型レドックスキャパシタを提案している。[1] このキャパシタでは正極に臭化物イオンのレドックス反応、負極ではイオンの静電的吸脱着を利用、さらに非水系電解液を適用することで、従来の EDLC と比較し高容量、かつ、高出力、安定な充放電特性を実現した。本研究では、臭化物イオンレドックスキャパシタにおいて、正極での反応場となる活性炭の材料や前処理などの影響を調査することを目的とし、種々の活性炭正極を用い、高容量化へ向けた正極活性炭条件及び安定なレドックス反応の可能な作動条件について検討を行った。

２．実験

臭化物イオンの反応場となる正極基材として種々の活性炭を用い、導電助剤にアセチレンブラック、分散剤に CMC、結着剤 に SBR をそれぞれ重量比 90:5:3:2 にて混合し、カーボンペーパー上に塗布、さらに直径 12 mm のディスク状に打ち抜き、電極を得た。また、必要に応じて活性炭を臭素水に浸漬する前処理を行った。電気化学測定は三極式評価セルで行い、擬似参照極 (Q.R.E.) として白金線 (Pt)、セパレータにガラス製セパレータを用いた。電解液として 1.0 mol dm^{-3} TEMABr/PC を調製した。定電流充放電試験における作動電圧は 0.8 − 2.0 V、電流密度は 500 mA g^{-1} にて測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 は活性炭に対して臭素水による前処理を行った正極および未処理の正極を用いて構築したセルの 150 サイクル目の充放電中における正極および負極の電位推移である。両系とも充電初期にて−0.1 から 0.0 V vs. Q.R.E. の電位変化の後、一定となった。この電位シフトは電気二重層応答に起因するものであり、後の平坦部は電解液中の臭化物のレドックス反応に由来するものであると考えられる。放電においても同様のレドックス反応由来の平坦部が観測された。Fig. 2 は臭素水処理活性炭電極を含むセルの 150 サイクル間のクーロン効率及びサイクル特性である。セルの放電容量について、約 4 − 5 F g^{-1} の減少が見られるものの、EDLC のセル容量約 25 F g^{-1} と比較し、約 40 F g^{-1} と高容量を示した。その他、容量減少を抑制し、よりサイクル特性を向上させる作動条件および正極用基材に関しても報告する。

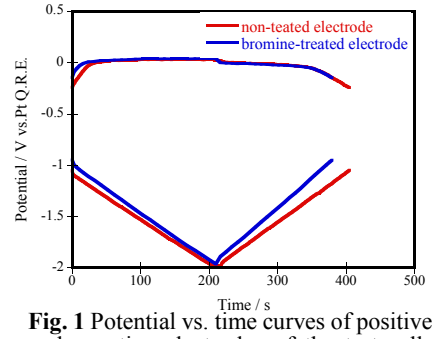


Fig. 1 Potential vs. time curves of positive and negative electrodes of the test cells using non-treated electrode (−); bromine-treated electrode (−) during galvanostatic charging-discharging at 500 mA g^{-1} in a voltage range of 0.8 – 2.0 V.

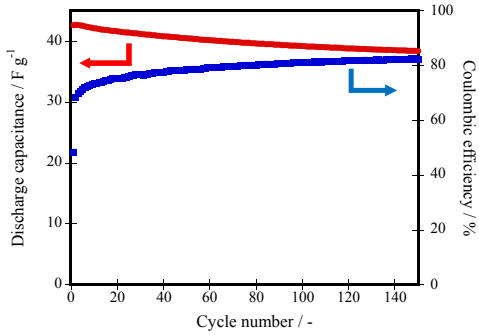


Fig. 2 Coulombic efficiency and discharge capacitance of the cells using bromine-treated carbon electrode during galvanostatic charging-discharging at 500 mA g^{-1} in a voltage rang of 0.8 − 2.0 V.

1) S. Yamazaki, T. Ito, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *Electrochim. Acta,* **86**, 294–297 (2012)

2I07

亜鉛負極と活性炭素正極からなる水系ハイブリッドキャパシタのキャラクタリゼーション

○小西絹太郎，樋口栄次，知久昌信，井上博史（阪府大）

Characterization of Aqueous Hybrid Capacitor with Zinc Negative Electrode and Activated Carbon Positive Electrode

Kentaro Konishi, Eiji Higuchi, Masanobu Chiku, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)は、電極の腐食が起こらず、長寿命で、急速充放電可能な蓄電デバイスであり、近年、研究が盛んに行われている。水系 EDLC は、電解液のイオン伝導率、熱的安定性、安全性が高いという利点をもっているが、水の理論分解電圧が 1.23 V であるため、作動電圧が制限され、エネルギー密度や出力密度は非水系に比べて小さい。この課題を克服するための方法として、EDLC の片方の電極に、ファラデー反応が起こる電極を用いるハイブリッドキャパシタ(HC)が検討されている。正極に酸化物電極を用いる水系 HC についてはこれまでに数多く報告されているが、負極でのファラデー反応を利用した水系 HC については、これまでほとんど検討されていない。本研究では、安価なベースメタルであり、水素過電圧が大きい亜鉛に着目し、亜鉛が比較的安定に存在する $ZnSO_4$ 水溶液を電解質に用いて水系 HC を構築し、その電気化学特性を EDLC と比較した。

２．実験

活性炭素（AC）電極は、グラッシーカーボン上に活性炭素繊維布（群栄化学工業、ACC507-20）をカーボンペーストで貼り付けたものを用いた。Zn 負極は、定電流電解により Cu メッシュ上に既知量の Zn を析出させたものを用いた。Zn 負極と AC 正極をセパレータで分離した HC セルを組み立て、これを電解液の 1 M $ZnSO_4$ 水溶液に浸して使用した。各極の電位は、同じく電解液に浸した Ag/AgCl 電極を参照電極に用いて測定した。すべての電気化学測定は 30℃で行った。

３．結果および考察

HC セルと EDLC セルを用いて、2 mA cm^{-2} の電流密度で、1.0 ~ 1.8 V の電圧範囲で充放電試験を行った。そのときの電圧変化および各極での電位変化をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Fig. 1 から分かるように、HC セルも EDLC セルもキャパシタに特有の直線的な充放電曲線を示した。また、Fig. 2 より、EDLC セルでは両極の電位が変化したが、HC セルでは主に正極電位が変化し、亜鉛負極では $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$ のファラデー反応が起こり、電位の変化はほとんど認められなかった。各充放電曲線から EDLC セルと HC セルの質量あたりの静電容量を求めたところ、それぞれ 24.8 F g^{-1} と 126 F g^{-1} となり、HC セルは EDLC セルの約 5 倍となった。また、クーロン効率は、EDLC セルで 78 %、HC セルで 96 %となった。EDLC セルの場合、正極の上限電位が HC の場合に比べて高くなったことから、AC 電極の不可逆的な酸化反応が起こったと考えられる。

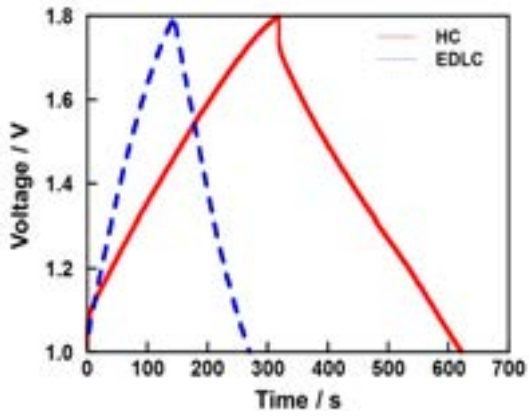


Fig. 1 Charge-discharge curves of the HC and EDLC cells.

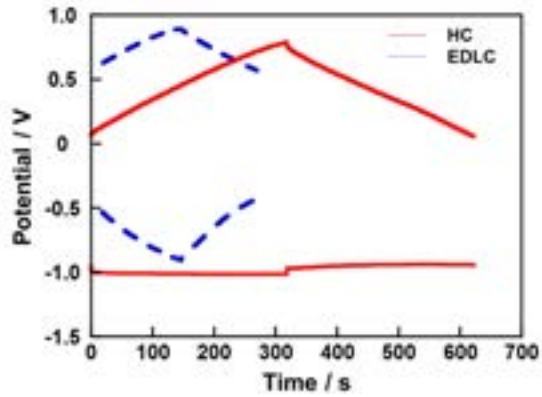


Fig. 2 Potential curves of the positive and negative electrodes for the HC and EDLC cells.

2I08

バーネサイトを電析させたカーボンクロスを組み込んだ フレキシブルハイブリッドキャパシタの最適動作制御

○金重光貴，押　尚吾，中山雅晴（山口大院理工）

Optimum Operation Control of Flexible Hybrid Capacitor Based on Carbon Cloth Modified with Birnessite

Koki Kaneshige, Shogo Osae, Masaharu Nakayama (Yamaguchi University)

１．目的

大きな理論容量(1370 F g^{-1})をもつ MnO_2 はスーパーキャパシタの高エネルギー密度化のために有望な電極材料である。しかし，MnO_2 自身の電気伝導性とカチオン拡散性の低さから，そのローディング量が増えるにつれ抵抗が増加し，キャパシタンスが低下する。また，粉末の活物質は導電剤やバインダーと混練して使用するため，電解液の浸透/イオンの拡散が制限される。他方，カーボンクロス(CC)は高強度，軽量，柔軟という特徴をもつが，購入時の電気化学的有効表面積は小さく，集電体として利用できない。今回，独自の賦活処理を施した CC を電極基板に用い，高い体積当たりの擬似キャパシタンスを発現するバーネサイト(δ-MnO_2)を電気化学法により直接成長させた。次いで，活性炭(AC)を塗布した CC と非対称セルを組み，動作条件の最適化により体積基準のエネルギー・パワー密度の増大を目ざした。

２．実験

市販 CC 片を $KMnO_4$ を含む混酸溶液中で酸化処理した(以後 O-CC と略記する)。O-CC を $NaBH_4$ を含む NaOH 水溶液中で熱還元した(A-CC)。A-CC 片(1.0 cm^2)を作用極として 50 mM KCl を含む 2 mM $MnSO_4$ 水溶液に浸漬し, +1.0 V(vs Ag/AgCl)を所定時間印加することによって δ-MnO_2 を電析させた。電析量は反応前後の A-CC 片の質量を電子天秤で測定することにより決定した。MnO_2 を被覆した A-CC 電極(MnO_2/A-CC)の CV を 0.5 M Na_2SO_4 中で測定した。このようにして得られた MnO_2/A-CC 電極を正極に，AC を塗布した A-CC 電極(AC/A-CC)を負極に組み込んだ非対称セルを作製し，動作電圧 2 V におけるキャパシタ性能を評価した。

３．結果および考察

正極(MnO_2)と負極(AC)の活物質量比を 2 にすることで，非対称セルの正極と負極の動作電位窓はそれぞれ 0.73 V, 1.27 V で安定に動作した[1]。Fig. 1 は正極と負極の間にセパレーターを挟んだ固体型非対称セルにおいて，掃引速度を 2 から 200 mV s^{-1} まで変化させたときの CV 曲線である。掃引速度を増加させてもキャパシティブな応答を示しており，A-CC の電気化学的有効表面積と導電性向上の寄与が見られる。CV に基づいて算出したセルの体積基準のエネルギー・パワー密度の関係を Fig. 2 に示す。非対称セル(MnO_2//AC)のエネルギー・パワー密度は，いずれの対称セル(MnO_2//MnO_2，AC//AC)よりも高い値であり，両極のキャパシタンスに加え，動作電圧を 2 V まで拡大できたことによる。Fig. 3 に示すように，10000 サイクル後のキャパシタンス維持率は 94.4%であった。両極の安定な電位窓を維持できたことに加え，CC/MnO_2 の界面抵抗の低減，バーネサイト構造における良好なカチオン拡散が要因として考えられる。

1. M. Nakayama *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1952 (2015).

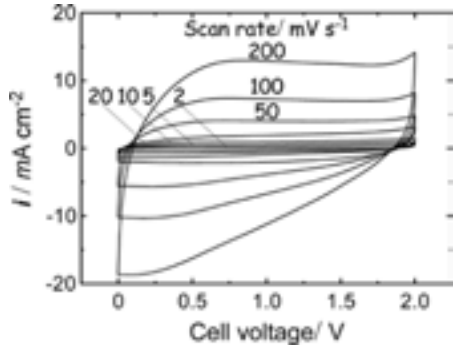


Fig. 1. CV curves of a MnO_2//AC asymmetric cell measured at different scan rates in a 0.5 M Na_2SO_4 solution.

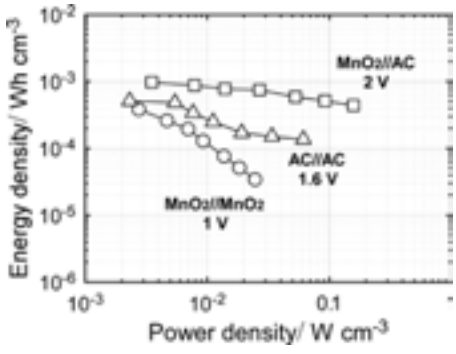


Fig. 2. Ragone plots of asymmetric MnO_2//AC and symmetric AC//AC and MnO_2//MnO_2 supercapacitors.

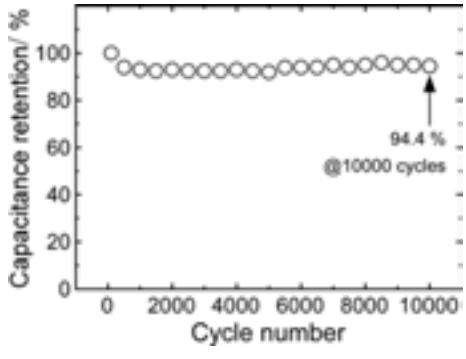


Fig. 3. Capacitance retention of a MnO_2//AC supercapacitor at a current density of 50 mA cm^{-2} in a 0.5 M Na_2SO_4 solution.

2I09

アルギン酸ゲルを用いた LiC_6 複合負極とその水系ハイブリッドキャパシタの室温下におけるキャパシタ特性

○牧野　翔[1]，杉本重幸[2]，杉本　渉[1]（信州大繊維[1]，中部電力[2]）

Capacitive Behavior of Aqueous Hybrid Capacitor with Multilayered LiC_6 Negative Electrode Using Alginate Gel at Room Temperature

Sho Makino,[1] Shigeyuki Sugimoto,[2] and Wataru Sugimoto[1] (Shinshu Univ.,[1] Chubu Electric Power[2])

１．目的

所属研究室では，水に安定な Li 複合負極と大容量酸化物正極を用いた高セル電圧・高比エネルギーを有する水系ハイブリッドキャパシタを報告している[1]．しかしながら，この Li 複合負極の抵抗は温度に大きく依存し 60℃において抵抗値は十分低いが，25℃では抵抗値が高すぎるためハイブリッドキャパシタとしての性能が得られなかった．これは，複合負極内で高分子電解質として用いられている PEO-LiTFSI の低い導電性や高い界面抵抗が起因していると考えられる．本研究では，室温下で高い導電性を示すアルギン酸ゲル電解質[2]を用いて LiC_6 複合負極を作製し，室温下におけるキャパシタ特性の向上を検討した．

２．実験

アルギン酸ゲルは既報を参考にして調製した[2]．電解液として 0.5 M LiTFSI/PP13TFSI を用いてアルギン酸ゲルに含浸させ、真空乾燥後に 0.5 M LiTFSI/PP13TFSI 含浸アルギン酸ゲルが得られた．Li^+プレドープは三極式ステンレスセルにて行った。作用極にグラファイト電極（グラファイト:アセチレンブラック:ポリフッ化ビニリデン= 90:5:5）を用い，対極および参照極として Li 箔を用い，電解液として 1.0 M $LiPF_6$/EC-DEC (1:1) を用いた．Li^+プレドープを 0.05C にて 0 V vs Li/Li^+まで，もしくは 26 時間行い，リチウムプレドープカーボン(LiC_6)を得た．既報の作製方法に従い固体電解質として LICGC（LTAP，オハラ社製），ゲル電解質としてアルギン酸ゲルおよび負極活物質として LiC_6 をそれぞれ用いて LiC_6 複合負極を作製した[1]。1.0 M Li_2SO_4（25℃）中にて，対極に Pt メッシュを用いて電気化学インピーダンス（EIS）測定を行い LiC_6 複合負極の EIS 特性を評価した。活性炭（MSP-20，AC）正極及び LiC_6 複合負極をそれぞれ用いて二極式にて充放電測定を行い，Ag/AgCl/KCl(sat.)参照極を挿入して正負極間の電位変化を同時に記録した．

３．結果および考察

複合負極内にて LTAP および LiC_6 の間に挿入していた PEO-LiTFSI などの高分子電解質の代わりに，調製したアルギン酸ゲルを用いて LiC_6 複合負極を作製した．25℃における EIS 測定から得られた抵抗値は 302 Ω cm^2 であり，既報の Li 複合負極（6000 Ω cm^2）と比較すると 25℃における抵抗値が約 1/20 まで低下した[3]．

AC 正極および作製した LiC_6 複合負極をそれぞれ用いて充放電測定を 25℃にて行った．セル電圧および AC 正極の充放電曲線は直線的に電位が変化するキャパシタ的な挙動を示し，LiC_6 負極はほぼ一定の電位で変化する電池的な挙動を示した。また、31 mAh $(g\text{-AC})^{-1}$ の比容量が得られ，293 Ω cm^2（j = 0.510 mA cm^{-2}）の ESR を示した．アルギン酸ゲルを用いた LiC_6 複合負極によって 25℃おける ESR が大きく低下し，室温下において優れたキャパシタ特性が得られた．

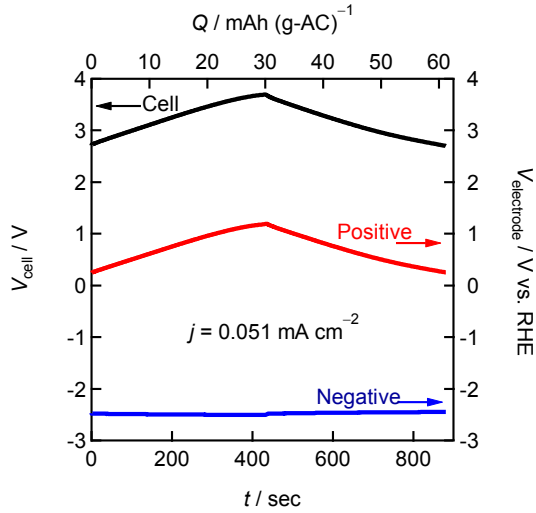


Fig. 1. Charge/discharge curves of LiC_6 | Alginate gel with LiTFSI/PP13TFSI | LTAP | 1.0 M Li_2SO_4 | AC at 25°C (j = 0.051 mA cm^{-2}). Left axis: cell voltage in two-electrode configuration (black). Right axis: potential of AC positive electrode (red) andLiC_6 negative electrode (blue).

1. S. Makino, Y. Shinohara, T. Ban, W. Shimizu, K. Takahashi, N. Imanishi, and W. Sugimoto, *RSC Adv.*, 12144 (2012).
2. M. Yamagata, K. Soeda, S. Yamazaki, and M. Ishikawa, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, A165 (2011).
3. T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Sammes, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A214 (2010).

特 2I10

天然材料の活用による高性能蓄電デバイスの創生

○山縣雅紀，石川正司（関西大化学生命工）

Producing High-Performance Energy Storage Devices by Using Biomaterials
Masaki Yamagata and Masashi Ishikawa (Kansai University)

１．はじめに

近年のエネルギーを取り巻く環境の変化が求められる社会状況の中、ハイブリッド車あるいは電気自動車の開発、また自然エネルギーの利用など、新しい取り組みが以前にも増して活性化している。これらに用いられるエネルギー貯蔵デバイスとして期待されている電気化学キャパシタやリチウム二次電池では、それらの構成部材の開発に大きく依存しており、また組み合わせによって、材料の特性を最大限に引き出すことがデバイス性能を向上させる上で極めて重要となる。本講演では、近年得られた成果を中心に紹介し、特に電気化学キャパシタの特性を効果的に向上させる新たなアイデアを提案する。

２．天然高分子を用いたゲル電解質の開発

複数の天然高分子を利用した水系 EDLC 用のゲル電解質の開発に続き、最近、新たに、アルギン酸をホストポリマーとし、疎水性イオン液体を含浸させた新規ゲル電解質(Fig. 1)を開発し、電気二重層キャパシタ(EDLC)へ適用したところ、ゲル化による EDLC 性能の低下を防ぎ、さらに活性炭電極との親和性を改善させることで、液相のイオン液体電解質を超える充放電特性を実現した。本研究で作成したアルギン酸／イオン液体ゲル電解質と活性炭繊維布から構成される評価用セルを構築し、その充放電挙動を評価したところ、ゲル化させていない液体状態の電解液に用いたセルと同等、特に高電流密度では、これを上回る放電容量が得られた。通常のゲル電解質はイオン伝導性が低いため、キャパシタの出力特性が得られないが、アルギン酸を用いたゲル系の電解質にもかかわらず、非常に優れた出力特性が確保できることを意味する。

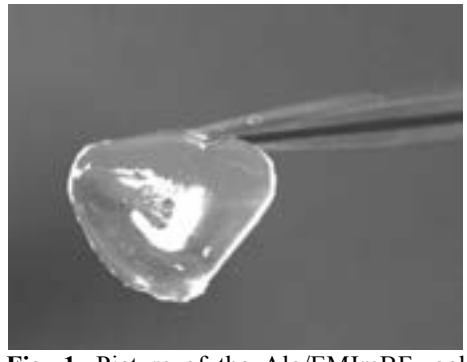


Fig. 1. Picture of the Alg/EMImBF$_4$ gel sheet prepared in this study.

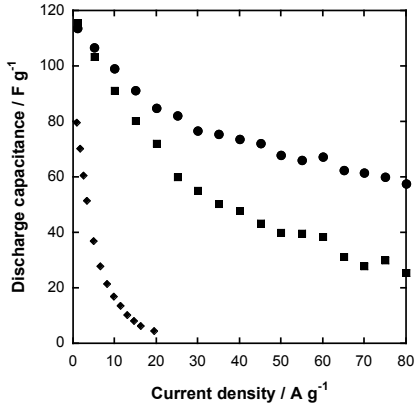


Fig. 2. Rate capability of EDLC cells composed of activated carbon electrode with Alg(●), PVdF(◆), and CMC(■) binder. Electrolyte is TEMABF$_4$/PC.

３．天然物バインダーを用いた高出力 EDLC の開発

前項のゲル電解質で得られた知見を最大限に活用し、さらなる性能向上と実用化を目的として、天然高分子の合材電極用バインダーとしての可能性について検討した。Fig. 2 はバインダーの異なる電極を用いた 3 種のモデルセルの放電電流密度 1 − 80 A g^{-1}におけるレート特性を示す。非常に高い電流密度においても Alg を用いた系では高い放電容量を示し、特に PVdF 系の 10 倍以上の出力特性を示した．これは Alg の活性炭に対する高い親和性によるものであり、電極内部における界面抵抗が大幅に低減されたと考えられる。この効果は交流インピーダンス試験からも確認できた．また 10,000 回の充放電サイクルにおいても安定に作動した。さらに、イオン液体を電解液とした系についても Alg バインダーの効果を確認した。

４．天然物を駆使した環境調和型キャパシタをめざして

これまでに、電解質ホストポリマーおよび電極バインダーに天然高分子を利用することで高性能、特に出力特性に優れた電気化学キャパシタが得られた。一方で活性炭はすでに天然由来やリサイクル品由来のものが手に入る。我々は電荷キャリアとなる電解質に生物適合性コリン系イオン液体用い、アルギン酸と組み合わせることによって、キャパシタの主要材料のほとんどを環境負荷材料で作動させることに成功した。

Ｊ　会　場

第　１　日

特1J17-1J37

特 1J17

伊豆大島における鉛蓄電池とリチウムイオンキャパシタのハイブリッド蓄電システム実証

○高橋宏文[1]，安藤慎輔[1]，山本恒典[1]，和知功[1]，相原孝志[1]，広瀬義和[2]，（日立製作所[1]，日立化成[2]）

Demonstration project of Lead Acid Battery and Lithium ion Capacitor hybrid energy storage system in Izu Oshima

Hirofumi Takahashi,[1] Shinsuke Andou,[1] Tsunenori Yamamoto,[1] Isao Wachi,[1] Takashi Aihara,[1] and Yoshikazu Hirose[2]
(HITACHI,[1] Hitachi Chemical[2])

１．背景と目的

電力需要増大への対応や CO_2 の削減をめざし、再生可能エネルギーの開発・導入が世界的に進められている。発電電力が気象に左右されやすい風力発電や太陽光発電などの自然変動電源の増大は、電力系統の需給安定に影響をおよぼす。この課題に対するソリューションとして、蓄電システムの設置が電力系統安定化を実現する手段として注目されている。

日立グループは、電力系統が独立しているため蓄電システムの周波数変動抑制効果の評価が容易な伊豆大島にて、自然変動電源大量導入時の電力系統安定化の課題である「余剰電力の増大」「短周期変動の増加」を解決する一手段として大規模ハイブリッド蓄電システムを開発し、実証試験を 2015 年度より開始した。

２．実証装置の構成

日立グループは、先端材料から蓄電池やパワーコンディショナーなどのコンポーネント、およびこれらを組み合わせたシステムソリューションまで、蓄電システムに関する幅広い製品・サービスを提供してきた。Fig.1 は代表的な蓄電デバイスの特性比較である。

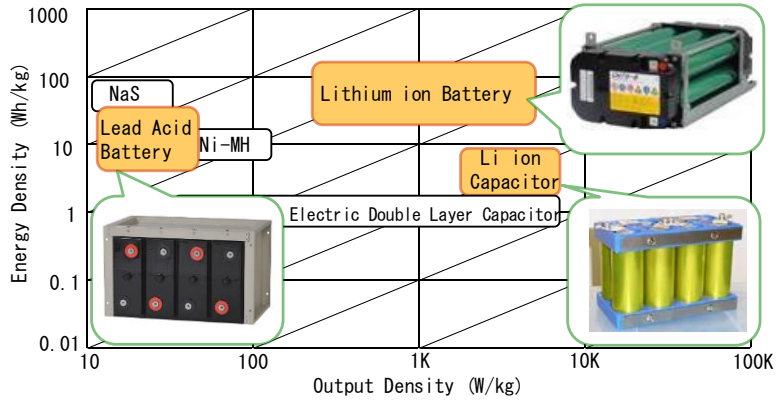


Fig.1. Characteristic comparison of energy storage device

伊豆大島の実証では、ピークシフトやピークカットに対応するための電力貯蔵に有利な鉛蓄電池を改良し短周期変動にも対応可能とし、かつ数 100ms 程度の急激な周波数変動にも対応できるようにリチウムイオンキャパシタを組合せた、1.5MW ハイブリッド蓄電システムを構築した。ここで、鉛蓄電池は電極構造や材料の改良と運用時に定期的に実施するリフレッシュ充電の最適化などを図ることで、入出力特性の現行高入出力品※1 比 1.7 倍の向上と、寿命の同 1.2 倍※1※2 の長寿命化を実現する見通しの新型鉛蓄電池を用いた。

※1 日立化成製 LL1500-WS 形　※2 日立化成指定充放電でのベンチ試験における寿命

３．結果および検討

Fig.2 は、大規模ハイブリッド蓄電システムの模式図である。実証試験では、短周期変動抑制やピークシフトなどの機能や寿命など、蓄電システムの有効性について検証・評価している。併せて、既設発電所の運転への影響など、島嶼部マイクログリッドにおける電力安定供給への貢献度も検証している。

本講演では、これらの結果について紹介する予定である。

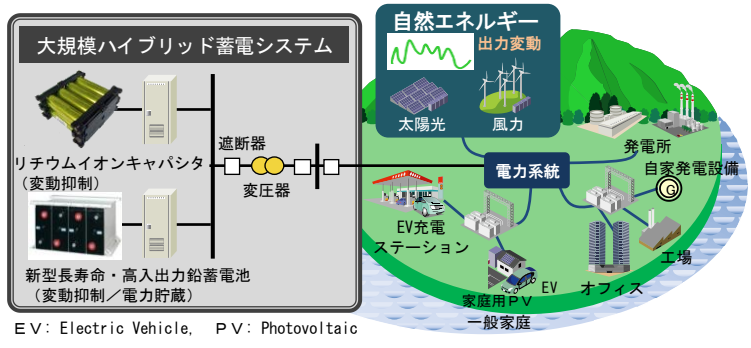


Fig.2. Constitution of hybrid energy storage system

本開発のテーマは国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成事業「安全・低コスト大規模蓄電システム技術開発」にて本年 2 月末まで実施しておりました。

特 1J20

電力系統用大型蓄電池システム

○草野　日出男（株式会社東芝）

Large-Scale Battery Energy Storage System for Electric Power System
Hideo Kusano (Toshiba Corporation)

１．目的

スマートグリッドのキー技術として注目を集めている蓄電池は，再生可能エネルギーの導入拡大対策，電力需要のピークマネジメント，さらには非常用電源の役割も期待されている。

東芝は，安全・長寿命・高入出特性などの優れた特長を備えたリチウムイオン二次電池 SCiB^{TM} を用いた蓄電池システムを実用化し，国内外の実フィールドで運転経験を重ねてきている。本講演では，SCiB^{TM} を適用した定置型蓄電池システムの大型化への取り組みを紹介する。

２．方法

SCiB^{TM} は，高い安全性を確保しながら，長寿命，急速充電性能，高出力性能，低温動作等の優れた諸特性を有するリチウムイオン二次電池である。特に長寿命性能については，チタン酸リチウム（LTO）の採用などにより，15,000 回の充放電後も 80%以上の容量を維持できる（図 1）。

このような長寿命性能は，電力系統に接続して使用する蓄電池では特に重要視されている。頻繁な充放電のため，鉛電池や一般のリチウムイオン電池では特性が劣化して電池交換が必要となるケースでも，交換不要で使用し続けることができ，ライフサイクルコストの低減にも貢献する。

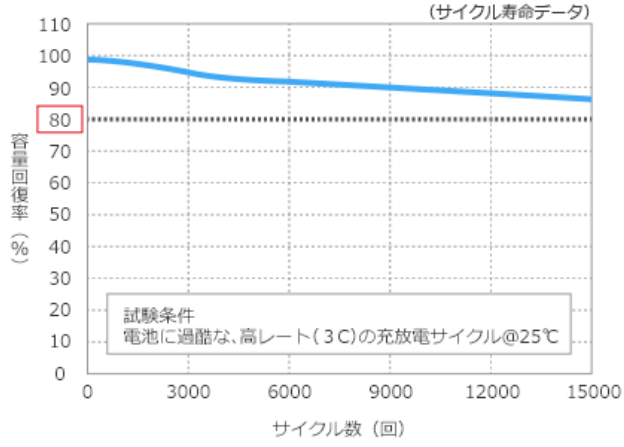


図 1　長寿命性能（サイクル特性）

３．結果および検討

東芝は，東北電力株式会社西仙台変電所向けに，世界最大級となる最大出力 40MW の大型蓄電池システムを納入し，2015 年 2 月に運転を開始した（図 2）。この蓄電池システムの容量は 20MWh であり，長寿命性や，高い安全性など優れた特性を持つ当社製リチウムイオン二次電池 SCiB^{TM} を蓄電池として採用している。当社は，これまでも SCiB^{TM} を採用し，その性能を生かした大型定置用蓄電池システムを開発して納入してきたが，この蓄電池システムは過去最大規模での納入事例となる。

蓄電池システムの設置目的は，気象条件によって出力が変動する風力発電や太陽光発電の導入拡大に伴い発生する周波数変動対策であり，従来は，主に火力発電がこの周波数調整機能を担ってきた。今回は，それに蓄電池システムを併用し，運用開始後 3 年間の実証試験を行う。具体的には，東北電力株式会社中央給電指令所からの充放電指令値に従って蓄電池システムが充放電を行い，周波数調整力の拡大効果を検証する。

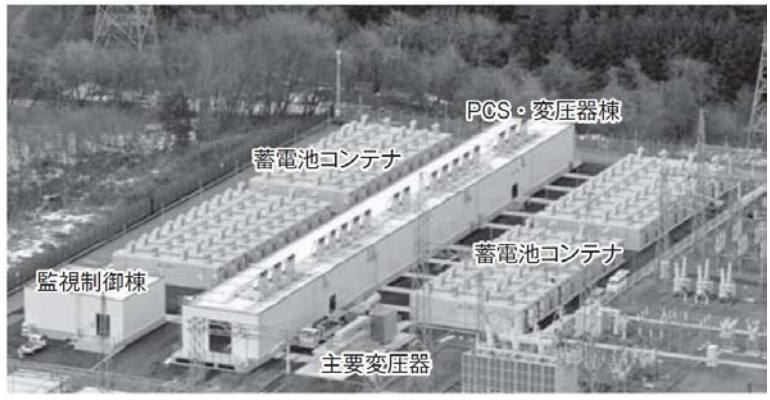


図 2　西仙台変電所　系統用大型蓄電池システム

特 1J23

再生可能エネルギー導入を支える蓄電池制御技術

○小島康弘（三菱電機）

Battery Control Technology for Renewable Energy Penetration

Yasuhiro Kojima (Mitsubishi Electric Corp.)

１．目的

国内外で太陽光・風力発電などの再生可能エネルギー（以下再エネ）の導入が進められている。我が国においても固定料金買取制度導入後は太陽光発電の系統連系申し込みが急増し、現時点での認定量は全国総需要の約 50%に迫っている。これらの再エネの出力は気象変動に依存することから、電力系統の運用への影響が懸念される。このため、出力応答性に優れかつ設置までのリードタイムが短い蓄電池による対策が注目されている。そこで本稿では再エネ導入時の系統運用上の課題と、蓄電池制御技術・実証事例を紹介する。

２．再生可能エネルギー大量導入時の課題

電力系統は、大容量発電所で発電した電力を、送配電網を介して需要家まで送電する一方向の流れを前提に構築されている。これに対し再エネは需要家近傍に導入されることが多く、電力の流れが双方向に変化しつつある。このような再エネの大量導入が電力系統に与える影響として、次の 3 点が懸念されている（Fig.1 参照）。

①短周期変動（周波数）：離島等に局所的に再エネが大量導入されるとに、需要供給のバランスが取れずに周波数が変動する現象。大規模系統では再エネ導入の面的広がりからある程度緩和される。

②長周期変動（余剰）：火力発電設備の出力調整能力に対し再エネが大きく変動することで調整能力が不足したり、発電に余剰が発生したりする現象。一日を通した大きな変動は地域差が少なく、系統規模によらず再エネ大量導入が進むと顕在化する。

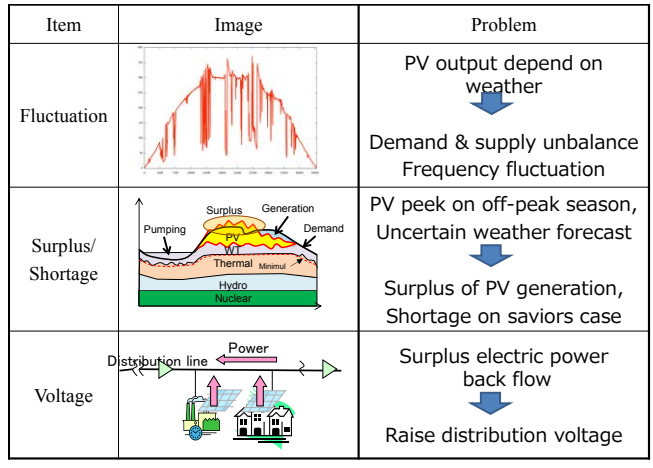


Fig.1 Impact of renewable energy penetration

③電圧制御：従来、配電系統の電圧は末端に向け低下することを前提に制御されているが、末端に導入される太陽光発電設備により末端側の電圧に上昇や変動が発生する現象。電圧上昇により再エネ出力が抑制される。

３．蓄電池制御技術と導入事例

前述の系統運用上の課題への対策としては、応答性に優れている蓄電池が火力発電機の調整力を代替ものとして期待されている。採用される蓄電池の制御技術は、その対象となる問題事象に応じて採用される（Tab.1 参照）。

①短周期変動への対策には、高出力タイプのリチウムイオン電池や新型鉛電池が適用されている。蓄電池制御は、系統周波数の安定化が目的であることから、系統周波数偏差を検出して蓄電池に対してフィードバック制御を行うΔF 制御と、周波数変動の元となる需給アンバランス量そのものを検出・制御するΔP 制御が併用して採用されている（Tab.1 の No.1,2）。なお No.2 は短周期と長周期のハイブリッド蓄電池システムである。

②長周期変動への対策には、長時間容量を特徴とするNaS 電池や RF 電池が適用されている。蓄電池制御は、蓄電池容量管理や経済運転も重要な課題となるため、最適化手法の適用（同 No.2）や中央給電指令所からの制御（同 No.3）が行われている。

③電圧制御への適用事例は少ないが、無効電力制御を目的に 10C 相当容量のインバータが採用されているケースがある（同 No.4）。

No.	Area	Location	Main purpose	Battery type/capacity
1	Kyusyu	Iki/Nagasaki (Island)	Balancing Short term	Lithium 4,000kW 1,600kWh
2	Chugoku	Oki/Shimane (Island)	Balancing Short term Long term	Lithium 2,000kW 700kWh Sodium-sulfur 4,200kW 25,200kWh
3	Kyushu	Buzen/Fukuoka	Balancing Lower margin	Sodium-sulfur 500,00kW 300,000kWh
4	Chubu	Iida/Nagano	Distribution Voltage	Lithium 250kVA 25kWh

Tab.1 Battery system demonstration projects for renewable energy

特 1J27

系統用レドックスフロー電池の実証

○柴田 俊和，林 修司，矢野 敬二，福元 翔平，隈元 貴浩，筒井 康充（住友電気工業）

Demonstration for Large-scale Flow Battery System for Grid Control

Toshikazu Shibata, Shuji Hayashi, Keiji Yano, Shohei Fukumoto, Takahiro Kumamoto and Yasumitsu Tsutsui
(Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

１．はじめに

風力発電や太陽光発電は，風況や天候等の気象条件により出力が変動するため，周波数など電力品質への影響が懸念される．本問題に対し，北海道電力の南早来変電所に大型レドックスフロー電池設備を設置し，これらの出力変動に対する調整力としての性能実証および制御技術を目的とした実証試験を開始した．

２．実証設備概要と実証の目的

実証設備の構成概要をFig.1に示す．蓄電池容量は15MW，60MWhである(連系電圧66kV)．システムは複数のバンクで構成されており，中央給電指令所から各バンクを独立に充放電することができる．本設備を用いて，以下の実証試験を計画している．

- **蓄電池を周波数調整用電源とみなした周波数変動抑制制御手法の開発**
  これまで火力・水力発電が担ってきた周波数調整機能と蓄電池設備を組み合わせることにより、周波数調整力に与える効果を検証
- **余剰電力(下げ代)対策運転手法の開発**
  風力・太陽光発電の出力予測等に基づき、蓄電池設備を効果的に運転することで、風力・太陽光発電の出力増加に伴い発生する余剰電力を減少させる効果を評価
- **レドックスフロー電池の性能評価**
  大型蓄電池設備の性能評価(システム効率等)

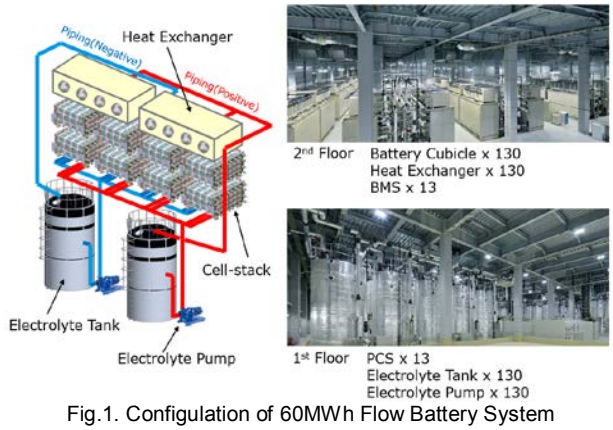


Fig.1. Configulation of 60MWh Flow Battery System

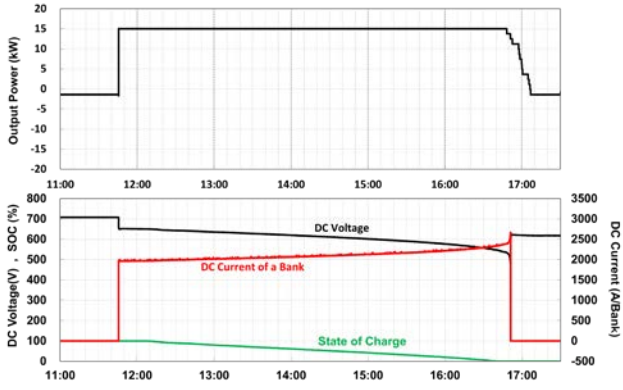


Fig.2. Energy Capcity Test of 60MWh System

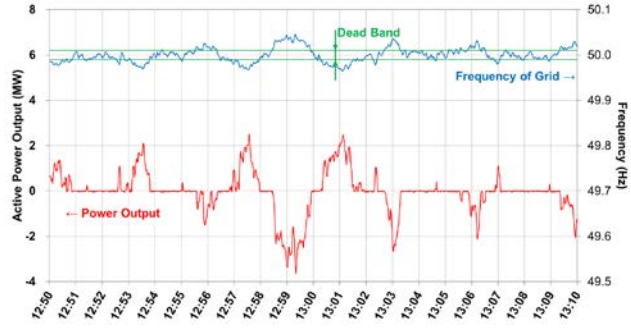


Fig.3. Wave Example of Govenour Free Operation

３．試験結果の一例

実証試験を開始する前に，蓄電池設備自体の性能評価ならびに動作確認を行った．Fig.2 に容量試験の結果を，Fig.3 にガバナフリー運転を模擬した動作試験の結果の例を示す．いずれも所望の性能が得られていることを確認した．その他，応答速度測定，蓄電池定格を超えた高出力試験，システム効率試験等を行い，いずれも実証試験に供するにあたり所望の初期性能を蓄電池が有していることを確認した．

４．おわりに

今後約3年の実証期間に，電力系統における新たな調整力としての性能実証，および最適な制御技術の開発を進め，再生可能エネルギーの更なる導入拡大を目指す．なお本研究は，新エネルギー導入促進協議会の「平成24年度大型蓄電システム緊急実証事業」補助金を受け、北海道電力と住友電工の共同事業として実施されたものである．

特 1J30

有機レドックス系とレドックス電池（ＲＢ）

○佐藤縁，野崎健（産業技術総合研究所）

Organic redox systems and redox battery (RB)

Yukari Sato and Ken Nozaki (AIST)

１．はじめに

最近、Science や Nature に掲載されて話題になったアントラキノン誘導体などの有機レドックス系水溶液を使用する有機レドックスフロー電池については多くの方々がご存じと思うが、本発表のもう一つタイトルである「レドックス電池」[1]という言葉は耳慣れない方が多いかもしれない（下記 3 節参照）。

以下では、2 節でどのような有機レドックス系が有望視されているかを検討して、有機レドックスフロー電池の可能性について説明したあと、3 節で「レドックス電池」についての歴史と研究開発の流れを展望しながら、有機レドックス系や、その他の新レドックス系について検討したい。

２．有機レドックスフロー電池

従来のレドックスフロー電池（RBF）は高濃度の酸性溶液＋金属イオンで構成されるものが多い。そのような中、冒頭に挙げた有機レドックス水溶液を用いる RFB が近年続いて発表された。米国ハーバード大学のキノン系-臭素[2]、キノン系-フェロシアニド[3]の発表、南カリフォルニア州立大学のキノン類[4]、独 Jena 大学[5]、さらに、Pacific Northwest National Lab(PNNL)の提案もある。有機 RFB の最近の動きについては、2016 年年頭の米国 UTRC の Perry 博士の論文[6]でも言及されており、実際にはコストなども重要になる。このほか、有機 RFB は最近の総説[7,8]でも取り上げられており、今後大きな展開が期待される。

３．レドックス電池（RB）

本公演のレドックス電池（RB: Redox Battery）は、以下に示す 3 種類の総称として定義できる。

３．１　レドックスフロー電池：1970 年代に Cr-Fe レドックス系の研究開発が進められた二次電池で、現在、全バナジウム系が主流である（文献[1] p. 63 参照）。最近、住友電工がより安価な Ti-Mn 系を発表した[9]。

３．２　レドックス燃料電池：1960 年代から再生型燃料電池として知られているが、最近では POM（ポリオキシメタレート）をレドックス系（メディエーター）とする白金レス燃料電池が注目されている[10]。

３．３　レドックスキャパシター：電子技術総合研究所（現、産総研）が、1999 年に発表したキャパシター[11]、現在、古河電池でもフローレスレドックス電池として研究開発が進められている[12]。

４．おわりに

以上、見てきたようにレドックス電池は、何れもレドックス系の溶液（非水系も含む）をエネルギー貯蔵や変換に使用している。その要求反応速度は、キャパシタ＞燃料電池＞フロー電池の順に早いと考えられる。

謝辞：

本研究の一部は、資源エネルギー庁「再生可能エネルギー余剰電力対策技術高度化事業費補助金」補助事業(住友電気工業殿より再委託(平成 27 年度))に係るものであり、関係者各位に心より感謝いたします。

(1) 電気化学エネルギー会議 電力貯蔵技術研究（編）:「大規模電力貯蔵用蓄電池」、 p 193（2011）.
(2) B. Huskinson et al., *Nature*, **505**,195-198 (2014).
(3) K. Lin et al., *Science*, **349**, 1529-1532 (2015).
(4) B. Yang et.al., *Journal of the Electrochemical Society*, **161**, A1371-A1380 (2014).
(5) M.L.Perry et.al., *Journal of the Electrochemical Society*, **163**, A5064-A5067 (2016).
(6) T. Jancoschka et al., *Nature,* **527**, 78-81 (2015).
(7) J. Noack et al., *Angewante Chem. Int. Ed.*, **54,** 9776-9809 (2015).
(8) G. L. Soloveichik, *Chem. Rev*. **115**, 11533-11558 (2015).
(9) 董ほか, 電気化学第 83 回大会講演, 1J37 (2016).
(10) R. Singh et al., *J. Power Sources,* **201** (2012) .9-163.
(11) 野崎, 根岸, 電子技術総合研究所彙報, **63**, 21（1991）.
(12) 増田, 久保田, 阿部, FB テクニカルニュース No.71（2015.11）.

1J33

黒鉛質炭素繊維の極微細エッチング処理によるバナジウムイオン酸化還元反応の促進

○丸山　純[1]，長谷川貴洋[1]，岩崎　訓[1]，福原知子[1]，花房　慶[2]（[1]阪市工研，[2]住友電工）

Fine etching of graphitic carbon fiber for enhancement of vanadium ion redox reaction

Jun Maruyama,*[1] Takahiro Hasegawa,[1] Satoshi Iwasaki,[1] Tomoko Fukuhara,[1] Kei Hanafusa[2]
([1]Osaka Municipal Technical Research Institute, [2]Sumitomo Electric Industries)

１．目的　バナジウムレドックスフロー電池(VRFB)の効率向上のため、電極反応であるバナジウムイオン種の酸化還元反応の促進が必要である。通常 VRFB では、炭素繊維をペーパー状もしくはフェルト状にして電極として使用している。炭素繊維は、導電性、安定性の面で、黒鉛化度の高いほうが好ましいが、電極反応の活性が低い問題がある。活性は、一般的に表面酸化処理により向上するが、黒鉛化度が高い場合、安定性が高いため処理が困難であった。そこで本研究では、炭素繊維表面にコバルトフタロシアニン(CoPc)由来炭素薄膜を生成させてコバルトを原子レベルで分散させた上で [1]、酸化処理することにより、表面を極微細エッチングし [2]、その電極活性を調べることを目的とする。

２．実験　本研究では、黒鉛化の進行した炭素繊維材料として東レ製カーボンペーパー(TGP)を使用した。1 cm^2 のカーボンペーパー8 枚と 10 mg の CoPc を容積 15 cm^3 のるつぼに入れ、蓋をして Ar 雰囲気中 700 ºC で 1 時間熱処理し、Co が原子状に分散した炭素薄膜を炭素繊維上に形成した。得られた試料を TGP-10mgCoPc700Ar1h とする。その後、空気中、550 ºC で 1 時間熱処理した後、酸洗浄を行った。得られた試料を TGP-10mgCoPc700Ar1h-550Air1h とする。比較のため CoPc 由来炭素薄膜を形成せずに空気中で熱処理した試料(TGP-550Air1h)も作製した。電界放出形走査電子顕微鏡(FESEM)により試料表面の観察を行い、VO^{2+}/VO_2^+、$V^{2+/3+}$酸化還元反応をサイクリックボルタンメトリーにより調べた。

３.結果および考察　図 1 に TGP と TGP-10mgCoPc700Ar1h-550Air1h の FESEM 写真を示す。TGP と比べて、TGP-10mgCoPc700Ar1h-550Air1h 表面には、非常に微細な凹凸が観察された。図 2 に VO^{2+}/VO_2^+、$V^{2+/3+}$酸化還元反応のサイクリックボルタモグラムを示す。VO^{2+}/VO_2^+酸化還元反応に関しては、TGP と比較して、VO^{2+}酸化ピーク位置が低電位側に、VO_2^+還元電流の増加が観察され、また、$V^{2+/3+}$酸化還元反応に関しては、V^{2+}酸化、V^{3+}還元ピーク共に電流値の増加が観察され、TGP-10mgCoPc700Ar1h-550Air1h において酸化還元反応が促進されることがわかった。CoPc 由来炭素薄膜の被覆や、被覆せずに空気中の熱処理を行った場合には促進が見られなかったことから、極微細エッチング処理の有効性が明らかになった。

参考文献　[1] J. Maruyama, T. Ioroi, T. Hasegawa, T. Mori, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, *ChemCatChem* **6**, 2197 (2014); [2] L. Bulut, R. H. Hurt, *Adv. Mater.* **22**, 337 (2010).

謝辞　本研究は資源エネルギー庁「再生可能エネルギー余剰電力対策技術高度化事業費補助金」補助事業として実施した。

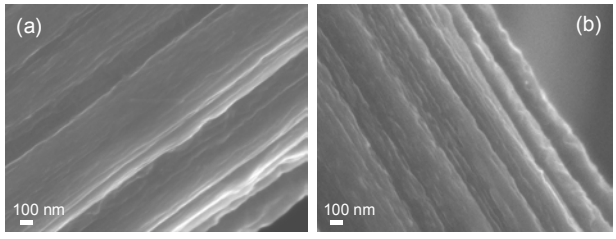


Fig. 1. FESEM images of (a) TGP and (b) TGP-10CoPc700Ar1h-550Air1h

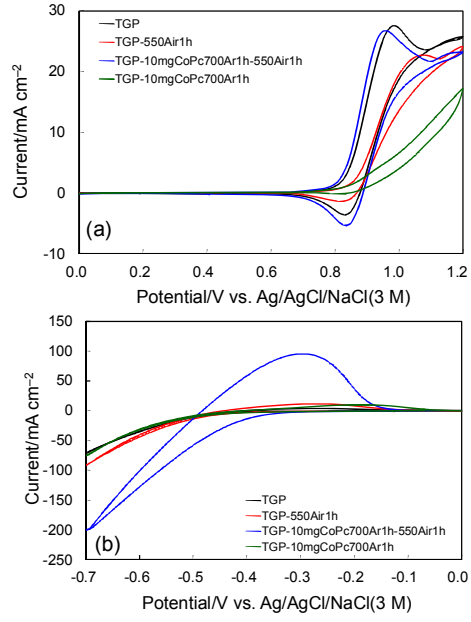


Fig. 2. Cyclic voltammograms for (a) VO^{2+}/VO_2^+ and (b) $V^{2+/3+}$ redox reactions at carbon papers in Ar-saturated 1 mol dm^{-3} $VOSO_4$ + 2 mol dm^{-3} H_2SO_4. Scan rate: (a) 1 mV s^{-1}; (b) 50 mV s^{-1}.

1J34

ボロンドープダイヤモンド電極を用いたレドックスフローバッテリーに関する研究

○涌田俊亮，吉原佐知雄（宇都宮大院工）

Analysis for redox flow battery by using Boron Doped Diamond electrode
S. Wakuda, S. Yoshihara (Grad. School of Eng, Utsunomiya Univ.)

１．目的

レドックスフローバッテリーは再生可能エネルギーの蓄電システムとして期待されている．しかし，エネルギー密度が他の蓄電デバイスよりも小さいことが欠点である．本研究では起電圧をバナジウム系よりも大きくしてレドックスフローバッテリーのエネルギー密度の増大を目指す．他のカーボン電極よりも電位窓が広いボロンドープダイヤモンド(BDD)を電極として採用することにより，これまでのバナジウム系レドックスフローバッテリーと異なる電解液の使用を行っている．今回は今後の比較を進めるために，正極性能として$V^{4+}/^{5+}$の反応とCo^{2+}/Co^{3+}の反応をBDD電極上で確認しサイクリックボルタンメトリ(CV)試験を用いて調べた．

２．実験

B/C 比を 10^4 ppm としてマイクロ波プラズマ化学蒸着(MPCVD)法を用いて，製膜時間 24 時間として Si(111)基板上に BDD を製膜した．作用極に電極面積 0.28 cm^2 の BDD，対極に白金メッシュ，参照極に飽和カロメル電極を用いた CV による電気化学特性評価を行った．前処理として 1.0 M H_2SO_4 溶液中において-2.0 V *vs.* SCE，30 分の条件で行う水素処理と+3.0 V *vs.* SCE，30 分の条件で行う酸素処理をして，BDD-H と BDD-O をそれぞれ得たのち 10 分間超音波洗浄を行った．V 溶液の条件として 1.5 M $VOSO_4$+2.0 M H_2SO_4 溶液と Co 溶液の条件として 0.5 M $CoSO_4$+1.0 M H_2SO_4 溶液をそれぞれ 50 mL 用いた．溶液に対して 30 分間 N_2 脱気を行い，湯浴で 30 ℃に保持した．

３．結果および考察

図 1(a)に V 溶液中における BDD-H の CV 結果を示した．アノード側(+2.52 V *vs.* SCE)とカソード側(-0.08 V *vs.* SCE)のピーク電位差が大きく，ピーク電流密度の比が極端な値を取ることから， V^{4+}，V^{5+}の錯体が正の電荷を持つため V^{4+}/V^{5+}の反応が非可逆的に起きていると考えられる [1]．一方で，図 1(b)に BDD-O の CV 結果を示した．BDD-H と比較して，BDD-O 電極を使用することで V^{4+}/V^{5+}の反応が可逆的に起き，V^{4+}/V^{5+}の反応において表面修飾の影響を大きく受けることがわかる．

図 2 に Co 溶液中における BDD-H と，BDD-H と同様に前処理をしたグラッシーカーボン(GC)の CV 結果を示した． GC 電極では見られないピークを BDD-H 電極を用いて観測され，BDD 電極を使用することにより，より酸化還元電位の貴側のレドックス電解液の選定が可能なことが示された．

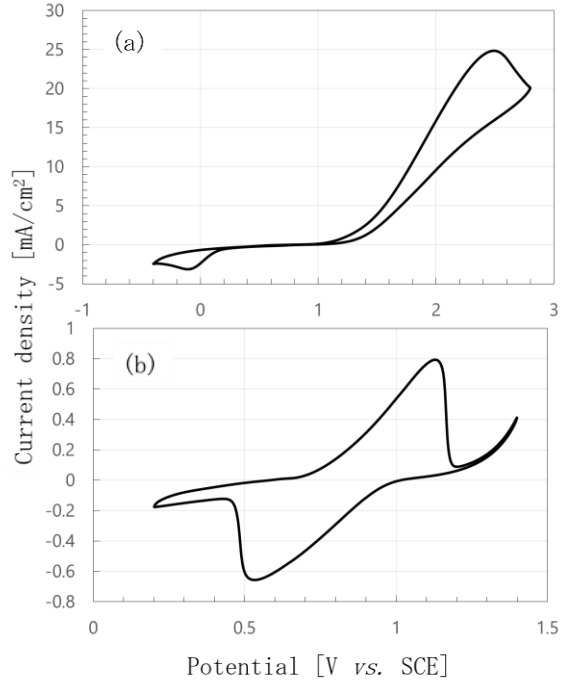


Fig. 1 CV 曲線 1.5 M $VOSO_4$ +2.0 M H_2SO_4 溶液，走査速度 20 mV/s (a) BDD-H (b) BDD-O

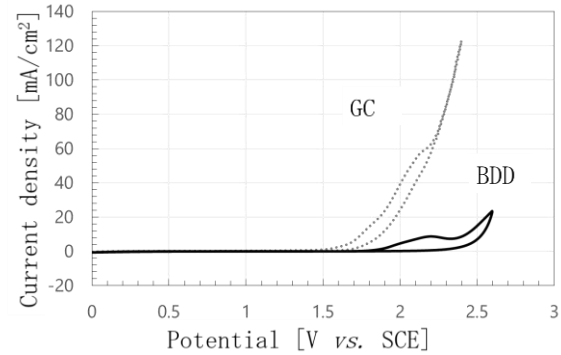


Fig. 2 CV 曲線 0.5 M $CoSO_4$+1.0 M H_2SO_4 溶液，走査速度 50 mV/s,

参考文献

(1) S. Carlos B. Oliveira, Ana Maria Oliveira – Brett, *Electrochim. Acta,* **55**, 4599 (2010)

1J35

カーボンシングルファイバー電極を用いた RFB 用電極の評価

○成田あゆみ，金子祐司，佐藤　縁，根岸　明，野崎　健，嘉藤　徹（産総研）

Characterization of RFB electrode using carbon single fiber electrode

Ayumi Narita, Yuji Kaneko, Yukari Sato, Akira Negishi, Ken Nozaki and Toru Kato (AIST)

１．目的

オールバナジウム系レドックスフローバッテリー(VRFB)の実用化に向けた課題のひとつとして電極反応の高効率化が挙げられる．VRFB では，電位窓の広さや強酸溶液中でも安定に反応が進む炭素繊維(Carbon fiber: CF)電極が用いられており，その評価方法として小型フローセルによる充放電特性の解析結果より評価する手法があるが，繊維 1 本に依存するミクロな電気化学的特性を知るには不向きである．しかしながら各々の繊維がもつ電気化学的特性が電極全体の電気化学的特性を決定すると推測される．そこで本研究では現在の VRFB に用いられている CF 電極の繊維の一本一本の電気化学的評価を行うことを目的とした．

２．実験

電極は現在の VRFB に用いられている CF 電極(試料 1)と，比較として従来の CF 電極(試料 2)を用いてシングルファイバー電極を作製した[1]. 双方の電極はともに(株)住友電気工業より提供を受けた.それぞれの CF 電極を一本一本に分離し，導線の先端に銀ペーストで接着した．接着部の乾燥後，シリコン接着剤で接着部の絶縁処理を行うことで繊維一本のシングルファイバー電極を 10 本作製した(Fig.1) ．電解液に関して，1M $VOSO_4$ を 3M H_2SO_4 に溶解することで V^{4+}の電解液を準備した. 作製したシングルファイバー電極を作用極とし、参照極および対極をそれぞれ Ag / AgCl、プラチナワイヤーを用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)の測定を行った．掃引速度を 0.01 V / s，開始電圧を 0 V，走査開始方向を負とし，-0.9 V から 1.9 V まで電位を掃引した．得られた CV 測定結果から，10 本のシングルファイバー電極の特性のばらつきを評価した．

３．結果および考察

Fig. 2 の上部に，作製したシングルファイバー電極を用いた 3.0 M H_2SO_4 中の 1.0 M V^{4+} の CV 測定結果を示す．得られた CV では双方の試料の 10 本の電極すべてにおいて，V^{4+} から V^{5+}への明瞭な酸化ピークが観測された. また現れたピークには, 1 本のピークが現れる場合と，ブロードなピークが現れる場合の 2 つのパターンが観測された．これらのパターンに基づき，図 2 の下部に 10 本のシングルファイバー電極の CV 測定結果より得られた酸化ピーク電位のプロットを示す. 1 本のピークの場合を◇，ブロードピークの場合を▲で示した．試料 1 ではブロードピークが見られた電極が 3 本だったのに対して，試料 2 では 6 本であった. ブロードピークは複数のピークが重なり合った結果現れたものと推測され，これは繊維の表面に存在する活性点の種類が一つではなく，複数種の活性点が存在していることを示している．すなわち，繊維表面が非均一な化学状態および構造であることが示唆される．これらの結果より，より電気化学的特性のばらつきが少なく，均一な表面であるのは試料 1 の電極であることが推測される．講演ではシングルファイバー電極を用いた 3M H_2SO_4での電位窓測定結果やV^{3+}の電解液での CV 測定結果についても述べる．

謝辞:本研究は資源エネルギー庁「再生可能エネルギー余剰電力対策技術高度化事業費補助金」補助事業(住友電気工業殿より再委託(平成 27 年度))に係るものであり，関係者各位に心より感謝申し上げます.

(1) A. Negishi, H. Kaneko and K. Nozaki, *DENKI KAGAKU,* **61** 1442 (1993).

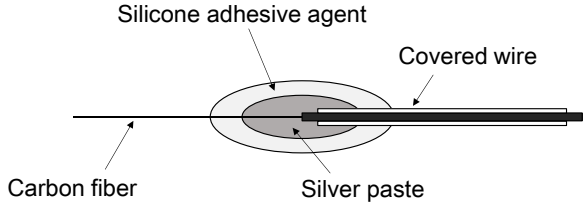


Fig. 1. Schematic diagram of single filament electrode.

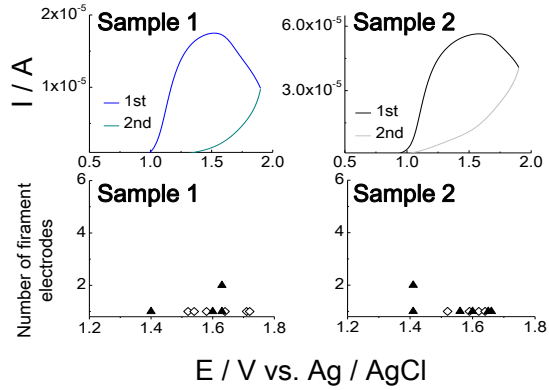


Fig. 2. Cyclic voltammograms of single filament electrode in 1.0 M V^{4+} in 3.0 M H_2SO_4 solution (upper side), and plot of peak top potential (lower side). For oxidation potential, white rhombus (◇) and black triangle (▲) shows appearance of one single peak and that of broad peak, respectively.

1J36

小型フローセルを用いるレドックスフロー電池の正・負極の過電圧の測定

○金子祐司，成田あゆみ，根岸明，野崎健，佐藤縁，嘉藤徹（産業技術総合研究所）

Measurement of overvoltage on negative and positive electrodes in a redox flow cell by using small flow cells

Yuji Kaneko, Ayumi Narita, Akira Negishi, Ken Nozaki, Yukari Sato and Tohru Kato (AIST)

１．目的

これまで、レドックスフロー電池の充放電時の開路電圧（OCV）と充電状態（SOC）の関係[(1)]、および、レドックスフロー電池の正・負極液の参照極（A g -A g Cl）電位と SOC の関係[(2)]について報告してきた。今回は、充放電実験用の小型フローセル（ミニセル）と OCV 測定用フローセル（マイクロセル、電極直径 1.0 cm）を用いてレドックスフロー電池の正・負極それぞれの過電圧を測定し、これらより、正・負極の各抵抗率を求め、電池の SOC と電池性能の関係について検討したので報告する。

２．実験

前回同様、ミニセルの電極と隔膜は炭素繊維フェルト（東洋紡製、AAF304ZS）およびイオン交換膜（DuPont 製、Nafion@NR212）を用いた[(2)]。さらに、マイクロセルにも同種の電極と隔膜を使用した。メタバナジン酸（V^{4+}）3.5M 硫酸溶液を電解還元した負極液（V^{3+}）、および、メタバナジン酸 3.0M 硫酸溶液を正極液（V^{4+}）として、電流密度 70mA/cm^2 で充放電試験装置（アスカ電子製、ACD-01）により充放電した。なお、①電解液タンクとポンプ（EYELA 製、MP-4000）の間、②ポンプとミニセル入口の間、③ミニセル出口と電解液タンクの間にそれぞれマイクロセル（計 3 個）を配置し、電解液流量は 3.0ml/min とした。

３．結果および考察

Fig. 1 にメタバナジン酸（V^{4+}）3.5M 硫酸溶液を電解還元して負極液（V^{3+}）を 調製したときの正・負極の過電圧と抵抗率を示す。これより電解還元時の過電圧は、ほとんど負極によることが判った。Fig. 2 の V^{3+}を負極液 V^{4+}を正極液にとしたミニセルの充放電結果は、充電電圧は電解還元電圧と大差なく、過電圧は電解還元時より低い。これは電解還元時の大きな過電圧は、V^{4+}から V^{2+}を経由して V^{3+}が生成するためと考えるとよく説明できる[(2)]。なお、過電圧は②のマイクロセルとミニセルの端子電圧の差から求めた。

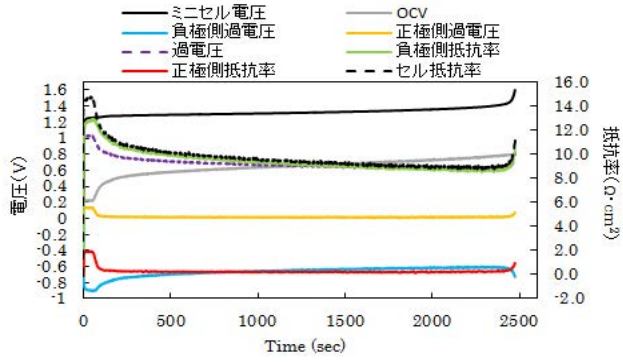


Fig. 1. Reduction of metavanadate (V^{4+}) soln. to the negative electrolyte (V^{3+}): Overvoltage and cell resistivity on the positive and the negative electrodes, respectively.

Fig. 2 に示すように、ミニセルの抵抗率は、充電開始時と充電終了時（または放電開始時と放電終了時）に大きく変化し、よく知られている湾曲型を示す。セル抵抗率は両電極の抵抗率の和にほぼ等しく、SOC 50 %のとき、充電過程で 0.86 (Ω・cm^2)、放電過程で 0.80 (Ω・cm^2)で、ほぼ極小となる。

以上により、ミニセルとマイクロセルの組み合わせは、正・負極過電圧の分離測定を可能とし、レドックスフロー電池材料の探索評価に非常に有効と結論された。

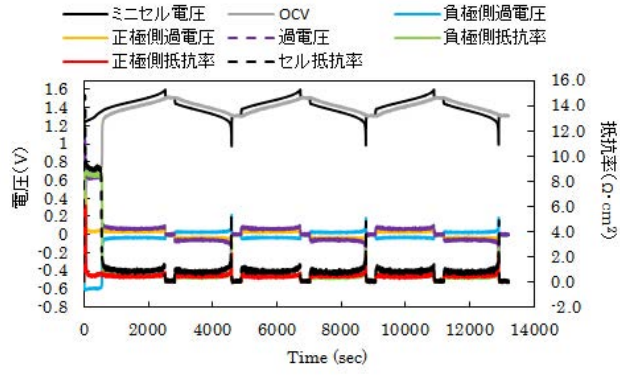


Fig. 2. Charge-discharge cycles of a vanadium redox flow cell.

謝辞：本報告は資源エネルギー庁「再生可能エネルギー余剰電力対策技術高度化事業費補助金」補助事業（住友電気工業殿より再委託（平成 27 年度））に係るものであり、関係各位に心から感謝いたします。

(1) 金子、成田、根岸、野崎、佐藤、嘉藤：電気化学会第 82 回大会、1D33（2015）
(2) 金子、成田、根岸、野崎、佐藤、嘉藤：2015 年電気化学会秋季大会、1DH27（2015）

1J37

新規チタン／マンガン系レドックスフロー電池

○董　雍容，加來　宏一，花房　慶，森内　清晃，重松　敏夫（住友電工）

A Novel Titanium/Manganese Redox Flow Battery
Yong-rong Dong, Hirokazu Kaku, Kei Hanafusa, Kiyoaki Moriuchi and Toshio Shigematsu(SEI)

１．目的

レドックスフロー(RF)電池は、大容量化が容易、長寿命、電池の充電状態を常時正確に監視できるという特徴を有する。近年では再生可能エネルギーの系統連系が増大しており、RF 電池の高速応答性から電力系統の出力安定化技術としての活用も期待されている。使用される電解液の活物質は、原理的に様々な金属イオンの組み合わせが可能だが、正負極とも同じ活物質を用いるバナジウム系が主流である(1)。しかし、世界的な需要に応えるためには、より安価で、資源制約がない活物質を用いた電解液の開発が必要であり、我々は、安価かつ高い酸化還元電位を有するマンガン(Mn)に着目した。Mn(3 価)は水溶液中では不安定であり、不均化反応によって MnO_2(4 価)を生成、析出することが知られており、RF 電池への適用が困難であった。本研究では、チタン(Ti)の添加による Mn(3 価)の安定化と電池性能評価、MnO_2 析出挙動の考察を行った。

２．実験

3M(M = mol dm^{-3})硫酸水溶液に $MnSO_4$ を 1M 溶解させたものを Mn 電解液とした。Mn 電解液に $TiOSO_4$ を 1 と 1.5M 溶解させたものをそれぞれ Ti+Mn 電解液と 1.5Ti+Mn 電解液とした。調整した電解液は電極面積 0.785cm^2 のマイクロセルを用いて電解化学測定を行った。MnO_2 の状態観察は FE-SEM にて行った。充放電試験は、電極面積 9 cm^2 の小型セルを用いた。

３．結果および考察

Fig.1 に電解液を静止した状態で正極 Mn の全量酸化還元反応ボルタンメトリー曲線を示す。Mn 電解液は 1 つの酸化波に対して、1.3V と 0.97V に 2 つの還元波が観察され、それぞれ Mn^{3+}→Mn^{2+}と MnO_2→Mn^{2+}の還元反応に由来するものと考える。一方、Ti+Mn 電解液では、酸化波が小さくなり、Mn の酸化反応が抑制、また MnO_2/Mn^{2+}還元波は 0.97→1.1V にシフトし、還元反応速度が向上することを示している。また、酸化還元反応の電気量から Mn の反応電子数は 1.5 以上有することがわかった。

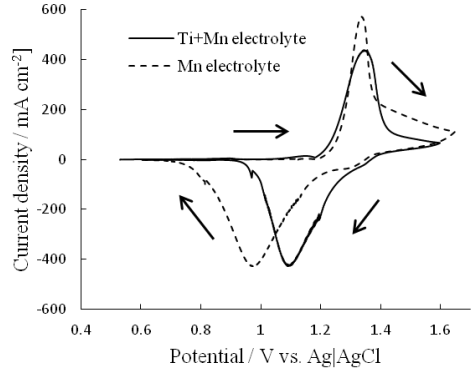


Fig. 1. Voltammetric measurements for Mn positive half-cell redox reaction . The scan rate was 3 mV s^{-1}. The arrows indicated the direction of scan.

SOC90%の電解液を 35˚C 雰囲気に 2 週間静置後、生成した MnO_2 の状態を Fig.2 に示す。Mn 電解液は Ti が存在することによって、MnO_2 はサイズ 2 μm のサボテンのような析出から 5 nm の微粒子に変化することがわかった。

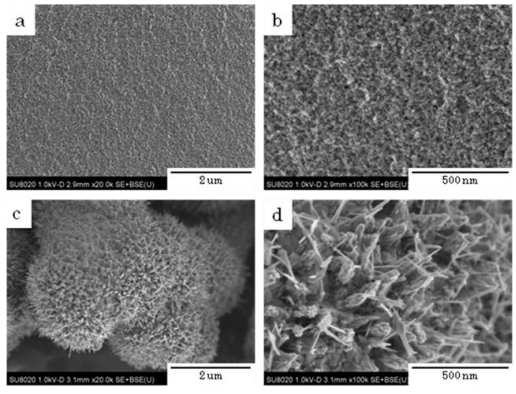


Fig. 2 . FE-SEM images of Mn dioxide precipitates derived from Ti+Mn electrolyte (a, b) and Mn electrolyte (c, d). SOC of Mn was 90%.

正負極に 1.5Ti+Mn 電解液を用い、50mA/cm^2 で定電流充放電を行ったところ、23.5 kWh m^{-3} のエネルギー密度が得られた。これは Mn の反応電子数が 1.35 に相当する。電流、電圧と電池効率はそれぞれ 99.5%、89.2%と 88.7%であった。

以上のことから、Ti イオン(4 価)の存在によって、MnO_2 は電解液中で浮遊できるレベルの微粒子となり、フロー電池として使用可能な状態になることを突き止めた。

謝辞 : 本研究は経済産業省資源エネルギー庁「再生可能エネルギー余剰電力対策技術高度化事業費補助金」に係るものであり、本研究を遂行するにあたり、ご指導ご助言を賜りました産業技術総合研究所の関係各位に深く感謝致します。

(1) T. Shigematsu, SEI Technical Review, 73, 1 (2011).

Ｊ　会　場

第　２　日

2J03-特2J11

2J03

Ultrasmooth perovskite thin film with low reflection and high transparency by short spinning with vacuum annealing (SSVA)

○キム　ギュミン，立間　徹（東大生研）

Gyu Min Kim, and Tetsu Tatsuma (Inst. Ind. Sci., Univ. of Tokyo)

---

1. Introduction

Development of transparent perovskite solar cells still lags behind because of the difficulty in controlling the surface roughness of perovksite films.[1,2] The surface of perovskite is sensitively dependent on the fabrication processes.[3] Generally, the surface roughness of a perovskite layer prepared by one-step spincoating processes is 50 to 100 nm.[4,5] The high value of surface roughness causes strong light scattering, which lowers the transparency of a perovskite layer. In the present work, perovskite layers are fabricated by our own technique with short spincoating and vacuum annealing (SSVA) to improve the transparency and power conversion efficiency (PCE).

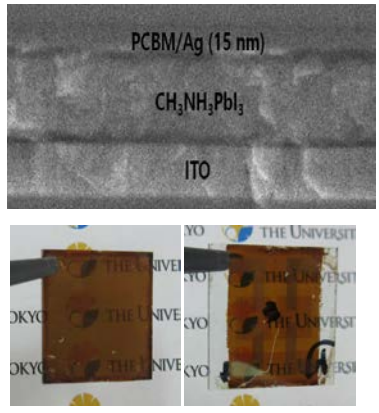


Fig. 1. Cross section image of the semitransparent solar cell and images of the perovskite layer and real cell.

2. Experimental

PEDOT:PSS was spincoated at 5000 rpm for 40 s on a precleaned ITO. The perovskite ink ($PbCl_2$ (0.6 M) and CH_3NH_3I (1.8 M) in DMF) was spin-cast on the substrates at 4000 rpm for 6 s. The substrates were transferred to a vacuum oven (1 m bar) before the perovskite ink was fully dried and left for 5 min without heating. After the color of the substrates turned yellow, those were annealed at 60 ºC.

3. Results and Discussion

Highly transparent perovskite layers were obtained when the perovskite ink was spincoated shortly on substrates within 6 seconds at a high speed above 3000 rpm followed by vacuum annealing (SSVA). The substrates prepared by SSVA have an extremely small value of surface roughness (rms) less than 5 nm. The low rms value causes small backward scattering less than 1% in the whole wavelength range while the substrates prepared by conventional methods have the value more than 10% in a wide range of wavelength. The substrates are transparent by naked eyes though the transmittance in the visible wavelength range is not obviously higher than the conventional substrates. Thus, the backward scattering should be considered as an important parameter to evaluate the transparency of perovskite layers.

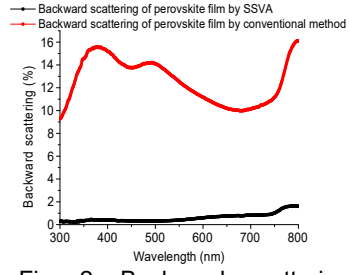


Fig. 2. Backward scattering spectra of the perovskite layer produced by SSVA and a conventional method.

In SSVA method, the spincoating speed and concentration of the perovskite ink barely affect the thickness of a perovskite layer and its optical properties, which is quite contradict to the conventional concept of spincoating process. These unique properties of SSVA have several advantages to fabricate perovskite solar cells with reproducibility, transparency, and high PCE.

(1) F.Fu, T. Feurer, T. Jager, E. Avancini, B. Bissig, S. Yoon, and S. Buecheler, *Nature Commun*. **6**, 8932 (2015).
(2) K. Yang, F. Li, and C. Veeramalai, *Nanotechnology* **9**, 27 (2016).
(3) J. You, Y. Yang, Z. Hong, T. Song, L. Meng, Y. Liu, C. Jiang, H. Zhou, W. Chang, G. Li, and Y. Yang, *App. Phys. Lett.* **105**, 183902 (2014).
(4) L. Ono, S. Wang, Y. Kato, S. Raga, and Y. Qi, *Energy Environ. Sci.* **7**, 3989 (2014).
(5) P. You, Z. Liu, Q. Tai, S. Liu, and F. Yan. *Adv. Mater*. **27**, 24 (2015).

2J04

酸化チタン結晶面の特性を利用したペロブスカイト太陽電池の界面制御

○竪山瑛人[1]，米谷真人[1]，大村　葵[1]，椿俊太郎[1]，Mulmudi Hemant Kumar[2]，Pablo P. Boix[2]，
Nripan Mathews[2]，和田雄二[1]（東工大院理工[1]，南洋理工大[2]）

Interfacial control of perovskite solar cell by focusing on the property of TiO_2 crystalline facet

Akito Tateyama[1],Masato Maitani[1], Aoi Omura[1], Shuntaro Tsubaki[1], Mulmudi Hemant Kumar[2], Pablo P. Boix[2], Nripan Mathews[2], Yuji Wada[1] (Grad. Sch. Sci., Tokyo Inst. Tech.[1], Nanyang Tech.[2])

１．目的

優れた光物性と電子物性を有する有機－無機ハイブリッドペロブスカイト結晶を用いた全固体太陽電池[1]は高い変換効率を持つ塗布型太陽電池として近年注目されている。この太陽電池の実用化には電荷移動特性および耐久性の向上という課題が挙げられ、ペロブスカイト結晶－金属酸化物半導体界面のエンジニアリングがこの課題の解決において重要な役割を果たすと考えられている。

ペロブスカイト太陽電池の金属酸化物 scaffold には、アナターゼ型酸化チタンナノ粒子を塗布焼成したメソポーラス膜を用いることが多い[2]。アナターゼ型ナノ粒子は、一般的に表面エネルギーが最も低い{101}面が多く露出した結晶であるが、より活性な{001}面の比率が高い板状ナノ粒子の合成が近年報告された[3]。この異なる酸化チタンの結晶面をペロブスカイト太陽電池に導入することによる界面物性とペロブスカイト太陽電池デバイスへの影響には興味が持たれる。

そこで本研究ではまず、酸化チタンの単結晶基板を scaffold としてペロブスカイト結晶を堆積し、酸化チタン結晶面の違いがペロブスカイトの結晶成長や電子物性に与える影響を解析した。さらに、活性{001}面比率の異なる酸化チタンナノ粒子を用いたペロブスカイト太陽電池を作製し、電流電圧特性と電子移動特性への影響を検証した。

２．実験

(110), (100), (001)と異なる結晶面(Fig. 1)が露出したルチル型酸化チタン単結晶基板上に、$PbCl_2$ と CH_3NH_3I の混合溶液をスピンコート・加熱してペロブスカイト結晶層を一段階法により形成し、紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルによって結晶特性を評価した。さらに、ペロブスカイト結晶を溶媒によって除去し、酸化チタン表面に化学吸着して残った原子を X 線光電子分光(XPS)によって分析した。

また、既報[4]に従って水熱合成した{001}面比率の異なるアナターゼ型酸化チタンナノ粒子をペースト化し、塗布焼成して形成したメソポーラス層を scaffold とするペロブスカイト太陽電池(Fig. 2)を作製した。この太陽電池の性能を電流電圧測定およびインピーダンス分光法によって評価することで、アナターゼ型酸化チタンの結晶面の違いがペロブスカイト太陽電池性能に及ぼす影響を明らかにした。

３．結果および考察

ルチル型酸化チタン単結晶基板上に堆積したペロブスカイト結晶を DMF で除去した結果、表面には Pb, Cl 原子が吸着していることが XPS によって確認された。界面で化学結合を形成するこれらイオンの量および酸化チタン表面の原子構造がペロブスカイトの結晶特性に影響を与えると考えられる。

また、{001}面比率の異なるアナターゼ型酸化チタンからなるメソポーラス層を利用したペロブスカイト太陽電池の性能評価からは、{001}面比率の増加とともに開放電圧が向上するという結果が得られた。インピーダンス分光法の結果からは、{001}面比率の向上とともにペロブスカイト－酸化チタン界面における逆電子移動の抑制が示唆され、これによって電圧が向上したと考えられる。

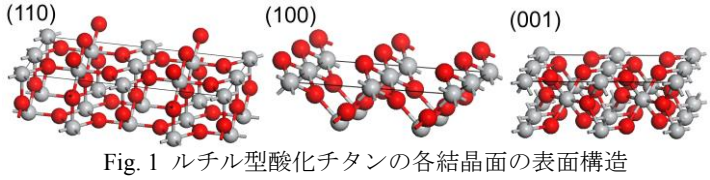


Fig. 1 ルチル型酸化チタンの各結晶面の表面構造

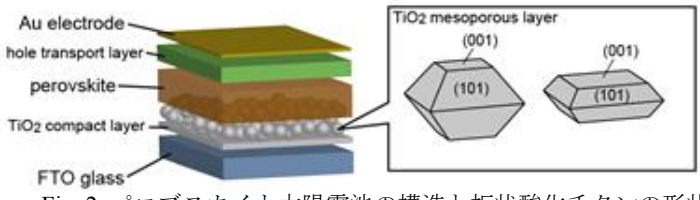


Fig. 2 ペロブスカイト太陽電池の構造と板状酸化チタンの形状

1) H. J. Snaith *et al*, *Science*, **2012**, *338*, 643-647
2) M. Grätzel *et al*, *Nature*, **2013**, *499*, 316-318
3) G. Q. Lu *et al*, *Nature*, **2008**, *132*, 638-641
4) M. M. Maitani *et al*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 2655-2659

2J05

低温焼成酸化チタン薄膜を用いた色素増感太陽電池のマイクロ波界面加熱による高効率化

○米谷真人[1]，佐藤友香[1]，筑紫洋平[1]，橿渕耕平[1]，椿俊太郎[1]，鈴木栄一[1]，和田雄二[1]
（東工大院理工[1]）

Low-temperature Annealing of Mesoscopic TiO_2 Films by Interfacial Microwave Heating Applied to Efficiency Improvement of Dye-sensitized Solar Cells

Masato Maitani[1], Yuka Sato[1], Yohei Tsukushi[1], Kohei Kashibuchi[1], Shuntaro Tsubaki[1], Eiichi Suzuki[1], Yuji Wada[1]
(Grad. Sch. Sci. Eng., Tokyo Inst. Tech.[1])

１．目的

メソポーラス酸化チタン薄膜の低温焼成プロセスは、これを電子輸送層に用いる、色素増感およびペロブスカイト太陽電池において、基材のフレキシブル化やプロセスの簡略化、短時間化の観点から重要である。我々は近年、マイクロ波を用いることで導電性基板上のメソポーラス酸化チタン薄膜の特に基材/酸化チタン界面が選択的に加熱することを報告しており、良好な界面形成による色素増感太陽電池（DSSC）の特性が向上する結果を得ている[1]。本研究では、この異種材料の接合により形成された積層膜の界面のみを加熱できる、マイクロ波界面加熱の手法用い、これを低温での酸化チタン焼成プロセスに適用することで、200℃焼成の条件下において、従来の加熱炉と比較して大きな効率向上が得られたことを報告する。

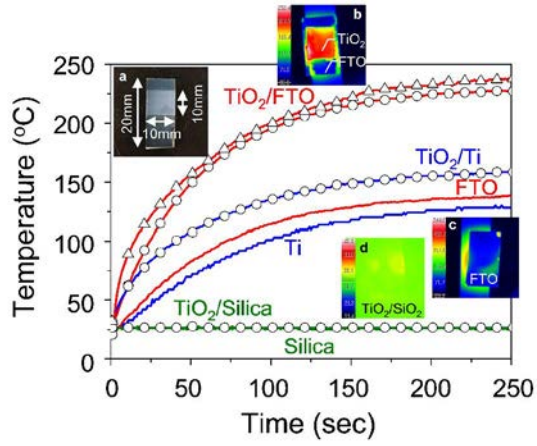


Fig. 1 酸化チタン/導電性ガラスの界面選択加熱[1]

２．実験

既報に従って市販の低温焼成用の酸化チタンペースト(PECC-C01-06, Peccell)を導電性基板上へ塗布下の地に、通常の電気オーブンおよびシングルモードマイクロ波（TE_{103} モード, 2.45 GHz）を用いて 200℃で焼成し、N719 増感色素として用い、焼成したメソポーラス酸化チタンとで DSSC を作製した。この太陽電池特性を電流電圧測定および電圧電流の時間依存測定（SLIM 法[2]）によって評価することで、酸化チタン/導電性ガラス界面への直接加熱による効果を明らかにした。

３．結果および考察

AM1.5 ソーラーシミュレータ照射下における、DSSC デバイス特性を評価した結果（Fig. 2）2 倍近くの効率向上を達成した。また、電子拡散特性および逆電子移動特性を SLIM 法により測定したところ、通常の加熱方法に比べ、マイクロ波加熱により焼成した酸化チタン薄膜で、顕著な拡散特性の向上に伴う拡散長の増加が観測され、これにより太陽電池特性の特に光電流値の向上に寄与していると考えられる。従って、界面の選択的加熱により、基材/酸化チタンの異種界面での良好な接合が形成され、電子移動特性の向上に寄与したと考えられる。

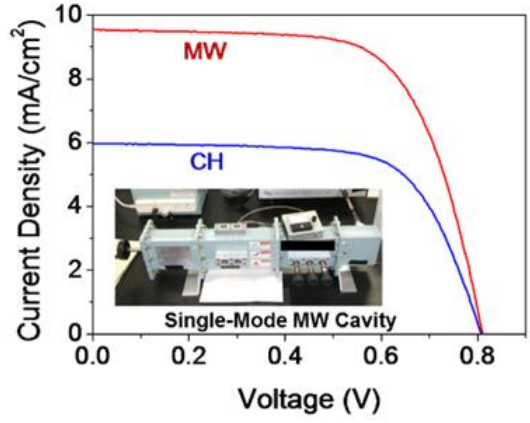


Fig. 2 低温（200 度）焼成酸化チタンを用いた DSSC 特性（AM1.5 照射下）[3]

1) M. M. Maitani *et al. Chem. Commun.*,**2013**, *49,* 10841
2) S. Nakade *et al. Langmuir* **2005**, *21*, 10803–10807
3) M. M. Maitani *et al. Sol. Mater. Sol. Cells,* **2016**, *147*, 198–202

2J06

大気中で安定な Cs_2SnI_6 の量子ドット化検討及び光電子特性評価

○小柳嗣雄 [1], 太田剛 [1], Gaurav Kapil[2], 尾込裕平 [1], 吉野賢二 [3], 沈青 [4], 豊田太郎 [4], 村上拓郎 [5], 瀬川浩司 [2], 早瀬修二 [1]
（九工大院生命体工 [1], 東大先端研 [2], 宮崎大工 [3], 電通大先進理工 [4], 産総研 [5]）

Consideration about conversion to quantum dot of air-stable Cs_2SnI_6 and evaluation of its photoelectronic properties
Tsuguo Koyanagi[1], Takeshi Ohta[1], Gaurav Kapil[2], Yuhei Ogomi[1], Kenji Yoshino[3], Qin Shen[4], Taro Toyoda[4], Takurou N. Murakami[5], Hiroshi Segawa[2], Shuzi Hayase[1]
(Kyu.Inst.Tech.[1], Uni.Tokyo[2], Uni.Miya.[3], Uni.Elect.[4], Adv.Ind.Sc.&Tech.[5])

１．目的

ペロブスカイト太陽電池は、高い変換効率を示す塗布型太陽電池として注目されている。我々はこれまで、鉛代替としてハロゲン化スズを用いた近赤外域まで光電変換可能な鉛スズ混合のペロブスカイト太陽電池について報告してきた [1)]。しかしながら、スズを使用したペロブスカイトは空気中で不安定であるという問題点がある。一方、近年、ペロブスカイトの代わりに大気中で安定な Cs_2SnI_6 を用いた研究が報告されている [2)]。そこで、本研究では、Cs_2SnI_6 の量子ドット (QD)の合成を検討し、その光電子物性について評価を行なった。

２．実験

原料物質を界面活性剤の存在下で混合し、高温で保持して粒成長させる溶液法を用いて Cs_2SnI_6 QD の合成を行なった。今回は、オレイン酸とオレイルアミンとを界面活性剤として用い、任意の温度 (160, 180, 200℃)にて合成を実施した。また、X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、紫外可視分光 (UV-Vis)、赤外分光 (IR)を用いて、Cs_2SnI_6 QD が形成されているか同定を行なった。さらに、合成した QD を用いて、蛍光 (PL)スペクトル、過渡吸収 (TA)スペクトルを測定した。

３．結果および考察

XRD スペクトル、電子回折 (Fig. 1)の結果より、Cs_2SnI_6 QD が形成されているのを確認できた。Fig. 2 に、Cs_2SnI_6 QD の TA スペクトルの測定結果を示す。700 nm の励起波長において、短時間で緩和する成分と長時間で緩和する成分を有することが解った。また、UV-Vis を測定した結果、合成温度により、吸収スペクトルがシフトしていることが確認できたが、これは QD の粒径が異なっているためだと推測される。本講演では、これらの結果も含め、合成した Cs_2SnI_6 QD の光電子物性評価等を報告する。

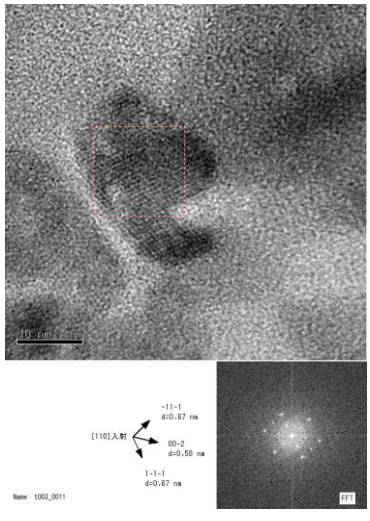


Figure 1. TEM images of Cs_2SnI_6 QD

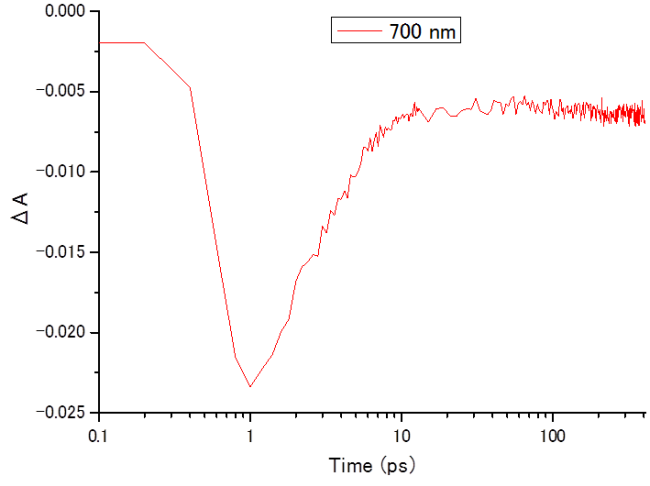


Figure 2. TA spectrum of Cs_2SnI_6 QD

参考文献

(1) Y. Ogomi & S. Hayase et.al, *The Jour. Phy. Che. Lett.* 2014, 5, 1004-1011.
(2) C. C. Stoupmpos & M. Kanatzidis et.al, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 9019−9038.

2J07

Xanthate を前駆体とした Perovskite 太陽電池の物性評価

西村昭美[1]，○廣谷太佑[1]，尾込裕平[1,4]，沈青[2,4]，吉野賢二[3,4]，
豊田太郎[2,4]，早瀬修二[1,4]（九工大院[1]，電通大[2]，宮崎大[3]，JST-CREST[4]）

Study of physical properties in perovskite solar cells using xanthate precursor

Terumi Nishimura,[1] Daisuke Hirotani,[1] Yuhei Ogomi,[1,4] Shen Qing,[2,4] Kenji Yoshino,[3,4] Taro Toyoda,[2,4] Shuzi Hayase,[1,4]
(Kyushu.Inst.Tech,,[1] Univ.Electro-communication.,[2] Univ.Miyazaki.,[3] JST-CREST.[4])

１．目的

Xathate を構造に有する前駆体材料は塗布且つ低温で作製できる発電層形成が可能であることが知られ期待されている[1]．著者らは新たな Xanthate 材料の応用として、Pb-xanthate($Pb(XT)_2$)と CH_3NH_3I(MAI)とを混合した溶液を用いて Perovskite(PVK)結晶を形成することを確認した．Fig.1 に当該溶液をスピンコート法で成膜した後、アニール処理した後の XRD パターンを示す．同図から、Perovskite 結晶と PbS 結晶のピークが同スペクトル内に存在していることが確認できる．すなわち PVK/PbS の一括塗布形成が可能であることが示唆される．本研究では、PVK/PbS 層のイオン分布を分析し、層内の組成を明らかとする．

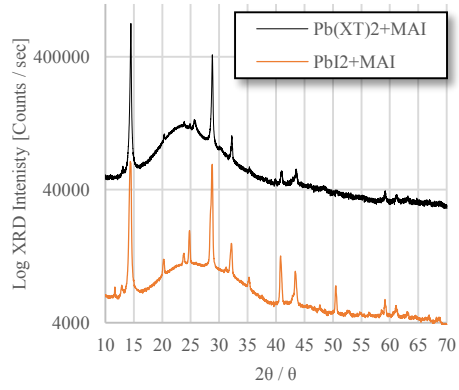


Fig.01 XRD pattern ($Pb(XT)_2$+MAI)

２．実験

ガラス基板上に多孔質の TiO_2 膜を形成後、その上から $Pb(XT)_2$ 及び MAI の混合溶液をスピンコートで成膜後アニール処理して結晶層を形成した．成膜条件としては、$Pb(XT)_2$:MAI 比は 1:2 としており、Perovskite に対して $Pb(XT)_2$ が rich になる溶液環境で作製した．成膜手法には、スピンコート法を用いており、溶液塗布後の熱処理には、ホットプレートを用いた．

分析の手法としては、元素分布分析を実施するために、当該結晶層を Ar イオンエッチングが併設している XPS で深さ方向の元素分布分析を行った．さらに、本研究の目的に着目して Pb と含有率と S の含有率を比較することで PbS/Perovskite のバルクヘテロ構造が形成されているかについて観測を図っている．

３．結果および考察

Fig.02 に $Pb(XT)_2$+MAI によって形成した層の深さ方向に対する元素分布分析を実施した結果を示す．同図の結果から、当該サンプルにおいて深さ方向でイオン分布に傾斜が生じていることが明らかとなった．

本研究の目的に着目して S2p 軌道において最表面に S イオンが rich に存在しており、バルク方向にかけて S イオンが減衰する結果が得られた．本結果は、Perovskite 層において最表面側で PbS rich な膜環境が生じていることを示唆する結果である．$MAPbI_3$ の Perovskite 化合物形成には $Pb(XT)_2$ が 1 に対して MAI が 3 必要であるから、今回の成膜条件における 1:2 の関係性から、余剰な $Pb(XT)_2$ 分子が加熱によって Pb=S を形成したことが考えられる．

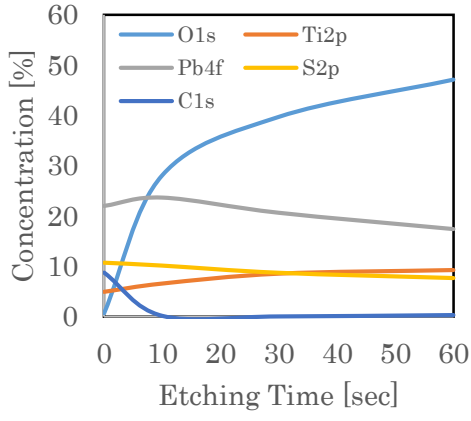


Fig.02 Graded in ($Pb(XT)_2$+MAI) layer

(1) Simon Dowland et al., Adv. Mater., 23, 2739-2744 (2011)

2J08

Perovskite 太陽電池におけるイオン傾斜と半導体特性

○廣谷太佑[1]，尾込裕平[1,3]，沈青[2,3]，豊田太郎[2,3]，早瀬修二[1,3]（九工大院[1]，電通大[2]，JST-CREST[3]）

Graded structure and physical properties in perovskite solar cells

Daisuke Hirotani,[1] Yuhei Ogomi,[1,4] Shen Qing,[2,4] Taro Toyoda,[2,4] Shuzi Hayase,[1,4]
(Kyushu.Inst.Tech,,[1] Univ.Electro-communication.,[2] JST-CREST.,[3])

１．目的

近年、高い変換効率で報告されている Perovskite 太陽電池は変換効率 η =20 %程度に至っている[1]. しかし、耐久性やヒステリシスを含む再現性の向上など、課題が残されている．太陽電池としてのパフォーマンス向上には、物性上の問題に対する新たな指針が必要不可欠である．これまでの鋭意研究によって、Perovskite の結晶学的知見が多く示され[2]、高効率化や新材料の発見に寄与している．一方で、Perovskite 結晶層におけるイオンの分布に関する知見は少ない．

そこで、本研究では新たな知見として Perovskite 層における元素分布分析を解明している．特に 1step 法によって形成される Perovskite において、特異的な元素分布を有していることが確認できている．当該結果から、1step 法で形成する Perovskite の基板から与えられる影響について着目した分析を行った．分析の結果から、基板に用いる酸化物半導体種を変化させることによるイオン傾斜の差異が確認できたので報告する．さらに、イオン分布と電子物性の相関性についても考察したので、あわせて報告する．

２．実験

ガラス基板上に多孔質の TiO_2 及び ZrO 層をそれぞれ、スピンコート法により成膜したものを電気炉で 500 ℃の焼結処理を施したものを基板として用いた. 上記基板上に Perovskite を 1step 法で形成した. Perovskite 溶液には PbI_2 と CH_3NH_3I をモル比で 1:1、N,N-Dimethylformamide に 1 M で溶解した溶液を使用した.

元素分布分析には Ar イオンのエッチング銃を併設する光電子分光装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)を用いて、深さ方向に対する元素分析を実施した.

３．結果および考察

Fig.01 に Perovskite/TiO_2/Glass サンプルと Perovskite/ZrO/Glass サンプルの元素分布分析から得た I/Pb 値を比較した結果を示す．この時、$CH_3NH_3PbI_3$ によって構成された Perovskite 結晶層が均一に形成されている場合、I/Pb 値は 3 となる．TiO_2 上に形成した Perovskite 層では、最表面側が Pb rich で TiO_2 界面近傍では I rich の膜環境になっていることが確認できる．一方 ZrO 層上に形成した Perovskite 層では最表面からバルク方向にかけて常に I/Pb 値が 3 以上となることが確認できる．

Wang らの研究報告[3]によって I rich で p 型、Pb rich で n 型の特性を示すことが報告されていることから、I/Pb に傾斜を有していた TiO_2 上の Perovskite 層は半導体特性上の変化も有していることが示唆された．XPS の特性から低エネルギー帯の評価から、価電子帯の評価が可能であるが、当該結果において、価電子帯に傾斜を生じている点についても確認した．すなわちイオン分布に対応して価電子帯に傾斜を有する点を明らかとした。

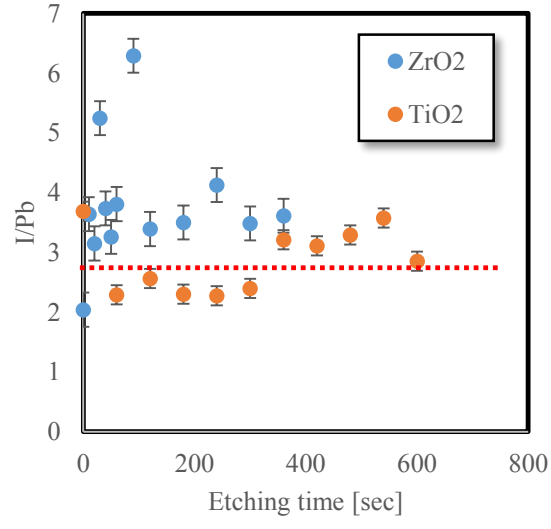


Fig.01 I/Pb in Perovskite layer (TiO_2 vs. ZrO)

(1) N.J Jeon et al., Nature., 517., 476-480 (2015).
(2) T.Baikie et al., J.Mater.Chem.A, 1, 5628-5641 (2013).
(3) Q.Wang et al., Appl.Phys.Lett., 105, 163508 (2014).

2J09

低温製膜 SnO_x 緻密層を用いる FA/MA 混合ペロブスカイト太陽電池の高性能化

○ピンピタック　ピラタット（D1, peerathat_p@yahoo.com）[1]、陳　信偉[1,2]、池上　和志[1]、宮坂　力[1]

（桐蔭横浜大･院工[1]、国立台湾大学[2]）

Toward high performance of perovskite solar cell by employing low-temperature treatment of SnO_x compact layer and formamidinium (FA)-methylammonium (MA) mixed halides

Peerathat Pinpithak[1], Hsin-Wei Chen[1,2], Masashi Ikegami[1], and Tsutomu Miyasaka[1]

(Toin University of Yokohama, Graduate School of Engineering[1], National Taiwan University[2])

１．目的

低コストである同時に 20% 以上のエネルギー変換効率が報告されていることで、有機無機ハイブリッドのペロブスカイト太陽電池は、世界的に非常に注目を集めている [1]。メチルアンモニウム(MA)ヨウ化鉛ペロブスカイト（$MAPbI_3$）を用いた研究が進められているが、耐熱性などの課題がある。本研究では、このことを解決するために、ホルムアミジニウム（FA）との混合法によって安定性を改善することを検討した [2]。FA を用いるペロブスカイト太陽電池の高効率ために、緻密層(Comact layer; CL)として低温処理で製膜する酸化スズ（SnO_x）を用い、性能を評価した。

２．実験

デバイスの SnO_x の緻密層(粒径　10nm 以下、厚み ~ 50-60 nm)は、溶液の塩化スズ（$SnCl_2.2H_2O$）をフッ素ドープ酸化スズ基板（FTO）の上にスピンコートし、180 度で処理することによって製膜した。ペロブスカイト層は、二段階法によって製膜した。緻密層の上にヨウ化鉛（PbI_2）―臭化鉛（$PbBr_2$）の混合溶液を塗布した後、基板を FAI-MABr の混合溶液に８分間で浸漬することでペロブスカイト層が形成した。Spiro-OMeTAD を正孔輸送層として用いた。デバイスのエネルギー変換効率は、AM1.5 光照射下で測定した。

3. 結果及び考察

二段階法により FA-MA 混合ペロブスカイトを、SnO_x 緻密層上に厚み~300-400nm で製膜することができた（図 1a)。AM1.5 光照射下で電流－電圧特性を測定したところ、変換効率は 15.8%に達した（図 1b）。TiO_2 の緻密層と比較すると、SnO_x を用いた場合は、400 nm 以下の紫外線側の IPCE 値が高くなり、吸収波長領域全体にわたり外部量子効率が 0.8 に近い値を示した。(図 1c)。FA-MA ペロブスカイトと SnO_x 層では伝導帯レベルが近いため [2]、電子注入効率並びにエネルギー変換効率が向上したと考えられる。

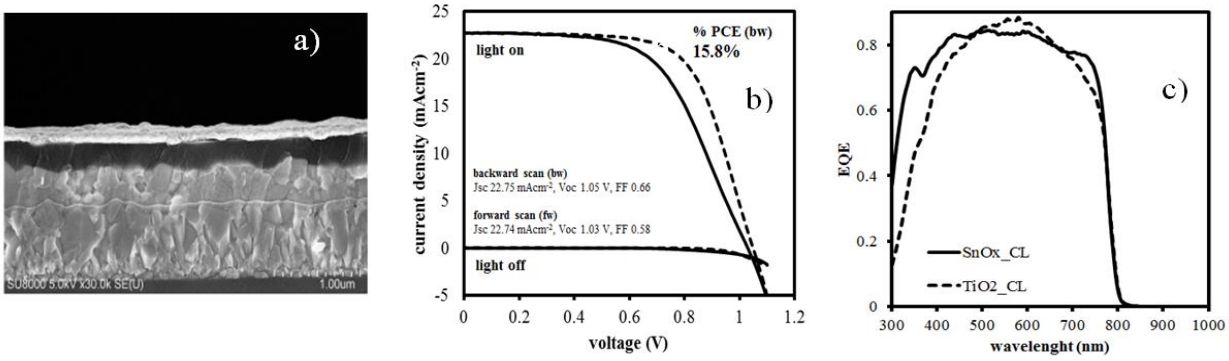


図 1. SnO_x/FA-MA 混合ペロブスカイトのデバイスの断面図　a)、J-V カーブ b)、及び EQE スペクトル c)

[1] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.II Seok, *Science*, **348**, 1234 (2015).
[2] J. P. C. Baena, *et al. Energy Environ. Sci.*, **8**, 2928 (2015).

2J10

Incorporation of interfacial modifiers to boost the performance and stability of perovskite solar cell

Bhumika Chaudhary, Ashish Kulkarni, Ajay Kumar Jena, Masashi Ikegami, Tsutomu Miyasaka
（Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama）

1. Purpose

High power conversion efficiency of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells[1] is supported by smooth lead iodide (PbI_2) layer[2] (pin holes free) which plays an important role for the formation of perovskite, grown by sequential deposition method[3]. In sequential deposition method, remnant PbI_2 is left over which acts as a blocking layer between TiO_2 mesoporous and perovskite layers avoiding the recombination between electrons and holes present in TiO_2 porous and perovskite respectively leading to enhancement in open-circuit voltage (V_{oc}) and performance[4]. Here we report the use of additive to enhance the quality of PbI_2 layer morphology and discuss their photovoltaic characteristics.

2. Experimental

Tetrahydrofuran (THF) is used as an additive in PbI2-DMF solution. This additive incorporated PbI2 precursor solution is spin-coated on TiO2 porous coated substrates followed by exposing to CH_3NH_3I solution in 2-propanol to obtained $CH_3NH_3PbI_3$ film. Spiro-OMeTAD (doped with LiTFSI) was used as hole transporting material (HTM). Finally, gold counter electrode is deposited to form a photovoltaic cell. Photovoltaic performance was measured under irradiation of AM1.5 G simulated sunlight at 100 mW/cm^2.

3. Result and Discussion

Addition of THF as an additive resulted to homogenous, dense and pin hole free PbI2 layer in comparison to PbI_2 layer without additive, showing many pin holes. Fig. 1a and 1b depicts the SEM images of PbI_2 layer with THF as an additive and without additive respectively and Fig. 1c and 1d shows their respective photocurrent density-voltage (J-V) curves. Pinhole free PbI_2 layer incorporated device exhibited high V_{oc} leading to concomitant increment in power conversion efficiency (PCE) from 11.2% to 13.6%. We will present the results of our on-going assessment on this additive in aspect of V_{oc} improvement and cell stability against preservation.

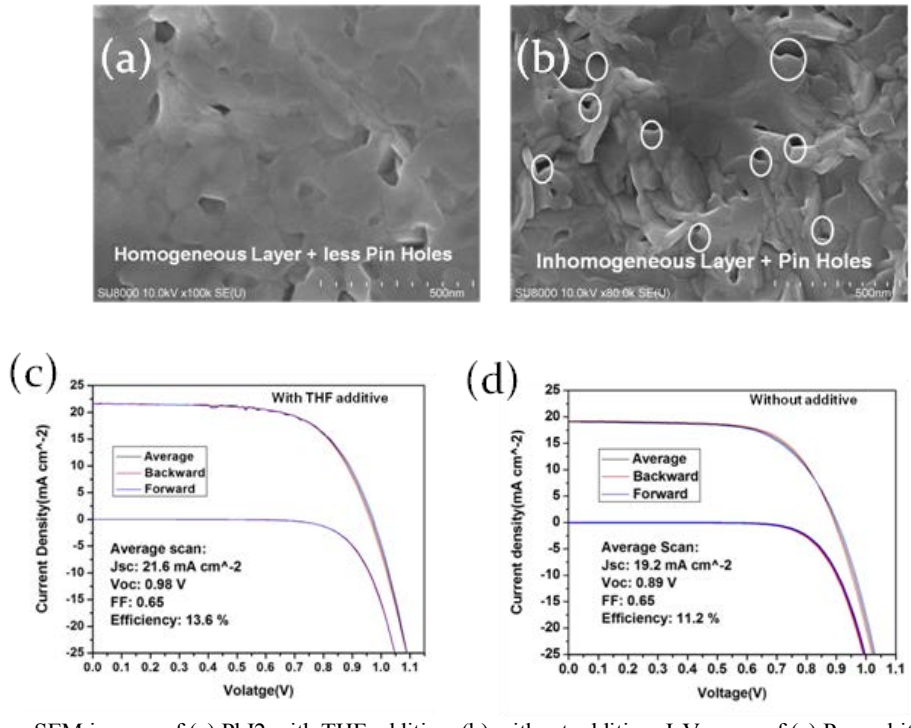


Figure 1: Top surface SEM images of (a) PbI2 with THF additive, (b) without additive. J-V curve of (c) Perovskite produced with THF additive and (d) without additive.

References:

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc*., **2009**, 131, 6050.
2. C.-G. Wu, C.-H. Chiang, Z.-L. Tseng, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.,* **2015**, 8, 2725.
3. J. Bruschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. H. Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nature,* **2013**, 499, 316.
4. D. H. Cao, C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. J. Katz, O. K. Farha, J. T. Hupp, and M. G. Kanatzidis, *APL Mater.*, **2014**, 2, 091101.

特2J11

金属・半導体ナノ構造制御による固液界面の光機能性賦与

○高瀬舞（室蘭工大）

Exploring Novel Photo-functionalities of Electrified Interfaces Modified by Metal/Semiconductor Nanostructures

Mai Takase (Muroran Inst. Tech.)

近年，表面/界面において貴金属構造体，特にナノサイズでの構造制御をすることによる光機能材料の開発や機能増幅，高機能化に関する研究が基礎・応用の両面から盛んに行われている．本研究では，化学的な手法にもとづいて金属および半導体ナノ構造の制御技術の開発し，これらをもちい固液界面での顕微ラマン分光計測により，数十ナノメートルサイズの単一ナノ構造にて単分子レベルでの高感度計測を可能にした．局在表面プラズモンをもちいる本手法では，計測手法として表面増強ラマン散乱（SERS）をもちいることで，高感度な分子検出にくわえ，分子の金属表面への吸着状態や水溶液中における動的挙動のその場観測を可能とした．数ナノメートルにて制御されたギャップ構造を有する金二量体構造をガラス基板上に規則配列することで，局在表面プラズモン共鳴を高効率に誘起することに成功した．この構造体をもちいるSERS測定により各種ビピリジン分子を複数種含む水溶液中での吸脱着ダイナミクス(1)，吸着平衡現象の制御と直接観測を達成し，そのような光強電場中における局所的な温度変化の情報取得も可能にした(2)．また，異方性の制御されたこの構造体のナノギャップに担持した単一単層カーボンナノチューブは，強く局在した光電場中において電子励起選択則が破綻し，通常，禁制とされる励起過程が生じている実験的証明をした(3)．

このような高効率に表面プラズモン共鳴を誘起する構造体を貴金属触媒反応と組み合わせ，分子の効率的かつ高立体選択的に合成する系の構築を行った．通常，このような分子合成には有機分子触媒，有機金属触媒が使用され，無機材料，特に固体触媒が利用される系の確立は難しい．しかし，貴金属や金属酸化物のなどの固体触媒はその安定性や繰り返し使用可能であることや様々な条件下で機能させることができるなど，有意な特徴をもつ．本研究では，モデル反応としてピルビン酸の水素化による乳酸の合成を行った．金ならびに白金コロイドをクエン酸還元法にならい合成を行い，還元/保護分子としてキラルな多価カルボン酸分子をもちい，金および白金微粒子の表面に不斉場の誘導を行った．金コロイドは，溶液のCDスペクトル測定から，表面プラズモン吸収波長領域においてわずかではあるもののキラリティを示す結果が得られた．しかし，金微粒子には触媒としての機能は発現しなかったため，金と白金微粒子の複合構造を構築し，金表面に不斉場を誘導し，その場のなかで白金表面にて水素化反応を進行させることで，不斉場の寄与による立体選択的な分子合成を試みた．その結果，触媒構造への光照射による界面不斉誘導下において生成物に立体選択性が確認された．表面プラズモンアクティブな構造体表面に不斉誘導することにより，その近傍で生じる化学反応に対し立体選択性という摂動を印加できる可能性を見出した．また，本系を光触媒と組み合わせることにより，光触媒反応を利用した分子合成においても選択性の賦与が可能になることが示唆された．

以上より，制御された構造体の構築により光を高効率に利用できる系の構築を行い，光励起状態の制御や局在光電場の形成による新たな光機能を賦与した固体材料を創成した．

(1) M. Takase, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A,* 221 (2-3), 169-174 (2011).
(2) M. Takase, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 15, 4270-4274 (2013).
(3) M. Takase, *et al.*, *Nat. Photonics,* 7 (7), 550-554 (2013).

Ｊ　会　場

第　３　日

3J01-3J33

3J01

多重反射を利用した色素増感太陽電池の高効率化検討

○堀田 弘樹，西村 友里（奈良教育大）

Efficiency of the dye-sensitized solar cell utilizing multiple reflected radiation.

Hiroki Hotta and Yuri Nishimura (Nara Univ. of Education)

１．目的

色素増感太陽電池（Dye-Sensitized Solar Cell）において、励起光を平板状光電極の側方から入射することで励起光が光電極内で多重反射を起こし（すなわち光電極内を励起光が横方向に進行していく）、効率よく色素の励起に利用できるのではないかと考えられる。類似の入射方法は Rühle ら [1] により報告されており、厚さ 40 nm 以下の非常に薄い半導体多孔質膜により作製した電池において、通常の入射方法（光電極に対して垂直方向から光を入射する方法、本研究では垂直入射と呼ぶ）よりも 4 倍程度の高いエネルギー変換効率を引き出すことができるとされている。本研究では、さらに膜厚を厚くした光電極を作製し、多重反射励起による光電流と一般的な垂直照射により検出される光電流と比較し、膜厚の違いと入射方法の違いに対する光電変換効率の違いを考察した。

２．実験

厚さ 0.17 mm のガラス平板（一般的な顕微鏡用カバーガラス）上に ITO 膜を蒸着し（50 nm 厚）、酸化チタン溶液をスキージ法またはスピンコート法により塗布し、焼成することで厚さの異なる数種の半導体多孔質膜を作製した。この電極を対極（Pt 箔により作製）との間にテフロン製フローセル（光路長 10、20、30 mm）を挟むことで電池を組んだ。色素には N719 を使用し、フローセルに流し込み吸着させた。電解質溶液には 50 mM LiI+0.1 M I_2/アセトニトリル溶液を用いた。光源には緑色レーザー（532 nm、~3 mW 程度で変化させた）を使用し、DSSC への入射方法の違いによる光電流応答（ポテンショスタットにより検出）の違いを観察した。以下同じセルに対して、① プリズムを介して光を光電極に入射し、光電極内を多重反射させる方法（多重反射型）と、② 電極に対して垂直に入射する方法（垂直入射型）の両法で光電流を測定し、その違いを評価した。

３．結果および考察

まずプリズムに照射する光源の入射角度について検討した。glass のみ、glass/ITO では、各素材の屈折率から得られる屈折角、臨界角から計算される角度範囲（ガラス板面を 0°とした時、約 20-40°）において、入射した光はガラス内で多重反射し透過していくことが観察されたが、glass/ITO/TiO_2 に対して同様に光を入射すると、20-25°付近の光しか透過しなかった。TiO_2 層において散乱しているものと考えられる。光電流測定からは、約 21°で入射したときに最大の光電流値が得られたことから、以降の実験はすべて 21°にて行った。多重反射型における測定では、セル長（光路長）を変化させて測定を行ったところ、TiO_2 層膜厚が比較的薄い電極についてはセル長におおよそ比例した光電流応答が観察され、光電極内を横方向に進行していることが示された。また、TiO_2 層膜厚がより厚い系ではセル長に比例しない領域が見られ、色素による吸収、または TiO_2 層内での散乱による透過光量の減少が考えられた。一方、光量の変化に対しては、多重反射型では 1.5 mW 程度まで光電流が光量に比例して増加したが、垂直入射型では 0.3 mW 以下の領域までしか比例関係は見られず、光量が強いほど多重反射型の方が入射光を効率よく利用できていることが分かった。

TiO_2 層膜厚の変化（9-0.2 μm 程度の範囲で変化させた）に対する外部量子収率（IPCE）の評価を行った。膜厚によらず光量 0.3 mW 以下の領域を除き、多重反射型の方が垂直入射型の結果を上回り、多重反射により効率的な光電変換が達成されていることが分かった。また入射法別に見ると、垂直入射型では膜厚、すなわち色素層の厚さに応じて厚い膜ほど大きな光電流値が測定されたが、多重反射型では、0.7 μm 厚の光電極を用いたときに最も高い IPCE 値を示した。垂直入射で高効率であったより厚い膜では、入射光の散乱の寄与がより顕著になることや、内部量子収率が厚いほど低下することが理由で、低効率になったと考えられる。

光電流測定と同様に I-V 測定からも入射方法による効率の違いを検討した。本実験で作製したセルはエネルギー変換効率が 1%にも満たない低効率のものであったが、垂直入射に比べて多重反射させたときに 4 倍を超える効率の向上（TiO_2 層 0.7 μm 厚のとき最大）が見られた。

(1) S. Rühle, et al., *Opt. Exp.* **16**, 21801 (2008).

3J02

プラスチック基板を用いた先染め色素増感太陽電池の高性能化

○土居史明[1]、小野寺透[1]、西岡拓磨[1]、張亮[1]、昆野昭則[1,2](静岡大工[1], 静岡大グリーン研[2])

Improvement of dye-sensitized solar cells using pre-dyed ZnO nanoparticle

Fumiaki Doi, Toru Onodera, Takuma Nishioka, Zhang Liang and Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

１．目的

プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池(DSSC)は軽量で、自由に形状を変えられることから従来の太陽電池では考えられなかった家の壁や車のボディーへの適用も期待できるため、注目されている。しかし、150 ℃程度に焼成温度が制約されてしまうため、ガラス基板を用いて作製した従来の DSSC と比べ密着性が悪く変換効率が低いという問題がある。本研究では、ITO に対して大気圧プラズマ処理等の、表面改質によるプラスチック先染め色素増感太陽電池の高効率化を試みた。

２．実験

ITO 基板に低温焼成用酸化チタンペースト(Peccell PECC-01-06)をスキージ法により塗布し、ホットプレートを用いて 125 ℃で 15 分間焼成した。その後、色素吸着を行った(N719 色素/アセトニトリル, tert-ブチルアルコール, 22h)。作製した電極と白金対極を重ね、電解液(0.05 M iodine, 0.01 M lithium iodide, 0.6 M DMPImI, 0.5 M tert-butylpyridine)を注入することで DSSC を作製した。I-V 特性は太陽光測定システム(分光計器)を用いて擬似太陽光(AM-1.5, 100 mW/cm^2)照射下で測定した。プラズマ処理には、大気圧マイクロプラズマ電極を用いており、ITO 基板に対しては 1 分間、酸化チタンに対しては 15 分間行った。

３．結果および考察

焼成を行った直後の酸化チタン膜に対して Ar プラズマ処理を行った。作製した DSSC の J_{SC} が向上し、変換効率の向上が確認された。XPS による表面解析により、プラズマ処理により酸化チタン膜表面の Ti－OH 結合のピークの割合が増加していることが確認された。多孔質酸化チタン電極への色素吸着において、N719 のカルボキシル基は酸化チタン表面の Ti－O－Ti 結合に比べて Ti－OH 結合とよりエステル結合を形成しやすいため、Ti－OH 結合の増加は色素吸着量の増加に寄与すると考えられる。実際、色素吸着量測定を行ったところ、プラズマ処理により色素吸着量が増加していることが確認された。これが J_{SC} の向上につながったと考えられる。

次に ITO 基板に対する Ar プラズマ処理では DSSC の J_{SC} が 3.81 mA/cm^2 から 4.80 mA/cm^2 に向上した。Ar プラズマ処理後の ITO 表面の接触角測定を行ったところ、接触角が 87 ° から 22 ° に低下していることが確認された。ITO 表面の親水性向上による ITO 基板と酸化チタンの密着性の改善が J_{SC} の向上の要因であると考えられる。

さらに、先染め DSSC においても、ITO に対しての Ar プラズマ処理を行った。作製された DSSC の性能パラメータを Table 1 に I-V カーブを Fig.1 に示す。プレス処理をしない先染め DSSC において J_{SC} は 2.57 mA/cm^2 から 2.84 mA/cm^2 に向上した。ITO 表面の親水性が向上したことによる ITO 基板と先染め酸化亜鉛薄膜の密着性の改善が J_{SC} 向上の要因であると考えられる。一方、プレス処理した先染め DSSC においては、ITO 基板に対しての Ar プラズマ処理による変換効率の向上は見られなかった。これはプレス処理によって ITO 基板と酸化亜鉛の密着性が改善されるため、Ar プラズマ処理の効果が見えにくくなったと考えられる。

Table 1 performance of pre-dyed DSSC after plasma treatment to ITO

	Voc [V]	Jsc [mA/cm^2]	FF	Eff [%]
Ar plasma & press	0.57	3.70	0.71	1.49
press	0.56	3.63	0.71	1.44
Ar plasma	0.58	2.84	0.70	1.17
Control	0.58	2.57	0.70	1.04

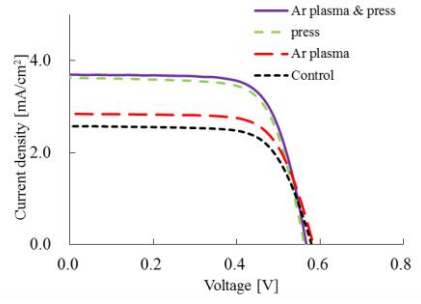


Fig.1 I-V curve of pre-dyed DSSC after plasma treatment to ITO

3J03

色素増感太陽電池の酸化チタン内における電子移動に対する温度の影響

○西川真弘，森正悟（信州大）

Influence of temperature on electron transfer in the titanium oxide of the dye-sensitized solar cell

Masahiro Nishikawa, Shogo mori (Shinshu Univ.)

１．目的

色素増感太陽電池の高効率化に向けて逆電子移動反応の抑制には、酸化物半導体電極である多孔質 TiO_2 内の電子拡散移動が大きく関与していることはわかっている。多孔質 TiO_2 電極の電子拡散係数は、電子密度に対して両対数プロットをとった時にグラフが直線的になることや単結晶の TiO_2 の電子拡散係数に比べて小さいという特徴があり、これらの特徴は伝導帯端下に存在するトラップ準位のトラッピング効果で説明されてきた。[1]しかし、電子拡散係数の温度依存性はトラッピング効果では説明できない [2]という問題があり、未だこの問題についての解決策は示されていない。トラップ準位は粒子表面に分布していること [3]から、その表面積を変化させてトラップ準位の数を変化させることができる。よって、本研究ではトラップ準位の数を変化させたときの電子拡散係数の温度依存性の変化からトラップ準位が電子拡散係数に与える影響を検討した。

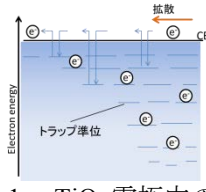


Figure1.　TiO_2 電極内の電子拡散移動の模式図

２．実験

使用した TiO_2 と粒径を Table1 に示す。

Table1.　使用した Ti0₂ とその粒径

TiO2	DSL-18NR	DSL-30NR	THS-1	THS-2	THS-3	FSP-1	FSP-2
particle size(nm)	14	23	9	15	20	14	30

（18NR-T, 30NR-D：DYESOL 社製　MLT：水熱合成により作製　FSP：気相法により作製）

多孔質 TiO_2 電極は 450℃で 30min 焼成し作製した。また 450℃で 30min 加熱後 90℃まで放冷し色素に N719 を用いて 18h 色素に浸した。電解液は 0.6M DMPImI + 0.1M LiI + 0.05M I_2 + 0.5M tBP in Acetonitrile を用いた。電子拡散係数の測定には SLIM-PCV 法を、電子密度の測定には Charge Extraction 法を用いた。これらの測定を 298K, 273K, 248K のセル温度で行った。

３．結果および考察

FSP の電子拡散係数と電子密度の関係及び開放電圧と電子密度の関係 Figure2 に示す。粒径の増加で電子拡散係数は THS では減少し、FSP と DSL では増加した。温度依存性は THS と FSP では減少し、DSL では変化がなかった。Voc と電子密度のグラフにおいて、傾きが大きいほど電子拡散係数の温度依存性がないことという傾向がすべて TiO_2 で見られた。したがって、トラップ準位の数が電子拡散係数の大きさに関わりトラップ準位の深さが温度依存性に大きく関わっていることが考えられる。

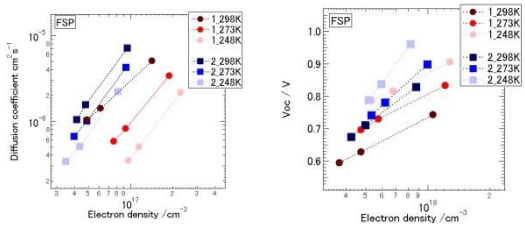


Figure2.　FSP の電子拡散係数と電子密度の関係及び開放電圧と電子密度の関係

参考文献
1) van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. J. Phys. Chem. B **2000**, 104, 4292
2) Arthur J. Frank et al　PHYSICAL REVIEW B 73, 045326 (2006)
3) Kopidakis, N.; Neale, N. R.; Zhu, K.; Lagemaat, J. v. d.; Frank, A. J. Appl. Phys. Lett. **2005**, 87, 202106
4）Shogo Nakade, Langmuir 2005, 21, 10803-10807

3J04

SnO_2 と ZnO を用いた有機系色素増感太陽電池の性能比較

○小野寺 浩，森 正悟（信州大）

Comparison of organic dye-sensitized solar cells using SnO_2 and ZnO electrodes

Hiroshi Onodera, Mori Shogo, (Shinshu Univ.)

１．目的

色素増感太陽電池(DSSCs)は、従来多く用いられているシリコン型太陽電池よりも低コストでの製造が可能であると期待されている。DSSCs は、酸化物半導体電極・電解液・色素で構成されていて、酸化物半導体電極には一般的に酸化チタン(TiO_2)が用いられている。有機色素・コバルト電解液・TiO_2 の組み合わせでの研究は多く行われている [1,2]。しかし、半導体酸化物電極に酸化亜鉛(ZnO), 酸化スズ(SnO_2)を用いて研究を行った例が少ない。本研究室において、酸化物半導体電極に ZnO、色素に D35、電解液にコバルト錯体レドックス対を用いて開放電圧(V_{OC})が 1.0 V になる事を確認しているが、原因の特定には至っていない。そこで、本研究室で以前より研究されている [3] CB が TiO_2 や ZnO より負に位置している SnO_2 を用いて同じように高い V_{OC} が得られるか確認する。そこで、酸化物半導体電極に ZnO, SnO_2, TiO_2、色素に D35, D149, MK-2、電解液にヨウ素レドックス対, コバルト錯体レドックス対を用いて性能を比較する。特に、色素に D35 を用いて、電流-電圧特性(I-V 特性)・IPCE・電子寿命・電子密度の結果を比較する事で、V_{OC} が高くなる原因を特定する。さらに他の色素についても電極を変えた際の性能の違いを電子寿命・電子密度の観点から考察する。

２．方法

TiO_2 電極は PST-18NR(日揮触媒化成), ZnO 電極は ZnO Sulurry コロイド分散液(シーアイ化成、ZnO 含有量 15 wt%), SnO_2 電極は SnO_2 Sulurry コロイド分散液(シーアイ化成、SnO_2 含有量 15 wt%)を用い FTO 基板に塗布し、焼成した。それぞれを D35, D149, MK-2 に浸漬させ、電解液に 0.22M$[Co^{2+}(bpy)_3](B(CN)_4)_2$+0.02M$[Co^{3+}(bpy)_3](B(CN)_4)_2$ +0.1M $LiClO_4$ +0.2M tBP in Acetonitile と 0.05M I_2+0.1M LiI+0.6M DMPImI+0.5M tBP in Acetonitile を用いて太陽電池を作製した。I-V 特性は模擬太陽光を用い、電子寿命・電子密度は SLIM-PCV 法 [4]・Charge-Extraction を用いて測定を行った。

３．結果および検討

まず、I-V 特性を比較するために、酸化物半導体電極に ZnO, SnO_2, TiO_2 を用い、色素に D35、電解液にヨウ素とコバルト錯体レドックス対を用いた I-V 特性の結果を図 1(a)に示す。コバルトレドックス対電解液に対して ZnO を用いたセルの V_{OC} は 0.97 V であった。また、SnO_2 を用いたセルの V_{OC} は 0.71 V であった。図 1(c)より SnO_2 に対して ZnO の V_{OC} が約 400 mV 高い。図 1.(b)より SnO_2 に対して ZnO の電子寿命は約 8 倍長い。この事より、長い電子寿命が電子密度を高くし、高くなった電子密度が Fermi 準位を負にシフトさせたため I-V 特性の V_{OC} の差が 260 mV になったと考えられる。また、本発表では他の有機色素を用いて電極の性能を比較し、その違いについて考察する。

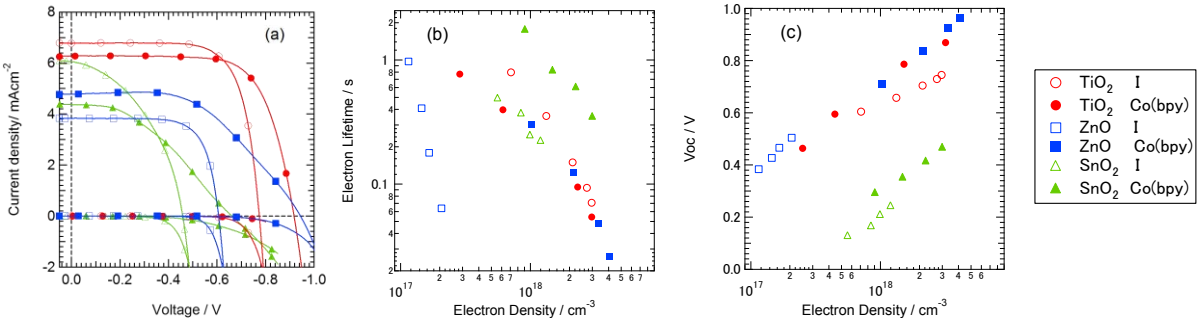


図 1 .D35 色素を用いた際の I-V 特性(a)、電子寿命 vs. 電子密度の結果(b)と V_{OC} vs. 電子密度の結果(c)

(1) S. M. Feldt, et al., *J. Phys. Chem.* **115**, 21500 (2011).
(2) S. M. Feldt, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16714 (2010).
(3) Y. Fukai, et al., *Electrochem.Commun.* **9**, 1439 (2007).
(4) S. Nakade, et al., *Langmuir.* **21**, 10803 (2005)

3J05

有機薄膜太陽電池の pn 界面におけるポテンシャル差と電荷移動の評価

○中島幸弘，森正悟（信州大）

Evaluation of potential difference and charge transfer in pn interfaces on bulk-heterojunction solar cells

Nakajima Yukihiro, Mori Shogo (Shinshu Univ.)

１．目的

有機薄膜太陽電池は軽量、柔軟な太陽電池として注目を集めている。近年のエネルギー変換効率向上の多くは新規有機半導体材料の開発 [1] によってなされてきたが、材料とデバイス性能の関係は不明な点が多い。例えば、開放電圧(V_{OC})と材料のエネルギー準位の間には、経験的に $V_{OC}=(1/e)(HOMO_{donor} - LUMO_{acceptor}) - 0.3$ V[2] という関係が成り立つと報告されている。しかし、開放電圧は pn 混合比によっても変わり [3]、用いる材料のエネルギー準位だけでデバイスの開放電圧が決まらないことは明らかである。Durrant[4] らは異なる p 型半導体を用いた有機薄膜太陽電池における開放電圧の差を電荷寿命の点から説明したがエネルギー準位に関しては説明していない。Dieter[3] らは異なる pn 混合比の有機薄膜太陽電池における開放電圧の差は主に PCBM の LUMO がシフトするためだと説明したが、電荷寿命に関しては説明していない。そこで本研究の目的は、エネルギー準位と電荷寿命の両方が開放電圧に与える影響を定量的に明らかにすることである。

２．実験

p 型半導体に P3HT(Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))、n 型半導体に $PC_{61}BM$ ([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester)を用いて、pn 混合比のみが異なる有機薄膜太陽電池を作製した。電荷寿命の測定には電荷抽出中に電圧を印加する Bias-amplified Charge Extraction 法を用いた。使用した半導体の構造を Fig.1 に示す。

３．結果および考察

開放電圧は電荷生成量に影響を受けるため、同程度の短絡電流になるような光強度での *J-V* 特性を測定した。開放電圧は pn 混合比が 1:1 のセルで 0.634 V, 1:3 のセルで 0.827 V であり、1:1 のセルに対して 1:3 のセルの方が 193 mV 高い結果となった。Fig. 1(a) に電荷密度に対する開放電圧のプロット、Fig. 4(b) に電荷密度に対する電荷寿命のプロットを示す。電荷密度が約 3.0×10^{16} cm^{-3} において、1:1 に対して 1:3 のセルは準位差が約 200 mV 高く電荷寿命は同程度なため、*J-V* 特性での開放電圧は準位差とほとんど同じ 193 mV 高いと考えられる。また、電荷再結合の駆動力である準位差は 1:1 に対して 1:3 のセルが約 200 mV 高いにも関わらず、電荷寿命が同程度であり、電荷寿命は準位差だけでは決まらないことがわかった。また本発表では開放電圧に対する内部電場の影響も発表する。

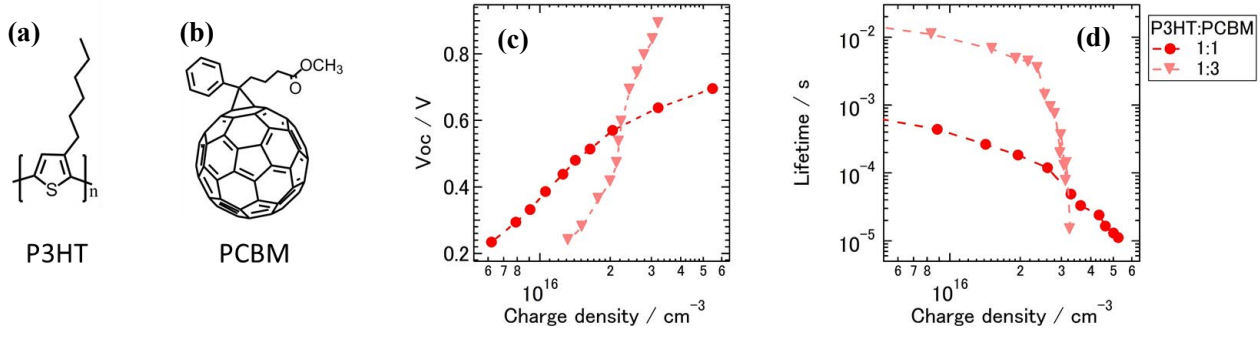


Fig. 1. 使用した半導体の分子構造(a), (b)と開放電圧 *vs.* 電荷密度(c), 電荷寿命 *vs.* 電荷密度(d)のプロット

(1) 辻賢司，有機薄膜太陽電池の研究最前線，シーエムシー出版(2012).

(2) C. L. Brabec et al., *Adv. Mater.* **18**, 789(2006).

(3) D. Neher et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3865(2013).

(4) J. R. Durrant et al., *Adv. Mater.* **22**, 4987(2010).

3J06

色素増感太陽電池におけるヨウ化物イオンの輸送過程と電池特性の関係

○柳田真利（物質・材料研究機構）

Photovoltaic Properties Influenced by I_3^- Ion Transport in Dye-Sensitized Solar Cells

Masatoshi Yanagida (NIMS)

１．目的

色素増感太陽電池(DSC)における電解液の漏れや揮発による DSC 劣化の問題を解決するため、イオン液体の電解液への利用や電解液の固体化、ゲル化の検討が盛んに行われてきた．DSC におけるヨウ化物イオン（I_3^-/ I^-）の輸送過程について多くの研究がなされたが [1-4]、イオン輸送過程と電池特性の相関関係が十分に理解されていなかったため、開発された電解液材料が DSC の電解液として有効か否かが明確ではなかった．本報告ではイオン輸送過程と電池特性の関係について、I_3^-の拡散係数や初期濃度（C^0_{OX}）、電解液バルク層厚み(*T*-*d*)などの観点から議論し、それぞれの有効な条件を明らかにすることによって、電解液材料開発の指針を示したい [5-7].

２．実験

実際のDSCにおける主な電解液として1-propyl-3-methylimidazolium iodide(イオン液体)、4-*tert*-butylpyridine (TBP)、I_2、LiIを用いた.またI_2の濃度を変えることによりI_3^-の濃度を調整した[5]. DSCの多孔膜と電解液バルク層の厚み(*T*)は厚みの異なるスペーサーを用いて制御した.またTiO_2多孔膜の厚み(*d*)はスクリーン印刷機のスクリーンメッシュによって制御した.電解液バルク層のI_3^-の拡散係数（$D_{OX}{}^b$）は文献2に従って拡散限界電流から見積もった。またTiO_2多孔膜中のI_3^-の拡散係数（D_{OX}）は文献5に詳細に記載した.

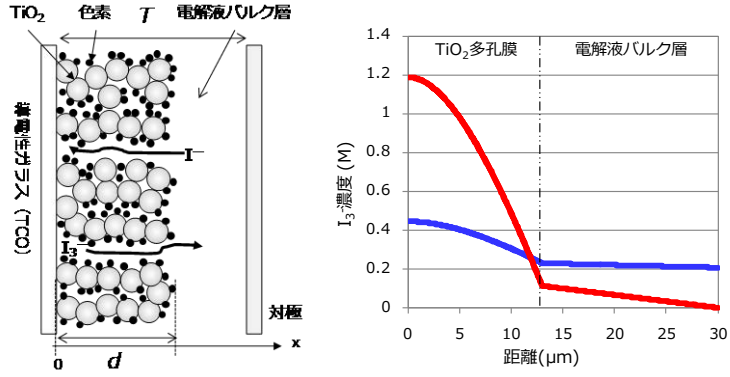


図1　色素増感太陽電池(DSC)の模式図と光照射下のDSC中のI_3^-の計算した濃度分布（入力した因子は*T*=30μm, *d*=13 μm, ϕ=1,C^0_{OX} =0.26 M, α =1210 cm^{-1}, ρ =0.6, D^b_{OX}=1.5×10^{-7} cm^{2}s^{-1},D^b_{OX} =10D_{OX}. ） 赤線はI_0=5.4 mWcm^{-2}、青線は1.1 mWcm^{-2}

３．結果および考察

拡散方程式を解くことにより、導電性ガラス(TCO)からの距離(*x*)を関数として I_3^-の濃度分布（C_{OX}）を得た [5-7]. 図 1 の右図に C_{OX} の分布を示した．I_0 は光量、ρ は TiO_2 多孔膜の空孔率、α は多孔膜の吸光係数、ϕ は電子移動効率である．I_3^-の分布が青線の場合、外回路から対極に来た電子に対して十分に補える速さで I_3^-が輸送されてくることを示しているが、赤線の場合、対極近傍で I_3^-が不足することによって、光電流は I_3^-輸送に律され、イオン液体を用いた DSC の効率が低下する原因であることがわかった.I_3^-の不足を防ぐために C^0_{OX}や D^b_{OX} を大きくする必要がある。しかし、C^0_{OX} が大きいと TCO 近傍の I_3^-が多くなり、固体の I_2 が析出する。そのため C^0_{OX} = 0.07 M 以下にしなければならないことがわかった．また太陽光スペクトルと吸着色素の光吸収率できまる理論光電流は 30 mAcm^{-2} が期待され、その電流を保つには D^b_{OX}=4×10^{-6} cm^{2}s^{-1} 以上が必要とわかった.通常、DSC の直列抵抗が低下するため、電解液バルク層は可能な限り薄くするべきとされてきたが、D^b_{OX}> D_{OX} なことから [4,5] 対極近傍で I_3^-が不足しないように、電解液バルク層中の速い輸送によって補完する必要があるため電解液バルク層はある厚みが必要であることがわかった。

参考文献

(1) N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A.Azam, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc*. **143**, 3099 (1996).
(2) A. Hauch and A. Georg, *Electrochim. Acta* **46**, 3457 (2001).
(3) T. Asano, T. Kubo, and Y. Nishikitani, *Jpn. J. Appl. Phys*. **44**, 6776 (2005).
(4) M. Dürr, G. Kron. U. Rau, J. H. Werner, A. Yasuda, and G. Nelles, *J. Chem. Phys*. **121**, 11374 (2004).
(5)M. Yanagida, *Jpn. J. Appl. Phys*. **54**, 124301 (2015).
(6) M. Yanagida, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*. **6**, 015010 (2015).
(7) M. Yanagida, *Proc. Grand Renewable Energy*, 2014, O-PV-5-4.

3J07

密度汎関数理論(DFT)によるヨウ素・ヨウ化物イオン電解質の半導体特性の検証

○柳田　祥三[1]，柳澤　将[2]，瀬川　浩司[3]（阪大名誉[1]，琉球大[2]，東大[3]）

DFT-based verification of semiconducting properties of iodine/iodide-based electrolytes

Shozo Yanagida,[1] Susumu Yanagisawa,[2] and Hiroshi Segawa[3] (Osaka Univ.,[1] Ryukyu Univ., Univ. Tokyo.[3])

１．目的

古くから I_5^-のイオン結晶 $I_5^-N(CH_3)_4^+$ (TAPI)には異方的な半導体伝導性が知られていた。一方，色素増感太陽電池(DSC)に用いる I_3^-や I_5^-のヨウ化物イオン種からなる擬固体電解質は，I_3^-や I_5^-の会合が電子伝導を優位にし，DSC の IV 特性における形状因子の向上に貢献すると推測されていた。X 線結晶解析で求められた TAPI 結晶の packing unit である 6 量体(TAPI-6)の分子構造を用いて分子軌道エネルギー構造をシミュレーションすることで電子伝導性の評価手法を検証した(**結果 1**)。また，ヨウ化物イオンに関しては密度汎関数理論(DFT)に基づく分子モデリングから I_5^-が van der Waals & Coulombic interactions によって会合することを明らかにし， energy gap の比較からヨウ化物イオン電解質のすぐれた半導体特性の検証を行った(**結果 2**)。

２．実験

DFT に基づく分子軌道計算（分子モデリング）は PC に搭載した Wavefunction, Inc の開発した分子モデリングソフトの *Spartan* を用いて行った。なお，TAPI の単結晶の電子状態の解析は，Vienna ab-initio simulation package (VASP)を用いて行った。電子伝導している分子/物質の軌道構造は，電子を受け取った状態（ラジカルアニオン状態）にある。ヨウ化物イオン電解質の電子伝導を評価するために，ラジカルアニオン状態の分子軌道構造を DFT により求め，半占軌道(SOMO)と LUMO から求められる energy gap を電子伝導性の尺度とした。

３．結果および考察

1. ポリヨウ化物イオン電解質の電子伝導の分子軌道エネルギーによる評価：TAPI の VASP code による電子受容状態におけるバンド構造を計算し，その bandgap energy, 0.2eV によって TAPI 結晶の優れた伝導性を検証できた。異方伝導性に関しては energy gap に加えて SOMO(LUMO)の配置構造の比較から検証できた。

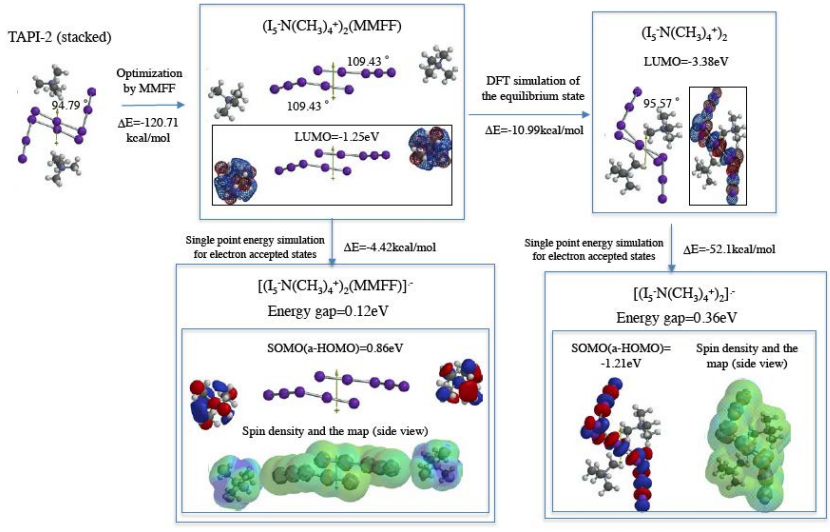


Fig. 1. Molecular modeling of the frozen structure of TAP-2 to $(I_5^-(N(CH_3)_4^+)_2(MMFF)]$ and to the equilibrium state of $(I_5^-(NCH_3)_4^+)_2$.

2. TAPI 結晶の 2 量体(TAPI-2)部分が電解質の成分として安定に存在する場合の会合構造とその分子軌道エネルギー構造に対して DFT 計算を行った。分子力学法(MMFF)で最適化した準安定な会合構造$(I_5^-N(CH_3)_4^+)_2$(MMFF)，さらに，その電子受容ラジカルアニオン構造$[(I_5^-N(CH_3)_4^+)_2(MMFF)]^-$を single point 計算し，さらに，最安定平衡会合構造 $(I_5^-N(CH_3)_4^+)_2$ 及び，その電子受容ラジカルアニオン構造$[(I_5^-N(Me)_4^+)_2]^-$を single point 計算し，それぞれに対して LUMO，SOMO, energy gap(1.76~3.06eV)，並びに電子受容した状態の energy gap (0.12~0.36eV), spin density とその map を求めた(Fig. 1)。$I_5^-(NCH_3)_4^+$で構成される電解質は，I_5^-が熱力学的に安定な様々な２量体構造を基本として配列する。従って伝導性を示した作動状態の電子密度分布（スピン密度分布）は，会合した $I_5^-N(CH_3)_4^+$に全体に非局在化し，SOMO(LUMO)経由で半導体的な電子伝導することが検証できた[1)]。

1. Shozo Yanagida, Susumu Yanagisawa, and Hiroshi Segawa, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (10), E263-E270 (2015)

3J08

白金フリー色素増感太陽電池用 PEDOT 対極の開発 I
-PEDOT 対極を用いた色素増感太陽電池の基本特性-

○小関良弥，町田健治，竹内慎吾，玉光賢次（日本ケミコン（株）基礎研究センター）

High-performance PEDOT cathode for Pt-Free Dye Sensitized Solar Cells I
–Basic Performance of Dye Sensitized Solar Cells using PEDOT Cathode–
Kazuya Koseki, Kenji Machida, Shingo Takeuchi and Kenji Tamamitsu (Nippon Chemi-Con Co.)

１．目的

色素増感太陽電池(DSC)の対極触媒層として、Pt に替わる材料が要求されている。有望な候補としてカーボン材料が検討されており、Pt を用いたセルに近い変換効率が報告されている。高温焼成が必要で、かつ曲げに弱いためプラスチックタイプの DSC への適用が課題と考えられている。またカラフルな DSC への適用は難しい。カーボン材料以外では、導電性高分子材料を用いる試みがなされている。電子伝導性、安定性、加工性の観点で特に PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene))が注目され、より多く検討されている。課題は変換効率が十分でない点、耐久性が未知な点が挙げられる。

一方､当社では PEDOT を固体電解質陰極に用いたアルミ電解コンデンサを世界で初めて量産化しており、その良好なインピーダンス特性から現在も主力製品のひとつである。これまで培った PEDOT の重合技術・成膜技術を元に、DSC の対極触媒層に最適な透明 PEDOT 膜を開発した。本稿では当社 PEDOT の触媒性能および DSC セルの対極として用いた際の基本特性を評価した。

２．実験

1.0 M $LiBF_4$、10 mM LiI、1 mM I_2 を含むアセトニトリル電解液中にてサイクリックボルタモグラム(CV)を測定することで、当社 PEDOT 膜の触媒性能を評価した。Pt スパッタ膜および市販 PEDOT (PEDOT:PSS)と比較した。また、FTO ガラス上に 5mm 角面積でチタニアペーストを塗布して 450℃にて焼成後、Ru 色素を吸着させた光アノードを作製し、当社 PEDOT を成膜した FTO ガラスを熱融着フィルムにより張り合わせて封止することで評価用 DSC を得た。電解液には 0.6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide、0.05 M I_2、0.1 M LiI、0.5 M 4-*tert*-butylpyridine を含むアセトニトリルを用いた。

３．結果および考察

Figure 1 に各種電極の CV を示す。Pt (Fig.1(a)) では-0.2V 付近にシャープな I_3^-の還元ピークが確認されたが、市販品 PEDOT:PSS (Fig.1(b)) では現れなかった。これに対し、当社 PEDOT (Fig.1(c)) は Pt 同様に-0.2V 付近でのシャープな I_3^-の還元ピークが確認され、市販品 PEDOT:PSS よりも I_3^-の還元に対する触媒性が高いことが明らかとなった。続いて、より定量的に触媒性を議論するため、Nicholson 則を用い I_3^-のレドックス反応における電子移動速度定数 k^0を算出したところ､Pt の $k^0 = 2.76 \times 10^{-3}$ cm･s^{-1}に対し当社 PEDOT では $k^0 = 3.47 \times 10^{-3}$ cm･s^{-1} となり､当社 PEDOT の方が Pt よりも I_3^-のレドックス反応において電子移動が速いことが示唆された。

さらに、評価用 DSC を作製し、太陽電池特性を評価したところ、当社 PEDOT を用いたセルは短絡電流密度(J_{sc}) = 18.8 mA/cm^2、開放電圧(V_{oc}) = 0.676 V、フィルファクター(FF) = 0.657、変換効率(η) = 8.3 %となり、Pt を用いたセルの特性 (J_{sc} = 16.9 mA/cm^2、V_{oc} = 0.670 V、FF = 0.649、η = 7.35 %) を上回る値を示すことを確認した。講演では、ヨウ素レドックス系に加え、Co 錯体レドックス系を用いた場合の DSC セルの基本特性についても報告する。

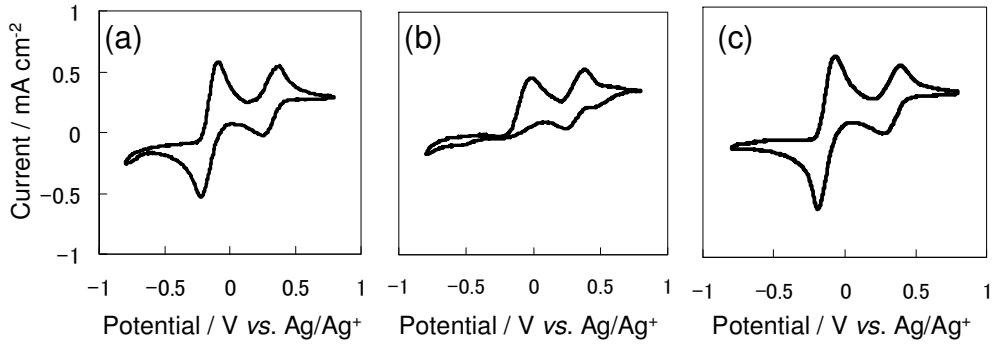


Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a) Pt sputtered electrode, (b) conventional PEDOT electrode(PEDOT:PSS) and (c) PEDOT electrode(this work) measured in acetonitrile containing 1 mM I_2, 10 mM LiI and 1.0 M $LiBF_4$.

3J09

白金フリー色素増感太陽電池用 PEDOT 対極の開発 II
-PEDOT 対極を用いたセルの耐久性評価-

○町田健治，小関良弥，竹内慎吾，玉光賢次（日本ケミコン（株）基礎研究センター）

High-performance PEDOT Cathode for Pt-Free Dye Sensitized Solar Cells II
–Durability for PEDOT based Cell–

Kenji Machida, Kazuya Koseki, Shingo Takeuchi, and Kenji Tamamitsu (Nippon Chemi-Con Co.)

１．目的

色素増感太陽電池（ＤＳＣ）の対極触媒層として、Pt に替わる材料が要求されている。有望な候補としてカーボン材料が検討されており、Pt を用いたセルに近い変換効率が報告されている。高温焼成が必要で、かつ曲げに弱いためプラスチックタイプのＤＳＣへの適用が課題と考えられている。またカラフルなＤＳＣへの適用は難しい。カーボン材料以外では、導電性高分子材料を用いる試みがなされている。電子伝導性、安定性、加工性の観点で特に PEDOT (ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン))が注目され、より多く検討されている。課題は変換効率が十分でない点、耐久性が未知な点が挙げられる。

一方､当社では PEDOT を固体電解質陰極に用いたアルミ電解コンデンサを世界で初めて量産化しており、その良好なインピーダンス特性から現在も主力製品のひとつである。これまで培った PEDOT の重合技術・成膜技術を元に､DSC の対極触媒層に最適な透明 PEDOT 膜を開発した｡本稿では当社 PEDOT を用いた DSC テストセルを作製し、耐久性を評価した。

２．実験

FTO ガラスにチタニアペーストを 5㎜ 角面積で塗布・焼成後、ルテニウム色素を添着させることで光アノードを作製した。同様に FTO ガラス上に当社 PEDOT を 6㎜ 角で形成したものを対極とし、光アノードと張り合わせて封止することで､耐久性評価用 DSC を得た｡封止は熱融着フィルムを使用した｡85℃暗室で放置し、時間ごとに I-V 測定を行った。I-V 測定はソーラーシュミレータを用いた 1 SUN での測定および、LED ライトを用いた 1,000 ルクスでの測定を行った。比較として Pt をスパッタした対極を用いたセルを作製し、PEDOT セル同様の評価を行った。

３．結果および考察

85℃暗室放置試験におけるフィルファクター変化を Fig.1 に示す。ソーラーシュミレータを用いた 1SUN で I-V 特性を測定した結果(Fig.1(a))、Pt セルはフィルファクターがほぼ低下しないのに対して、PEDOT セルは 1,000 時間でやや低下（初期から約 20%低下）することが確認された。一方、LED ライト 1,000 ルクスで I-V 特性を測定すると、FF の低下はほとんどなく、Pt セル同等の耐久性能となることが明らかとなった。以上から、当社 PEDOT を用いた DSC は、1SUN 測定での耐久性試験では Pt セル比でやや劣る結果となるものの、実用に近い照度環境での測定では Pt セル同等の高い耐久性能となることが確認された｡講演では詳細と実用に近い温度での耐久性などについても報告する。

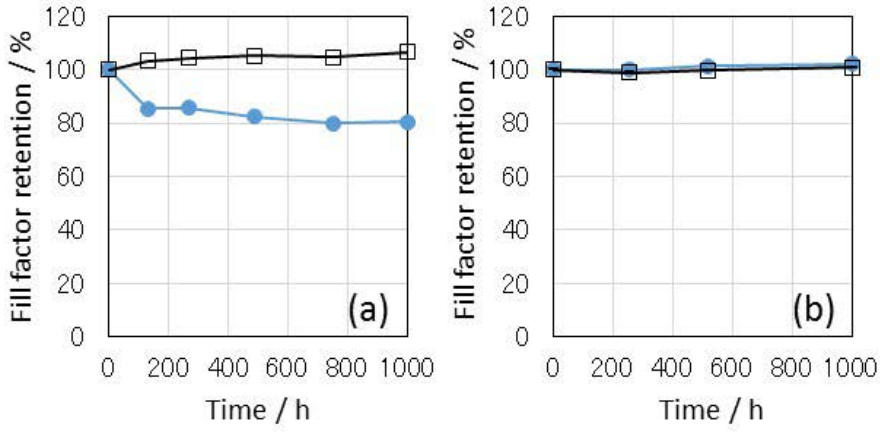


Fig. 1 Fill factor retention in stability test (at 85℃-dark) for DSC test cell with Pt (□) or PEDOT (●) as cathode. The DSC test cell was measured under 1 SUN (a) and 1,000 lux (b).

特 3J10

ハイブリッド太陽電池開発の新展開

○瀬川浩司（東京大学先端科学技術研究センター）

The Cutting-edge Development of the Hybrid Solar Cells
Hiroshi Segawa (Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo)

１．はじめに

2012 年 7 月から、日本でも再生可能エネルギー電力の固定価格買取制度が始まり、太陽光発電設備の導入拡大が急速に進んでいる。平成 27 年末時点で稼働中の太陽光発電設備は約 3000 万ｋW を超え、経済産業省によって認定された未稼働の設備容量を含めると約 8500 万ｋW にもなっている。まさに「太陽光発電大量導入時代」を迎えたと言える。これらの太陽光発電の大量導入を支えているのは結晶系のシリコン太陽電池で、その発電コストも着実に低下し、従来から目標とされてきた「グリッドパリティー」に近づいてきた。しかしながら、さらに太陽光発電の導入拡大を進めるには、国民負担軽減に向けた次世代の高性能・低コスト太陽電池の開発が不可欠であり、日本の目標は 2030 年に発電コスト 7 円/kWh の達成とされている。こうした低コスト化を達成できる太陽電池として、これまでは有機系太陽電池の色素増感太陽電池(DSSC)と有機薄膜太陽電池(OPV)が主に研究されてきたが、ここ数年は変換効率 10%台前半で推移している。これに対し、DSSC と OPV の長所をあわせもつ有機無機ハイブリッド太陽電池のひとつであるペロブスカイト太陽電池(PSC)が登場し、21%を超えるエネルギー変換効率認証値も報告され、有機系太陽電池の革新的進化が始まっている。ペロブスカイト太陽電池の開発については、今年度から産学官のオールジャパンで NEDO プロジェクトも開始された。本講演では、これらのハイブリッド太陽電池の新展開について報告する。

２．ハイブリッド太陽電池の高効率化に向けて

PSC の高効率化には、2013 年の Grätzel らによる二段階法の報告[1]が大きな役割を果たしている。それまでのペロブスカイト層作製は、原料を混合した溶液をスピンコートにより製膜する一段階のものであったのに対し、この例では初めに PbI_2 を製膜し、そこに CH_3NH_3I の溶液を加えるという二段階の手法が用いられている。一段階で製膜すると大きなアイランドが形成されるのに対し、二段階製膜では小さな塊が緻密に敷き詰められた構造となり表面を十分被覆できるとされている。また、PbI_2 を普通に製膜すると大きな結晶ができ、次の CH_3NH_3I との反応が進みにくいのに対し、酸化チタンのナノ多孔質層中に PbI_2 を製膜すると結晶成長が制限されて小さな粒子となり、CH_3NH_3I との反応が速やかに起こるため、余計な反応を起こさないことが利点となっている。ナノ構造型は、平面接合型で顕著にみられるヒステリシスが少ないという特徴を持ち、現在の最高効率セルも基本的にこの延長にある。平面ヘテロ接合型では順構造でも逆構造でも 19%級の高い光電変換効率が報告されているが、電流電圧曲線が掃引方向によって変わる「ヒステリシス」が生じやすいことが知られている。筆者らは平面ヘテロ接合型ペロブスカイト太陽電池の作製をドライルーム中（露点－30℃）で行なった。[2−4]高い変換効率を得るためにはやはり乾燥条件が必要であった。また酸化チタン層の UV／オゾン処理が有効であることが分かった。さらに、ペロブスカイト太陽電池におけるヒステリシスが２つの界面のキャパシタ成分で説明できることを報告した。ヒステリシスがあっても最適電位での効率を維持できることから、効率の過剰見積りではないことも示している。太陽電池の光エネルギー変換効率向上には、近赤外吸収材料を用いた広帯域化のアプローチと、吸収波長域は広げず高電圧化するアプローチがある。われわれは、色素増感太陽電池用の広帯域色素を合成してきたが、[5]高電圧ペロブスカイト太陽電池をトップセルに用い、広帯域 DX 系統色素増感太陽電池をボトムセルに用いたタンデム太陽電池では、双方の利点を生かし 21.5%の光エネルギー変換効率が得られることを報告した。[6]

【謝辞】本研究は、内田特任教授、中崎助教、木下特任助教、Cojocaru 博士はじめ東京大学の研究員や大学院生らとの共同で行われたものである。

【参考文献】(1) J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nature*, **499**, 316 (2013). (2) L. Cojocaru, S. Uchida, Y. Sanehira, J. Nakazaki, T. Kubo, and H. Segawa, *Chem. Lett*., **44**, 674 (2015). (3) L. Cojocaru, S. Uchida, A. K. Jena, T. Miyasaka, J. Nakazaki, T. Kubo, and H. Segawa, *Chem. Lett*., **44**, 1089 (2015). (4) L. Cojocaru, S. Uchida, P. V. V. Jayaweera, S. Kaneko, J. Nakazaki, T. Kubo, and H. Segawa, *Chem. Lett.*, **44**, 1750 (2015). (5) T. Kinoshita, J. Dy, S. Uchida, T. Kubo, H. Segawa, *Nature Photonics,* **2013**, **7**, 535 (2013). (6) T. Kinoshita, K. Nonomura, N. J. Jeon, F. Giordano, A. Abate, S. Uchida, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Grätzel, and H. Segawa, *Nature Commun*., **6**, 8834 (2015).

特 3J17

光電気化学的な水素と有用化学品の同時製造の実用化への展望

○佐山和弘　（産総研　太陽光発電研究センター）

Development and future image on photo-electrochemical production of H_2 and valuable chemicals

Kazuhiro Sayama (AIST, Research Center for Photovoltaics)

１．緒言・目的：さまざまな化学薬品の製造には膨大な化石燃料のエネルギーが使用されており、その省エネルギー化や CO_2 フリー化は非常に重要な課題である。もし、太陽光エネルギーを利用した光電気化学的な化学薬品製造プロセスが高効率・低電圧で実現できれば大きな省エネ効果と低コスト化が期待できるが（図１）、そのような検討例はほとんど無かった。水素を製造販売するだけで利益を上げることは大変であるが、酸素よりも数百倍付加価値のある化成品を製造できれば経済性は飛躍的に向上できる可能性がある。

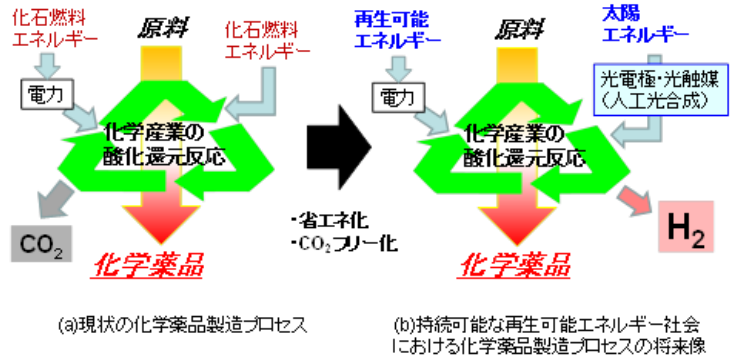


図１：太陽エネルギーによる化学薬品製造の意義の概念図

２．結果および考察：酸化的な化学薬品製造用の多孔質の酸化物半導体光電極を作成し、各種反応を検討した（図２）。酸化剤としては、硫酸水溶液から過硫酸、食塩水溶液から次亜塩素酸塩、炭酸塩水溶液から過酸化水素、ヨウ素酸塩を含む水溶液から過ヨウ素酸塩、Ce^{3+}から Ce^{4+} が効率良く製造できた[1]。半導体光電極の種類、電解条件などを調整することにより、$S_2O_8^{2-}$、ClO^-、H_2O_2 に関しては、これまでの報告の中で最も高い性能が得られた。特に、硫酸水溶液中での過硫酸製造の場合、酸素発生は観測されず、酸化生成物の過硫酸への選択性はほぼ 100 %であった。通常、この電気化学反応を従来の金属電極で進行させるには 2.1 V 以上の電圧が理論上必要であるが、光電極を用いれば0.6 Vからでも反応を進行することができる。太陽光エネルギー変換効率（ABPE 効率）は世界最高の 2.2 %であった。過酸化水素および次亜塩素酸塩も有用な酸化剤であり、特に漂白剤や飲料水の消毒薬として広く使われている。流れた電流に対する生成物選択性は約 54%および 46 %であった。次亜塩素酸塩は現在、直接または間接的な食塩水の電解により膨大な電力エネルギー（1.4 V 以上の電解電圧）を用いて大量に製造されている。光電極と太陽光エネルギーを用いてさらに効率的な次亜塩素酸製造の低電圧化ができれば大きな省エネ効果が期待できる。本講演では上記の紹介やレドックス媒体を用いた太陽エネルギー変換などの人工光合成の実現可能性について述べる。

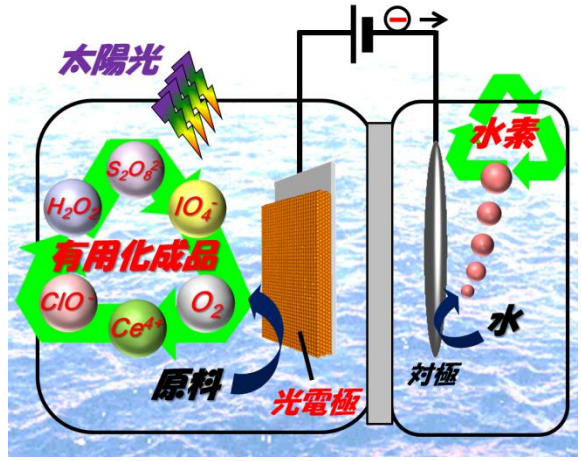


図２：酸化物半導体光電極による水素と有用化成品の同時製造

(1)　産総研プレス発表（2015.3.6）および K. Fuku, K. Sayama et al., ChemSusChem, 8, 1593 (2015).

3J20

ポルフィリン-ビオローゲン-ヒドロゲナーゼ連結単分子層を用いた固相光水素発生反応系における電子移動系の高速化

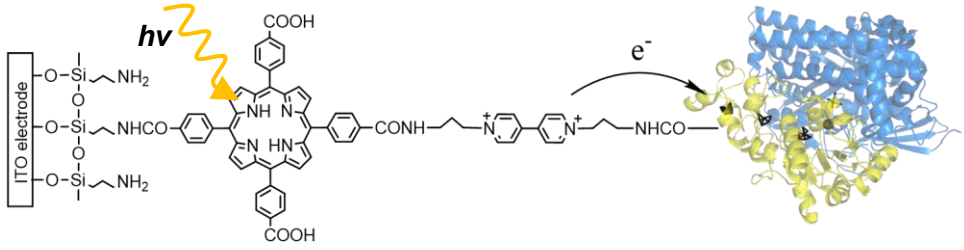
○井上智裕，小出翔太，朝倉則行（東工大）

Increasing electron translate in photoinduced hydrogen evolution system using porphyrin-viologen-Hydrogenase triad immobilized electrode

Tomohiro Inoue, Shota Koide, and Noriyuki Asakura (Tokyo Institute of Technology,)

１．目的

酵素ヒドロゲナーゼを用いた光水素発生反応系は、反応効率を上げるために固体表面上に電子移動系を構築することが望まれている。これまでに Scheme 1 に示すように ITO 電極上に光増感剤であるポルフィリン、電子伝達体であるビオローゲン、酵素ヒドロゲナーゼを連結した光水素発生反応系を開発した。本研究では反応効率の上昇のために、ビオローゲンからヒドロゲナーゼ間の結合距離を短縮し電子移動の高速化を目的とした。Scheme 1 に示す反応系では、ヒドロゲナーゼ表面に存在するアミノ酸残基にビオローゲンを結合させていた。そこで、本研究では電子入口である遠位[4Fe4S]クラスターの鉄にチオール基をもつビオローゲンを直接結合させることを考えた。これにより、酸化還元中心間の距離が短縮できるため電子移動速度の大幅な向上が期待される。ビオローゲンとヒドロゲナーゼの結合方法の検討には金電極を用い、ビオローゲン-ヒドロゲナーゼ連結単分子層を構築し、触媒電流を調べた。



Scheme 1 Schematic structure of Hydrogenase-Viologen-Porphyrin-ITO electrode.

２．実験

固相光水素発生反応系として Scheme 1 に示すポルフィリン-ビオローゲン-ヒドロゲナーゼ連結 ITO 電極を調製した。 はじめに ITO 電極をシラン化した。次にポルフィリン、ビオローゲンを脱水縮合により連結した。最後にヒドロゲナーゼを水素発生が有利になる配向でビオローゲンに結合させた。また、ビオローゲンとヒドロゲナーゼの結合方法の検討のために Fig.1 に示す電極を調製した。はじめに金電極にシスタミンを修飾した。次に、シスタミンが結合していない金原子にチオールビオローゲンを結合させた。この電極にヒドロゲナーゼを修飾した。

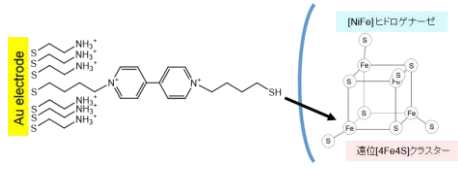


Fig.1 Thiol Viologen / Cystamine mixed monolayer

３．結果および考察

調製したポルフィリン-ビオローゲン-ヒドロゲナーゼ連結 ITO 電極において、光水素発生反応を行なった。電極に定電位を印加し、基底状態の電子をポルフィリンの HOMO に供与し、定常光を照射した。光照射時は非照射時と比べ、電極からポルフィリンへの電子供与の電流値が増加した。6 時間の反応後気相を採取した結果、水素発生が確認された。以上から、調製した電極において光水素発生反応が進行していることがわかった。また、Fig.1 に示す電極にヒドロゲナーゼを修飾し電気化学測定を行なった結果、触媒電流が見られた。このことから遠位[4Fe4S]クラスターにビオローゲンが結合したことが示唆された。

3J21

赤外光音響分光法を用いた半導体微粒子の電子物性の評価

○古賀宣憲，村上直也（九工大）

Evaluation of the Electron Trap Levels of Titanium(IV) Oxide Particles using Infrared Photoacoustic Spectroscopy

Nobunori Koga, Naoya Murakami, (Kyushu Inst. of Tech.)

１．目的

酸化チタンは励起光照射下で強い酸化作用を持つことから光触媒に応用されている．酸化チタン上の光触媒反応は，紫外光照射によって生成したホールと電子が表面に移動し，吸着物と反応することで進行すると考えられている[1,2]．しかし酸化チタン中に欠陥が存在すると，電子が欠陥へトラップされることで光触媒活性に大きな影響を与えることが分かっている．よって酸化チタンの欠陥状態を調べることはその特性を決める上で重要であるが，欠陥そのものを定量的に観測することは難しく，電子が酸素欠陥にトラップされた際に生じる三価のチタン(Ti^{3+})を測定する必要がある。Ti^{3+}は分光的に検出可能であるが，一般的に用いられている分光法ではバルクの情報が主に観測され，反応が進行する界面の情報を得ることが難しい．光音響分光法(PAS)は分光法の一種で，光励起による温度上昇を音として観測することが出来る．この分光法では光散乱の強い半導体微粒子といった材料も測定することが可能で，光触媒反応中の酸化チタン表面の Ti^{3+}を観測することが出来る[3,4]．そこで本研究では赤外光音響分光法(FTIR-PAS)を用いて，光触媒反応が起きている酸化チタン表面の電子準位を評価することを目的とした．

２．実験

酸化チタンは日本触媒学会の参照触媒を用いた．FTIR-PAS 測定はアルミ製の本体に NaCl 窓と 2 つのガス流入口を持つ自作のセルを用い，実験を行った．酸化チタン試料をセルにつめた後，気化させたエタノール蒸気を含む N_2 ガスで置換した．測定は室温で行い，FTIR(Nicolet iS10)，LED(Nichia NCSU033B 波長 365nm)を赤外光、紫外光源として用いた．PA 信号はマイクを用いて検出し，フーリエ変換を行い炭素粉末で標準化した後に FTIR-PAS スペクトルとした．

３．結果および考察

FTIR-PAS を用いて紫外線照射下の酸化チタンの測定を行った．JRC-TIO6(ルチル型)の FTIR-PAS スペクトルを図 1 に示す．(a)が照射前，(b)が照射後を示している．(a)(b)ともにエタノールに帰属するスペクトルが見られた(1050, 1250, 1400, 2900, 3670 cm^{-1})．(b)においてベースラインの上昇が見られ，5800cm^{-1}が最大であった．このベースラインの上昇は報告されている Ti^{3+}濃度が高い試料ほど大きくなった．また酸素雰囲気で実験を行った場合，ベースラインの上昇が見られずエタノールの分解が進行した．これらのことより，このベースラインの上昇は電子が粒子中の欠陥に溜まることで，伝導帯より低い位置にTi^{3+}の電子準位が生成されことに由来するものと考えた[3]．またこのベースラインの上昇より Ti^{3+}の準位の位置を推定したところ，この準位はルチル型の酸化チタンでは浅い準位に，アナターゼ型では深い準位に存在し，結晶構造によって出来る電子準位は異なることがわかった．これにより赤外光音響分光法は酸化チタン微粒子の電子物性を解析する上で有効な測定方法といえる．

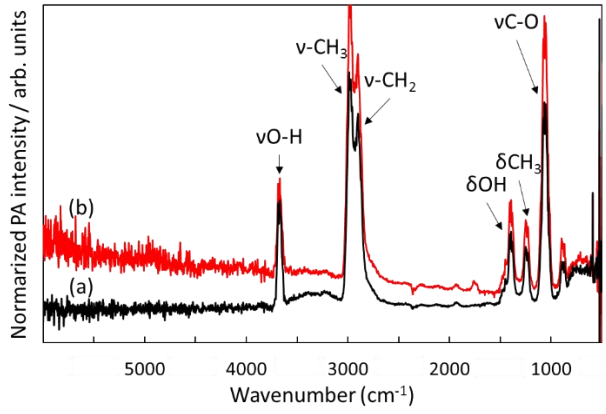


図 1 JRC-TIO6 の FTIR-PAS スペクトル

(1) A. Mills, S.L. Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **108**, 1-35 (1997)
(2) O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *J. Solid State Chem.* **32**, 33-177 (2004)
(3) N. Murakami, O.O.P. Mahaney, R. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, *J. Phy. Chem. C*, **111**, 11927-11935 (2007).
(4) N. Murakami, O.O.P. Mahaney, T. Torimoto, B. Ohtani, *Chem. Phy. lett*, **426**, 204-208 (2006)

3J22

$ZnRh_2O_4$ 光カソード電極を用いた可視光照射下での水分解反応

○上村 直[1]，横野 照尚[1]（九州工大[1]）

Photoelectrochemical water splitting by using $ZnRh_2O_4$ photocathode under visible light irradiation

Sunao Kamimura,[1] Teruhisa Ohno[1] (Kyushu Institute of Technology [1])

１．目的

光触媒電極を用いた水分解反応は，水を原料としたクリーンな水素製造技術として大きな関心を集めている．とくに太陽光エネルギー利用の観点から，可視光照射下で水分解反応に活性をしめす光触媒電極の開発が積極的に進められている．これまでに $BiVO_4$ や WO_3，α-Fe_2O_3 など優れた光アノード電極は数多く報告されているが，光カソード電極に関していえば代表的な材料として挙げられるものは少ない．

$ZnRh_2O_4$ はバンドギャップが約～2 eV の可視光応答型光触媒である[1,2]．これまでに我々は $ZnRh_2O_4$ 粉末を FTO 基板上に泳動電着させることで光電極化し，$ZnRh_2O_4$ が光カソードとして機能することを見出している[3]．しかし，多孔質な $ZnRh_2O_4$ 微粒子膜の粒界抵抗に起因するためか，光電流値が低いという問題点があった．そこで我々は $ZnRh_2O_4$ 電極のさらなる特性向上を目指し，ネッキング処理に注目した．本研究では ZnO 前駆体溶液を作製し，$ZnRh_2O_4$ 電極上にドロップキャストすることで ZnO ネッキング処理を施した．そして光電気化学特性を評価し，可視光照射下での水分解反応（水素生成反応）を検証した．

２．実験

ZnO，Rh_2O_3 粉末を量論比で混合し，大気中 800℃で 24 時間焼成を行い，$ZnRh_2O_4$ 粉末を合成した．次に得られた粉末をアセトン中で超音波分散させ，ヨウ素を少量加えた後，FTO 基板上に泳動電着させることで $ZnRh_2O_4$ 光電極を得た．ZnO 前駆体溶は酢酸亜鉛，モノエタノールアミンを 2-メトキシエタノールに加えた後，室温で 24 時間激しく撹拌することで得た．この前駆体溶液を $ZnRh_2O_4$ 光電極上にドロップキャストした後， 400℃で 1 時間熱処理を行い $ZnO/ZnRh_2O_4$ 光電極を得た．光電気化学特性は $ZnRh_2O_4$ 電極を作用極，白金コイルを対極，Ag/AgCl 電極を参照電極とした三極式測定により評価した．支持電解質としては Ar パージされた 0.1M Na_2SO_4 水溶液を用いた．光源としては L-42 フィルターを搭載したキセノンランプを用いた．

３．結果および考察

$ZnRh_2O_4$ 光電極および $ZnO/ZnRh_2O_4$ 光電極の光電流測定結果を Fig.1 に示した．両者の電極ともに約 1.2 V vs. RHE からカソード応答が確認された．さらに ZnO ネッキング処理した電極は，約−250μA/cm^2（0 V vs. RHE）の光電流値を示し，未処理のものと比較して約 2 倍以上の光電流特性の向上を見出した．ZnO と $ZnRh_2O_4$ は pn 接合を形成することが報告されており[4]，したがって ZnO ネッキング処理により，粒子同士の密着性の向上のみならず pn 接合による効率的な電荷分離が起きていると考えられる．$ZnRh_2O_4$ 光電極および $ZnO/ZnRh_2O_4$ 光電極を用いて 0 V vs. RHE の条件下で光電気化学分解（90 分間）を行った時の水素生成量は，それぞれ 1.2 μmol，3.5 μmol であり，両電極ともに約 80%のファラデー効率で水素生成が確認された．詳細については講演にて議論する．

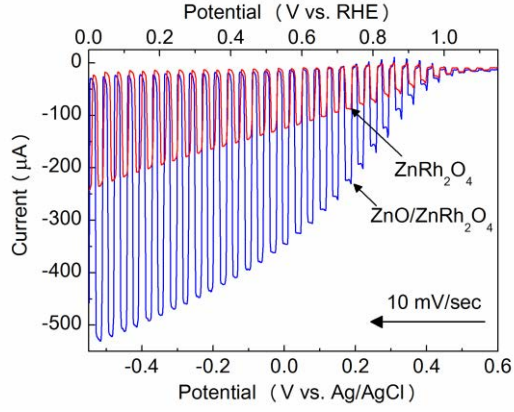


Fig.1 Current−potential curves in aqueous 0.1 M Na_2SO_4 solution (pH 6) under chopped visible light irradiation (λ> 420 nm, 100 mW/cm^2) for $ZnRh_2O_4$ electrode and $ZnO/ZnRh_2O_4$ electrode. Electrode area was 2 cm^2.

(1) H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, K. Ueda, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1207 (2002).
(2) Y. Takimoto, T. Kitta, and H. Irie, *Int. J. Hydrogen Energy,* **37**, 134 (2012).
(3) 上村直, 田中海, 横野照尚,「固相法により作製した $ZnRh_2O_4$ 電極を用いた光電気化学的 CO_2 還元」, 1F10, 2015 年電気化学秋季大会
(4) H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 823 (2003).

3J23

光化学系 II 複合体で表面修飾された層状複水酸化物電極による水の光酸化

○加藤 優[1]，佐藤 久子[2]，杉浦 美羽[2]，八木 一三[1]（北海道大学[1]，愛媛大学[2]）

Photoelectrochemical water oxidation catalyzed by layered double hydroxide electrodes functionalized with Photosystem II

Masaru Kato,[1] Hisako Sato,[2] Miwa Sugiura,[2] and Ichizo Yagi[1](Hokkaido Univ.,[1] Ehime Univ.[2])

１．目的

光化学系 II 複合体(PSII)は光合成タンパク質の一つであり，太陽光エネルギーを利用して水を酸化し酸素を発生する自然界唯一の酸素発生酵素である．PSII の光触媒機能や電荷分離機能などの解明は，光合成の理解および PSII を模倣した高効率人工光触媒の開発などにつながるために非常に重要である．酵素光電気化学は PSII の光触媒活性能を明らかにする最適な手法のひとつであり，[1] PSII から電極への電子移動経路[2]や電極上での配向制御[3]などが解明されているが，PSII 電極の光電流値や安定性の低さが PSII 光電気化学研究の大きな妨げとなっている．本研究では，PSII 電極の光電流応答および安定性の向上を目指し，層状複水酸化物(LDH)で表面修飾されたインジウムスズ酸化物(ITO)電極の作製および PSII-LDH 電極による水の光酸化に伴う光電流応答測定を行ったので，その結果について報告する．

２．実験

ITO 電極上に urea hydrolysis 法により 2 種類の LDH，MAl-CO_3 LDH (M = Mg or Co)を直接成長させ，次に LDH の層間にある炭酸イオンを$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$に交換し，そして，得られた LDH 電極表面に PSII を固定化することで PSII-MAl LDH 電極を作製した (Fig. 1)．なお PSII は好熱性シアノバクテリア *T. elongatus* から単離したものを用いた．得られた LDH 電極の同定は SEM, XRD, IR によって行い，PSII-LDH 電極の光電流応答測定は Pt 対極と Ag|AgCl (3 M NaCl)参照電極を用い，40 mM MES, 15 mM $CaCl_2$, 15 mM $MgCl_2$, 100 mM NaCl (pH6.5)の電解質水溶液中で，可視光照射下(>600 nm, 100 mW cm^{-2})，+0.3 V vs. Ag|AgCl で行った．

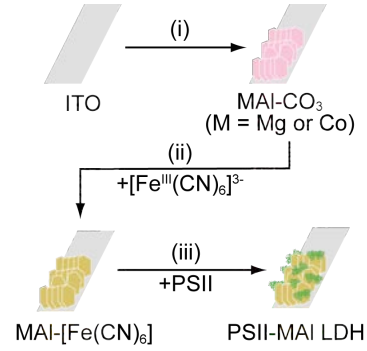


Fig. 1. PSII 電極作製手順

３．結果および考察

PSII MAl-LDH 電極の光電流応答の測定を行った結果，光電流応答が観測された．PSII 未修飾電極，または，PSII の水の酸化触媒部位である Mn_4CaO_5 cluster を取り除いた Mn-depleted PSII で修飾された LDH 電極が光電流応答を示さなかったことから，光電流応答は PSII の光触媒機能，即ち PSII による水の光酸化によるものと考えている．電極上に固定化された PSII の酸素発生におけるターンオーバー頻度を光電流値から算出した結果，MgAl LDH 電極では 0.07±0.03 mol O_2 (mol PSII)$^{-1}$ s^{-1}, CoAl LDH 電極では 0.5±0.1 mol O_2 (mol PSII)$^{-1}$ s^{-1} となった．PSII は CoAl-LDH 電極上でより高い酸素発生活性を示したが，これは酸化還元活性な Co イオンを有する CoAl-LDH 内での電荷輸送能が MgAl-LDH に比べて優れているためと考えている．PSII-CoAl LDH 電極の光電流値の安定性を調べたところ，光照射後 1 時間後で光照射開始直後の電流値の約 50% が観測できた．これは従来の PSII 電極[2,3]に比べると大幅な安定性の向上であり，PSII から電極への高効率電子移動によるものと考えている．当日は，PSII−電極間の光電子移動経路についても議論する．

参考文献

(1) M. Kato, J.Z. Zhang, N. Paul, and E. Reisner, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6485-6497 (2014).
(2) M. Kato, T. Cardona, A.W. Rutherford, and E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8332-8335 (2012).
(3) M. Kato, T. Cardona, A.W. Rutherford, and E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10610-10613 (2013).

3J24

PSII 反応中心と酸化マンガンにおける有機物配位子の安定性の比較

○林　徹[1]，山口　晃[2]，橋本和仁[1]，中村龍平[2]（東大[1]，理研[2]）

Comparison of the Stability of Organic Ligands on the Oxygen Evolving Center of Photosystem II and Manganese Oxide Water Oxidation Catalysts

Toru Hayashi,[1] Akira Yamaguchi,[2] Kazuhito Hashimoto,[1] and Ryuhei Nakamura[2] (UTokyo,[1] RIKEN[2])

１．目的

水は自然界で最も豊富な電子源であり，プロトンや CO_2 の還元での化学燃料合成に向けて，水の酸化による酸素発生に対する高効率かつ安定な触媒が求められている．自然界では唯一光合成系 II（PSII）の Mn_4 クラスターが酸素発生を触媒しており，その高い活性にはクラスターに配位するアミノ酸残基が不可欠である [1]．触媒回転数は 10^6 にも達し，配位子は基本的に分解しない [1,2]．当グループでは酸化マンガンにおいて，有機物配位子がヤーンテラーひずみを誘起して反応中間体 Mn^{3+}を安定化し，酸素発生活性を向上させることを見出している．しかし人工系では，配位子の酸化により活性は徐々に低下する [3]．そこで本研究では高活性かつ安定な Mn 系酸素発生触媒構築に向けた知見の獲得を目的とし， Mn_4 クラスターに配位するアミノ酸の類似体塩基存在下で α-MnO_2 電極により酸素発生を行うことでモデル人工系での配位子酸化過程を検討するとともに，PSII における配位子酸化に関わるエネルギー論を解析し，両系を比較した．

２．実験

電解質に添加するアミノ酸類似体塩基としては安息香酸，イミダゾール，グアニジンを，支持電解質には Na_2SO_4 を用い，塩基添加前後での α-MnO_2 電極（FTO 基板）による酸化反応を LSV，ならびに蛍光式センサーや質量分析による O_2，CO_2 測定により検討した．PSII のエネルギー論に関する文献調査を併せて行った．

３．結果および考察

安息香酸またはイミダゾールの添加時は，アノード電流立ち上がり電位の負方向へのシフトとともに酸素発生過電圧の減少が見られた．ただしイミダゾール添加時は，アノード電流の増加が酸素発生増加より顕著であった（Fig. 1）．インレット質量分析により O_2 発生と同時に CO_2 の発生が観測されたことと一電子酸化電位を考慮すると，イミダゾールは水に優先して多電子移動過程により分解したと考えられる．なおグアニジン添加時は，電流，O_2 ともに変化は見られなかった（Fig. 1）．

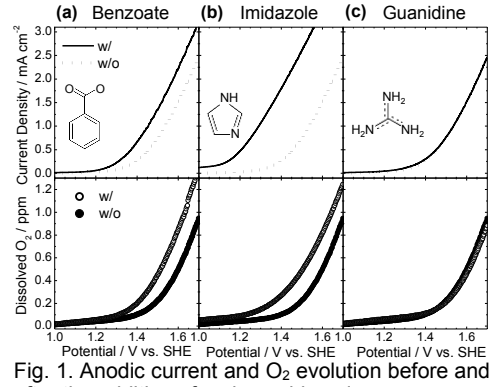


Fig. 1. Anodic current and O_2 evolution before and after the addition of amino acid analogs.

PSII では基本的に配位子は分解しないが，Mn_4 クラスターに配位するヒスチジンの一電子酸化による過渡的ラジカル生成の有無が議論となってきた [4]．しかし各分子のエネルギー論を考えると（Fig. 2）[5]，水中での一電子酸化電位はチロシン（0.90 V（vs. SHE））の方がヒスチジン（1.14 V）より負であり，PSII 中においても P_{680} での電荷分離により生じた正孔が速やかにチロシン（Y_Z）に緩和した後はヒスチジンラジカルの生成は熱力学的に不可能となると考えられる．しかし，ヒスチジンの多電子酸化は熱力学的に可能であり，PSII では速度論的機構によりこれを防いでいると考えられる．

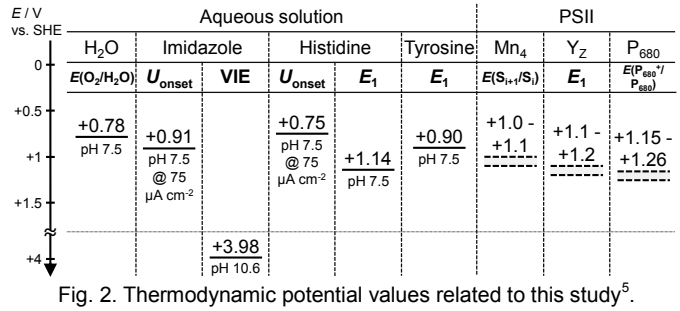


Fig. 2. Thermodynamic potential values related to this study[5].

以上より，モデル人工系と PSII の配位子酸化における差はイミダゾリル基の多電子酸化の有無であると考えられる．PSII が速度論的に配位子酸化を防ぐ機構の解明とそれを踏まえた材料設計が，今後の Mn 系酸素発生触媒の開発に重要となると考えられる．当日は，モデル系での塩基による活性向上の反応機構についても議論する予定である．

(1) R. J. Debus, *Coord. Chem. Rev.* **252**, 244 (2008). (2) N. Cox *et al.*, *Science* **345**, 804 (2014). (3) T. Takashima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1519 (2012); **134**, 18153 (2012). (4) N. Cox *et al.*, *BBA Bioenerg.* **1827**, 1020 (2013). (5) B. Jagoda-Cwiklik *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 3499 (2008); S. Navaratnam *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 2577 (1998); H. Dau *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1861 (2009); D. J. Vinyard *et al.*, *Annu. Rev. Biochem.* **82**, 577 (2013).

3J25

混合価数酸化物 Sn_3O_4 光触媒を用いた各種犠牲剤溶液からの水素発生及び酸素発生の検討

○田邉 豊和[1],橋本 真成[1],谷川 龍弘[1],郡司 貴雄[1],金子 信悟[2],松本 太[1]
（神奈川大学[1]，神奈川大学工学研究所[2]）

Hydrogen and Oxygen evolution from aqueous solution in the presence of various sacrifice agents over mixed-valence tin oxide Sn_3O_4 photocatalyst

Toyokazu Tanabe[1], Masanari Hashimoto[1], Tatsuhiro Tanikawa[1], Takao Gunji[1], Shingo Kaneko[2], Futoshi Matsumoto[1]
(Kanagawa Univ.,[1] Research Institute of Engineering for Kanagawa Univ.,[2])

１．目的

可視光応答性光触媒による水分解やアルコール等の犠牲剤水溶液からの水素発生はクリーンな水素製造技術として注目されている．現行の可視光応答性光触媒の多くは希少金属や毒性元素が多く含まれておりコストや環境対応の面で課題を抱えている．混合原子価酸化物 Sn_3O_4 は安価で環境調和性の高い可視光応答性の Sn 酸化物であり，水素発生に十分な伝導帯位置を有していることから，[1,2] 太陽光を利用したクリーンな水素発生に適している．そこで本研究では Sn_3O_4 の可視光照射下における各種アルコール犠牲剤水溶液からの水素発生及び水分解反応への応用検討を目的とした還元犠牲剤を用いた酸素発生について検討を行った．

２．実験

Sn_3O_4 の合成は水熱反応により行った．純水に塩化スズ二水和物($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)，クエン酸三ナトリウム($Na_3(C6H_5O_7)$)を溶解させ，NaOH で pH を調整した後，オートクレーブ中 180 ℃で反応を行った．犠牲剤水溶液からの水素及び酸素発生反応は閉鎖循環装置を用い，可視光（光源 300 W Xe ランプ，Hoya L-42 λ > 420nm）照射下で行い，気相成分は GC-TCD，液相成分は IC で分析した．

３．結果および考察

Fig.1 に可視光照射下における各種アルコールからの水素発生活性を示す．炭素数 1-4 までのアルコール及び多価アルコールである Glycerin から水素発生を確認した．tert-butanol 及び Glycerin からは，犠牲剤として多用されている Methanol よりも多くの水素生成量を確認した．また，Ethanol や Propanol 及び Butanol の各異性体において CO_2 が観察されたことから，これらの一部は完全酸化まで進行していると考えられる．Methanol の酸化反応経路を検討するため Methanol 及びその酸化反応中間体である CH_2O，HCOOH 各溶液を用いて同条件での反応を行い，気相及び液相における生成物の定量を行った(Table1)．Methanol 及び CH_2O 溶液では反応後の液相に HCOOH が検出され，気相成分では H_2 のみが検出された．HCOOH 溶液を用いた反応では有意な H_2 が確認されなかったことから Methanol の酸化は HCOOH まで進行していることが分かった．一方，硝酸銀溶液を用いた酸素発生の検討では有意な酸素発生は確認されなかった．Sn_3O_4 の価電子帯位置は十分に酸素発生が可能であるため，[2] 水分解反応には最適な助触媒担持を検討する必要があると考えられる．

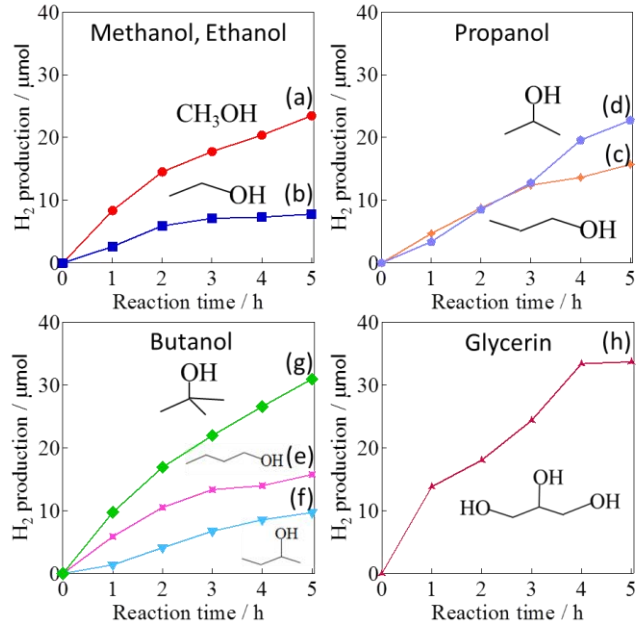


Fig. 1. Hydrogen production from aqueous solution in the presence of various alcohols over Sn_3O_4 under visible light irradiation (λ > 420nm) :(a) Methanol, (b) Ethanol, (c) 1-propanol, (d) 2-propanol, (e) 1-butanol, (f) 2-butanol, (g) tert-butanol, (h) Glycerin

Table 1 Reaction products measured after visible light irradiation (λ > 420nm) for 5h from 2.5M CH_3OH, CH_2O, and HCOOH solution.

	H_2 (μmol)	CH_2O (μmol)	HCOOH (μmol)
Reactant (2.5M)			
CH_3OH	23.5	<1	15
CH_2O	25.8	—	45
HCOOH	0.6	No data	—

(1) M. Manikandan *et. al, ACS Appl. Mater. Interfaces*. **6**, 3790, (2014).
(2) M. Hashimoto *et. al.*, *J Nanosci. Nanotechnol*. to be submitted

3J26

Preparation and photocatalytic activity of metallic bismuth-modified titania photocatalysts

Reo Ikeda,[1] Bunsho Ohtani,[1] Hynd Remita,[2] Christophe Colbeau-Justin[2] and Ewa Kowalska[1]
(Hokkaido University[1] and University of Paris-Sud[2])

1. Introduction

There have been reported various surface modifications of titanium(IV) oxide (titania) photocatalysts to improve their photocatalytic performances. Platinum deposition is one of the effective and promising modifications, especially for hydrogen evolution utilizing photoexcited electrons in the conduction band of titania,[1] but further study is needed to expensive platinum with the other compounds which are less expensive and non-toxic. Bismuth is one of the candidate for the surface modifiers. There are several papers on bismuth-modified titania photocatalysts, although only their photocatalytic activity under visible-light irradiations were discussed.[2] Here we report the preparation of bismuth-modified titania photocatalysts through photodeposition and photocatalytic activities for two kinds of reactions.

2. Experimental

To 50vol% aqueous methanol with titania particles (Showa Denko Ceramics FP-6), an aqueous bismuth(III) chloride (corresponding to 0.1–5wt% of titania) was added, and the resulting suspension was irradiated (> 290 nm) by a high-pressure mercury arc under argon at 298 K with magnetic stirring (1000 rpm). The thus bismuth-photodeposited samples were recovered by 2 or 3 processes out of following 4 processes: (1) washing with water [w], (2) washing with water and methanol [mw], (3) vacuum drying at 473 K [vd473] and (4) freeze drying [fd]. Samples codes are "bi-" followed by the recovery processes, e.g., "bi-vd473-w-fd". Photocatalytic activities were evaluated for (a) oxidative decomposition of acetic acid into carbon dioxide in water under aerated conditions and (b) hydrogen evolution from aqueous methanol containing chloroplatinic acid as a precursor for in-situ platinum photodeposition under irradiation at > 290 nm. Time-resolved microwave conductivity (TRMC) measurements were performed to obtain charge carrier dynamics.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the photocatalytic activity of 2wt% bismuth-modified samples for acetic acid decomposition with reference to that of bare base titania (FP-6). Except for the samples recovered with processes of methanol washing (b and c), the activity was extensively enhanced. XPS analysis suggested that most of once-deposited bismuth on titania was dissolved in not-deaerated methanol to result in poor enhancement of activity and deposited (fixed) bismuth was metallic and/or oxide forms. Control experiments revealed that once fixed bismuth deposits were stable even in aerobic photocatalytic conditions. The activity was increased along with the bismuth amount up to 2wt% and almost constant at the higher loading. On the other hand, photocatalytic activity of these bismuth-doped titania for methanol dehydrogenation was higher than that of bare titania, but much lower than platinum-photodeposited titania without bismuth and the bismuth modification even lowered the activity of platinum-deposited titania, i.e., the activity of bismuth-deposited titania was not enhanced by platinization.

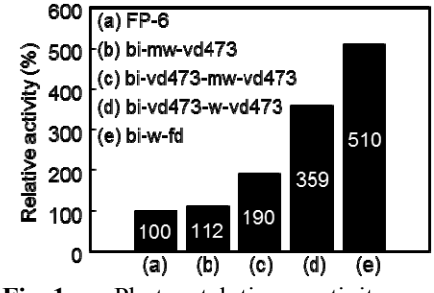


Fig. 1 Photocatalytic activity of 2wt% bismuth-deposited titania (FP-6) for oxidative decomposition of acetic acid in water under air.

In the TRMC results, peak signal intensity (I_{max}) just after photoexcitation (355 nm pulse), corresponding to total carrier density, was independent of the samples while decay rate, reflecting electron-hole recombination, depended on the samples to result in much different signal intensity at 100 ns (I_{100}). Bismuth modification might prolong the life time of charge carriers. Figure 2 shows the plot of relative photocatalytic activity of bismuth-modified samples against relative life time (I_{100}/I_{max}), indicating that modified bismuth might capture electrons and catalyze transfer to oxygen on the surface.

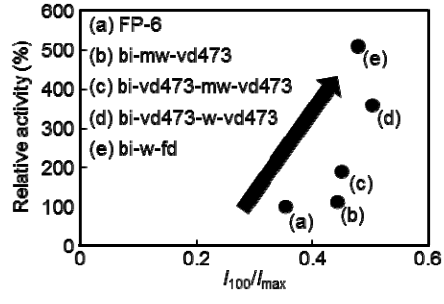


Fig. 2 Relative photocatalytic activity of 2wt% bismuth-deposited titania (FP-6) for oxidative decomposition of acetic acid as a function of relative life time of charge carrier evaluated by TRMC.

[1] B. Ohtani, K. Iwai, S.-i. Nishimoto and S. Sato, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 3349 (1997). [2] W. Yi, C.Yan, M. S. Hamdy, J Baltrusaitis and G Mul, *Appl. Catal. B: Environ.* **154–155**, 153 (2014).

3J27

The Development and Evaluation of a Cu-Zn Bimetallic Catalyst for Carbon Dioxide Reduction.

Ge Yin (D2, yin.g.aa@m.titech.ac.jp),[1] Srinivasan Nagarajan,[1] Hideki Abe,[1,2], Etsuo Sakai,[1] and Masahiro Miyauchi[1]
(Tokyo Institute of Technology.,[1] National Institute for Materials Science.[2])

１．目的

Electrochemical and photocatalytic CO_2 reduction systems, which mean converting CO_2 into organic fuels, such as methane, methanol, carbon monoxide or formic acid under electricity or solar energy, have attracted much attention as a solution for the energy shortage and the Greenhouse issue. To achieve high conversion rate and products selectivity, efficient CO_2 reduction photocatalysts and co-catalysts are indispensable. In the present research, a Cu-Zn bimetallic material was developed as CO_2 reduction catalyst. This material consists of ubiquitous elements and can be facilely prepared. The surface CO binding strength of copper and zinc[1] also implied that the Cu-Zn bimetallic would behave high selectivity for CO_2 reduction in both electrochemical CO_2 reduction system and photocatalytic CO_2 reduction system.

２．実験

Both Cu-Zn electrodes and Cu-Zn nanoparticles grafted $SrTiO_3$ powders were prepared for electrochemical or photoelectrochemical evaluation and photocatalytic evaluation, respectively.

To prepare an electrode, pure Cu was firstly sputtered onto the surface of pure Ti sheets. Then the Cu coated Ti was sealed into a vacuumed quartz tube with Zn and then heated under the temperature higher than the melting point of Zn. The Cu-Zn nanoparticles grafted $SrTiO_3$ powder was prepared by chemical reduction method and the same vacuum sealing method with the electrode fabrication.

３．結果および考察

According to the electrochemical evaluation, the cyclic voltammograph curves and the detection of the products under certain bias-potential proved that the Cu-Zn electrode can catalyze CO_2 reduction with high selectivity under low bias-potential.

Furthermore, we used Cu-Zn bimetallic electrode as a cathode in a photoelectrochemical cell, while a $SrTiO_3$ mesoporous electrode was uses as a photoanode. When the STO photoanode was irradiated under UV light, the photogenerated electrons transferred to the Cu-Zn cathode through the wire and drove CO_2 reduction. The products generation under UV light was shown in Figure 1. We could see obvious CO and CH_4 production from Cu-Zn cathode. When the cathode side was bubbled by Ar gas, there was no product. Also, if the cathode was replaced by pure Ti sheet, CO or methane were hardly detected.

Finally, the Cu-Zn nanoparticles loaded STO powder also successfully reduced CO_2 into HCOOH, CO and CH_4 under UV light irradiation, as shown in Figure 2. Our isotope tracing experiment also proved that the produced fuel products were originated from photocatalytic CO_2 reduction reaction.

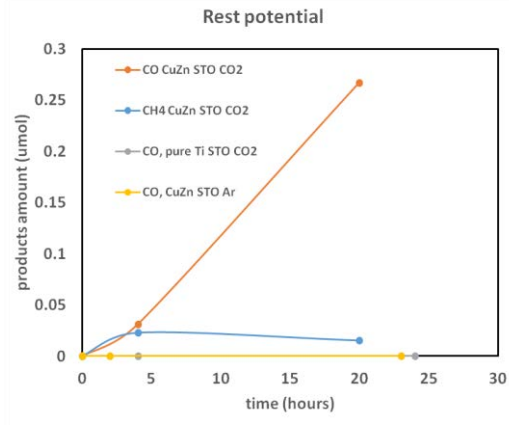


Figure 1. CO and CH_4 production under UV irradiation in the photoelectrochemical system.

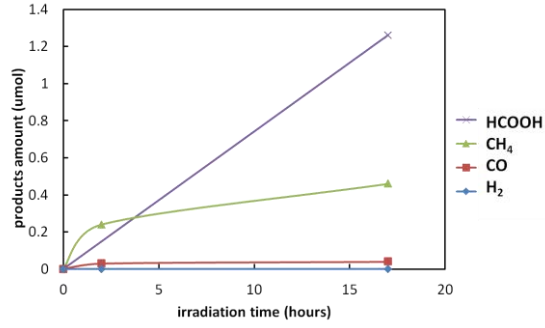


Figure 2. The photocatalytic CO_2 products when the Cu-Zn nanoparticles loaded STO powder was irradiated under UV light.

(1) Kuhl, Kendra P., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 136,14107-14113 (2014)

3J28

Photoelectrochemisty of plasmonic two-dimensional halfshell arrays and their applications

Ling Wu,[1] Natsumi Tsunenari,[2] Gyu Min Kim,[1] Hiroyasu Nishi,[1] Kosuke Sugawa,[2] Joe Otsuki,[2] and Tetsu Tatsuma[1]
(Institute of Industrial Science, the University of Tokyo,[1] College of Science and Technology, Nihon University[2])

1. Introduction

Since we reported plasmon-induced charge separation (PICS) at the Au-TiO_2 interface,[1] a number of studies have focused on development of novel plasmonic materials and devices.[2] Recently, we applied plasmonic halfshell arrays[3] to PICS and fabricated photoelectrodes with two-dimensional Au halfshell arrays on SiO_2@TiO_2 colloidal crystals. The photoelectrodes give negative photopotential shifts and anodic photocurrents in wet cells.[4] Here we examined the dependence of the wet cell performances on the SiO_2 sphere size. We also developed solid-state cells by taking advantage of the two-dimensional structure of the Au halfshell array, which serves both as a light absorber and a current collector.

2. Experimental

The Au halfshell arrays were prepared by evaporating Au on SiO_2@TiO_2 colloidal crystals.[4] The structure of a solid-state cell is shown in Fig. 1.

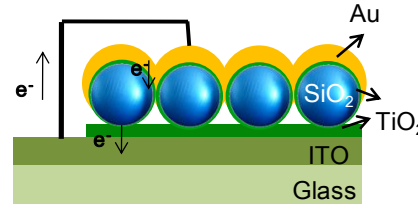


Fig.1. Schematic illustration of the solid-state cell.

3. Results and discussion

All the photoelectrodes with SiO_2 spheres of different size exhibited negative photopotential shifts and anodic photocurrents upon light irradiation at 500-800 nm in an aqueous electrolyte containing 0.5 M ethanol as an electron donor. The photocurrent action spectra (Fig. 2a) are roughly in accordance with the reflectance spectra in the visible region. Relatively large SiO_2 spheres gave high photocurrents. Next we prepared and characterized solid-state cells (Fig. 1). The cell showed good rectification behavior in the dark, indicating that the Au-TiO_2 interface forms a Schottky junction. Under visible light irradiation, the transparent ITO electrode and Au halfshell array electrode showed negative and positive potential shifts. Figure 2b shows short-circuit photocurrent action spectra for the cells with different TiO_2 shell thickness. A thick TiO_2 shell seems to be advantageous for efficient charge separation.

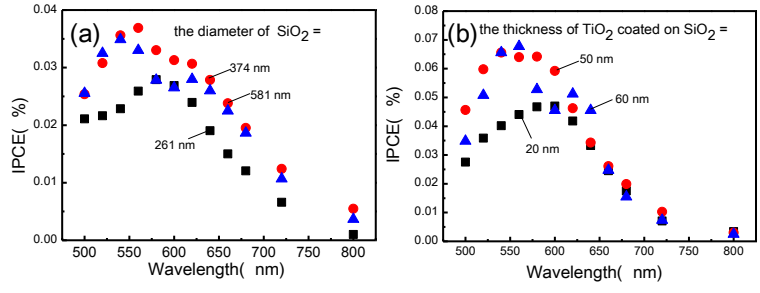


Fig.2. IPCE spectra for (a) the wet cell and (b) the solid-state cell with the Au halfshell array.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(2) T. Tatsuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 1 (2013) (account).
(3) K. Sugawa, T. Tamura, H. Tahara, D. Yamaguchi, T. Akiyama, J. Otsuki, Y. Kusaka, N. Fukuda, and H. Ushijima, *ACS Nano* **7**, 9997 (2013).
(4) L. Wu, H. Nishi, and T. Tatsuma, *APL Mater.* **3**, 104406 (2015).

3J29

電解重合反応を利用したプラズモニック光電変換電極における反応活性サイトの可視化

○南本大穂，戸田貴大，二島　諒，李 笑玮，保田　諭，村越　敬（北大院理）

Visualization of Active Sites for Plasmonic Photo-Conversion System Using Electropolymerization Reactions
Hiro Minamimoto, Takahiro Toda, Ryo Futashima, Xiaowei Li, Satoshi Yasuda, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

１．目的

高耐久性や安価であるという特徴を有する酸化チタン(TiO_2)電極は、次世代のエネルギー変換材料として期待されているが、光電変換能が発現する波長領域が紫外領域に限定されるという事実が汎用化への大きな障壁となっている。近年、Au ナノ構造を表面に修飾した TiO_2 電極が、Au ナノ構造近傍に誘起される局在表面プラズモン共鳴を介して可視―近赤外光を効果的に吸収し、効率的な電子移動反応を可能とすることが報告され、太陽光エネルギーの高効率利用に向けた応用が期待されるようになった[1]。この系では、プラズモン励起に伴い生じる励起電子／正孔対は、TiO_2 表面の空間電荷層による効果的な電荷分離を経て、電子が TiO_2 内に注入され、Au 表面で正孔による酸化反応が効率的に進行すると考えられている。しかしながら、電子移動過程の精密制御を実現する最適な構造設計指針は未だ明確になっておらず、活性サイトの実体も明らかではない。それらの明確化へは、単一構造レベルでの電子移動過程の詳細な調査が極めて重要となると認識されているが、未だその手法は確立されておらず、更なるブレイクスルーが期待されている。そこで本研究では、モノマーの酸化反応によって形成する導電性高分子に着目し、電極表面の励起子生成に伴い進行する導電性高分子析出の観察を通じて、プラズモン光電変換系の電子移動機構を詳細に調査した。

２．実験

TiO_2 単結晶 (Nb 0.05 wt %)表面に、電子線リソグラフィー法を用いて形状制御した二量体の Au ナノ構造を作製した(Au/TiO_2 電極)。作製した Au/TiO_2 電極を作用極として 3 電極式セルを構築し、種々の導電性高分子のモノマーを添加した溶液中で波長 785 nm の近赤外光を照射することで導電性高分子の重合反応を誘起した。近赤外光照射後は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、及び原子間力顕微鏡 (AFM)を用いて電極表面に重合析出した導電性高分子の観察を行った。

３．結果および考察

導電性高分子モノマーである pyrrole 溶液中でそれぞれ異なる偏向方位の近赤外光を Au ナノ構造に照射した後に取得した SEM 像を図に示す。得られた SEM 像では、Au ナノ構造の表面を覆うように析出物が堆積している様子や、偏向方位に依存した明確な位置選択性が確認された。この析出物は近赤外光を照射した Au ナノ構造近傍にのみ確認され、さらにラマン散乱分光測定により、polypyrrole (PPy)特有のラマンバンドが観測されたことから、析出物が PPy であることが確認された。さらに、PPy 重合の電極電位依存性を評価した結果、酸化チタンのフラットバンド電位よりも負電位条件では PPy 重合反応が抑制されることが明らかとなった。この事実は、TiO_2 表面の空間電荷層の消失により励起電子と正孔の再結合が支配的となったために、PPy 重合が抑制されたことを示している。一方で、偏向方位に依存した析出位置は、Au ナノ構造のプラズモン共鳴によって誘起される増強電場の分布に対応している。つまり、電荷移動反応が増強電場の局在するサイトで選択的に進行することが明らかとなった。以上より、導電性高分子の重合反応を利用して、プラズモン共鳴を介した光電変換系における電子移動活性サイトの実体が初めて明らかとなった。さらに重合反応の速度と空間局在性の詳細から光電変換能向上の指針が示された。

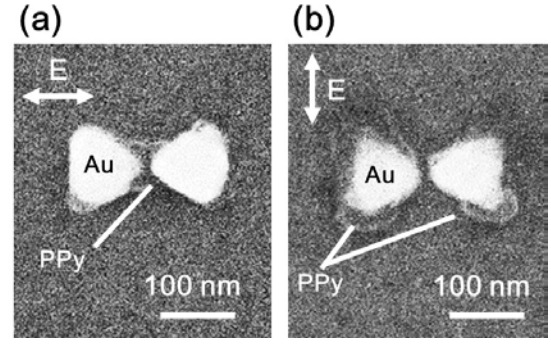


Fig. SEM images of the surface of Au/TiO_2 surface after illumination onto electrolyte solutions containing 10 mM pyrrole monomer. The each polarization direction of incident light is shown in the figures.

(1) Y. Tian, and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).

3J30

プラズモン誘起電荷分離による空間選択的ピロール重合法の開発

○高橋幸奈，古川喜崇，石田拓也，山田　淳（九大院工）

Development of Site-selective Fabrication of Polypyrrole Films Utilizing Plasmon-induced Charge Separation

Yukina Takahashi, Yoshitaka Furukawa, Takuya Ishida, and Sunao Yamada (Kyushu Univ.)

１．目的

ポリピロールやポリチオフェン、ポリアニリンに代表される導電性高分子は、電気発光素子、太陽電池、光化学レジスト、非線形光学材料、電池、ダイオード、化学センサーなどといった応用が期待されている材料である。一方、金や銀などの金属ナノ粒子は、入射光と自由電子の集団振動が共鳴して局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による吸光係数が著しく大きな光吸収が生じる。金属ナノ粒子の高い光吸収特性を活用して、導電性高分子と金や銀のナノ粒子を複合させた有機薄膜太陽電池の性能向上の研究が盛んに行われている。しかし、LSPR の効果を最大限に活かした高効率な光電変換素子を構築するには、導電性高分子とナノ粒子を効果的な配置で組み合わせる必要がある。

また、金属ナノ粒子と酸化チタンのような n 型半導体が接合することで、可視光では応答しにくい酸化チタンが、金属ナノ粒子の LSPR による光吸収によって、酸化力を持つ正孔と還元力を持つ電子を生じるプラズモン誘起電荷分離(PICS)という現象を起こすことが知られている [1]。PICS では、酸化反応は金属ナノ粒子表面で選択的に進行することが期待される。そこで本研究では、金ナノ粒子（AuNP）の近接場光を効果的に利用した有機薄膜光活性電極の創製を目的として、AuNP 担持 TiO_2 基板上で可視光照射によるピロールの酸化重合を試みた。

２．実験

耐熱ガラス上に TiO_2 膜を、titanium di-isopropoxide bis(acetylacetonate)/2-propanol 溶液を用いたスプレイパイロリシス法 [2] によって製膜した。0. 1 mM $HAuCl_4$/水エタノール(v/v=1:1)混合溶液中で、作製した TiO_2 膜に UV を照射し、TiO_2 光触媒還元反応により TiO_2 膜上に AuNP を担持して、TiO_2/AuNP 基板を得た。作製した TiO_2/AuNP 基板を 10 mM ピロール水溶液に浸漬し、熱線吸収フィルターおよび UV カットフィルターを装着した Xe ランプを照射することで、可視光照射によるポリピロールの酸化重合生成を試みた。

３．結果および考察

金属ナノ粒子の LSPR 共鳴波長は、周囲媒体の屈折率増加に伴い長波長シフトすることが知られている。また、ポリピロールは可視域にブロードな吸収を持つ。そこで、光照射前後の TiO_2/AuNP 基板の消失差スペクトルを測定したところ、吸収の増加と、AuNP の LSPR 由来の吸収ピークの長波長シフトが観察されたことから、AuNP 周囲での重合反応の進行が示唆された(Fig. 1)。またこのとき、吸収増加のアクションスペクトルが、AuNP の消失差スペクトルと良い一致を示したことなどから、重合反応が PICS に起因する反応であることが確認できた。なお、光照射前後の TiO_2/AuNP 基板の XPS 表面分析により、生成したものがポリピロールであることを確認している。また、光照射後の SEM 観察より、LSPR の強いナノ空間に選択的にポリピロールを生成していることを確認した。ラマンスペクトル測定の波長依存性より、SERS 効果を観察し、LSPR を効果的に利用できる系の構築に成功したことを確認した。

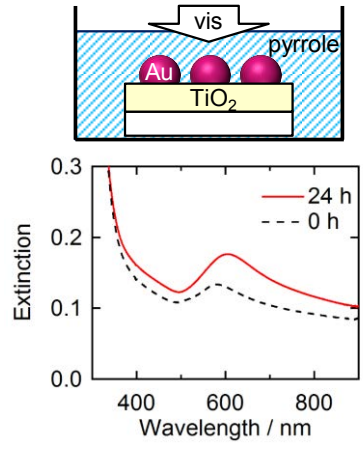


Fig. 1. UV-vis spectra of the AuNP-deposited TiO_2 substrate before and after immersion in an aqueous solution containing 10 mM pyrrole with visible-light irradiation at ca. 100 mW cm^{-2} for 24 h.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(2) Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 182110 (2011).

3J31

量子ドット蛍光体と金ナノ粒子間に生じるエネルギー移動に関する研究

○佐藤桐生[1]，下村栄介[1]，上松太郎[1]，鳥本　司[2]，桑畑　進[1]，（阪大院工[1]，名大院工[2]）

Studies on Energy Transfer between Quantum Dots and Gold Nanoparticles

Kiryu Sato,[1] Eisuke Shimomura,[1] Taro Uematsu,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1]
(Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

金ナノ粒子の持つ局在表面プラズモン共鳴は、金属表面に局所的な電場をもたらし、周囲の分子を強く励起することが知られている。この性質を利用し、蛍光体の光吸収効率の増加を引き起こす研究が行われている。蛍光体のプラズモンによる蛍光増感を誘起する場合、それと同時に蛍光体から金ナノ粒子への蛍光共鳴エネルギー移動（Fluorescence Resonant Energy Transfer : FRET）による蛍光消光が生じる場合がある。本研究は、蛍光体として優れた特性を持つ量子ドット（quantum dots : QD）蛍光体をプローブとして用い、FRET による蛍光消光効果とプラズモンによる蛍光増強効果の関係性について調査した。ナノ粒子の表面修飾剤として分子量制御されたチオール部位を有するポリスチレンを用いることで量子ドット蛍光体－金ナノ粒子間の距離制御を行い、ナノ粒子間で生じる二つの異なるエネルギー移動の粒子間距離依存性を調査した。

２．実験

ナノ粒子の表面修飾剤として、チオール部位を有するポリスチレンを RAFT 重合により合成し、平均分子量 3907 のポリスチレン（PS3937）および同 5307 のポリスチレン（PS5307）を得た。金ナノ粒子は、Brust 法と呼ばれる有機層／水層界面でのイオン層間移動を利用した方法により合成し、その際の表面修飾剤としてポリスチレンまたはドデカンチオール（DDT）を導入した（以下、PS3937-AuNP、PS5307-AuNP および DDT-AuNP と表記）。量子ドット蛍光体として、高い量子効率で可視光発光を示す CdSe/CdS コアシェル型ナノ粒子を合成した。クロロホルム溶媒中で蛍光体とそれぞれの金ナノ粒子を混合し、蛍光寿命測定を行うことで、エネルギー移動速度を比較した。さらに、ナノ粒子をガラス基板上にスピンコートによって塗布し、固体状態での蛍光寿命測定も行った。

３．結果および考察

Figure 1 に CdSe/CdS コアシェルナノ粒子に対して、それぞれクロロホルム溶媒中および無溶媒条件において、金ナノ粒子を添加した際に得られた蛍光減衰曲線を示す。量子ドットから金ナノ粒子へのエネルギー移動による消光が期待されたが、溶液状態においては、DDT-AuNP 添加（QD+DDT-AuNP）時に、蛍光寿命が約 77%に減少したのみで、ポリスチレン修飾金ナノ粒子を混合した場合（QD+PS3937-AuNP および QD+PS5307-AuNP）には、蛍光寿命の変化はなかった（Figure 1a）。ところがナノ粒子溶液を、ガラス基板に塗布したところ、DDT-AuNP の存在によって元の 20%まで蛍光寿命が減少した（Figure 1b）。これは、溶媒のない状態で蛍光体と金ナノ粒子が接近し、エネルギー移動による消光が起こりやすくなったためであると考えられる。一方、PS3937-AuNP を添加した場合の蛍光寿命は元の 76%であり、比較的維持されていたのに加え、さらに分子量の大きい PS5307 を表面修飾剤として用いることで蛍光消光を完全に抑制した。このように、ナノ粒子表面の分子修飾によってエネルギー移動が完全に防止できたということは、ナノ粒子を成膜する際に膜内に高い密度で実装するための重要な技術となる。なお、発表の際はポリスチレン修飾の量子ドット蛍光体の結果についても述べる予定である。

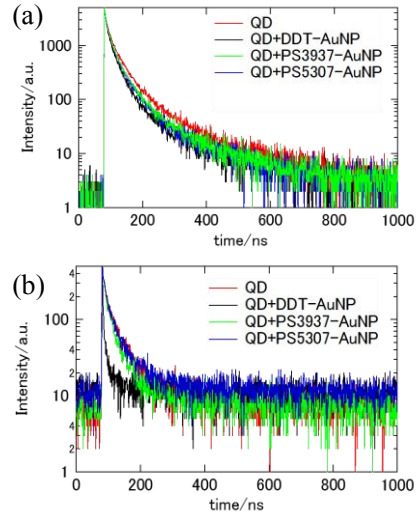


Figure 1. Photoluminescence decay curves for dodecanethiol-capped CdSe/CdS NPs (QD) in the presence or absence of gold NPs (a) in chloroform solution, (b) on glass substrates.

3J32

Cu^+ドープ $AgInS_2$ ナノ粒子の合成と組成に依存して変化する光電気化学特性

○久保勇希[1]，亀山達矢[1]，桑畑進[2]，鳥本司[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Composition-dependent Photoelectrochemical Properties of Cu^+-doped $AgInS_2$ Nanoparticles

Yuki Kubo,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

低毒性元素から構成される半導体ナノ粒子は、粒子サイズや組成に依存した物理化学特性を示すこと、さらに高毒性元素を含まないことから広範囲な用途に利用可能であることから、新規光機能材料への応用を目指して活発な研究対象となっている。中でも、I-III-VI_2 族半導体ナノ粒子は、可視から近赤外光領域に強い吸収をもち、高い量子収率で発光するという特徴を持つことから注目されている。我々の研究グループでは $AgInS_2$(AIS)に着目し、このナノ粒子の光学特性が粒径に依存して変化することを報告した(1)。さらに、ZnS と固溶化させることで作製した ZnS-$AgInS_2$ 固溶体(ZAIS)ナノ粒子は、水素発生反応に対する光触媒として働くことを報告した(2)。ZAIS ナノ粒子の光吸収特性は、約 700 nm 以下の可視光領域で組成制御により自在に制御できる。一方、太陽光エネルギーの効果的な利用のためには、近赤外領域の光をより強く光吸収できる材料開発が必要である。そこで本研究では、近赤外領域にエネルギーギャップをもつ $CuInS_2$ と $AgInS_2$ との固溶体ナノ粒子を作製するために、$AgInS_2$ ナノ粒子への Cu^+ドーピングを試みた。さらに得られたナノ粒子の組成が、光電気化学特性に及ぼす影響を詳細に評価した。

２．実験

$AgInS_2$ ナノ粒子は、各金属酢酸塩をチオ尿素と共にオレイルアミン、1-ドデカンチオール混合溶媒中にて 250 ℃で 10 分間加熱することで合成した。また、様々な Ag/Cu 比となるように前駆体として酢酸銅を添加することで Cu^+ドープ $AgInS_2$ ナノ粒子((Ag,Cu)InS_2)を得た。得られた懸濁液を遠心分離することによって、上澄み溶液を回収した。この溶液をメタノールにより洗浄し、クロロホルムに分散させることでナノ粒子が均一に分散した溶液を得た。

３．結果および考察

Fig.1 は、様々な比で Cu をドープした(Ag,Cu)InS_2 ナノ粒子の吸収スペクトルである。$AgInS_2$ の吸収スペクトルの吸収端は 650 nm 付近であるが、Cu の仕込み量が増加していくにつれて吸収端が長波長側にシフトした。TEM 観察により、粒子組成に関わらず球状粒子（平均粒径：約 5.4 nm）が生成したことがわかった。これらのことから、得られた(Ag,Cu)InS_2 粒子は、$AgInS_2$ の一部の Ag が Cu に置換した構造であることが示唆される。

作製した $AgInS_2$ および(Ag,Cu)InS_2 粒子を FTO 基板上に担持し、その光電気化学特性を評価した。用いた (Ag,Cu)InS_2 粒子の Ag/Cu 比は、EDX より 0.87/0.12 と求まった。電極に光照射すると、アノード光電流が得られた。Fig. 2 は得られた光電流の作用スペクトルである。光電流の立ち上がり波長は、吸収スペクトルの吸収端とよく一致し、担持したナノ粒子の光励起に由来する光電流であることがわかった。光電流－電位曲線におけるアノード光電流の立ち上がり電位は、$AgInS_2$ および(Ag,Cu)InS_2 粒子においてそれぞれ、-0.24 および-0.33 V vs. Ag/AgCl となった。このことは、粒子中の Cu ドープ量の増大によって、電子エネルギー構造が変化したことを示唆する。

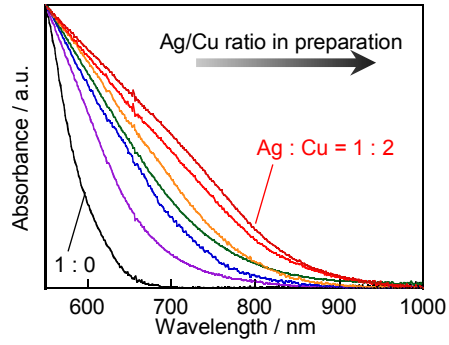


Fig.1 Absorption spectra of (Ag,Cu)InS_2 nanoparticles prepared at various ratios of Ag/Cu.

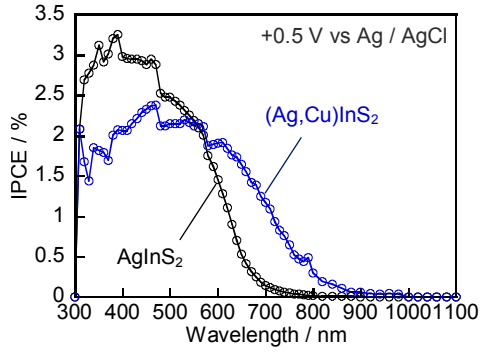


Fig.2 Action spectra of the photocurrent by the irradiation to $AgInS_2$ and (Ag,Cu)InS_2 nanoparticle-immobilized FTO electrodes.

(1) T. Torimoto et al., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 21895−21902.
(2) T. Torimoto et al., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 2511−2520.

3J33

バンド端発光を示す ZnTe-AgInTe$_2$ 固溶体ナノ粒子の合成と光電気化学特性

○杉浦航太 [1]，亀山達矢 [1]，桑畑進 [2]，鳥本司 [1]（名大院工 [1]，阪大院工 [2]）

Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Band-edge-emitting ZnTe-AgInTe$_2$ Solid Solution Nanoparticles

Kouta Sugiura,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

1．目的

近赤外光領域にエネルギーギャップ（Eg）をもつ半導体ナノ粒子は、太陽光を幅広い波長域で吸収することが可能であり、太陽電池の光吸収層としての利用が期待されている。また、これらのナノ粒子中で光生成したキャリアは再結合の際に近赤外発光することから、*in vivo* イメージング用のマーカーとしての応用が検討されている。私たちは、これまでに Pb や Cd などの高毒性重金属を含まない、新規近赤外発光ナノ粒子として AgInTe$_2$ ナノ粒子を液相化学合成し、波長 1100 nm 付近で発光量子収率約 18 %の比較的鋭い発光ピークを示すことを報告した [1]。一方、AgInTe$_2$ などの I-III-VI$_2$ 族半導体は、結晶構造の良く似た II-VI 族と固溶体を形成し、その固溶体組成比を制御することで、Eg を連続的に変化させることが可能である。私たちはこれまでに、ZnS-AgInS$_2$ 固溶体量子ドットを合成し、その組成を変化させることで粒子の吸収・発光特性を可視光領域で自在に制御できることを報告した。この粒子の発光量子収率の最大値は 80%であり、非常に優れた発光特性を示した [2-4]。そこで、本研究では近赤外光領域において、組成に応じて Eg の制御が可能であると期待される、ZnTe-AgInTe$_2$ 固溶体（(AgIn)$_x$Zn$_{2(1-x)}$Te$_2$, ZAITe）ナノ粒子を合成し、粒子組成が発光特性や光電気化学特性に及ぼす影響を評価した。

2．実験

ZAITe ナノ粒子は、対応する金属酢酸塩とトリオクチルホスフィンに溶解させたテルルを 1-ドデカンチオールに加え、180°C で熱分解して作製した。得られた粒子は単離・精製し、オクタンに溶解させた。このようにして作製した ZAITe 粒子溶液を、ITO 電極上にスピンコートし、1,2-エタンジチオール溶液中に浸漬した。これにより粒子間をジチオールで架橋し、ITO 電極上に ZAITe ナノ粒子を固定化した。このナノ粒子担持電極を作用極に用い、Pt を対極、Ag/AgCl 電極を参照極、電解液を Eu(NO$_3$)$_3$ 水溶液とした三極セルを組み、Xe ランプ光（$\lambda > 350$ nm）照射下で光電気化学特性を評価した。

3．結果および考察

金属元素の仕込み比を変化させて合成した ZAITe ナノ粒子は x の値によらず、およそ長さ 16 nm、幅 4 nm のロッド形状であった。組成比 x を 1.0 として作製した粒子の XRD パターンは、六方晶 AgInTe$_2$ に帰属された。Zn の仕込み量が増加、すなわち x が減少すると、ナノ粒子の XRD パターンは、六方晶 ZnTe に近づくように高角側へシフトした。このことは、得られた粒子は ZnTe-AgInTe$_2$ 固溶体であり、その組成が前駆体の仕込み比によって制御できることを示す。得られた粒子の吸収スペクトル（Fig. 1a）の立ち上がり波長は、組成 x の減少によって 1030 nm から 760 nm へと短波長シフトした。発光ピーク波長も同様に短波長シフトした。吸収スペクトルにはエキシトンピークに帰属できる吸収の肩が見られ、その波長と発光ピーク波長との差（ストークスシフト）は、いずれの粒子組成でも非常に小さい。このことは、ZAITe 粒子の示す発光がバンド端発光であることを示す。しかし、x が 0.25 まで減少すると、バンド端発光ピークよりも長波長側に、強い欠陥発光が観測され、バンド間に放射性再結合中心となる準位が生じたことが示唆された。

ZAITe ナノ粒子を担持した ITO 電極に光照射をすると、いずれの固溶体組成の粒子においてもカソード光電流を生じ、p 型半導体類似の特性を示した。カソード光電流の立ち上がり電位を価電子帯上端（E_{VB}）と仮定し、Eg を差し引くことで、伝導帯下端（E_{CB}）を算出し、ZAITe ナノ粒子の電子エネルギー構造を求めた。x が減少するにつれて E_{CB} は負側へ変化したが、E_{VB} はほぼ一定の値となった（Fig. 1b）。この結果は大気中光電子収率測定による結果とも一致した。以上のことから、ZAITe ナノ粒子は、固溶体組成比を制御することでその吸収・発光特性と電子エネルギー構造を制御可能であり、発光材料や太陽電池の光吸収材料への利用が期待される材料といえる。

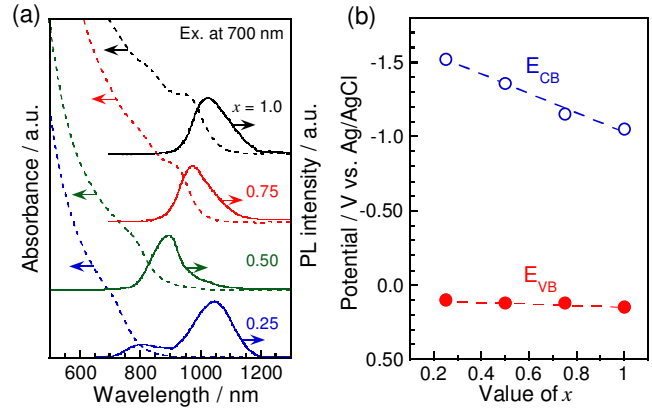


Fig. 1 (a) Absorption and PL spectra of ZAITe NPs with various x values. (b) Relationship between the electronic energy structure of ZAITe NPs and their chemical composition.

(1) T. Kameyama, et al., *Nanoscale*, (2016), in press.
(2) T. Torimoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129,** 12388 (2007).
(3) T. Torimoto, et al., *Chem. Commun.*, **46**, 2082 (2010).
(4) T. Kameyama, *et al., J. Phys. Chem. C*, **119**, 24740 (2015).

K 会 場

第 1 日

1K05-1K32

1K05

Gas exchange-induced deterioration effects on different carbon supported Pt cathode catalysts in PEFC studied by in-situ XAFS, STEM-EDS, and electrochemical methods

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

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

1. Objectives

Start-up/shut-down procedures of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) result in temporal intermediate states where the anode Pt/C catalyst is exposed to both hydrogen and oxygen caused by diffusion of air or H_2 into the anode compartment. The inhomogeneous gas mixing in the anode leads to oxygen reduction reaction (ORR) at a part of the anode surfaces, which causes the corresponding cathode potential to spike up to about 1.6 V. Under these conditions MEA degradation by carbon corrosion occurs and the cathode catalyst activity decreases. Recently, we reported the behavior of Pt/KB (Ketjenblack) cathode catalysts in MEAs during anode and cathode gas exchange cycles (AGEX, CGEX) examined by in-situ time-resolved XAFS and STEM-EDS.[1,2] In this study we have extended our investigations to Pt/AB (acetylene-black) and Pt/MW-CNT (multi-wall carbon nanotube) cathode catalyst in PEFC MEAs.

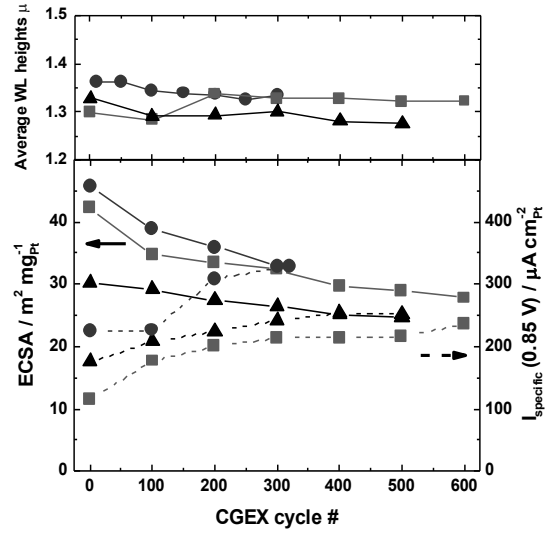


Figure 1. XANES (top), ECSA (bottom, left) and specific activities (bottom, right) of MEA with Pt/KB (circles), Pt/AB (squares), and Pt/MW-CNT (triangles) cathode vs. CGEX cycles.

2. Experimental

9.9 cm^2 MEAs with 40wt% Pt/AB or Pt/MW-CNT (0.6 mg-Pt cm^{-2}, cathode) and Ru/C (TECRu(ONLY)E50, anode) were mounted into a custom-made fuel cell with three windows in top, center (middle), and bottom positions for in-situ XAFS measurements. The MEAs were conditioned (aging) by repeated I-V-load cycles before examination by electrochemical methods (ECSA, I-V, FRA) and the Pt/C cathode catalysts were characterized by in-situ time-resolved Pt L_{III}-edge XAFS at SPring-8 BL36XU. At every 100 repeated cycle the MEA performances were characterized by electrochemical and in-situ time-resolved XAFS measurements. Potential transient response XAFS measurements in the potential step sequence 0.4 -> 1.4 -> 0.4 V vs RHE (H_2 (anode) / N_2 (cathode)) were also carried out. After the electrochemical and in-situ XAFS experiments the tested MEA samples were examined by STEM/EDS.

3. Results and discussion

Maximum performance and mass activities for Pt/KB, Pt/AB, and Pt/MWCNT decreased by AGEX and kept constant by CGEX cycles. ECSAs decreased by the AGEX and CGEX cycles in a similar manner, while specific activities decreased by the AGEX cycles but increased by the CGEX cycles as shown in Figure 1. The results indicate an increase of the reactivity of the Pt surface for all three types of catalysts examined. In the case of AGEX conditions the ECSA, maximum performance, mass activity, and specific activity continued to decrease after the 300 cycles. However, in the case of CGEX conditions, where only the ECSA decreased and thus the specific activity increased, the change became small after 300 cycles indicating that a stable state was reached. Pt L_{III}-edge white line (WL) peak intensities for the Pt/KB, Pt/AB and Pt/MWCNT decreased by increasing AGEX cycles. Under the CGEX conditions the WL heights did not decrease significantly as shown in Figure 1. After the gas exchange experiments we observed ex-situ TEM/STEM-EDS images-profiles, which were related to the aspects and trends.

(1) G. Samjeské et al., *ECS Transactions,* **64**, 113-119 (2014).
(2) G. Samjeské et al., *ChemElectroChem*, **2**, 1595-1606 (2015).

1K06

固体高分子形燃料電池に対する in-situ 3 次元イメージング計測法の開発

○関澤央輝[1]，宇留賀朋哉[1,2]，東晃太朗[1]，石黒志[3]，松井公佑[4]，岩澤康裕[1]，唯美津木[3,4]
（電通大[1]，JASRI/SPring-8[2]，理研/SPring-8[3]，名大[4]）

Development of in-situ 3-dimensional imaging technique for polymer electrolyte fuel cells
Oki Sekizawa[1], Tomoya Uruga[1,2], Koutarou Higashi[1], Nozomu Ishiguro[3], Hirosuke Matsui[4], Yasuhiro Iwasawa[1], and Mizuki Tada[3,4] (The Univ. Electro-Comm.[1], JASRI/SPring-8[2], RIKEN/SPring-8[3], Nagoya Univ.[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の実用化・本格普及への課題として Pt/C カソード触媒の活性因子、反応メカニズム、特に劣化要因と機構の解明が求められている。PEFC は膜/電極接合体（MEA）、ガス拡散層（GDL）、ガス流路板などからなる多層構造体であり、発電下の PEFC MEA 内部では電気化学反応や高電位負荷が空間的に不均一に起こるとされている。そのため、反応・劣化のメカニズムの解明には、発電下の MEA 内部を 3 次元イメージングすることが必要である。我々はこれまで、MEA に対するラミノグラフィ−XAFS 計測法[1]を開発し、MEA の化学状態の空間分布を 3 次元可視化することに成功した。しかし、ラミノグラフィ法では in-situ 計測時に測定セルの制限から高温保持が困難であり、PEFC のパフォーマンス低下が発生した。そこで JARI 標準セルをベースにした X 線計測用セルを開発し、in-situ 角度制限型 CT 計測法を開発した。本報告では、観察視野 500 μm の広視野投影型 in-situ CT−XAFS 計測法 [2]および空間分解能 50 nm の高分解能結像型 in-situ CT-XAFS 計測法[3]の現状について報告する。

２．実験

CT 計測ではセルを回転する必要があるため、反応ガス吸排気管にはロータリージョイントを、電極・センサー線等にはスリップリングを円滑な回転の補助具として使用した。セル温度は 80 °C に設定し、アノード・カソードにはそれぞれ相対湿度 92%の H_2 および N_2 をフローした。CT 計測は±80°の範囲を、投影型 : 0.1 °、結像型 : 1 °のステップで計測した。投影型 CT 計測システムでは 4 象限スリットを用いて入射光を制限し、可視光変換型 X 線ビームモニタ（×20）により投影イメージを計測した。結像型 CT 計測システムでは、試料照明にキャピラリコンデンサーを用いた。試料下流に Ta 製 FZP（解像度 : 50 nm）を設置し、実験ハッチ最下流に設置した可視光変換型 X 線ビームモニタにより、約 150 倍に拡大した結像イメージを計測した。

３．結果および考察

本計測は非完浴条件での角度制限 CT 計測であるため各投影角の 2 次元透過像に対し X 線吸収長に基づく補正後、OS-EM 法を用いて 3 次元再構成を行った。この補正により 3 次元再構成像のアーティファクトを大幅に低減することに成功し、PEFC 内の MEA の構造を発電条件下で 3 次元可視化することに成功した（図 1）。結像型 CT 計測について、X 線テストパターンチャートの 2 次元結像計測により最小幅 : 50 nm のパターンが識別可能であることを確認した。また発電下の PEFC に対する in-situ CT 計測を行い、電極触媒層内の Pt 触媒分布などの微細構造を 3 次元可視化することに成功した（図 2）。

本研究は NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発／普及拡大化基盤技術開発／触媒・電解質・ＭＥＡ内部現象の高度に連成した解析、セル評価／サブテーマ「ＭＥＡ劣化機構解明」」プロジェクトから支援を受けている。

[1] T. Saida, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, (2012) 10311.
[2] 関澤ら, *日本化学会第 95 春季年会*, (2015) 2H2-13.
[3] 関澤ら, *第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム*, (2016) 7D002.

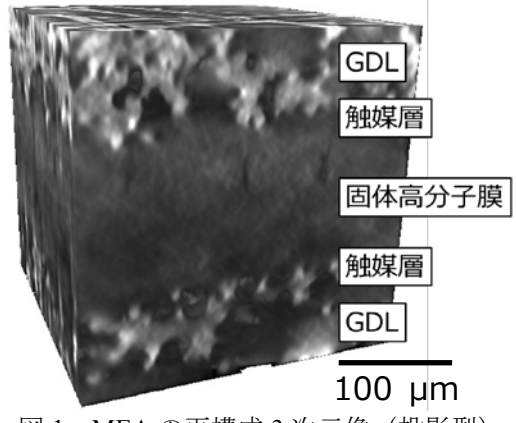


図 1　MEA の再構成 3 次元像（投影型）

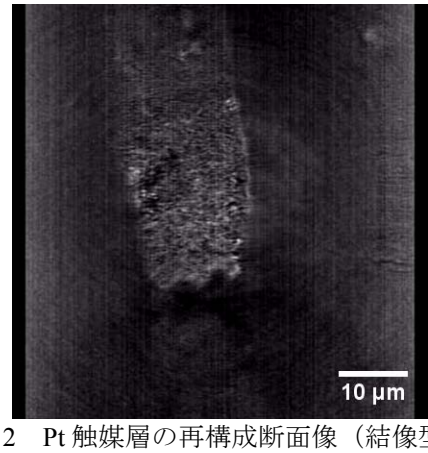


図 2　Pt 触媒層の再構成断面像（結像型）

1K07

シリコンワンチップ型燃料電池の開発
-多孔質シリコン層での電解質ポリマー重合-

○郡山剛志[1]，山口猛央[2]，早瀬仁則[1]（東理大[1]，東工大[2]）

Fully Monolithically Fabricated Si One-chip Miniature Fuel Cell
-Electrolyte layer polymerization in porous Si layer-

Tsuyoshi Koriyama,[1] Takeo Yamagushi,[2] and Masanori Hayase [1] (Tokyo Univ. of Sci.,[1] Tokyo Inst.of Tech.[2])

１．目的

筆者らは一枚のシリコンチップから燃料電池に必要な要素を全て形成するシリコンワンチップ型燃料電池（図１）の開発を進めている[1]．この燃料電池では，シリコンチップをふっ酸溶液中で陽極酸化することにより貫通した多孔質シリコンを形成し，この多孔質シリコン部を電解質化することで電解質層とする．触媒層は，この電解質層の両端に，シリコンと白金の置換めっきにより形成できると考えている．従来の研究では、多孔質シリコンを電解質化する手段として，電解質ポリマーの充填や孔壁の化学修飾を試みてきた．しかし，多孔質層に電解質を密に充填するには至っていない．そこで，本研究では，多孔質内に充填しやすいように，溶液の状態で電解質モノマーを充填し，細孔内で重合させることにより，電解質層の形成を試みた．

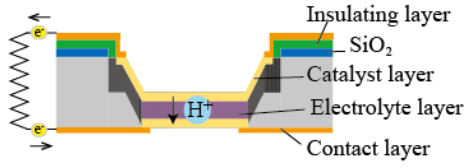


Fig. 1 シリコンワンチップ型燃料電池

２．実験

孔径が数十 nm の縦孔構造を持つ貫通した多孔質シリコンは，シリコンチップをふっ酸溶液中にて陽極酸化によって形成した．抵抗率は 4-6mΩ·cm，厚さは約 110μm のシリコン基板を用いた．陽極酸化の電流密度は 80mA/cm^2 とした．陽極酸化後，300℃で 10 分間，酸素中で加熱を行うことで，シリコン表面をわずかに酸化さて親水性を上げた．

図２に示すように，形成した多孔質シリコンに電解質モノマーを充填し、重合することによって電解質層化を試みた．まず，スルホ基を持つAMPS(2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic Acid)を主成分とする水溶液を1℃程度に冷却後，溶液中に多孔質シリコンを完全に浸漬させた．その後，チップを取り出し，重合を促進するために60℃に設定したオーブンで6時間加熱した．以上の工程により，多孔質の孔内への電解質ポリマーの充填を試みた．

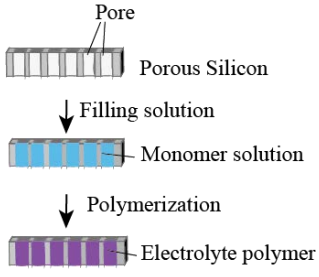
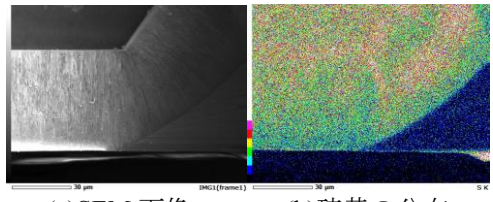


Fig. 2 細孔フィリング重合法

３．結果および考察

製作した電解質層をへき開して，EDS による元素マッピングおよび SEM による断面観察を行った．スルホ基の構成元素である硫黄の元素マッピングの結果を図３に示す．多孔質内部に硫黄の分布が見られることから，電解質液が多孔質内部に浸透している事がわかる．また，断面観察の結果(図 4)より，多孔質シリコンの縦穴の隙間に電解質ポリマーが観察された．このことから，細孔フィリング法により多孔質の孔内に電解質ポリマーが多孔質深部にまで浸透していることが確認できた．



(a)SEM 画像　　(b)硫黄の分布

Fig. 3 充填後の元素マッピング

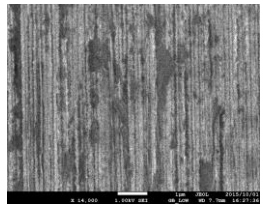


Fig. 4 充填後の電解質層断面

(1) R.Ogawa, S. Aoki,.M. Hayase, *Proc. PowerMEMS*, 391-394. (2012)

1K08

シリコン電極板を用いた薄型燃料電池の開発—Pd-Pt 触媒の耐一酸化炭素特性—

○宮内俊光[1]，早瀬仁則[1]（東理大[1]）

A miniature fuel cell with monolithically fabricated Si electrodes—CO tolerance of Pd-Pt catalyst—

Toshimitsu Miyauchi,[1] Masanori Hayase[1], (Tokyo Univ. of Sci.[1])

１．目的

筆者らは，MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)技術を用いて，シリコン基板上に燃料流路，触媒層を一体形成した図 1 に示すシリコン電極薄型燃料電池の開発を進めている(1)．この燃料電池では，陽極酸化により多孔質化したシリコンを Pt に改質することにより触媒層としている．しかし，従来型の燃料電池触媒よりも著しく Pt 使用量が多い．そこで，我々は Pt 使用量削減のため，電気化学的原子層堆積法 UPD-SLRR(Under Potential Deposition-Surface Limited Redox Replacement)を用いて多孔質 Pd 上へ原子層レベルの Pt を堆積した Pd-Pt 触媒を検討してきた．また，この Pd-Pt 触媒は，触媒を被毒する CO への耐性が高いことが分かってきた．本研究室では，CO を多く含むバイオマス由来の水素の燃料電池での利用を検討しており，耐 CO 被毒特性向上のためにも，Pt 堆積の制御は重要と考えている．本研究では，Pt 堆積をより詳細に制御するために H(Hydrogen)-UPD-SLRR 法(図 2)を用いて Pd-Pt 触媒を形成し，発電性能と耐 CO 特性を観察した．

２．実験

両面鏡面研磨，厚さ約 110μm，n 型のシリコンウエハを，15mm×15mm に切り出して電極板を製作した．酸素極側には，従来通りの多孔質白金触媒，水素極側に新たに H-UPD-SLRR を用いて形成した Pd-Pt 触媒を触媒とするセルを用意した．

H-UPD-SLRR は溶存した活性ガスを除去した 1mM H_2PtCl_6+0.1M $HClO_4$ 溶液中で行い，作用電極を多孔質 Pd，参照電極を MSE(Hg/Hg_2SO_4)とし，対極には白金線を用いた．まず，多孔質 Pd 上への水素の UPD を生じさせるために，電極電位を-600mV(vs. MSE)に 30 秒間固定した．次に，回路を開放して SLRR を期待した．このとき，電極電位は-600mV から徐々に上昇するので，電位が-280mV になった時点で作用電極を溶液から取り出し，反応を停止させた．

発電試験では，アルミ合金製の治具に試作したセルを固定し，酸素極側に酸素 5sccm，水素極側に加湿した純水素または 100ppm の一酸化炭素を含む水素 10sccm を供給した．

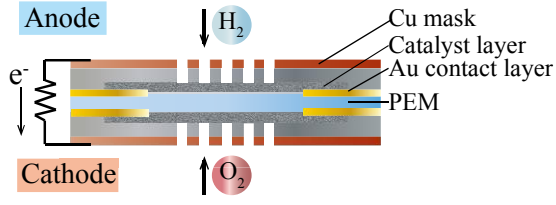


Fig. 1 A miniature fuel cell

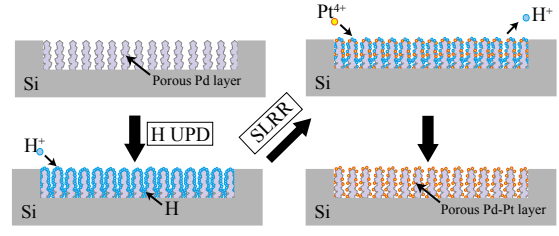


Fig. 2 Fabrication of Pd-Pt catalyst by H-UPD-SLRR

３．結果および考察

発電試験の結果を図 3 に示す．純水素で発電した場合に比べ，一酸化炭素を含む水素で発電した場合は，出力低下が見られたものの，従来型のような電流が 1/10 程度となる著しい性能の低下は見られなかった．この発電結果から，H-UPD-SLRR 法を用いて形成した Pd-Pt 触媒は一酸化炭素への耐性があることが再確認された．なお，白金の堆積量は約 20μg/cm² 程度と見積もっている．今後は，発電性能および耐一酸化炭素耐性のさらなる向上を目指し，Pt 堆積法の最適化を進める予定である．

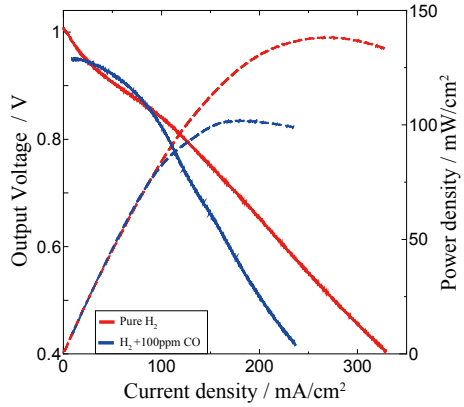


Fig.3 Power generation result of Pd-Pt catalyst

(1) M. Kobayashi, T. Suzuki, M. Hayase, J. Power Sources, 267, 622-628 (2014).

1K09

アニオン交換膜の化学的劣化機構

○崔隆基（産総研）

Chemical Degradation Mechanisms of Anion Exchange Membranes

Yoong-Kee Choe (AIST)

１．目的

アニオン交換膜を用いるアニオン交換膜形燃料電池は白金のような貴金属を電極触媒として用いなくても作動することが報告されているため、プロトン交換膜を用いる燃料電池より原理的に安価で生産することができる。しかしながら、アニオン交換膜形燃料電池のイオン伝導体である水酸化物イオン(OH^-)が持つ高い反応性のため、化学的に安定な電解質膜の開発が遅れていることが技術的課題となっている。初期のアニオン膜の劣化に関する報告ではアニオン交換膜の末端に付いているトリメチルアンモニウム基($-N(CH_3)_3^+$)のような官能基の劣化が問題であるとされたが、最近の報告では膜の骨格部分も安定性に問題があることが分かった。本発表では水酸化物イオンと膜との反応が原因となるアニオン交換膜の化学的劣化機構の詳細を密度汎関数法を用いて調べた結果を報告する。

２．実験

反応機構の解析は密度汎関数法を用いて行った。用いた汎関数は M06-2X で基底関数は 6-31+G(d)を用いた。計算はすべて Gaussian 09 を用いて行った。今回計算を行った系を図 1 に示す。今回の計算のターゲットは図 1 のような Polysulfone 骨格に様々な官能基を付けた系である。アニオン交換膜形燃料電池での化学的劣化は水酸化物イオンによって行われるが、今回の研究では求核種としてメトキシアニオンを選択した。

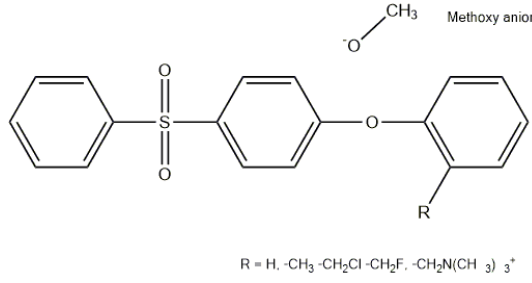


図 1

３．結果および考察

ベンゼン環についている置換基 R を変えること、膜の骨格の安定性に明らかな変わることが計算から確認された。

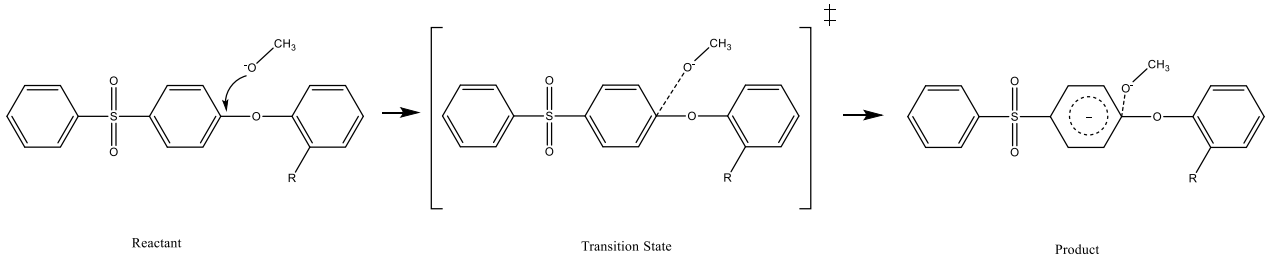


図 2

図 2 はメトキシアニオンが芳香族求核反応を起こしている過程を示す。メトキシアニオンはスルフォニル（sulfonyl）基がついている方の C-O 結合部分と優先的に反応する。反応障壁は R の電子供与性が高いほど安定であることが計算から分かった。

1K10

白金コバルト合金ナノ粒子触媒の調製とアルカリ溶液中での酸素還元活性評価

○清水佑馬[1]、内田誠[2]、宮武健治[2,3]（山梨大大学院[1]、山梨大燃料電池ナノ材料研究センター[2]、山梨大クリーンエネルギー研究センター[2,3]）

Preparation of Platinum/Cobalt Alloy Nanoparticles for ORR Catalysts in Alkaline Media
Yuma Shimizu,[1] Makoto Uchida,[2] and Kenji Miyatake[2,3] ([1]Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, [2]Fuel Cell Nanomaterials Center,[3]Clean Energy Research Center, University of Yamanashi)

1．目的

アニオン交換膜形燃料電池は卑金属電極触媒の使用が可能であるため、次世代の燃料電池として期待されている。しかし、アニオン交換膜形燃料電池の更なる高性能化には電極触媒の高活性・高耐久化が必須である。当研究室では、ナノカプセル法により組成、粒径、担持量を厳密に制御した白金コバルト合金ナノ粒子/カーボン担持触媒を調製し、これが酸性水溶液中で優れた酸素還元活性を示すことを見出してきた[1]。本研究では、アニオン交換膜形燃料電池への応用を目指した高活性・高耐久性電極触媒の設計・開発のため、ナノカプセル法によって調製した白金コバルト合金ナノ粒子/カーボン担持触媒の物性評価及びアルカリ溶液中における酸素還元触媒活性を評価し、合金組成の効果について検討した。

2．実験

組成が異なる 5 種類の白金コバルト合金ナノ粒子触媒($Pt_{100-x}Co_x$)は、既報に従ってナノカプセル法によって調製した。カーボン担体には比表面積 800 m^2/g のアセチレンブラック(AB800)を用い、金属担持量を 20wt%とした。調製した $Pt_{100-x}Co_x$/AB800 は X 線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、熱重量分析(TG)、蛍光 X 線分析(XRF)によって物性評価を行い、回転リングディスク電極法(RRDE)により 0.1 M KOH 中における酸素還元活性を評価した。

3．結果および考察

本研究の $Pt_{100-x}Co_x$/AB800 触媒は全て平均粒径が約 3nm であり、カーボン担体上に高分散に担持できていることを確認した。Fig.1 に得られた 5 種類の組成比の $Pt_{100-x}Co_x$/AB800 および市販 Pt/CB 触媒の酸素還元対流ボルタモグラムを示す。いずれの組成の $Pt_{100-x}Co_x$/AB800 も市販触媒に比べ、ORR 開始電位が高電位側へシフトしており優れた触媒活性を示した。また、二電子還元反応生成物である過酸化水素の生成率は、全ての触媒において 1%以下と低い値であった。Fig. 2 に 0.85 V vs. RHE における質量活性(MA)の合金組成依存性を示す。MA は Co 含有量の増加に従って向上し、X=ca. 40 atom%において最大値(Pt/CB の約 5 倍)を示した。当日は、詳細な解析結果や耐久性についても報告する。

本研究は、JST CREST の支援を受けて実施した。関係者各位に感謝する。

(1) H. Yano, M. Kataoka, H. Yamashita, H. Uchida, and M. Watanabe, Langmuir, 23, 6438 (2007).

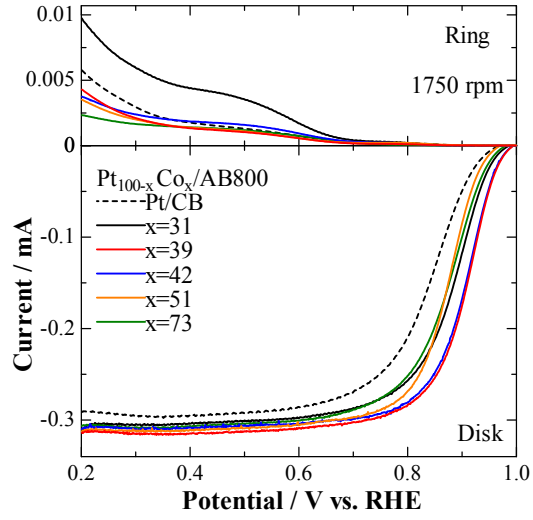


Fig. 1 Hydrodynamic voltammograms for oxygen reduction reaction at Pt/CB and $Pt_{100-x}Co_x$/AB800 electrodes in 0.1 M KOH solution at rotation rate of 1750 rpm. The ring electrode was potentiostatted at 1.1 V.

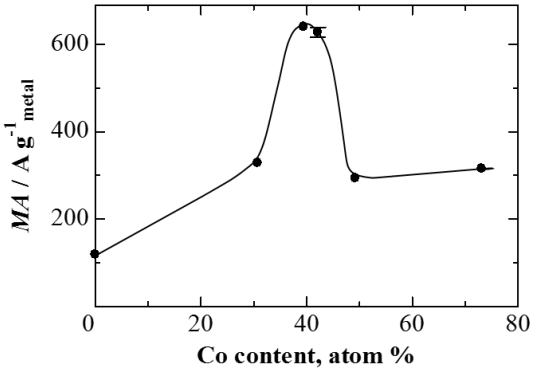


Fig. 2 Mass activity of Pt/CB and $Pt_{100-x}Co_x$/AB800 catalysts at 0.85 V vs. RHE as a function of Co content x.

1K11

アニオン形燃料電池用カソード複合触媒(鉄錯体/ペロブスカイト酸化物)の酸素還元特性

○高野　葵[1]，朝澤　浩一郎[1]，岸　浩史[1]，坂本　友和[1]，山口　進[1]，永井　つかさ[2]，五百蔵　勉[2]，Alexey Serov[3]，Kateryna Artyushkova[3]，Plamen Atanassov[3]，田中　裕久[1]（ダイハツ工業[1]，産総研[2]，UNM[3]）

Oxygen Reduction Activity of cathode mixture catalyst (Fe-N-C catalyst and perovskite oxide) for anion exchange type fuel cell

Aoi Takano,[1] Koichiro Asazawa,[1] Hirofumi Kishi,[1] Tomokazu Sakamoto ,[1] Susumu Yamaguchi,[1] Tsukasa Nagai,[2] Tsutomu Ioroi,[2] Alexey Serov, [3] Kateryna Artyushkova, [3] Plamen Atanassov,[3] and Hirohisa Tanaka[1] (Daihatsu Motor,[1] AIST,[2] University of New Mexico[3])

１．目的

アニオン形燃料電池は電解質が塩基性であるため、触媒に白金以外の安価な金属が選択でき、燃料電池自動車の低コスト化が期待できる。しかしながら、現状カソードの酸素還元反応で副生する過酸化水素由来のラジカルにより性能低下が起こっている。自動車用として使用できる長期耐久性を得るためには、過酸化水素の生成を低減する必要がある。本研究では、過酸化水素の不均化・還元に高い活性を示すペロブスカイト酸化物と酸素還元能が高い鉄錯体触媒(NPC-2000)を複合化することによって、高い酸素還元能を保ちながら過酸化水素の生成を低減することに取り組んだので報告する。

２．実験

ペロブスカイト酸化物($La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$)の調製は、ポリビニルピロリドン(PVP)と各金属硝酸塩を所定の割合で超純水中に溶解し、蒸発乾燥させた後、空気中で焼成して行った[1)]。次に、カソード触媒には Pajarito 社製 NPC-2000(比表面積 530m^2/g)を使用した。複合触媒(a)の調製は $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ と NPC-2000 を質量比 2:1 で混ぜ、乳鉢にて混合した。複合触媒(b)は、(a)と同混合比のものをエタノール中, 400rpm, 1h の条件にてボールミルで混合した(リファレンスとして(c)NPC-2000 のみを準備)。得られた粉末をアイオノマと混合分散し、グラッシーカーボン電極に滴下し乾燥させたものを作用電極とした。酸素還元特性と過酸化水素生成量は RRDE(回転リングディスク電極)法により測定した。

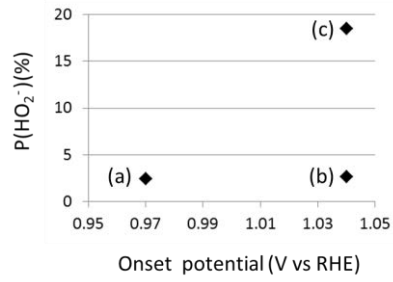


Fig.1. Relationhship between onset potential and the rate of HO_2^- production (@0.6V vs RHE) during oxygen reduction reaction in oxygen saturated 1N KOH solution (scan rate 10mVs^{-1}, rotating speed 1600rpm, cell temperature at 30°C ((a):$La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/NPC-2000, (b):$La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/NPC-2000 ball milling, (c):NPC-2000)).

３．結果および考察

それぞれの触媒の RRDE 測定により得た酸素還元開始電位と 0.6V(vs RHE)における過酸化水素生成率の関係を Fig.1 に示す。(a) $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$/NPC-2000 乳鉢混合と(c)NPC-2000 の結果より、NPC-2000 に $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ を混合することによって、過酸化水素生成率を大幅に低減できることが分かったが、酸素還元開始電位は卑な電位にシフトした。次に(a)と同混合比のものをボールミルで混合した(b)とを比べると、(b)は(a)と同じように低い過酸化水素生成率を維持したまま、酸素還元開始電位が(c)NPC-2000 とほぼ同じ貴な電位を示した。

これは、(a)の混合状態では NPC-2000 に十分に電子が伝導されなかったために Fig.2.(3)の反応が十分に進行せず、発生した HO_2^-を $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ が化学的に分解したことが考えられる。それに対して(b)では、NPC-2000 への電子伝導が改善され Fig.2.(3)の反応が進行することで貴な酸素還元開始電位を示しながらも、副生した HO_2^-に関しては $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ が化学的に分解したと考えられる。このように混合状態を変化させることによって、高い酸素還元能を保ちながら過酸化水素の生成を低減できることが分かった。

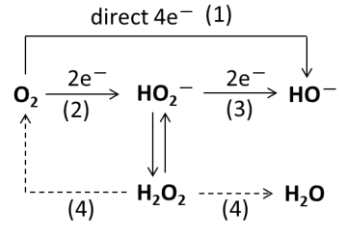


Fig.2. Mechanism of oxygen reduction and hydrogen peroxide disproportionation reaction.

参考文献

1) T. Nagai et al., Journal of The Electrochemical Society **163**(5) F347-F352 (2016).

1K12

層状マンガン酸化物の電気化学的合成と酸素電極触媒特性

○濱田　勝秀，高瀬　聡子，清水　陽一（九工大院工）

Electrochemical Synthesis and Oxygen Electrocatalyst Properties of Layered Manganese Oxide

Katsuhide Hamada, Takase Satoko, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

１．目的

本研究では、燃料電池において特に高い活性が要求される酸素電極触媒用白金代替触媒として、バーネサイト型層状マンガン酸化物(δ-MnO_2)に注目した。電気化学的手法[1]を用いて、層間距離の制御、または層間に種々のイオンをインターカレートした δ-MnO_2 を合成し、それらのアルカリ溶液中における酸素還元(ORR)特性を評価した。

２．実験

各 δ-MnO_2 の電気化学合成は ITO 付ガラス、または、グラッシーカーボン(GC)電極を作用極、白金プレート電極を対極、Ag/AgCl(飽和 KCl)または、飽和カロメル電極(SCE)を参照極とした 3 電極系を用いて行った。層状マンガン酸化物の電解析出は、各四級アンモニウム塩（R_4N;(テトラプロピルアンモニウムクロリド（TPrA)、テトラブチルアンモニウムクロリド（TBA)、テトラペンチルアンモニウムクロリド（TPeA))、および各金属硝酸塩(硝酸ランタン、硝酸ジスプロシウム)、を添加した硫酸マンガン水溶液を用い、定電位条件(+1.0 V vs Ag/AgCl, 0~30 min)で行った。作製した電析膜担持 ITO ガラス電極は、XRD, XPS, SEM 等により分析した。さらに、同様の方法で作製した酸化物担持 GC 電極を用いて、回転ディスク電極(RDE)法により ORR 特性を評価した。0.1 M KOH 電解液中、25℃、O_2 飽和条件下で LSV 測定により行った。

３．結果および考察

各 R_4N と硫酸マンガンの電解液から電析した各 δ-MnO_2(δ-MnO_2/R_4N)の XRD パターンより、R_4N の R の炭素数に依存した層間距離の異なる δ-MnO_2 が得られた。XRD より算出した d_{001} は TPrA 系では、1.03nm、TBA 系では、1.24 nm、TPeA 系では、1.44nm であった。各 R_4N のイオン半径と δ-MnO_2 の結晶学的な厚み(ca. 0.7nm)を考慮すると、層間に R_4N がインターカレートしていると考えられる。各 δ-MnO_2/R_4N の ORR 特性を RDE によって評価した。1600 rpm におけるリニアスウィープボルタンメトリー(LSV)測定より、δ-MnO_2/R_4N の ORR 活性は層間距離によって変化し、層間イオンが TBA のとき(d_{001} = 1.24 nm)が最も活性が高いことが分かった。さらに ORR 活性を向上させるため、δ-MnO_2/TBA へ金属イオンのインターカレートを行った。TBA、硫酸マンガン、各金属硝酸塩の混合水溶液から電析した δ-MnO_2(δ-MnO_2/TBA-M(M; La, Dy))の XPS スペクトルより、各金属イオンは層間にインターカレートしていることが分かった。Fig. 1 に 1600 rpm における各 δ-MnO_2 の LSV 曲線を示した。ORR のオンセット電位は、La, Dy 共に-0.1 V であり、金属イオンをインターカレートすることで ORR 活性がさらに向上した。これは Mn の価数が変化したことに起因すると考えられる。

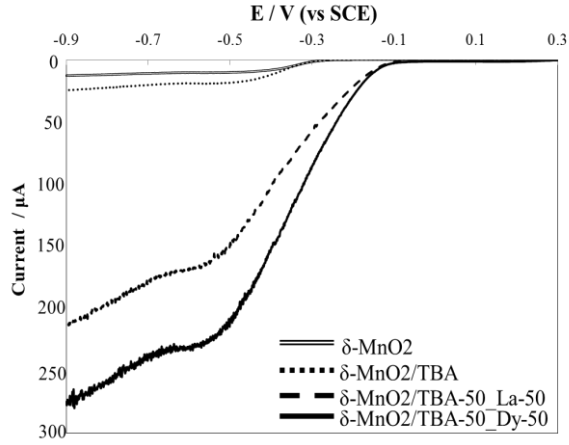


Fig. 1 LSVcurves for various δ-MnO_2 films in 0.1M KOH solution saturated O_2 with a scan rate of 1 mVs^{-1} at 1600 rpm.

1) M. Nakayama, M. Fukuda, S. Konishi, and T. Tonosaki, *J. Mater. Res.* **21**, 12 (2006).

1K17

液相一段合成法による白金担持炭素ナノ材料の合成と電気化学特性評価

○木島匡彦[1]，城石英伸[2]，齋藤守弘[3]，桑野潤[1]，田中優実[1]（東理大[1]，東京高専[2]，農工大[3]）

Synthesis and Electrochemical Characterizations of Carbon Nanomaterials-Supported Platinum Catalysts by One-Step Liquid-Phase Synthesis

Masahiko Kijima,[1] Hidenobu Shiroishi,[2] Morihiro Saito,[3] Jun Kuwano,[1] and Yumi Tanaka[1]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Tokyo Natl. Col. of Tech.,[2] Tokyo Univ. of Agri. and Tech.[3])

１．目的

カーボンナノチューブ（CNTs）に代表される各種カーボンナノ材料（CNMs）は、化学的安定性や導電特性に優れ、高比表面積を有することから電極触媒用担体としての利用が期待されている。その合成には一般的に高コストな気相法が用いられるが、近年、より簡便かつ低コストに CNMs を提供できる「液相一段合成法(1)」が山際らにより開発された。この方法によれば、有機金属錯体（CNM 成長触媒前駆体）を溶解した有機溶媒（炭素源）中で導電基板を抵抗加熱することで、常圧一段プロセスにより短時間で CNMs を合成可能である。そこで本研究では、固体高分子形燃料電池の電極触媒としての応用を視野に入れ、燃料電池用ガス拡散層に用いられるカーボンペーパー（CP）を基板として、白金前駆体を添加した溶媒中で液相一段合成することで Pt/CNMs/CP 複合体の合成を試み、生成物の形態を評価するとともに電気化学特性を評価した。

２．実験

炭素源のエタノールに、CNM 成長触媒前駆体としてアセチルアセトナトコバルト（$[Co(C_5H_7O_2)_3]$ = $[Co(acac)_3]$）、白金前駆体としてアセチルアセトナト白金（$Pt(acac)_2$）をそれぞれ溶かすことで溶媒を調製し、この中で市販の CP のカット片基板を 750 °C で 15 分間抵抗加熱することで CP 上に CNMs を合成した。生成物の形態は走査型電子顕微鏡（SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）により観察した。さらに顕微レーザーラマン分光測定により生成物の結晶性を評価した。また、得られた CNMs/CP 複合体を、酸処理し乾燥させたのち、電解液に 0.1 M $HClO_4$、参照極に可逆水素電極（RHE）、対極にグラッシーカーボンを用いて CV 測定に供した。さらに 0.05~1.5 V vs. RHE の範囲で電位サイクルを施すことで生成物の劣化特性を評価した。

３．結果および考察

SEM 観察から、CP を構成するカーボン繊維に対して CNTs 様の生成物がクモの巣状に絡み付いている様子が確認された。一方 TEM 観察によると、生成物の表面にナノ粒子が担持されていることが確認された。Fig. 1 に 0.5 mM $Pt(acac)_2$ を添加した溶媒を用いて作製した複合体（PCC-05）および市販の炭素担持白金触媒（Pt/C）の CV 曲線（0.05~1.2 V vs. RHE）を示す。0.05~0.4 V の範囲に、白金表面の水素吸脱着に特徴的な酸化還元ピークが現れ、得られた PCC に白金粒子が担持されていることが示された。この水素脱着ピークから求めた水素脱着電荷量より白金の電気化学的活性面積（ECA）を算出したところ、PCC-05 は 17.9 $m^2/g_{\text{-Pt}}$、Pt/C は 66.2 $m^2/g_{\text{-Pt}}$ と見積もられた。Fig. 2 は、各試料の電位サイクル数と ECA との関係である。PCC-05 については、600 サイクル目までに ECA の増大が見られ、これは液相一段合成時に白金粒子表面を被覆したカーボンが酸化除去されたためであると考えられた。一方、5000 サイクル後の値（PCC-05：20.4 $m^2/g_{\text{-Pt}}$、Pt/C：15.7 $m^2/g_{\text{-Pt}}$）に着目すると、PCC-05 については 600 サイクル目とほぼ同じ値であるのに対し、Pt/C については初期値に対して 23.7 %まで大幅に減少していることが分かる。PCC-05 において、酸化条件における白金の溶出・粗大化やカーボンの劣化が効果的に抑制されていることが示唆された。

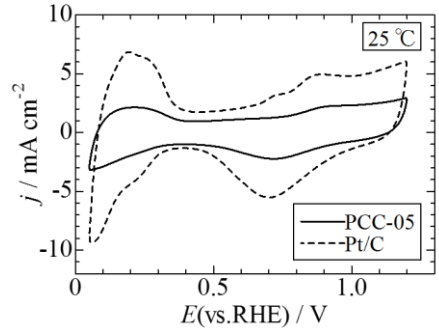


Fig. 1. Comparison of CV curves of Pt/CNMs/CP-05 and Pt/C.

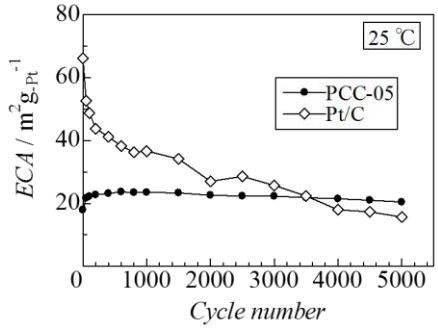


Fig. 2. Comparison of ECAs of Pt/CNMs/CP-05 and Pt/C.

(1) K. Yamagiwa and J. Kuwano, *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences*, ed. H. Ohshima, pp. 407-422, Wiley, New York, 2012.

1K18

固体高分子型燃料電池用 Pt 担持触媒のカソード性能における炭素担体構造の影響

○朴　英哲[1]，常盤　春輝[2]，柿沼　克良[1]，飯山 明裕[1]，　渡辺 政廣[1]，内田　誠[1]
（[1]山梨大学　燃料電池ナノ材料研究センター、[2]グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラム）

Effects of carbon structures on the cathode performance of supported Pt catalysts for polymer electrolyte fuel cells

Young-Chul Park[1], Haruki Tokiwa[2], Katsuyoshi Kakinuma[1], Akihiro Iiyama[1], Masahiro Watanabe[1], Makoto Uchida[1]
([1]Fuel Cell Nanomaterials Center, [2]Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi)

１．目的

現在、高分子電解質型燃料電池(PEFC)のカソード触媒は、実作動条件における酸素還元反応(ORR)の遅い速度により、高価な Pt またはその合金を多量に必要とされている。しかしながら、Pt は希少かつ高価な金属であるため、燃料電池車の実用化と普及または低コスト化には Pt 使用量の大幅な削減が必須である。そのためには電極における Pt 触媒の利用率やその有効性を高めることが重要である。本センターでは触媒層の Pt 削減と利用率向上のための触媒層設計指針を提案してきた[1,2]。それを基に本発表では炭素担体の細孔構造や Pt 粒子分布およびイオノマー被覆状態を調査し、担体構造の膜電極接合体(MEA)性能への影響を考察した。

２．実験

ケッチェンブラック(CB)とその黒鉛化担体(GCB)を用いた市販触媒 2 種（c-Pt/CB:TEC10E30E、c-Pt/GCB:TEC10EA30E, TKK)、およびアセチレンブラック 2 種(AB250, AB800, Denka)を用い本研究室で開発されたナノカプセル法[3]で合成した触媒(n-Pt/AB250, n-Pt/AB800)について調査を行った。触媒物性を走査型透過電子顕微鏡(STEM)および N_2 吸着等で分析し、またこれらの触媒をカソードに市販 Pt/CB 触媒(TEC10E50E, TKK)をアノードに用いた MEA の電気化学的特性を評価した。カソードおよびアノードの Pt 担持量はそれぞれ 0.05mg cm^{-2}、0.5mg cm^{-2}に調製し、電解質膜として Nafion 膜(NRE212, DuPont) アイオノマーとして短側鎖官能基を有する高イオン交換容量(IEC=1.43 meq g^{-1})の Aquivion(D70-20BS, SOLVAY)を用いた。

３．結果および考察

STEM 観察によると c-Pt/CB は Pt が高分散に担持されているものの、担体表面上には約 3 割しか Pt が存在せず、残りの 7 割は担体の内部細孔(ナノ細孔）内に存在していた。n-Pt/AB800 では約 8 割の Pt が担体表面に、約 2 割の Pt が担体内部に存在した。一方、n-Pt/AB250 では全ての Pt が担体表面上に存在し、一つ一つの粒子が単分散していた。

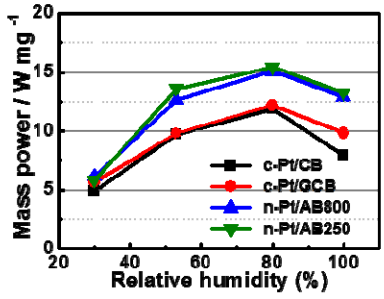


Fig. 1. Mass powers as a function of relative humidity (RH) for the carbon-supported Pt catalysts.

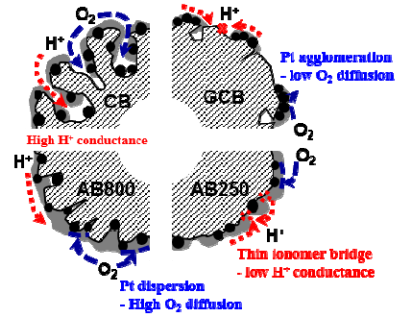


Fig.2. Different ORR models of the carbon-supported Pt catalysts for the reactant supply.

Fig. 1 にそれらの触媒を用いた MEA の常圧水素／空気の発電特性から得られた Pt 質量当たりの最大出力(W mg^{-1}_{Pt}) の湿度特性を示す。AB 系担体触媒は、高中加湿で著しく性能が向上し 80% RH, 100 kPa で 15 W mg^{-1}_{Pt} を示し、O2 ゲインも小さく良好なガス拡散性を示し、特に高電流密度領域で顕著に性能が向上した。一方、c-Pt/CB では大きな電流が得られなかった。Fig. 2 に各種解析結果および MEA 評価から考察した各担体触媒における ORR モデルを示す。c-Pt/CB では、多量の酸素とプロトンを必要とする高電流密度領域では、ナノ細孔内の Pt 粒子への酸素とプロトンのアクセスが不十分になり、担体表面上の Pt 存在率の多い AB 系担体触媒に比べて濃度分極が大きくなったと考えられる。

謝辞　本研究では　NEDO Hiper-FC および Sper-FC プロジェクトにより行われた。関係者各位に感謝する。

(1) M. Uchida, Y.C. Park, K. Kakinuma, H. Yano, D.A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 11236 (2013).
(2) Y.C. Park, K. Kakinuma, H. Uchida, M. Watanabe, M. Uchida, J. Power Sources. **275**, 384 (2015).
(3) H. Yano, T. Akiyama, H. Uchida and M. Watanabe, Energy Environ. Sci. **3**, 1511 (2010).

1K19

PEFC の作動条件とカソード触媒層劣化の相関性検討

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

Investigation of a correlation between degradation of the cathode layer and operation conditions in PEFCs
Akari Hayashi,[1,2,3,4] Masahiko Kitamura,[1] Zhiyun Noda,[1,2] and Kazunari Sasaki[1,2,3,4] (Kyushu Univ. Faculty of Engineering[1], International Research Center for Hydrogen Energy[2], WPI-I2CNER[3], NEXT-FC[4])

１．目的

燃料電池自動車用の固体高分子形燃料電池（PEFC）は，次の世代の研究ターゲットの一つとして，反応過電圧の低減に向けた作動温度の高温化が挙げられている．NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2008[1] に示されるように，最終的には 120 ºC 程度までの高温化が望まれる．一方，100 ºC 以上の作動温度条件下では，通常高加湿条件を保持できないため，現状の Nafion®が使用できないことから，その発電特性や耐久性についての報告例がほとんどないのが現状である．そこで本研究では，高温条件下での触媒層劣化における課題を抽出する目的で，Nafion®からなる標準 MEA ではあるが，105 ºC-RH57%の高温低加湿運転下で MEA の耐久性の評価を行い，触媒層の構造変化について詳細に検討した．

２．実験

MEA については田中貴金属製の標準触媒（TEC10E50E）と Nafion®からなる一般的なものを作製した．耐久性に関しては，FCCJ が推奨するプロトコル[2] を用いて評価した．作動温度と加湿度の条件は 80 ºC-RH100%，105 ºC-RH57%と 80 ºC-RH57%の 3 パターンとし，これらのパラメータが MEA の耐久性に及ぼす影響について，IV 特性，各種過電圧抵抗，ECSA の評価結果から検討した．また，耐久性前後のカソードの電子顕微鏡観察も行った．

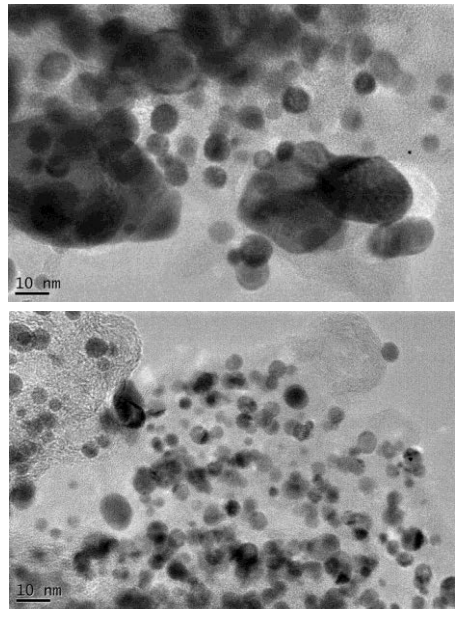


Fig. 1. Pt particles in the cathode layers after 20000cycles under 105ºC-RH57% (top) and 80 ºC-RH57% (bottom).

３．結果および考察

3 つの異なる条件下で，負荷変動を模擬した耐久性試験（0.6V ~ 1.0 V での電位サイクル試験）を行った．Pt の溶解・再析出が起こる電位範囲であるため，特に活性化過電圧と ECSA の変化に着目して考察すると，20000 サイクル試験後，105 ºC-RH57% で最も活性化過電圧が増加し，ECSA が減少した．一方，80 ºC-RH57%では最も抑制された．この結果について考察するにおいて，水の絶対量に着目した．水分子が多く存在するとイオン化された Pt^{2+}が可逆に Pt メタルに戻る確率が低くなるというメカニズムを考えた．つまり，80 ºC-RH57%において，最も絶対量が小さいことから，可逆に Pt メタル戻りやすく，溶解・粒成長が抑制されたと考察する．一方，水の量よりも温度のパラメータが，Pt の溶解・粒子成長により影響し，結果として活性化過電圧の増加・ECSA の減少に繋がったと考察した．更に実際の Pt 粒子について，TEM 観察を行った．サイクルテスト前には，2 nm 程度だった Pt 粒子が，Fig. 1 に示すように，105 ºC-RH57%条件において，20 nm 以上の粒子を含む Pt へ粒子成長していた．一方で，80 ºC-RH57%では，それが明らかに抑制されており，電気化学評価から得られた結果と一致した．

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

1K20

Pt–M 合金の溶解挙動に及ぼす添加元素の影響

○大井　梓(D2, ohi.a.aa@m.titech.ac.jp)，多田　英司，西方　篤（東工大）

Effect of Additive Elements on Dissolution Behavior of Pt–M Alloys

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

１．目的

コア/シェル構造 Pt–M 合金触媒は，固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒に用いる Pt 使用量を低減し，PEFC の低コスト化を可能とするため，大きな注目を集めている．しかしながら Pt–M 合金は，PEFC の起動停止などに伴う電位負荷がかかると，合金から Pt および M が溶解することによる触媒の劣化が懸念されている．そこで本研究では，チャンネルフローマルチ電極法を用いて，PEFC の電位負荷を想定した環境において Pt–M 合金から溶出する Pt および M を同時に価数も含め in-situ で測定し，その溶解挙動を検討した．また，溶解挙動に及ぼす添加元素の影響について検討した．

２．実験

Pt 線および Fe 線または Cu 線を原料とし，アルゴンアーク溶解炉を用いて Pt_{50}–Fe_{50} (Pt–50 at% Fe), Pt_{75}–Fe_{25},Pt_{50}–Cu_{50}, Pt_{25}–Cu_{75} の 4 種類の合金を溶製した．これらの合金にあらかじめ脱合金処理を施し表面に Pt シェルを形成した試料を作用電極(WE)とし，検出極(CE)には 2 枚の Au 板を用いて，チャンネルフローセルにて合金の電位サイクル試験を行った．溶液は Ar 脱気した 25 ºC の 0.5 M H_2SO_4 を用い，電位サイクルの条件は走査速度 20 mV s^{-1}，電位範囲を 0.05 – 1.4 V vs. SHE の間で行った．CE 上における WE から溶出したイオンの検出反応とその電位 E_c は，以下の通りである．

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$　　(E_c = 0 V vs. SHE, for Pt–Fe alloys)

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$　　(E_c = 0 V vs. SHE, for Pt–Cu alloys)

３．結果および考察

Fig.1 は, WE に付与した電位に対する CE 上での M^{n+} の検出電流変化を示している. ここで, 赤線は Pt_{50}–Cu_{50} から溶出した Cu^{2+}の検出電流を，青線および緑線はそれぞれ Pt_{75}–Fe_{25} および Pt_{50}–Fe_{50} から溶出した Fe^{3+}の検出電流を示している．

Pt_{50}–Fe_{50} から溶出した Fe^{3+}に着目すると，アノード掃引時の 0.6 V 付近から検出電流の増加，すなわち Fe の Fe^{3+}としての溶解が始まることがわかる．この増加は，カソード掃引時の 0.6 V 付近まで続き，この間 Fe が溶解し続けていることが示唆される．一方で，Pt_{50}–Fe_{50} と合金比率が同じ Pt_{50}–Cu_{50} から溶出した Cu^{2+}の検出電流の変化挙動は，Pt_{50}–Fe_{50} から溶出する Fe^{3+}とほぼ同じ挙動を示すが，検出電流の増分は著しく小さな値を示している．この値はむしろ，Pt をより多く含む Pt_{75}–Fe_{25} から溶出する Fe^{3+}とほぼ同じであることから，添加元素種として Cu の方が Fe より高い耐食性を示すことが明らかになった．

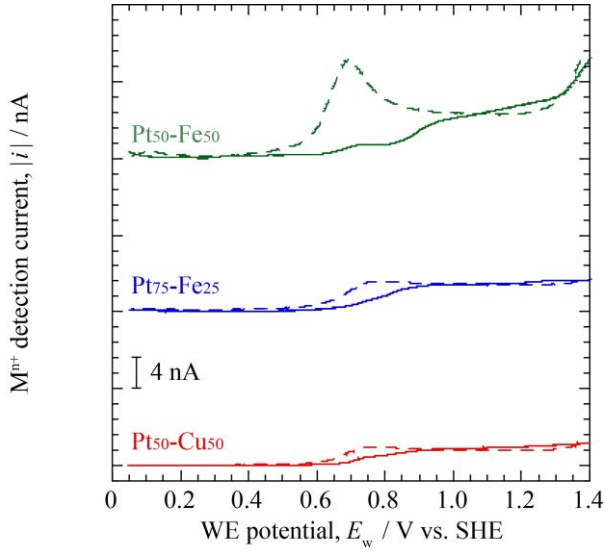


Fig.1 M^{n+} detection current under potential cycling. Solid and dotted lines show the results of anodic and cathodic scan, respectively.

1K21

IL-FE-SEM による Pt/C 触媒の劣化機構の検討

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

IL-FE-SEM Study for Degradation of Pt/C Catalyst
Misako Ikeyama, Taro Kinumoto, Sawaka Kitayama, Miki Matsuoka,
Tomoki Tsumura, and Masahiro Toyoda (Oita Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として白金担持カーボン(Pt/C)があり，発電条件によって Pt 粒子の溶解，大径化，脱落により比表面積が低下して劣化することが知られている．そこで発表者らは，過塩素酸水溶液を電解液としたハーフセルで，Pt/C 触媒中の Pt 粒子の劣化過程を，電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で同一場所を観察する技術(IL-FE-SEM)を用いて調べてきた[1]．本発表では，IL-FE-SEM に加え，誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)も行い，白金の劣化過程について調べた結果を報告する．

２．実験

Pt/C 触媒（田中貴金属工業製，白金担持率 : 46.7wt%）をグラッシーカーボン円板上に分散後，Nafion 薄膜で固定化して作用極とした．対極には白金網を用い，対極室に水素を流通させた．参照極には可逆水素電極を用いた．60ºC の 0.1 mol dm^{-3} 過塩素酸水溶液中，窒素雰囲気でサイクリックボルタンメトリーを測定し，Pt の有効表面積（ECA）を求めた．その後，上記の温度と電解液で，窒素雰囲気で下限 0.6 V，上限 1.0 V，パルス時間 3 秒の電位パルス試験を 10,000 パルスまで行い，15 視野 750 個の白金粒子の劣化過程を IL-FE-SEM で観察した．また電位パルス試験後の電解液中の Pt の溶出量を ICP-MS により測定した．

３．結果および考察

Figure 1 に IL-FE-SEM 画像の一例の結果を示す．丸で囲んだ領域に注目すると，2,000 パルスまでで一部の粒子は小径化し，その後 5,000，10,000 パルス後においても図に記載のように変化し，粒子の劣化機構として小径化，消滅，大径化およびカーボン担体上での移動，合体と再析出が認められ，それらが連鎖的に進行する場合も確認された．

Figure 2 (a)に Pt の ECA 維持率を示す．ECA は 65%に減少した．Fig. 2 (b)に総 Pt 粒子数を示す．Pt 粒子数は 750 個から 697 個へ減少した．各機構で劣化した粒子数を Fig. 2 (c)と(d)に示す．(c)はカーボン担体へ再析出した粒子数を示しており，(d)の黒が消滅と小径化の合算，緑が移動と合体の合算，青が大径化を示している．消滅と小径化はいずれのパルス数後で最も多く，主な劣化機構と考えられる．次いで大径化，そして移動と合体の順で多く，再析出は 5,000 パルス以降で観察された．Fig. 2 (e)に電解液中に溶解した Pt 割合を示す．触媒中の Pt の約 2%が電解液中に溶出したことがわかった．ECA 減少との関係についても報告する予定である．

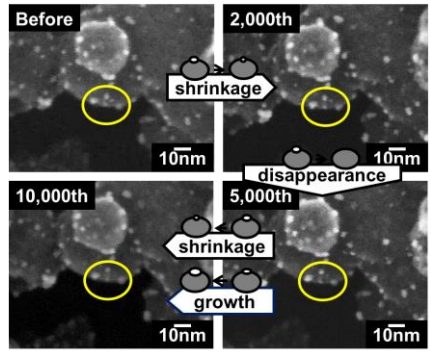


Fig. 1 Typical IL-FE-SEM images of Pt/C during the durability test under N_2 atmosphere.

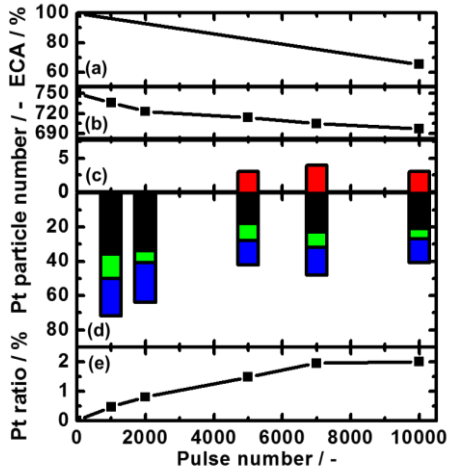


Fig. 2 (a) shows ECA%. (b) shows the total number of Pt particles. (c) shows the number of Pt particles which are deposited on the carbon support. (d) shows the number of Pt particles deteriorated by disappearance and shrinkage, migration, and coalescence, and the crystal growth. (e) shows Pt ratio dissolved in the solution.

参考文献

1) T. Kinumoto, H. Nishihira, M.Matsuoka, N. Eguchi, T. Tsumura, and M. Toyoda, *Electrochemistry*, **83**, 12-15 (2015).

1K22

ナノ微粒子表面増強ラマン分光法を用いた酸素還元反応中の Pt 基本指数面上の酸化物種検出

○杉村 文也，中村 将志，星 永宏（千葉大院工）

Nanoparticle Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Pt oxide on the low index planes of Pt during oxygen reduction reaction

Fumiya Sugimura, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

Pt 電極表面上に生成する酸化皮膜(PtO，PtOH)は酸素還元反応(ORR)活性低下の要因と考えられている．酸化皮膜については,超高真空下での X 線光電子分光法(XPS)および電子エネルギー損失分光(EELS)を用いた *ex-situ* 観測が行われ,PtOH と PtO をそれぞれ検出している [1,2]．電気化学環境下においては,赤外反射吸収分光法(IRAS)を用いた *in-situ* 観測により PtOH を 1100 cm^{-1} 付近に検出している [3]．一方で 500 cm^{-1} 程度の低波数領域に現れる PtO については,水溶液中で適用できる赤外分光用窓材がないため,IRAS での検出は不可能である．そこで本研究では,低波数領域を観測可能かつ単結晶電極に適用可能なナノ微粒子表面増強ラマン分光法(NPSERS)[4,5] を用い,Pt 基本指数面上で PtO を *in-situ* 観測し,ORR との相関を検討した．

２．実験

Pt 基本指数面上に超音波法 [6] により作製した 50 nm サイズの Au ナノ粒子を担持し,レーザー光(633 nm)を照射してラマンシフトを検出した．電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用い,溶液を Ar および O_2 飽和し 0.1-1.4 V(RHE)の範囲で電位ステップさせ測定を行った．単結晶電極と窓材間は 0.5 mm 程度離し,物質移動の阻害を防止した．

３．結果および考察

Fig.1 に Pt(111)の Ar 下での 0.1 V を参照電位としたラマンスペクトルを示す. 1.2 V(RHE)以上で 570, 340 cm^{-1} 付近にバンドを観測した．重水中においても同様の波数にバンドを見られたことから,PtO 由来のバンドと帰属した．これらのバンドは O_2 下においても同様に観測された．Fig.2,3 にそれぞれ Ar 下,O_2 下での PtO バンド強度の電位依存性を示す. Pt 基本指数面の PtO バンド強度の序列は Pt(111)＝Pt(110)＜Pt(100)となった. また,O_2 下でのバンド強度は Ar 下に比べて増大している．ORR が進行する 1.0 V(RHE)以下で PtO バンドは検出されないこと,IRAS では PtOH が低電位で検出され,バンド強度に ORR 活性との相関があることから [3],ORR の主な阻害因子は PtOH であることが示唆される．一方で,PtO バンド強度は基本指数面で最も低活性な(100)が最大となるため,PtO も ORR 活性に影響を与えている可能性がある．

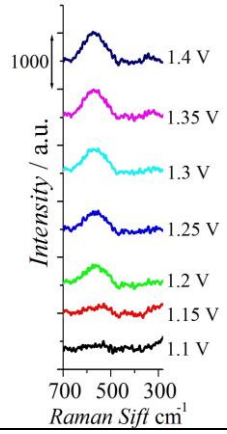


Fig.1 ラマンスペクトル

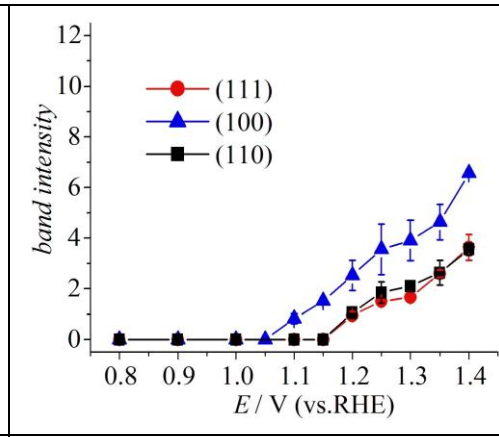


Fig.2 Ar 下 PtO バンド強度

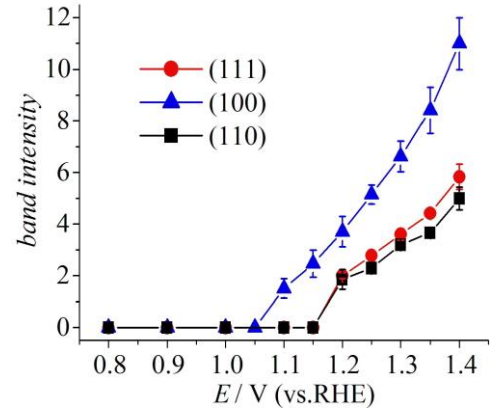


Fig.3 O_2 下 PtO バンド強度

(1) G. B. Fisher, B. A. Sexton, Phys. Rev. Lett. 44, 683 (1980).
(2) M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, Energy Environ. Sci., 4, 1662 (2011).
(3) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, Electrocatalysis, 6, 295 (2015).
(4) K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, K. Uosaki, Chem. Phys. Lett., 460, 205 (2008).
(5) J. F. Li, Z. Q. Tian, et al. Nature, 464, 392 (2010).
(6) T. Sakai, H. Enomoto, H. Sakai, M. Abe, Colloids Surf. A, 347, 18 (2009).

1K23

Accelerated Durability Tests of Carbon Nanotubes and their Platinum Composites for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalysts

Don Terrence Dhammika Weerathunga[1], Tsuyohiko Fujigaya[1,2,3] and Naotoshi Nakashima*[1,2]
(Department of Applied Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan.[1], WPI-I^{2}CNER, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan.[2], PRESTO, JST, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan.[3])

1. Introduction

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are key power generation system in hydrogen society (1). Generally, platinum nano particles (Pt-NP) loaded on conductive carbon supporting materials are used as the catalyst and are already commercialized (2). For further acceptance, the enhancement of durability of the electrocatalysts are highly demanded. Currently, carbon nanotubes (CNTs) are attracting strong attention as a substitute material for carbon black as the supporting materials. In this research, we studied the difference of electrochemical stability of three different types of CNTs, including two types of single-walled carbon nanotubes (SWNTs), eDIPS and super growth SWNT (SG) and multi-walled carbon nanotubes (MWNTs). These three CNTs are known to have low metal impurity and their scalable production. Therefore, they are quite promising as the candidate for the practical PEMFC application.

2. Experimental

Pt-NP were loaded on three types of CNTs after coating by polybenzimidazole (PBI), where PBI acts as anchoring layer (3). The composites were denoted as MWNT/PBI/Pt, SG/PBI/Pt and eDIPS/PBI/Pt. Accelerated durability test (ADT) protocol for half cells of the Fuel Cell Commercialization Conference in Japan (FCCJ), which was the potential cycling between 1.0 V – 1.5 V vs RHE, was performed in order to compare the durability. The ADT was done separately for the catalysts support samples with and without Pt-NP. Degradations were monitored by Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) before and after the ADT.

3. Results and Discussion

Fig.1 shows the Raman of CNTs before (dotted line) and after (solid line) of ADT for MWNT (a), SG (b) and eDIPS (c). By analyzing the D/G ratio before and after ADT, it was found the order of oxidation rate was SG > eDIPS> MWNT. On the other hand, as the results of ADT after Pt loading, we found the decrease of the electrochemical active surface area (ECSA) was in the order of SG/PBI/Pt (40.3%) > eDIPS/PBI/Pt (17.3%) > MWNT/PBI/Pt (3.6%), (Fig.2). This agreement strongly indicates the durability of the carbon determine the durability of the catalyst. TEM and XPS analysis before and after ADT will be also discussed.

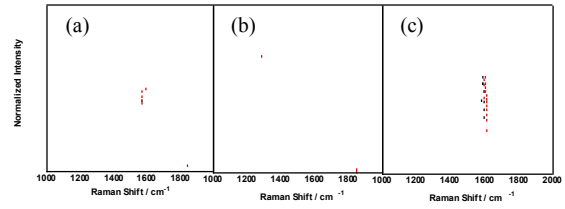


Fig. 1 Normalized Raman spectra of (a) MWNT, (b) SG, (c) eDIPS, before and after ADT.

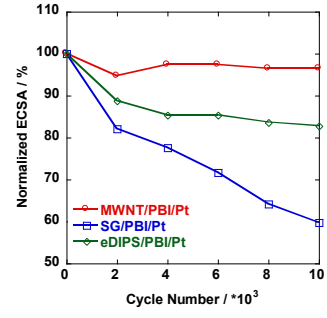


Fig. 2 Plots of normalized ECSA as a function of ADT cycles number.

References

(1). M. Cao, et al, *ChemCatChem*, **6**, 26 (2014).
(2). Li, Z, et al, *Nano Energy*, **16**, 281 (2015).
(3). T. Fujigaya, et al, *Adv. Mater.*, **25**, 1666 (2013).

1K24

ケッチェンブラックおよび各種カーボンブラックの構造物性と燃料電池触媒性能との関係について

○菊地真衣子[1]，五十嵐翔太[1]，安藤博明[1]，戸堀悦雄[1]，椙山崇[2]，　河野洋一郎[2]
（ライオン株式会社[1]，ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社[2]）
Maiko Kikuchi,[1] Shota Igarashi,[1] Hiroaki Ando,[1] Norio Tobori,[1] Takashi Sugiyama,[2] Yoichiro Kono[2]
(Lion Corporation,[1] Lion Specialty Chemicals Co., Ltd.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の電極には、カーボンに白金が担持された触媒が使用されている。今後普及のためには、コストダウン、即ち白金使用量の低減が大きな課題となっている。使用量低減のためには、白金の利用効率を向上させることがポイントであり、白金を数 nm 程度で均一にカーボンブラックに担持することが有効であるとされている[1)]。

本報では、ラマン分光法により求められる各種カーボンブラックの D/G 比に注目し、カーボンの表面物性と白金担持状態及び電気化学特性との関係性について報告する。

２．実験

本検討では、ケッチェンブラック EC300J、EC600JD、ライオナイト EC200L（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製）、市販品 A、B、開発品 A～D 合計 9 品を使用した。白金担持カーボンは、カーボンをビス（アセチルアセトナト）白金（Ⅱ）溶液に浸漬し、窒素雰囲気下で焼成することにより調製した[2)]。担持された白金の粒径は、XRD（PANalytical 社製, X'pert PRO MRD）のスペクトルから、シェラーの式を用いて算出した。カーボンの表面物性は、ラマン分光法（日本分光株式会社製, NRS5100 Laser Raman Spectrometer）により得られたスペクトルから D/G 比を算出することにより解析した。電気化学特性は、回転電極（ビー・エー・エス株式会社製, RRDE-3A Rotating Ring Disk Electrode）とポテンショスタット（株式会社東陽テクニカ製, VersaSTAT4）を用いて測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、各種カーボンブラックの D/G 比と担持した白金の粒径を示す。この結果から、D/G 比が高いほど、白金の粒径が小さく担持されることが分かった。
白金はカーボン表面のエッジに対し吸着しやすいことが考えられる。従って、D/G 比が高い、即ち、表面のエッジが多いカーボンほど、白金イオンの吸着サイトが多くなり、白金粒子が小さく担持されたと考えられる。

一方、開発品 A、B、C は、D/G 比が低く、結晶化が促進されたカーボンである。そのため、エッジが少なく、官能基も少ないために白金イオンの吸着サイトが減少したと考えられる。このことから、カーボンに吸着できない白金イオンの粒子成長が進み、粒径が増大、不均一に担持したと推定される。
当日は、これらカーボンの表面物性と白金担持状態、及び、その電気化学特性の関係を含めて報告する。

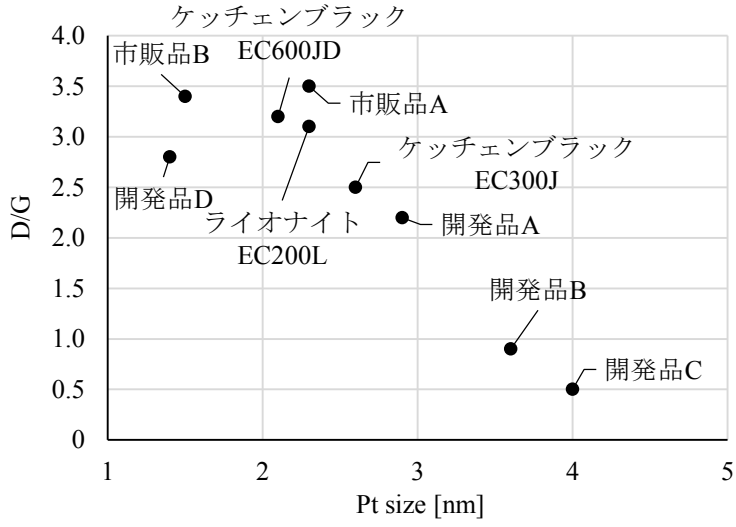


Fig.1 各種カーボンブラックの D/G 比と担持した白金の粒径

(1) Baizeng Fang, Nitin K. Chaudhari, Min-Sik Kim, Jung Ho Kim, and Jong-Sung Yu, **131** (2009) 15330-15338
(2) Akari Hayashi, Hideo Notsu, Ken'ichi Kimijima, Junichi Miyamoto and Ichizo Yagi, **53** (2008) 6117-6125

1K25

Epitaxial growth of Pt monolayer by Surface Limited Redox Replacement

J. Nutariya[1,3], B. Rawlings[1], M. Fayette[2], N. Dimitrov[2], W. Sugimoto[3] and N. Vasiljevic[1]

[1]School of Physics, University of Bristol, H.H. Wills Physics Laboratory, Bristol BS8 1TL, UK
[2]Department of Chemistry, SUNY at Binghamton, NY 13902, USA
[3]Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

---

Fuel cell technology is one of the intriguing alternatives to green and sustainable energy. However, it is still not widely available due to high cost of Pt catalyst. According to its rarity, many research groups seek new methods to limit amount of the metal while enhancing the performance and stability. Epitaxial Pt top layers on various metal substrates have shown significant improvement towards catalytic activity [1].

The deposition of high quality Pt monolayer catalysts via Surface Limited Redox Replacement (SLRR) using underpotentially deposited (UPD) mediator as a template has been garnered intense interest[2-5]. The growth of the noble metal is based on a simple redox reaction where the amount of Pt is fully controlled by exchange stoichiometry, coverage and structure of the UPD layer.

Our previous work demonstrated that controllable growth of epitaxial Pt films on gold can be achieved by using one cell configuration replacement protocol, using Pb UPD as sacrificial metal to improve efficiency and quality of the growth. The results showed uniform, quasi-2D Pt films with roughness that does not change with the number of SLRR cycles[6]. Interestingly, extra reduction power due to side adsorption process ($-OH_{ad}$, $-H_{ad}$) was observed, as a result, Pt deposition via SLRR of adsorbed H (H UPD) was investigated. This work presented the first application of SLRR protocol using a nonmetal UPD system. The Pt films grown by successive SLRR cycles feature steady roughness evolution and without any metal contamination, in contrast to regularly employed metal UPD[7].

The idea of Pt deposition via SLRR has been extended to Ru nanosheet substrates. It is well known that Ru as a core metal features in enhancing CO tolerance at the anode and catalytic activity at the cathode. Controllable growth of Pt on the Ru nanosheets is performed by using Cu UPD as sacrificial metal. Successful growth of Pt has been confirmed by AFM and electrochemical characterizations.

References

(1) J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, and R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int.* **44**, 2132 (2005).
(2) S. R. Brankovic, J. X. Wang, and R. R. Adzic, *Surf. Sci.* **471**, L173 (2001).
(3) M. F. Mrozek, Y. Xie, and M. J. Weaver, *Anal. Chem.* **73**, 5953 (2001).
(4) P. P. Liu, X. B. Ge, R. Y. Wang, H. Y. Ma, and Y. Ding, *Langmuir* **25**, 561 (2009).
(5) N. Jayaraju, D. Vairavapandian, Y. G. Kim, D. Banga and J. L. Stickney, *Electrochem. Soc.* **159**, D616 (2012).
(6) M. Fayette, Y. Liu, D. Bertrand, J. Nutariya, N. Vasiljevic, and N. Dimitrov, *Langmuir* **27**, 5650 (2011).
(7) J. Nutariya, M. Fayette, N. Dimitrov and N. Vasiljevic, *Electrochim. Acta* **112**, 813 (2013).

1K26

白金/プレートレットカーボンナノファイバーの酸素還元特性

○坂下良介[1]，朱春宇[1]，辻悦司[2]，青木芳尚[1]，朴秀吉[3]，幅崎浩樹[1]（北大[1]，鳥取大[2]，忠北大[3]）

Oxygen reduction characteristics of the Pt/platelet carbon nanofiber electrocatalysts

Ryosuke Sakashita[1], Chunyu Zhu[1], Etsushi Tsuji[2], Yoshitaka Aoki[1], Soo-Gil Park[3], Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido Univ.[1], Tottori Univ.[2], Chungbuk Univ.[3])

１．目的

固体高分子型燃料電池(PEFC)のカソード触媒として用いられる白金は埋蔵量が乏しく高コストであることから，その使用量を削減する，もしくは代替触媒を利用するなどの試みが活発に行われている。中でもカーボンへの窒素ドープは，カーボン材料の酸素還元反応(ORR)の活性向上に有効な手段であることが知られている。また，カーボンナノチューブに対する白金担持においては，カーボンへの窒素ドープにより白金の担持状態が改善され、酸素還元反応(ORR)の活性が向上するという報告がされているものの[1]，窒素ドープが白金の ORR 活性そのものを変化させるかどうかは明らかとなっていない。一方，ファイバー長軸方向に炭素の六角網面が垂直に配向したプレートレット-CNF(p-CNF)は窒素をドープしなくとも白金の均一分散担持が可能である[2]。そのため，p-CNF は窒素ドープによる白金担持状態の変化は小さく，カーボンへの窒素ドープが白金の ORR 活性そのものへ影響を与えるかを議論するのに適した材料であると期待できる。そこで本研究では，多孔質アノード酸化アルミナを鋳型とした液相鋳型法により，原料高分子粉末に窒素が含まれていないポリ塩化ビニル(PVC)，窒素が含まれているポリアクリルアミド(PAA)，およびポリビニルピロリドン(PVP)を用いて組成の異なる p-CNF を作製し，担持された白金の ORR 活性に与える影響を検討した。

２．実験

p-CNF は高分子粉末を多孔質アノード酸化アルミナ鋳型とともに Ar ガス中，600°C で 1 h 加熱し，その後水酸化ナトリウムにより鋳型を溶解することで作製した。得られた p-CNF をさらに Ar ガス中 700°C もしくは 900°C で熱処理したのち白金担持を行った。白金担持は作製した p-CNF，エタノール，白金ジニトロジアミン錯体を Milli-Q 水中で混合し，オイルバス中で 110°C, 4 h 加熱することで行った。酸素還元特性は Pt/p-CNF をナフィオン，カーボンブラック(Vulcan XC-72)とともにエタノール中に分散することで触媒インクを作製し，0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 水溶液中，回転ディスク電極を用いて評価した。なお，以降試料名は原料として用いた高分子と熱処理温度から PAA900 のように表記する。

３．結果および考察

図 1 に PVC900，PAA900，PVP900 に白金を担持した試料の酸素還元反応の分極曲線を示す。電流値は Ar 中でのサイクリックボルタンメトリーから求めた白金表面積で規定した。電流値が 0.3V vs. RHE での電流値の半分になる電位を半波電位として ORR 活性を比較したところ，Pt/PVC900<Pt/PVP900<Pt/PAA900 となり，窒素含有高分子から作製した p-CNF を用いたものの方が高活性であった。また，Pt/PAA900 を用いた場合が最も貴な電位で電流値が立ちあがった。このように原料として用いる高分子の違いにより，白金単位表面積当たりの電流値が変化することがわかった。これは用いる原料高分子によって p-CNF の組成が異なり，白金の ORR 活性そのものが変化したためと推察される。

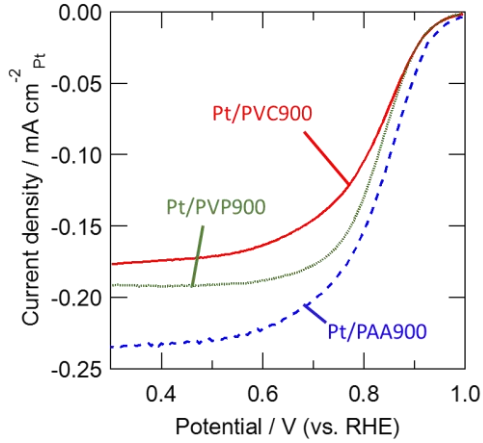


図 1 Pt/p-CNF の酸素還元反応の分極曲線

(1) Y. Chen, J. Wang, H. Liu, MN. Banis, R. Li, X. Sun, TK._Sham, S. Ye, S. Knights *J. Phys. Chem. C* 2011; 115:3769-76
(2)E. Tsuji, T. Yamasaki, Y. Aoki, S.-G. Park, K. Shimizu, H.Habazaki, *Carbon* 87 (2015) 1-9

1K27

Pt 含有率の異なる Pt/C 触媒における質量活性と MEA 評価の関係

竹口竜弥，○中井裕太，門磨義浩，宇井幸一（岩手大学）

Influence of Evaluation Methods on Catalyst Activities of Pt/C Catalysts with Various Amount of Pt

Tatsuya Takeguchi, Yuta Nakai, Yoshihiro Kadoma, and Koichi Ui (Iwate Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、作動温度が低く、小型軽量化が可能なことから、携帯機器や電気自動車用電源として注目されている。PEFC の実用化に際して、酸素を効率的に活性化させることで、より高い触媒性能をもつ白金触媒を設計し、触媒材料を低白金化する研究が行われている [1,2]。本研究では、触媒の酸素還元反応(ORR)活性について、回転ディスク電極(RDE)を用いて触媒の単位重量当たりの ORR 活性(質量活性)を評価する方法と、膜-電極複合体(MEA)を作製し、単セルを用いて評価する方法の 2 つの方法により評価し、その関係性を検討した。

２．実験

エタノール還元法を用いて、ケッチェンブラックに Pt 含有率が異なる(30、35、および 40 wt. %)Pt/C 触媒(IU30、IU35、および IU40)をそれぞれ作製した。比較として Pt 含有率が 40 および 50 wt. %の市販 Pt/C 触媒(TEC10E40E および TEC10E50E)を用いた。各触媒の表面観察には、TEM を用いた。MEA を作製し、単セルを用いて評価する方法では、各触媒をカーボンペーパーに塗布してカソード電極(Pt 量 0.1 mg cm^{-2})を作製した。また、TEC10E40E を用いたアノード電極(Pt 量 0.5 mg cm^{-2})を作製した。各カソード電極、アノード電極、および Nafion®膜を用いて、MEA を作製した。作製した各 MEA は PEFC 単セルを用いて、I-V 特性試験を行い、電流密度 0.2 A cm^{-2} での電圧を測定した。RDE を用いた触媒の質量活性を評価する方法では、作用極に各触媒を担持(Pt 量 10 μg cm^{-2})したグラッシーカーボン回転ディスク電極、対極に白金線、参照極に Ag/AgCl 電極、および電解質には $HClO_4$ 水溶液(0.1 mol dm^{-3})を用いて、3 極式セルを作製した。ORR 活性の評価としてリニアスイープボルタンメトリーを行い、Koutecky-Levich プロットから触媒の ORR 質量活性を求めた。

３．結果および考察

TEM 観察より、市販触媒と比べて、作製した触媒の Pt 粒子の粒子径は均一であった。Fig. 1 に各触媒の Koutecky-Levich プロットを示す。切片の逆数である質量活性を比較すると、作製した触媒の質量活性は Pt 含有率による差はみられない。Fig. 2 に I-V 特性試験で求めた 0.2 A cm^{-2} での電圧と最大出力密度を示す。0.2 A cm^{-2} での電圧にて ORR 活性評価を比較すると、作製した触媒の ORR 活性評価は Pt 含有率によって異なり、IU35 が最も高い ORR 活性を示す。また、IU30 を除き、作製した触媒は市販触媒よりも高い ORR 活性を示す。最大出力密度も 0.2 A cm^{-2} での電圧と同様の結果を示す。

以上の結果から、RDE 法では、Pt/C 触媒の ORR 活性は主に Pt 粒子径のみに依存したが、MEA 法では、1) Pt 含有率(最適値 35 wt. %)、2) 粒子径、3) 粒子径の標準偏差の順で ORR 活性に影響を与え、MEA 中での三相界面がセル性能に影響を与えたと考えられた。

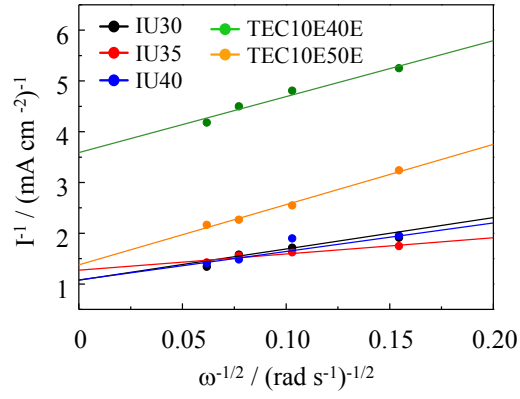


Fig. 1. Koutecky-Levich plots of various Pt/C catalysts.

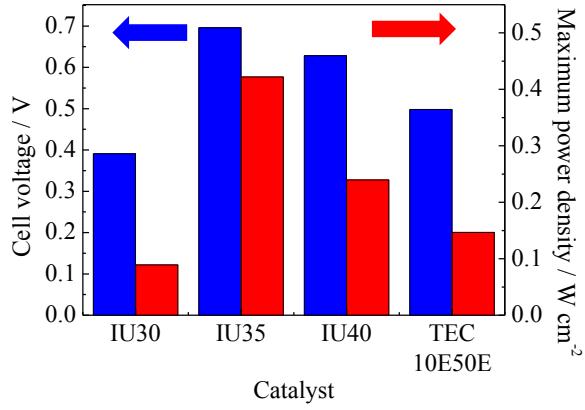


Fig. 2. Cell voltage at 0.2 A cm^{-2} and maximum power density of MEA with various Pt/C catalysts.

(1) J. M. Song, *et al.*, *Langmuir*, **22**, 6422 (2006).
(2) T. Yamanaka, *et al.*, *J. Power Sources*, **195**, 6398 (2010).

1K28

Pt-Pd 系触媒の高活性化処理法の検討

○大門英夫，野口優衣，川崎久志 樋口俊哉，松井佑貴，土井貴之，稲葉稔（同志社大）

Study on high activation chemical treatment of Pt-Pd system catalysts for PEFCs
Hideo Daimon, Yui Noguchi, Hisashi Kawasaki, Shunya Higuchi, Yuuki Matsui,
Takayuki Doi, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

１．目的

PEFC の低コスト化には Pt 触媒の ORR 活性を高め，その使用量を削減する必要がある．Pt/Pd/C コアシェル触媒では電位サイクル耐久性試験(ADT)によって Pd コアが酸化溶出すると同時に Pt シェルが再配列し，ORR 面積比活性が向上する [1]．しかし，ADT により ECSA が大きく減少するため ORR 質量活性は大きく向上しない．ADT プロトコルを検討した結果，電位印加時間を長くすることにより ECSA の減少が抑制され，ORR 質量活性を高めることが可能になった(高活性化プロトコル: HAP)[2]．しかし，HAP は GC 電極上で行われる操作であり，高活性化できる触媒重量が極めて少ない．我々は GC 電極上の HAP を模擬し，大量の触媒を高活性化する化学処理として Cu-O_2 処理法を開発した [3]．一方，PtPd/C 合金触媒は Pt/Pd/C コアシェル触媒に比べて合成工程が簡便であり，触媒製造コストを低減できる可能性がある．本研究では Pt/Pd/C コアシェル触媒と PtPd/C 合金触媒に HAP と Cu-O_2 処理を行い，その ORR 活性と構造変化を比較検討した．

２．実験

Pt/Pd/C コアシェル触媒を改良型 Cu-UPD/Pt 置換法 [4] で作製した．一方，*tert*-butylamine を溶媒兼有機保護基に使用し，含浸/H_2 熱還元法で PtPd/C 合金触媒を作製した [3]．触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA, XRF, XRD, TEM, STEM-EDX および CV で行い，ORR 活性を RDE 法で評価した．HAP では高電位を 1.0 V (300 s) に固定し，下電位を 0.05-0.8 V (300 s)に変化させた矩形波を用い，Ar 飽和した 80℃の 0.1 M $HClO_4$ 中，30 サイクル行った．Cu-O_2 処理では Cu シートと共存下，Ar 飽和した 0.1 M の $CuSO_4$ を含む 80℃の 2 M H_2SO_4 中に触媒を分散して 5 分間撹拌後(Cu/Cu^{2+}電位: ca. 0.3 V 印加)，Cu シートを除去して O_2 雰囲気に切り替えて 6 分間撹拌した(ORR 電位: ca. 1.0 V 印加)．この操作を 30 回繰り返して行った．

３．結果および考察

ADT の電位範囲(0.6-1.0 V)は Pt と Pd の酸化還元電位を含んでいるため，Pd の酸化溶出と Pt シェルの再配列が進行して Pt/Pd/C コアシェル触媒の ORR 面積比活性が向上したと考えられる．Pt/Pd/C コアシェル触媒に対する HAP の検討において高電位を 1.0 V に固定し，下電位を 0.2-0.6 V に設定することで ECSA の減少が抑制され，同時に ORR 面積比活性が向上して ORR 質量活性が高まった．下電位が 0.2 V より高い場合は Pt と Pd への水素吸着と吸蔵が起こらず，下電位が 0.6 V より低い場合は Pt と Pd が十分還元されたため，ORR 面積比活性が高まったと考えられる．

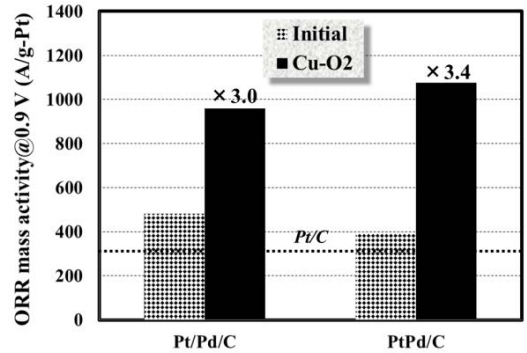


Fig. 1. ORR mass activity of Pt/Pd/C and PtPd/C catalysts.

図 1 に，GC 電極上の HAP を模擬した Cu-O_2 処理による Pt/Pd/C コアシェル触媒と PtPd/C 合金触媒の ORR 質量活性変化を示す．Cu-O_2 処理により Pt/Pd/C コアシェル触媒の ORR 質量活性は標準 Pt/C 触媒の 3.0 倍，PtPd/C 合金触媒では 3.4 倍に向上した．STEM-EDX 分析から，HAP により PtPd/C 合金触媒は PtPd コア/Pt シェル触媒に変化していることが示され，Cu-O_2 処理によってもコアシェル構造に変化していると推測される．触媒合成の簡便さと ORR 質量活性の観点から，PtPd/C 合金触媒は有力な PEFC 用カソード触媒と考えられる．

本研究は NEDO の支援により行われた．関係各位に感謝の意を表する．

(1) 大川他，第 53 回電池討論会, 2F18，福岡, 2012 年 11 月.; (2) 白井他，第 55 回電池討論会，予稿集 2H19，京都, 2014 年 11 月.; (3) 奥野他，第 56 回電池討論会, 1B20，名古屋, 2015 年 11 月.; (4) 池畑他，第 53 回電池討論会, 2F16，福岡, 2012 年 11 月.

1K29
N_2雰囲気下でドライプロセス合成したPt-Co合金ナノ微粒子の電気化学特性

○高橋俊太郎，高橋直己，轟直人，和田山智正（東北大院環境科学）

Electrochemical structural stability of arc-plasma deposited Au-modified Pt nanoparticles

S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

3d 遷移金属を合金元素とした Pt 基合金ナノ微粒子(Pt-M NP, M: Fe, Co, Ni etc.)は単味 Pt ナノ微粒子に比較して優れた ORR 活性を示すことから、固体高分子形燃料電池(PEFC) のカソード電極触媒として多くの研究が報告されている(1)。Pt-M 合金ナノ微粒子触媒を実用に供する上では、M コア原子の溶出に起因する構造劣化の克服は喫緊の課題であり、Kuttiyiel らはアンモニアを用いてコア金属を窒化した Pt シェル M-N コアナノ微粒子が優れた ORR 活性と構造安定性を示すことを報告している(2)。しかしながら、M 原子の窒化が電気化学的特性に与える影響についてはこれまで十分に議論されていない。本研究では雰囲気制御下で高配向性黒鉛(HOPG)上にアークプラズマ堆積(APD)法により作製した Pt-Co および Pt-Co-N 合金ナノ微粒子モデル触媒の劣化加速試験前後における電気化学的特性の変化を検討した。

２．実験

Pt-Co および Pt-Co-N 合金ナノ微粒子を超高真空下(~10^{-8} Pa)および窒素雰囲気下(0.7 Pa)において 773 K に加熱した HOPG 基板上に Pt と Co を同時 APD して作製した。作製後の試料は不活性雰囲気としたグローブボックスに大気暴露せずに搬送し、室温とした酸素飽和 0.1 M $HClO_4$ 中で電位サイクル負荷(0.6 ~ 1.0 V vs. RHE, 10000cycle)による劣化加速試験をおこなった。劣化加速試験前後における電気化学特性はサイクリックボルタンメトリ(CV)および回転ディスク電極法によるリニアスイープボルタンメトリ(LSV)測定によって評価した。劣化加速試験前後における試料の構造評価は XRD、STM、STEM 及び XPS を用いて行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に作製した試料の XPS スペクトルを示す。Pt-Co-N (橙) のスペクトルには Pt-Co(青)にはみられない N_{1s} ピーク(398.5 eV)が現れた。また、Pt-Co-N の Co_{2p} ピークは Pt-Co に比較して高エネルギー側へ 2.5 eV 程度シフトした。これらの結果は、窒素雰囲気下における APD で Co-N 結合が生成することを示唆している。Fig. 2 に劣化加速試験前に測定した試料の CV を示す。Pt-Co-N の CV は Pt-Co に比較して水素波・OH 吸脱着波が共に拡大し、より単味 Pt に近い波形を示した。この結果は、Co が Pt に与える電子的影響が低下したことに対応すると考えられる。Fig. 3 に各試料の劣化加速試験前後の STM 像および対応する質量活性をまとめて示す。劣化加速試験前(Fig. 3(a))の STM 像から、作製した試料の平均粒径は窒化の有無によらず 4 nm 程度とおおよそ等しい。一方、Pt-Co-N の質量活性は Pt-Co の約 3 倍である。これらの試料に劣化加速試験を施した後(Fig. 3(b))の STM 像では、いずれの試料とも平均粒径は 6 nm 程度と見積もられた。質量活性は凝集に伴い低下したものの、10000 サイクル後の Pt-Co-N の質量活性は Pt-Co の 2 倍程度であり、高活性を維持することがわかる。以上の結果から Pt-Co ナノ微粒子は APD 雰囲気を窒素とすることで窒化され、高活性と高耐久性を発現すると言える。

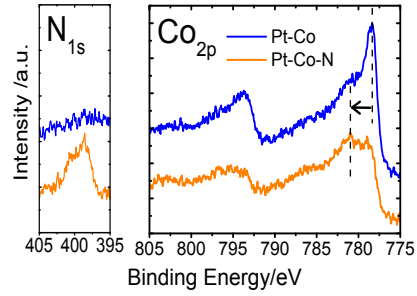


Fig. 1 XPS spectra for Pt-Co and Pt-Co-N NPs

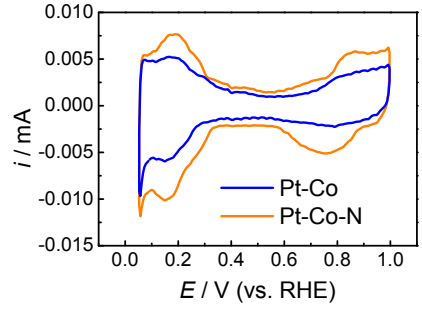


Fig. 2 CVs for Pt-Co and Pt-Co-N NPs

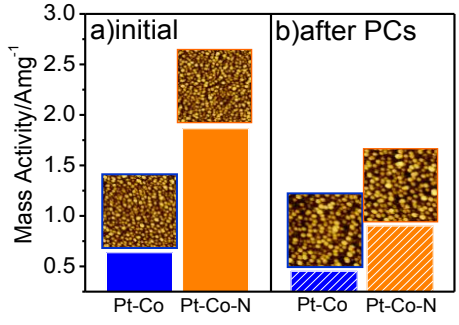


Fig. 3 STM images and mass activities (100 nm x 100 nm) for Pt-Co and Pt-Co-N NPs (a)before and (b)after applying potential cycles

1) T. Toda *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3750–3756.
2) K. Kuttiyiel *et al.*, *Nano Energy.* 13 (2015) 442–449.

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

1K30

Pt/Pd(111)モデル触媒の最表面構造と電気化学的安定性

○轟 直人，番土陽平，谷佑樹，渡邊裕文，金子聡真，和田山 智正（東北大）

Outermost surface structures and electrochemical stability for Pt/Pd(111) model catalysts
Naoto Todoroki, Yohei Bando, Yuki Tani, Soma Kaneko, Hirofumi Watanabe, Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

1. 目的

Pt 単原子層コアシェル触媒は低白金化を目標とした固体高分子形燃料電池(PEFC)の酸素還元反応(ORR)触媒用材料として広く研究されている。近年、大門らは Pd@Pt コアシェルナノ微粒子に対し PEFC 実環境下を模擬した 80℃電解液中での加速劣化試験を行うと、微粒子形態の変化に伴い ORR 活性が向上することを報告している[1]。この結果は、微粒子表面界面構造がコアシェル触媒の活性、耐久性の鍵を握ることを示唆している。本研究では分子線エピタキシ(MBE)法により Pd(111)単結晶基板上に分子線エピタキシ(MBE)法により Pt 単原子層超薄膜を堆積した試料をモデルコアシェル触媒とし、80℃溶液中において電位サイクル試験を施し、電位負荷条件の違いに応じた電気化学的構造安定性および表面構造の変化を調査した。

2. 実験

超高真空(UHV)中で清浄化した Pd(111)基板上に電子ビーム蒸着法により堆積基板温度 573K で 4 原子層厚の Pt(111)エピタキシャル層を堆積し、これをモデル触媒試料(4ML-Pt/Pd(111))として用いた。試料最表面構造を UHV 中で走査トンネル顕微鏡(UHV-STM)により観察し、最表面組成を低速イオン散乱分光法 (LEIS)により評価した。その後、UHV 中で作製・評価した試料を大気酸化の影響を排して不活性雰囲気としたグローブボックス中に搬送し、N_2 脱気した 0.1M $HClO_4$ 中でサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した。さらに溶液を酸素飽和させ、回転ディスク電極法によりリニアスイープボルタモグラム (LSV)を測定し、Koutecky-Levich 式から求めた活性化支配電流密度(j_k)により ORR 活性を評価した。その後、溶液温度 80℃、酸素飽和中で FCCJ の耐久性評価プロトコルに基づく矩形波の電位サイクルを行い、モデル触媒の構造安定性を評価した。この際、電位サイクルの下限電位を 0.6V に固定し、上限電位を 0.8, 0.85, 0.875, 0.9, 1.0V に変化させ、その影響を調査した。

3. 結果および考察

溶液温度室温および 80℃において 0.6⇔1.0V の電位サイクルを 4ML-Pt/Pd(111)試料に施した際の ORR 活性の変化を Fig.1 に示す。室温では 1000 サイクルまで Pt(111)に対し 5 倍程度の初期活性を維持する一方で、80℃ではサイクル数の増加につれ急激に活性が低下し、1000 サイクル後に Pt(111)以下となった。Fig.2 に 80℃での電位サイクルにおける上限電位を変化させた際の初期および電位サイクル後の ORR 活性をまとめた。上限電位の低下に伴い ORR 活性の低下が抑制されていることがわかる。特に上限電位が 0.8, 0.85V の場合、5000 サイクル後においても初期とほぼ同等の活性を維持した。Fig.3 に電位サイクル後に N_2 脱気中で測定した CV 曲線の酸素種吸脱着領域の拡大図を示す。上限電位が低い、すなわち電位サイクル後の活性が高いほど酸素種吸脱着領域が小さく、電位サイクルによる表面 Pt 原子の酸化還元反応に伴う表面の荒れが抑制されていることが推測される。以上の結果は Pd@Pt コアシェル触媒の構造安定性は PEFC の動作電位に強く依存することを示唆している。

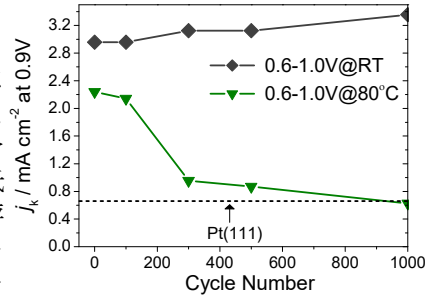


Fig.1 ORR activity changes by applying potential cycles at RT and 80℃

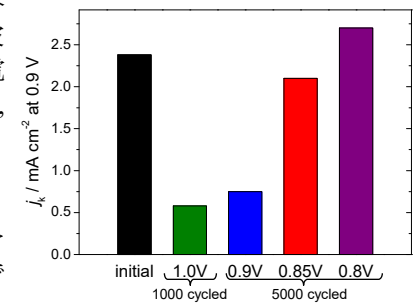


Fig.2 ORR activity after potential cycles at 80℃

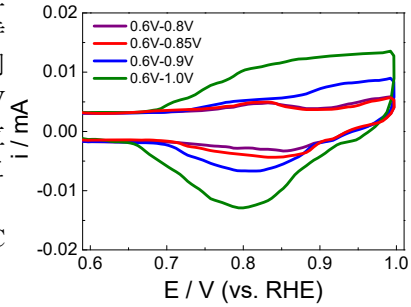


Fig.3 Cyclic voltammograms for 4ML-Pt/Pd(111) after potential cycles

参考文献

(1) H. Daimon et al., 226th ECS Meeting, Abstract #1063, Cancun (2014).

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

1K31

イオンビームによる炭素担体の格子欠陥を利用した Pt ナノ微粒子触媒の作製（1）：酸素還元活性

○垣谷健太[1]，木全哲也[1]，八巻徹也[2]，山本春也[2]，寺井隆幸[1]，小林知洋[3]（東大[1]，原子力機構[2]，理研[3]）

Preparation of Platinum Nanoparticle Catalysts Using Ion-Beam-Induced Lattice Defects in Carbon Supports (1) : Oxygen Reduction Reaction Activity

Kenta Kakitani,[1] Tetsuya Kimata,[1] Tetsuya Yamaki,[2] Shunya Yamamoto,[2] Takayuki Terai,[1] and Tomohiro Kobayashi[3] (UTokyo,[1] JAEA,[2] RIKEN[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池のカソード触媒として，高い酸素還元反応（ORR）活性を持つ Pt ナノ微粒子触媒が求められている．炭素担体のグラファイト格子中における欠陥は，Pt ナノ微粒子との界面における電子的相互作用を通じて，ナノ微粒子の高活性化に寄与することが理論計算により明らかにされている[1]．そこで本研究では，高い制御性を有する欠陥導入法であるイオンビーム照射によって，炭素担体を模擬したグラッシーカーボン（GC）基板に空孔を形成させた後，スパッタ蒸着で Pt ナノ微粒子を基板上に作製した．導入された格子欠陥がその上に蒸着した Pt ナノ微粒子に及ぼす影響を電子構造と ORR 活性の観点から調べた．

２．実験

イオン注入装置を用いて 380 keV Ar^+を 1.0×10^{13}～1.0×10^{16} ions/cm^2 のフルエンスで GC 基板に照射した後，窒素雰囲気中で 400℃，1 時間の熱処理を行った．この GC 基板上に室温でスパッタ蒸着することで Pt ナノ微粒子を作製した．GC 中の結合状態を顕微ラマン分光で，Pt 及び C 元素の化学状態を X 線光電子分光（XPS）でそれぞれ評価した．ORR 活性は，ディスク部分が装脱着可能な回転ディスク電極装置を用いて，酸素飽和の 0.1 M $HClO_4$ 溶液中で回転させながら 0.05～1.20 V vs. RHE を掃引して測定した．

３．結果および考察

GC 基板の顕微ラマンスペクトルには，GC 特有の G ピークと D ピークが見られた．G ピーク波数のシフトから，Ar^+照射に伴い GC 基板に空孔が導入されたことが分かった．図 1 は，照射前，照射後，Pt 蒸着後の C1s XPS スペクトルである．Ar^+照射すると，ピークの高エネルギーシフトが見られ，これは sp^3 結合の形成に起因している．この GC 基板上に Pt を蒸着すると，上とは逆にピークの低エネルギー側が広幅化した．これは Pt-C 結合の形成による結果と同定できる．

図 2 には，Pt ナノ微粒子の ORR における活性化支配電流を電気化学的活性面積（ECSA）で除した活性化支配電流密度 i_k がターフェルプロットで表されている．照射試料はフルエンスによらず全ての電位で未照射試料よりも高い ORR 活性を示した．最高活性は 1.0×10^{16} ions/cm^2 照射した試料で確認され，0.85 V vs. RHE における i_k を未照射試料と比較すると約 2.5 倍高い値であった．

以上から，Ar^+照射により GC に導入される格子欠陥は，GC と Pt ナノ微粒子の界面における Pt-C 結合の形成を促進し，結果として ORR 活性の向上に寄与すると考えられる．

(1) D-H. Lim and J. Wilcox, *J. Phys. Chem. C* **116**, 3653 (2012).

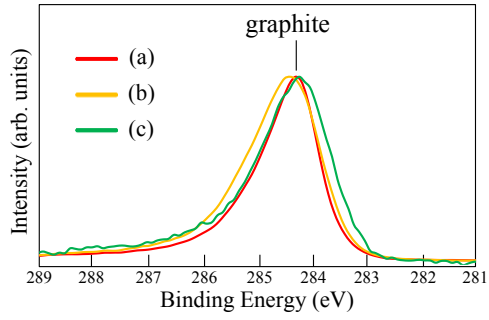


Fig. 1. C 1s XPS spectra for the GC substrates (a) before the irradiation, (b) after the irradiation at a fluence of 1.0×10^{16} ions/cm^2, and (c) after the Pt deposition.

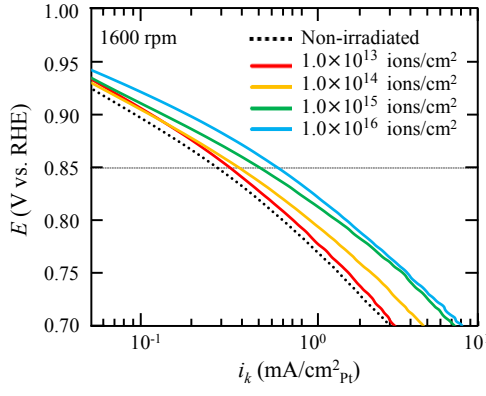


Fig. 2. Tafel plots for the ORR. The GC substrates were non-irradiated and irradiated at four different fluences from 1.0×10^{13} to 1.0×10^{16} ions/cm^2.

1K32

イオンビームによる炭素担体の格子欠陥を利用した Pt ナノ微粒子触媒の作製（2）：局所構造解析

○木全哲也[1]，八巻徹也[2]，山本春也[2]，松村大樹[2]，下山巖[2]，寺井隆幸[1]，岩瀬彰宏[3]，藤村勇貴[3]，小林知洋[4]，箱田照幸[2]（東大[1]，原子力機構[2]，阪府大[3]，理研[4]）

Preparation of Platinum Nanoparticle Catalysts Using Ion-Beam-Induced Lattice Defects in Carbon Supports (2) : Local Structure Analysis

Tetsuya Kimata,[1] Tetsuya Yamaki,[2] Shunya Yamamoto,[2] Daiju Matsumura,[2] Iwao Shimoyama,[2] Takayuki Terai,[1] Akihiro Iwase,[3] Yuki Fujimura,[3] Tomohiro Kobayashi,[4] and Teruyuki Hakoda[2] (UTokyo,[1] JAEA,[2], OPU,[3] RIKEN[4])

１．目的

我々は，グラッシーカーボン（GC）基板上に作製した Pt ナノ微粒子において，基板への Ar イオン照射が ORR 活性を向上させることを見出した．前発表で示したように，この高い ORR 活性の起源として，Pt/GC 界面に形成された Pt-C 結合の関与が示唆されている．そこで本研究では，イオン照射 GC 基板における Pt-C 結合と Pt ナノ微粒子の ORR 活性との関連性を明らかにするため，X 線吸収微細構造（XAFS）測定を行い界面の局所構造を解析した．

２．実験

Pt ナノ微粒子は前発表と同様の方法で作製した．XAFS 測定は，3p から 5d 軌道への電子遷移に相当する Pt M_3 吸収端に対して X 線吸収端近傍構造（XANES），2p から 5d 軌道への遷移による L_3 吸収端の XANES 及び広域 X 線吸収微細構造（EXAFS）を解析することで行った．Pt M_3 吸収端の XAFS スペクトルは，高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー（KEK-PF）の BL27A を利用して全電子収量法で測定した（真空中，室温）．一方，Pt L_3 吸収端の XAFS スペクトルは，SPring-8 の BL14B1 を使用して透過法で測定した（大気中，室温）．この測定では，S/N 比を高めるため，GC 基板の両面に Ar イオンの照射と Pt ナノ微粒子の堆積を行い，それを 5 枚重ねにした試料を用いた．得られた XAFS スペクトルの解析には Athena 及び Artemis を使用した．

３．結果および考察

試料の Pt M_3 吸収端 XANES スペクトルを図 1 に示す．すべての試料で吸収端の立ち上がりピーク（white line）が観察された．white line の強度は Pt 5d 軌道空孔の充填率が低いほど大きくなることが知られている．従って，得られた white line 強度に着目すると，フルエンス増加に伴って減少しており，この結果は Pt 5d 軌道の空孔が少なくなっていることを表している．Pt/GC 界面に Pt-C 結合を形成することで Pt 酸化が抑制されたためと考えられ，Pt 5d 軌道空孔の減少と Pt-C 結合形成密度の増加には相関がある可能性が高い．

Pt L_3 吸収端の XANES には，M_3 吸収端と同様に，Ar イオン照射によって white line 強度が減少するという傾向が確認された．そこで次に，抽出した EXAFS 振動のフーリエ変換によって動径分布関数を得た．Pt-Pt，Pt-O 結合を構造パラメータとして用いたときのフィッティング結果を表 1 に示す．照射試料の方が未照射試料に比べ，Pt-Pt の結合距離 R が短縮していた．これは Pt 格子の歪みに由来すると考えられ，その結果として表面への酸素吸着が抑制されることが報告されている[1]．よって，GC 基板への Ar イオン照射による Pt-C 結合形成が Pt ナノ微粒子の構造を変化させ，これにより ORR 活性が向上することが初めて示唆された．

(1) M. Mavrikakis *et al*., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2819 (1998).

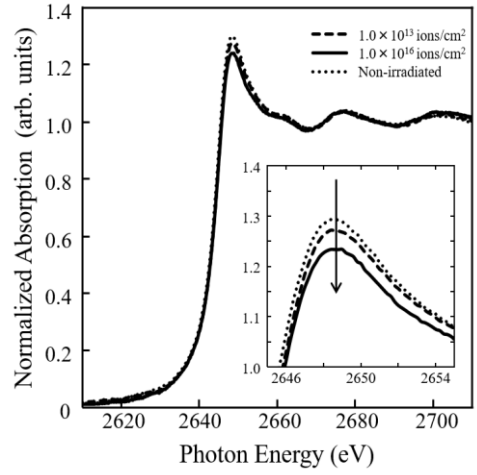


Fig. 1. Pt M_3-edge XANES.

Table 1 Curve-fitting analyses for the irradiated and the non-irradiated samples, and Pt foil.

sample	bond	R (Å)	CN
Pt foil	Pt-Pt	2.757	12.000
Non-irradiated	Pt-Pt	2.751	10.293
	Pt-O	1.923	2.041
Irradiated (7.5×10^{15} ions/cm^2)	Pt-Pt	2.744	10.799
	Pt-O	1.909	1.289

K　会　場

第　2　日

2K01-特2K10

2K01

新規ロジウム錯体による低過電圧 CO 酸化反応

○山崎眞一，朝日将史，五百蔵勉（産総研・電池技術研究部門）

CO electro-oxidation at low overpotentials by new Rh complexes

Shin-ichi Yamazaki, Masafumi Asahi, Tsutomu Ioroi (AIST, RIECEN)

１．目的

CO の電気化学的酸化反応（$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$）は定置用燃料電池における CO 被毒問題の緩和にとって重要な反応である。発表者らは、これまで CO を Pt 系触媒よりも大幅に低い過電圧で酸化できる Rh ポルフィリン触媒を開発し[1), 2)]、この錯体と市販の Pt-Ru 触媒とを複合化させることにより耐 CO アノード触媒の開発を進めてきた[3)]。最も性能の高い Rh ポルフィリン触媒においては CO 酸化電流が流れ始める電位が可逆水素電極(RHE)基準 0.05 V～0.1 V(@25 ºC)であり、CO 酸化反応の平衡電位(–0.1 V vs. RHE)から考えるとまだ改善の余地がある。本研究では、配位子系をポルフィリンから他のマクロサイクル系配位子に変えることにより反応過電圧の低減を目指した。その結果、テトラアザアヌレン(TAA)配位子(図 1)を持つ Rh 錯体が非常に低い過電圧で CO を電極酸化できることを見出した。

２．実験

1,1,3,3-Tetramethoxypropane を加水分解した反応液に 1,2-phenylenediamine を加え、加熱還流することにより TAA 配位子を得た。この TAA 配位子と[$RhCl(CO)_2$]を加熱還流し、得られた反応液にケッチェンブラック(KB)粉末を加え、3 時間攪拌したのち、ろ過して粉末を回収した。この触媒(以下 Rh-TAA/KB と略す)を回転電極に固定化し、対流ボルタンメトリー法により CO の電気化学的酸化活性を評価した。触媒中に含まれる Rh は ICP 法により定量した。

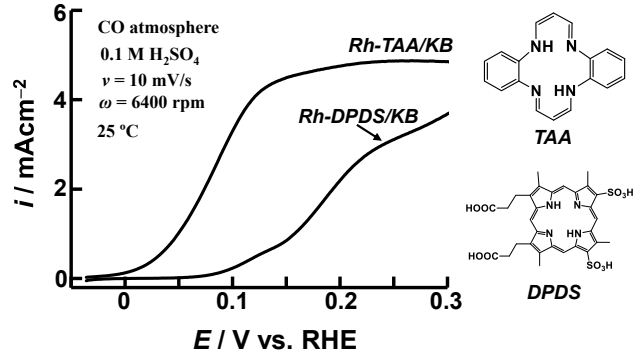


Fig. 1 CO electro-oxidation by Rh-TAA/KB. Voltammograms were measured under a CO atmosphere in 0.1 M H_2SO_4 at an electrode rotation rate of 6400 rpm at 25 ºC. Rh loading: 0.86 μg (Rh-TAA/KB) and 1.0 μg (Rh-DPDS/KB)

３．結果・考察

今回調製した Rh-TAA/KB に含まれる Rh 量は ICP 法による定量の結果、4.3%であった。図 1. に RhTAA/KB の CO 酸化活性を表すボルタモグラムを示す。比較としてこれまで最も CO 酸化活性の高い Rh ポルフィリンである Rh-DPDS 触媒(Rh-DPDS/KB) の CO 酸化のボルタモグラムも示す。これまでの Rh ポルフィリン触媒よりも低い電位で CO 酸化電流が流れ始めており、反応開始電位は RHE 基準で 0 V を下回った。さらに、反応温度を 55 ºC に上げると、反応速度はさらに上昇し、平衡電位の近傍（–0.05 V vs. RHE）で CO の電極酸化が始まることがわかった。実際、この CO 酸化反応をアノードにして、可逆水素電極をカソードにしたセルを組むと(わずかであるが)発電することができ、RHE 基準 0 V 以下での CO 酸化が起こっていることがこの実験でも示された。発表では、触媒調製条件と活性との関係やこの反応の意義について議論したい。

４．謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託(高濃度 CO 耐性アノード触媒の開発 2013～2014 年度)を受けて実施しました。関係各位に深く感謝します。

５．文献

(1) S. Yamazaki, T. Ioroi, Y. Yamada, K. Yasuda, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3120 (2006).
(2) S. Yamazaki, M. Yao, S. Takeda, Z. Siroma, T. Ioroi, K. Yasuda, *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, B23 (2011).
(3) S. Yamazaki, M. Yao, Z. Siroma, T. Ioroi, K. Yasuda, *J. Phys .Chem. C* **114**, 21856 (2010).

2K02

Highly Active, CO-Tolerant and Robust Hydrogen Anode Catalyst: Stabilized Pt Skin–PtCo Alloy/Carbon Black

○Guoyu Shi,[1] Hiroshi Yano,[2] Donald A. Tryk,[2] Akihiro Iiyama,[2] Masahiro Watanabe[2] and Hiroyuki Uchida,[2,3]
(Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering,[1] Fuel Cell Nanomaterials Center,[2] Clean Energy Research Center,[3] University of Yamanashi)

1. Introduction

For residential co-generation polymer electrolyte fuel cell (PEFC) systems operated with reformates, the activity for the hydrogen oxidation reaction (HOR) and CO-tolerance of the state-of-the-art commercial Pt-Ru/C anode catalyst is insufficient, especially when operated with high CO concentration (> 500 ppm) in a simplified fuel processing system for cost reduction. Also, Ru is not only costly but unstable at $E > 0.8$ V. It is very important to develop novel anode catalysts with higher CO-tolerant HOR activity, together with high robustness with respect to air exposure. In the present research, we have found that PtCo nanoparticles having two atomic layers of stabilized Pt supported on carbon black (Pt_{2AL}–PtCo/C) exhibited excellent mass activity for the CO-tolerant HOR in the presence of 1000 ppm CO, together with high robustness with respect to air exposure, as a novel anode catalyst in reformate gas-based PEFCs.

2. Experimental

The catalysts used in the present research were Pt_{2AL}–PtCo/C and three commercial catalysts, c-Pt_3Co/C, c-Pt_2Ru_3/C, and c-Pt/C. The Pt_{2AL}–PtCo/C was prepared in the similar manner to that described in refs. 1 and 2. High-surface-area carbon black (specific surface area = 780 $m^2\ g^{-1}$) was used as the support. The experimental procedure by the use of channel flow electrode cell (CFE) was the same as that described in ref. 3. Each catalyst was uniformly dispersed on an Au substrate as the working electrode at a constant loading of carbon support of 11 μg cm^{-2}, which corresponds to approximately two monolayers in height of the carbon black particles. Nafion film was coated on the catalyst layer with an average thickness of 0.075 μm. All electrode potentials were referred to the reversible hydrogen electrode (RHE).

3. Results and discussion

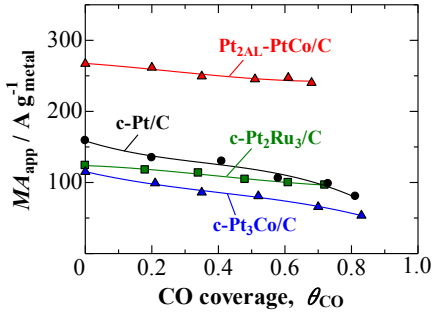


Figure 1. Dependence of MA_{app} at 20 mV on θ_{CO} for Pt_{2AL}–PtCo/C, c-Pt/C, c-Pt_3Co/C and c-Pt_2Ru_3/C electrodes measured in H_2-saturated 0.1 M $HClO_4$ solution at 90°C.

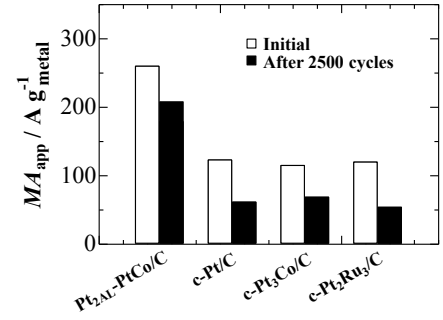


Figure 2. Changes in MA_{app} for the HOR with 30 min CO-adsorption in 1000 ppm CO (H_2-balance) at Pt_{2AL}–PtCo/C, c-Pt/C, c-Pt_3Co/C and c-Pt_2Ru_3/C electrodes before and after potential cycling in N_2-purged 0.1 M $HClO_4$ solution at 70°C for 2500 cycles between 0.02 and 0.95 V at 20 mV s^{-1}.

Figure 1 shows the dependence of apparent mass activities, MA_{app}, for the HOR at 20 mV vs. RHE on CO coverage, θ_{CO}, at four kinds of catalysts in H_2-saturated 0.1 M $HClO_4$ at 90°C. It is seen that the highest MA_{app} was obtained at $\theta_{CO} = 0$ (pure H_2) on Pt_{2AL}–PtCo/C and was 1.7 and 2.0 times higher than that of c-Pt/C and c-Pt_2Ru_3/C, respectively. The MA_{app} at c-Pt/C decreased almost linearly with increasing θ_{CO}, which is due to a strong blocking effect of adsorbed CO. The dependence of MA_{app} at c-Pt_3Co/C on θ_{CO} was similar to that of c-Pt/C, suggesting that Pt_3Co at 90°C was Pt-like due to a severe dealloying at high temperature. In contrast, the MA_{app} at Pt_{2AL}-PtCo/C, even with $\theta_{CO} > 0.5$, was maintained at 90% of that at $\theta_{CO} = 0$. Such a high CO-tolerance can be ascribed to the electronic modification effect for weakening CO adsorption on the stabilized Pt-skin layer by the underlying PtCo alloy. Figure 2 shows MA_{app} values for the HOR upon 30 min CO-poisoning before and after potential cycling degradation. The CO-tolerant MA_{app} at Pt_{2AL}–PtCo/C was maintained at 80% of the initial value after 2500 cycles, which was 4.0 times higher than that of c-Pt_2Ru_3/C. The largest loss of MA_{app} was observed for c-Pt_2Ru_3/C (55% loss), probably due to severe Ru dissolution under oxidative conditions.

This work was supported by funds for the "SPer-FC" project from NEDO of Japan.

(1) M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc*. in press.
(2) M. Chiwata, H. Yano, S. Ogawa, M. Watanabe, A. Iiyama, and H. Uchida, *Electrochemistry* **84**, 1(2016).
(3) H. Uchida, K. Izumi, K. Aoki, and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1771(2009).

2K03

PEFC アノードにおける Pt スキン PtCo 合金触媒の不純物耐性の第一原理計算

○尾澤伸樹，加地剛史，久保百司（東北大）

First-Principles Study on Impurity Durability of Pt-Skin PtCo Alloy Catalyst in Anode of PEFC

Nobuki Ozawa, Tsuyoshi Kaji, and Momoji Kubo (Tohoku Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のアノード触媒には，燃料中に含まれる CO 及び NH_3 といった不純物の被毒によって劣化する問題があるため，アノード触媒材料の不純物耐性の向上が強く要求されている．また，従来の PEFC のアノード触媒には埋蔵量の少ない Pt が用いられており，Pt 使用量低減のため Pt 系合金が注目されている. ここで山梨大学内田らは PtCo 合金ナノ粒子に 2 原子層厚さの Pt スキン層を形成させた安定化 Pt スキン-PtCo 合金ナノ粒子を作成しており [1]，高い構造安定性を有することから新規アノード触媒として注目している．本研究では，高い不純物耐性を有するアノード触媒材料の理論的な設計指針を得ることを目標とし，第一原理計算手法を用いて安定化 Pt スキン-PtCo 合金表面上における CO 及び NH_3 の吸着プロセスを検討した.

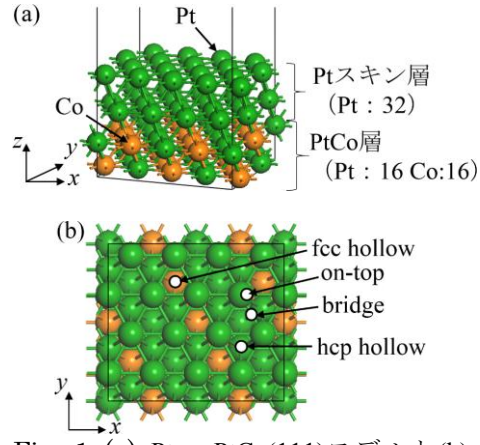


Fig. 1 (a) Pt_{2AL}-PtCo(111)モデルと(b)代表的な吸着サイト.

２．方法

本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算プログラム DMol[3] を使用した．また，Fig. 1(a)で示す PtCo(111)上に 2 原子層厚さの Pt スキン層を形成させた Pt_{2AL}-PtCo(111)モデルを用いて, 安定化 Pt スキン-PtCo 合金ナノ粒子の不純物耐性を検討した.

３．結果および考察

安定化 Pt スキン-PtCo 合金の CO 被毒耐性を検討するため，Fig. 1(b)で示す吸着サイト上における CO の吸着エネルギーを計算し，Pt_{2AL}-PtCo(111)と Pt(111)における計算結果を比較した(Table 1)．Pt_{2AL}-PtCo(111)上における CO の吸着エネルギーは bridge サイト上で最も大きい 32.61 kcal/mol の値をとった．一方，Pt(111)では on-top サイト上で 47.25 kcal/mol と最も大きい値をとった．Pt(111)よりも Pt_{2AL}-PtCo(111)の方がかなり低い吸着エネルギーをとっており，これは Pt_{2AL}-PtCo(111)は Pt(111)よりも高い CO 耐性を有することを示す．またこの結果は，Pt スキン層が形成された PtCo 合金ナノ粒子触媒は高い CO 耐性を有するという実験結果と一致する [2]．また，同様に安定化 Pt スキン-PtCo 合金の NH_3 被毒耐性を検討した. Pt(111)上における NH_3 の吸着エネルギーの値が 27.28 kcal/mol であるのに対し, Pt_{2AL}-PtCo(111)上における NH_3 の吸着エネルギーは 22.38 kcal/mol と，より低い値をとった．これは，安定化 Pt スキン-PtCo 合金ナノ粒子触媒は Pt ナノ粒子触媒よりも NH_3 が吸着しにくいことを示す. 以上より, 安定化 Pt スキン-PtCo 合金ナノ粒子触媒は純粋な Pt ナノ粒子触媒よりも高い不純物耐性を有することを理論的に示した.

Table 1 Pt_{2AL}-PtCo(111)と Pt(111)上における CO の吸着サイトと吸着エネルギー.

吸着サイト	吸着エネルギー (kcal/mol)	
	Pt_{2AL}-PtCo(111)	Pt(111)
on-top	31.94	47.25
bridge	32.61	43.92
fcc hollow	30.71	44.01
hcp hollow	31.67	42.77

４．謝辞

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援によって実施されたことを記し，ここに感謝の意を表する.

(1) K. Okaya, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 6982 (2012).
(2) H. Uchida, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1771 (2009)

2K04

固体高分子形燃料電池のアノード電極に用いられる Pt-Co 合金ナノ粒子触媒の不純物劣化現象の第一原理計算

○加地剛史，大谷優介，西松毅，樋口祐次，尾澤伸樹，久保百司（東北大）

First-Principles Calculation on Degradation of Pt-Co Alloy Nano-Particle Catalyst in Anode of Polymer Electrolyte Fuel Cell

Tsuyoshi Kaji, Yusuke Ootani, Takeshi Nishimatsu, Yuji Higuchi, Nobuki Ozawa, and Momoji Kubo
(Tohoku Univ.)

１．目的

水素社会実現に向けて固体高分子形燃料電池(PEFC)が注目されている．PEFC のアノードには Pt 触媒及び Pt 系合金触媒が用いられるが, 燃料中に含まれる不純物である CO や NH_3 の吸着により触媒活性が劣化する．実験的に Pt-Co 合金は CO に対して高耐性を示しているが [1]，NH_3 に対する耐性を持つ構造も提案する必要がある．本研究は Pt ナノ粒子に対する Co による合金化が CO や NH_3 の不純物耐性に与える影響を解明するために第一原理計算を行った．代表的な不純物である CO と NH_3 の Pt-Co 合金ナノ粒子上における吸着過程を検討し，水素酸化反応の活性サイトにおける不純物耐性について議論した．

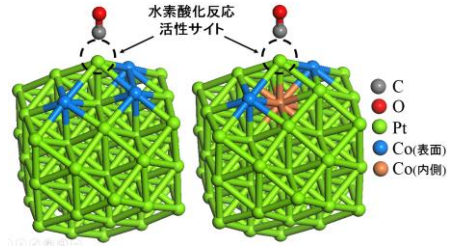


Fig. 1 Pt-Co 合金ナノ粒子触媒と CO 吸着のモデル (左：Co 原子を表面に 3 個置換　右：Co 原子を表面に 2 個，内側に 1 個置換)

２．計算手法

本研究では Pt-Co 合金ナノ粒子に対する CO と NH_3 の吸着状態を解明するため，第一原理計算プログラム DMol[3] を用いた．交換相関汎関数には GGA-PW91 を，基底関数は DNP を使用した．Pt 原子 55 個で構成される Pt ナノ粒子モデルと，Fig. 1 で示す吸着サイト周りの Pt 原子を 3 個 Co 原子に置換したモデルを用いて，Pt-Co 合金ナノ粒子上における CO と NH_3 の吸着エネルギーを計算した．

３．結果および考察

Pt 原子 55 個からなる Pt ナノ粒子モデルを用いて水素が吸着し易いサイトを計算した結果，Fig. 1 に示す On-top サイトにおける吸着エネルギーが最も高く，水素酸化反応の活性サイトと判定した. 水素酸化反応の活性サイトにおける CO または NH_3 の吸着エネルギーの計算結果を Table 1 に示す．Pt ナノ粒子モデルの CO と NH_3 の吸着エネルギーは，それぞれ-53.01 kcal/mol と-32.41 kcal/mol となった．Pt ナノ粒子モデルの表面に Co 原子を 3 個置換した時の CO の吸着エネルギーは-55.12 kcal/mol を示し, 表面に Co 原子を 2 個, 内側に 1 個置換した時は-43.97 kcal/mol を示した. 内側にある Pt 原子を Co 原子に置換することで CO の吸着エネルギーは低下した．　また，NH_3 の吸着エネルギーは表面に 3 個置換した時に-33.61 kcal/mol を示し, 表面に 2 個, 内側に 1 個置換した時に-24.66 kcal/mol を示した．NH_3 の場合においても内側にある Pt 原子を Co 原子に置換をすることで吸着エネルギーは低下した．これより，Pt-Co 合金ナノ粒子の内側に Co 原子を配置することで，水素酸化反応の活性サイトにおける CO や NH_3 の不純物耐性が向上することを明らかにした．

Table 1　水素酸化反応の活性サイトにおける吸着エネルギー

不純物	Co 原子の位置と個数	吸着エネルギー [kcal/mol]
CO	置換なし	-53.01
	表面 3 個	-55.12
	表面 2 個，内側 1 個	-43.97
NH_3	置換なし	-32.41
	表面 3 個	-33.61
	表面 2 個，内側 1 個	-24.66

４．謝辞

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援によって実施されたことを記し，ここに感謝の意を表する．

(1) H. Igarashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 306 (2001).

2K05

表面処理したステンレス鋼製セパレータを用いた PEFC の発電特性

○小澤 卓也[1]，八代 仁[1]，畠山 賢彦[2]，砂田 聡[2]，熊谷 昌信[3]，吉野 一郎[3]（岩手大[1]，富山大[2]，不二越[3]）

Single cell performance of PEFC using the surface-treated stainless steel bipolar plate
Takuya Ozawa[1]，Hitoshi Yashiro[1]，Masahiko Hatakeyama[2]，Satoshi Sunada[2]，Masanobu Kumagai[3]，Ichiro Yoshino[3]
（Iwate Univ.[1]，Toyama Univ.[2]，NACHI-FUJIKOSHI Co.[3]）

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)用セパレータ材料に求められる条件として、PEFC 環境において十分な耐食性をもつこと、機械的強度が強く、加工が容易であること、ガス不透過性であること、低コストであることがあげられ、これらを概ね満足する材料としてステンレス鋼が有望とされている。しかし、ステンレス鋼表面には不動態被膜が存在しているため、そのまま使用するとカーボンガス拡散層(GDL)との間の接触抵抗が大きくなり、電池としての性能が低下してしまうなどの問題がある。本研究では、発電試験によって表面処理を行ったステンレス鋼のセパレータの適用性を評価することを目的とする。

２．実験

市販の SUS316L ステンレス鋼をダイヤモンドペースト(6 μm)で研磨後、ヘキサン中で洗浄し、TiN-SBR 泳動電着処理[1]を行った。すなわち 2-プロパノール 1.0 L に対し SBR 1.85 g , TiN(50 nm) 1.0 g を加え、超音波により分散させ、試験片をアノードとして 30 s 間 500 V で印加した。電着後、353、393、453 K でそれぞれ 10 min ずつ連続的に加熱処理を行った。表面処理した SUS316L ステンレス鋼とカーボンペーパーとの接触抵抗を接触圧(50～200 N cm^{-2})の関数として測定した。また、対極に白金板、参照極に飽和カロメル電極(SCE)を用い、分極試験(0.05M SO_4^{2-}+ 2ppm F^- pH3.3, 353 K)を行った。さらに、発電試験(負荷電流密度: 0 と 0.5 A cm^{-2})により上記の処理を施した SUS316L 鋼製セパレータを組み込んだ単セルのセル性能を評価し、発電後のセパレータの腐食による MEA の汚染状況を XRF により解析した。

３．結果および考察

TiN 処理により、ステンレス鋼とカーボンペーパーとの接触抵抗は、63.2 mΩ cm^2 から 10.7 mΩ cm^2 (100 N cm^{-2})に低下し、グラファイト/カーボンペーパーにおける値に近くなった。TiN 処理した SUS316L ステンレス鋼製セパレータを組み込んだ単セルの電圧（負荷電流密度：0.5 A cm^{-2}）は未処理の場合よりも高くなり、グラファイトセパレータを用いたセルに近い電圧を示した(Fig.1(a))。これは TiN 処理によりセパレータ/GDL 間の界面接触抵抗（ICR）が低下したためと考えられる。また、カソード側がより高い電位になると考えられる開回路条件下で 500 h 発電した場合でも、未処理のステンレス鋼セパレータの場合は特に 300 h を過ぎた後に急激に電圧が低下したのに対し、TiN 処理したステンレス鋼製セパレータを用いた場合は、グラファイトと同等の電圧を維持できた。したがって、TiN 処理は接触抵抗の低下に加えて、ステンレス鋼の腐食も抑制していたと考えられる。実際、発電試験後の MEA の膜の汚染状況を、XRF を用いて分析したところ、MEA 中の鉄濃度の上昇が TiN 処理により大幅に低減されていた。以上のことより、TiN 処理をしたステンレス鋼セパレータの PEFC 環境での有用性が示唆された。

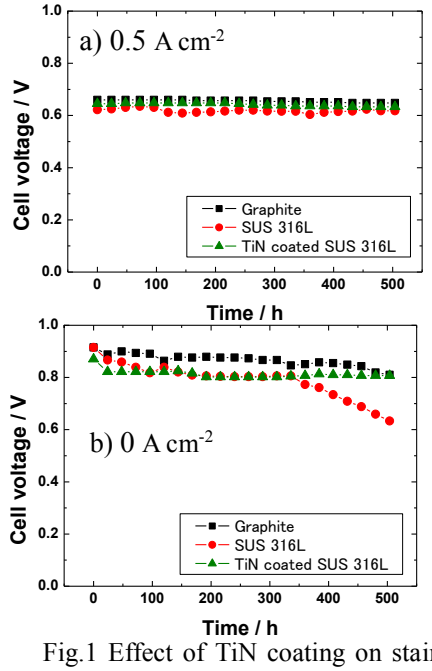


Fig.1 Effect of TiN coating on stainless steel bipolar plate on the single cell performance. Applied current density: 0.5 A cm^{-2}(a) , 0 A cm^{-2}(b).

1) M. Kumagai et al. Electrochem. *Acta*, **54** 574(2008).

2K06

Mechanistic investigation of the improved corrosion resistance of Ni-free nitriding treated stainless steel as bipolar plate for PEFC

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

1. Introduction

As a strong contender for alternative power sources, polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have received significant attention for use in fuel cell vehicles and stationary applications. Bipolar plates are one of the key components of the PEFCs. In recent years, the metallic bipolar plates are an alternative to the graphite due to their thinner thickness than the graphite bipolar plates resulting in low volume and low cost. In this study, we report the nitriding treatment of SUS445 stainless steel[1)] which does not contain an expensive nickel or gold. The influence of nitriding treatment on the microstructure and corrosion resistance of the SUS445 stainless steel was investigated.

2. Experimental

The substrate material used in this study was Ni-free SUS445 stainless steel. The nitriding heat treatment was performed at 1200°C under a nitrogen atmosphere (SUS445-N). A Cr-N coated SUS445 specimen was made by an ion plating technique (Cr-N/SUS445) in order to study the influence of Cr-N phase on the corrosion resistance of the SUS445 stainless steel. For comparison, SUS316L stainless steel which contains nickel was also used.

The electrochemical technique used in this study was linear sweep voltammetry (LSV). A platinum coil was used as the counter electrode, Ag/Ag_2SO_4 was used as the reference electrode and the working electrode was the stainless steels. The electrolyte used was a 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 solution. All the potentials were converted to the SHE after the measurements. The measured potential range was from the rest potential to 1.1 V vs. SHE and the scan rate was 0.33 mV s^{-1}.

For a structural characterization, X-ray diffraction (XRD) measurements were performed and 2θ was scanned from 10° to 80° at a scan rate of 2° min^{-1}.

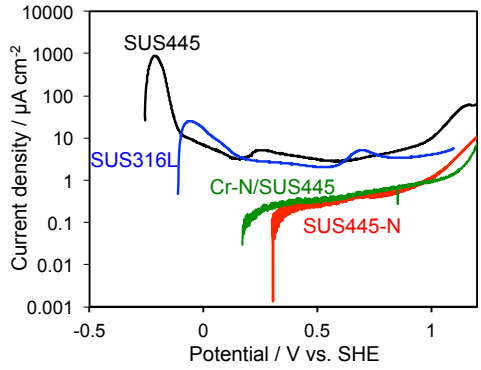


Fig. 1. Polarization curves of SUS445, SUS445-N, SUS316L and Cr-N/SUS445 stainless steels in Ar-saturated 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 solution at room temperature.

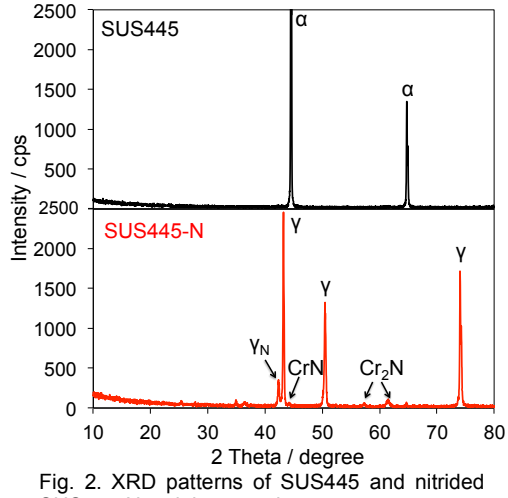


Fig. 2. XRD patterns of SUS445 and nitrided SUS445-N stainless steels.

3. Results and discussion

The polarization curves of untreated SUS445, nitrided SUS445-N, SUS316L and Cr-N/SUS445 stainless steels were shown in Fig. 1. Although there is no nickel content in the SUS445 stainless steel, the current densities of the SUS445 stainless steel are almost the same as those of the SUS316L stainless steel. The polarization curve of the nitrided SUS445-N stainless steel exhibits lowest current densities, even slightly lower than the Cr-N/SUS445 stainless steel. That means that the corrosion resistance of nitrided SUS445-N stainless steel is improved through nitriding heat treatment.

Figure 2 shows the XRD patterns of the SUS445 and SUS445-N stainless steels. For the untreated SUS445 stainless steel, the diffraction patterns show α-Fe peaks. However, in the case of nitrided SUS445-N stainless steel, the γ-Fe was transformed from α-Fe, and "expanded austenite" γ_N and Cr-N phases formed. In order to investigate the influence of Cr-N phases on the corrosion resistance of SUS445 stainless steel, the polarization curve of Cr-N coated specimen made by ion plating (Cr-N/SUS445) was also studied and showed good corrosion resistance as SUS445-N stainless steel. Consequently, the Cr-N phases formed during nitriding treatment play an important role for improving the corrosion resistance of nitrided SUS445-N stainless steel.

Acknowledgement. The authors gratefully acknowledge the "Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program (SIP)" supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan.

(1) Y. Yu, S. Shironita, K. Nakatsuyama, K. Souma, M. Umeda, *Appl. Surf. Sci.*, doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.174

特 2K07

SOFC-MGT ハイブリッド機の実用化に向けた取り組みについて

○岸沢浩（三菱日立パワーシステムズ）

Development of SOFC-MGT hybrid system for commercial use

Hiroshi Kishizawa (Mitsubishi Hitachi Power Systems, LTD.)

１．目的

三菱日立パワーシステムズ(株)（MHPS）は，市場投入に向けた SOFC（Solid Oxide Fuel Cell）-MGT（Micro Gas Turbine）ハイブリッド実証機のプロトタイプを九州大学へ納入し，実証運転を実施している．本稿では，ハイブリッド実証機の概要と運転実績及び今後の計画を紹介する．

２．実験

SOFC は，ガスタービン燃焼器の上流の高圧部に設置されるため，セラミックス製の堅牢な構造体である円筒形 SOFC が適している．円筒形 SOFC の発電要素であるセルスタックの構造を図 1（a）に示す．セラミックス製の構造部材である基体管の外表面に発電反応を行なう電池(燃料極/電解質/空気極の積層体)を形成し，電子導電性セラミックスのインターコネクタで電池間を直列に接続している．これまでに発電素子部の構成とそれぞれの材料仕様を改良すると共に，個々の素子部の有効長さを短くして，電気抵抗を削減し，1 本あたりの素子数を増加させることによってセルスタック単位の高出力化を図ってきた．

システムに組み上げるために，図 1（b）の様にセルスタックを束ね 1 つあたり数十 kW 規模となるカートリッジを構成する．カートリッジを必要な容量だけまとめて圧力容器の中に入れてモジュールを形成し，マイクロガスタービンと組合せ，ハイブリッド機としている．

系統は，図 2 に示す通り，SOFC とマイクロガスタービン（MGT）の 2 段階にて発電するシステムであり，排ガス系統に排熱回収装置を設置することで，蒸気，温水を同時に供給するコージェネレーションシステムとすることが可能である．

３．結果および考察

図 3 に示す実証機は 2015 年に試運転を実施，その後，各種調整を行った上で 5 月から発電試験運転を開始した．負荷上昇試験，停止・ホット状態からの再起動試験等を実施するとともに，完全自動化のためのデータを取得し，同年 9 月の九州大学構内の電気設備点検のための停電に併せて計画停止した．その後発電を再開し，5000 時間以上の運転を継続中である．

今回，屋外設置で，また，九州大学構内系統に連携しての実証運転で，季節による寒暖差，台風，落雷等を経験した．途中，落雷に伴う瞬間停電での非常停止もあったが，異常を検知し安全かつ確実に停止でき，SOFC の損傷はなく即日再起動している．

性能としては，200kW の発電出力と 54%超-AC（吸気温度 15℃換算，LHV 基準）の発電効率，この運転期間で SOFC の性能低下（同電流での電圧低下）がないこと，更には，NOx 排出濃度は安定運転状態で検出下限（5ppm）以下と高い環境特性を有することを確認している．

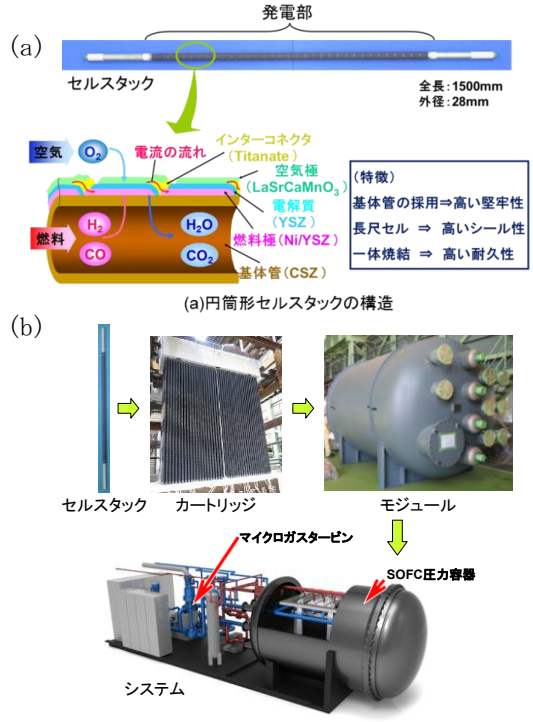


図 1(a)円筒形セルスタックの構造および(b)SOFC 発電システムの構成

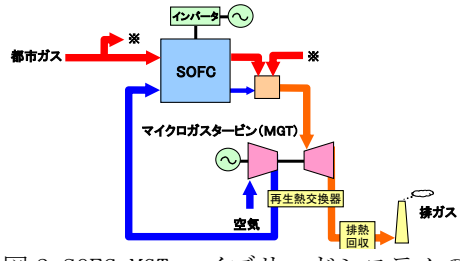


図 2 SOFC-MGT ハイブリッドシステムの系統

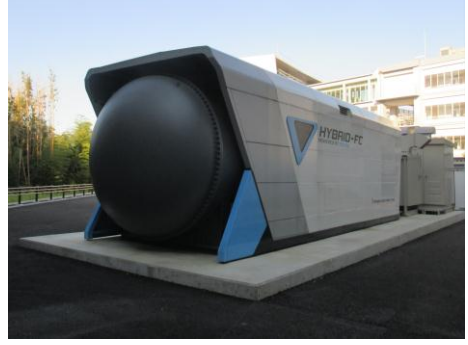


図 3 SOFC-MGT ハイブリッドシステム実証機

特 2K10

Honda における燃料電池自動車の開発と水素社会に向けて

○守谷隆史（（株）本田技術研究所）

Honda Fuel Cell Vehicle Development and Toward the Hydrogen Society
Takashi Moriya[1]　(Honda R&D Center)

１．はじめに

Honda は、地球温暖化対策とエネルギー問題を同時に解決しうる究極のクリーンカーとして燃料電池自動車（FCV）の開発を行ってきた。2014 年には、国も水素社会に向けたロードマップを策定し、FCV の導入や水素の活用に対して積極的に取り組んでいる。Honda は、2016 年 3 月に新型燃料電池車「CLARITY FUEL CELL」（図１、表 1）のリース販売を開始するが、水素社会に向けて、「つくる」「つかう」「つながる」をコンセプト（図２）に小型のステーションや外部給電装置の開発も積極的に取り組んでいる。本稿では、これらの Honda の開発状況を説明すると共に、今後の取組みについて概説する。

２．高圧水電解小型水素ステーション開発

Honda は、差圧式高圧水電解技術を開発し、これにより水素製造能力は小さいが、燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle:以下 FCV）2，3 台の燃料補給が可能な小型水素ステーションを開発している。パッケージ型とすることでシステムとして大幅な小型化を達成している。

同時に、外部給電を可能とするインバータ開発を行い、最大 9kW を FCV から出力可能とした。



図１　CLARITY FUEL CELL の外観

表 1 CLARITY FUEL CELL の主要諸元

主 要 諸 元	
乗車定員	5 名
燃料電池最高出力	100kW 以上
モーター最高出力	130kW
一充填走行距離（参考値）	700km 以上 ※1
水素最高充填圧力	70MPa (700気圧)
一回あたりの水素充填時間	3 分 程度 ※2

※1 JC08モード走行時，Honda測定値　※270MPa，外気温20℃の条件でのHonda測定値



図２ 開発コンセプト

３．FCV 開発

Honda は、2008 年に燃料電池の配置の自由度を利用して車両のセンタートンネルに燃料電池システムを配置することでセダンへの搭載を可能とした。その後の開発で、スタックの小型化、FC システムの小型化を図り、現在の内燃機関が搭載されているフロントフード下への搭載を可能とした。これにより、5 人乗りのキャビンを実現すると共に、将来の多様な車両への搭載を可能とする燃料電池システムが開発できた。技術的には、部材の改良と、運転条件の見直しを行い、高電流密度での発電を可能とすると共に、セル厚みの削減に取り組み、出力密度で 3.1kW/L という世界最高レベルの小型化を達成した。また、フロントフード内への搭載ということで、特に衝突安全に関しては十分な検討を行い、安全性を確保している。

また、水素貯蔵は 70MPa 化し、2 タンクシステムとすることで 1 充填で 700km 以上の航続距離を確保している。

この CLARITY FUEL CELL は、普及に向けた第一歩であり今後、更なる大量生産技術や、品質技術の確立を行うことで大幅なコストダウンを継続的に行って行く。

また、FCV 普及に向けては、水素インフラの整備が不可欠であり、関係する企業と協力した着実な整備を行って行くと共に、規制の緩和や、国際調和等に取り組んで行く。

４．まとめ

地球温暖化やエネルギー問題への対応として、水素の活用は非常に有効であり、FCV 開発による車のゼロエミッション化を含め取り組んで行く価値が高い。Honda は、積極的に取り組んで行く。

K　会　場

第　3　日

3K01-3K23

3K01

カーボンナノバルーンへの触媒担持および直接メタノール型燃料電池セルにおけるの触媒活性評価

○大廣　達郎[1]，水井　康平[1]，須田　善行[1]，針谷　達[1]，滝川　浩史[1]，植　仁志[2]
（豊橋技術科学大学[1]，東海カーボン[2]）

Catalyst loading on carbon nanoballoon and evaluation of its catalytic activity in direct methanol fuel cells

○Tatsuo Ohiro, Kohei Mizui, Yoshiyuki Suda, Toru Harigai, Hirofumi Takikawa (Toyohashi Univ. of Technol.), Hitoshi Ue (Tokai Carbon Co., Ltd.)

１．目的

ナノメートルサイズの炭素粒子であるカーボンブラックは，高い表面積，空隙率，電気伝導性，低密度および低コストのため，燃料電池における触媒担持体として使用されている。これまで本研究室では，直接メタノール型燃料電池(DMFC)用触媒の担持体として様々な炭素ナノ材料を試みた(1)。カーボンナノバルーン(CNB)は本研究室独自の炭素ナノ材料であり，中空構造をとる。Hyeon らは CNB と類似した構造の炭素ナノ材料を用い，担持体の商用の炭素ナノ材料と比較して高い PtRu 触媒の電流密度と電力密度を示したが，PtRu の合金化度と電気伝導率の点で課題が残っている(2)。そこで本研究では，CNB のユニークな構造に着目して，CNB に担持された PtRu 触媒の触媒活性を評価した。

２．実験

ツイントーチアーク放電装置はアークブラック(AcB)合成のために用いた。CNB は 2600℃の Ar ガス中で AcB を熱処理することにより合成した(3)。DMFC アノード用の PtRu 触媒を調製した。PtRu 触媒は水素化ホウ素ナトリウム($NaBH_4$)を用いた還元法により CNB に担持し，比較対象として商用の Vulcan に担持された PtRu の担持重量は同じである。電気化学測定は三電極セルを用いた。メタノール酸化反応（MOR）測定において，電解液は 0.5 M の硫酸(H_2SO_4)+1 M のメタノール(CH_3OH)，電位走査範囲は 0-1.0 V とし，電位走査速度は 50 mV/s とした。

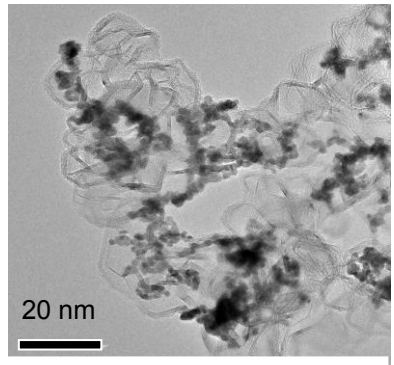


図 1．PtRu/CNB の TEM 像

３．結果および考察

図 1 は CNB に担持された PtRu 触媒の透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。この図から，CNB はグラファイト殻からなる中空構造であり，CNB に PtRu 触媒が担持されていることが分かった。図 2 は CNB と Vulcan に担持した PtRu 触媒のメタノール酸化反応(MOR)測定のサイクリックボルタモグラムを示す。CNB に担持された PtRu 触媒は Vulcan に担持された PtRu 触媒よりも高い触媒活性を示した。メタノール酸化に起因する PtRu/CNB と PtRu/Vulcan の電流ピークの最大電流密度はそれぞれ 20.32 mA cm^{-2}，6.25 mA cm^{-2} であり，CNB を担持体とした場合にメタノール酸化能力が高い結果となった。この主な原因は，CNB の構造に起因する高い電気伝導率が原因と考えられる。

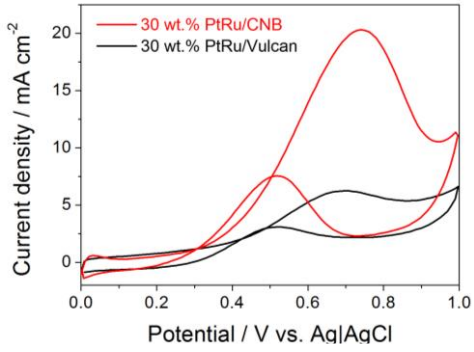


図 2．PtRu 触媒の MOR 測定

謝辞
本研究の一部は，豊橋技術科学大学 EIIRIS プロジェクト，JSPS 科研費 24360108, 15K13946，公益財団法人豊田理化学研究所「豊田理研スカラー」を受けて行なわれた。

参考文献

(1) Y. Suda, et al., Materials Today Communications, Vol. 3, pp. 96-103 (2015).
(2) S.J.Han, et al., Advanced Materials, Vol. 15, pp. 1922-1925 (2003).
(3) T. Ikeda, et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 50, 01AF13 (2011).

3K02

直接メタノール型燃料電池における様々な燃料極触媒層を適用した膜電極接合体の性能評価

○水井康平[1], 大廣達郎[1], 須田善行[1], 針谷達[1], 滝川浩史[1], 植仁志[2]
(豊橋技術科学大学[1], 東海カーボン[2])

Performance assessment of membrane electrode assembly with various anode catalyst layer for direct methanol fuel cell

Kohei Mizui[1], Tatsuo Ohiro[1], Yoshiyuki Suda[1], Toru Harigai[1], Hirofumi Takikawa[1], Hitoshi Ue[2]
(Toyohashi Univ. of Technology[1], Tokai Carbon Co., Ltd.[2])

1. 目的

直接メタノール型燃料電池 (DMFC) の触媒担持体にはカーボンブラック等の炭素ナノ材料が使われている。本研究室ではこれまで，アノード触媒担持体に用いる炭素ナノ材料を変えた場合の触媒活性について議論した(1)。しかし，炭素ナノ材料を変えた場合の膜電極接合体 (MEA) の発電性能は議論されていない。本研究では，DMFC に適した炭素ナノ材料の構造を明らかにすることを目的とした。そのために 4 種類の炭素ナノ材料, カーボンナノバルーン (CNB, 研究室にて調製), Vulcan XC-72R (Vulcan, キャボットジャパン (株)), 気相炭素繊維 (VGCF-H, 昭和電工 (株)), カーボンナノコイル (CNC, 研究室にて調製) を用いて膜電極接合体 (MEA) を作製し，発電性能を評価した。また，各炭素ナノ材料の電気特性の違いを明らかにするため粉体圧縮電気抵抗を測定した。

2. 方法

炭素ナノ材料を Nafion 分散液を含む 1-プロパノールおよび 2-プロパノール中に分散させ触媒層インクを作製した。触媒層インクを転写基板であるテフロンシートに Pt 重量がアノード, カソードともに 0.3 mg·cm^{-2} になるようにスプレー噴射した。カソード触媒は Pt/C (田中貴金属工業 (株)) で統一，アノード触媒の担持量は 30 wt. %PtRu で統一，担持体には 4 種類の炭素ナノ材料を使用した。MEA 作製条件は文献の通りである(2)。

3. 結果および考察

4 種類の MEA に対する *I-V* および *I-P* 曲線を図 1 に示す。CNC を用いた MEA の最大電力密度が 15.26 mW·cm^2 であり，4 つの試料の中で最も高い発電性能を示した。また VGCF-H と比較して Vulcan に担持された触媒の方が低い触媒活性を示すことがわかっている(3)。しかし, 発電試験の結果から Vulcan の方が高い発電性能を示したことが興味深い。最も発電性能が高かった CNC の導電率が 4 種類の炭素ナノ材料の中で最も低いことが図 1，2 よりわかる。各 MEA の発電性能が炭素ナノ材料の電気特性に依存しないことがわかった。

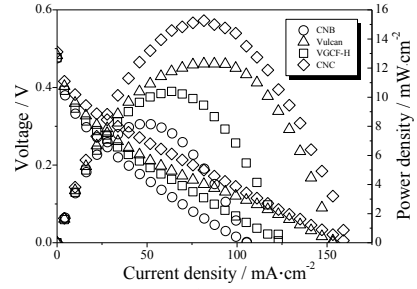


図 1　*I-V* 曲線および *I-P* 曲線

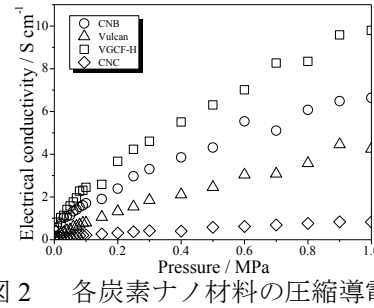


図 2　各炭素ナノ材料の圧縮導電率

謝辞
本研究の一部は，豊橋技術科学大学 EIIRIS プロジェクト，JSPS 科研費 24360108，15K13946, 公益財団法人豊田理化研究所「豊田理研スカラー」を受けて行われた。

参考文献

(1) Yoshiyuki Suda, et al: *Materials Today Communications*, Vol. 3, 96-103 (2015)
(2) 産業技術総合開発機構: セル評価解析プロトコル (2011)
(3) Yoshiaki Shimizu, et al: *Electrochemistry*, 83 (5), 381-385 (2015)

3K03

金属間化合物-金属酸化物-カーボン複合触媒によるエタノール電極酸化活性の促進

○石飛宏和[1]，包多多[1]，登丸紘行[1]，中川紳好[1]（群馬大[1]）

Enhancement of ethanol electrooxidation using a composite catalyst with intermetallic compound–metal oxide–carbon

Hirokazu Ishitobi,[1] Bao Duoduo,[1] Hiroyuki Tomaru,[1] and Nobuyoshi Nakagawa[1] (Gunma Univ.[1])

１．目的

直接エタノール燃料電池(DEFC)は，高いエネルギー密度(6.3 kWh L^{-1})を有し，燃料の毒性が低いために，小型電源として期待される．一方で，吸着 CO などの中間生成物による被毒によりエタノール酸化活性が低い点が課題である．金属間化合物は CO 被毒に対して高い耐性を持ち(1)，金属酸化物には CO の酸化除去反応に必要な OH 供給(2)が期待される．本研究では PtPb 金属間化合物–酸化チタン–カーボンナノファイバーから成る複合触媒を調製し，従来触媒と活性の違いをハーフセルで比較した．

２．実験

酸化チタン包埋カーボンナノファイバー(TECNF)については既報(3)に従い，静電紡糸法および炭化・賦活処理により調製した．マイクロ波ポリオール還元と 190 °C の熱処理(4)により，20 wt% PtPb/TECNF（TiO_2 を 49 wt% 含有）を調製した．XRD により試料の結晶構造を調べた．回転電極を用いる三電極法（作用極：グラッシーカーボン，対極：白金メッシュ，参照極：Ag/AgCl (KCl sat.)）により，試料の質量活性を評価した．作用極への触媒担持量は 1 $mg_{\text{-cat}}$ cm^{-2} とした．0.5 M エタノールと 0.5 M 硫酸の混合溶液中で，回転速度 1600 rpm，走査速度 20 mV s^{-1} でサイクリックボルタンメトリーを行った．比較触媒として 20 wt% PtPb/C および市販の 19 wt% Pt/C_{com}（田中貴金属）についても同様の評価を行った．

３．結果および考察

Figure 1 に PtPb/C および PtPb/TECNF の XRD パターンを示す．金属間化合物由来のピークを確認した．PtPb/C, PtPb/TECNF ともに PtPb 結晶子径は 21 nm であった．Figure 2 に試料のボルタモグラムを示す．0.7 V vs. RHE におけるエタノール酸化の質量活性は Pt/C が 33 mA $mg_{\text{-Pt}}^{-1}$，PtPb/C が 52 mA $mg_{\text{-Pt}}^{-1}$，PtPb/TECNF が 72 mA $mg_{\text{-Pt}}^{-1}$ であった．PtPb/TECNF の比較的に低い酸化開始電位および高い質量活性を示した．この結果より PtPb 金属間化合物と TiO_2 の複合化による CO 酸化反応の促進が示唆された．今後は PtPb 結晶子径の微小化に取り組みつつ，複合触媒の構造について分析を進める予定である．

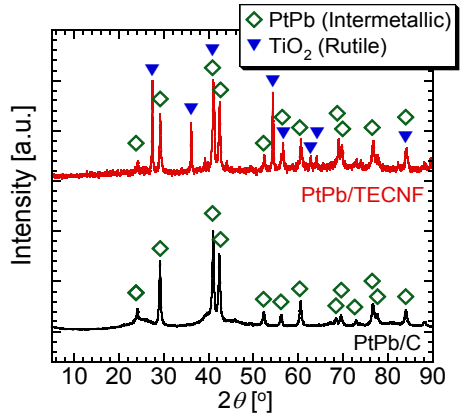


Figure 1　PtPb/TECNF の XRD パターン．

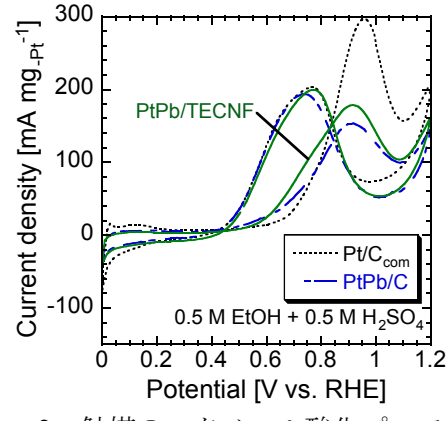


Figure 2　触媒のエタノール酸化プロファイル．

謝辞　本研究の一部は JSPS 科研費 26870093 および東京工業大学基金の支援を受けた．

(1) E. Casado-Rivera et al., *J. Amer. Chem. Soc*. **126**, 4043 (2004).
(2) W. A. Rigdon and X. Huang, *J. Power Sources* **272**, 845 (2013).
(3) Y. Ito et al., *J Power Sources* **242**, 280 (2013).
(4) A.J. Jeevagan1 et al., *ECS Trans.* **58**, 25 (2014).

3K04

グラフェンに多核銅錯体を組み込んだ酸素還元電極触媒

○武藤毬佳[1]，加藤優[1,2]，八木一三[1,2]（北大院環境科学院[1]，北大院地球環境研究院[2]）

Copper complex-Incorporated Graphene Catalysts for Oxygen Reduction Reactions

Marika Muto,[1] Masaru Kato,[1] and Ichizo Yagi[2]
(Graduate School of Environmental Science,[1] Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido Univ.[2])

１．目的

現在、固体高分子形燃料電池のカソードで起こる酸素還元反応(oxygen reduction reaction, ORR)には白金系合金(PGM)触媒が用いられているが、白金の埋蔵量の少なさからコスト面で問題を抱えている。そこで、燃料電池の低コスト化と普及促進のために、PGM に替わる安価でかつ高活性な非白金系酸素還元電極材料の開発が強く望まれている。近年、金属錯体を組み込んだカーボン系 ORR 触媒が有力な非白金系触媒として盛んに研究されている。また、活性中心に多核銅錯体を有するラッカーゼは、白金にまさる効率の良い天然の ORR 触媒であることが知られている。 そこで本研究では、ラッカーゼの活性中心を模倣した三角形配置銅三核錯体$[Cu_3(trz)_3(\mu_3\text{-}OH)]Cl_2$ (Htrz=1,2,4-triazole, Fig. 1)[1]と導電性を有するグラフェンを組み合わせることで高い触媒活性が得られると予測し、還元処理により多核銅錯体をグラフェンに組み込んだ ORR 電極触媒を調製した。また、電気化学測定をはじめとする各種機器分析から、その触媒活性を評価した。

２．実験

塩化銅と 1,2,4-トリアゾールから、三角形配置銅三核錯体を合成した。[1]また、グラフェンの合成法として代表的な改良 Hummer's 法[2]を用いて、黒鉛から酸化グラフェン(GO)を合成した。得られた銅錯体と GO を混合し、誘導加熱炉を用いた短時間高温加熱還元処理(800～1000℃, 45 s)、または電極上での定電位電解還元処理(−1.1 V vs. Ag|AgCl(sat'd KCl), 300 s)により目的の触媒を調製した。得られた粉末触媒を、エタノール、および 5% Nafion 分散液に懸濁して調製したインクをグラッシーカーボン(GC)電極上に滴下後、乾燥させることで作用電極を得た。電解質として 0.1M $NaClO_4$ を用いた酸素飽和 Britton-Robinson 緩衝水溶液(pH = 7)中で、回転リングディスク電極を用いてリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定を行い、ORR 活性を評価した。また、pH = 1, 4, 10, 13 の電解液を用いて LSV 測定をおこない、ORR 活性の pH 依存性を評価した。さらに、連続サイクリックボルタンメトリーによる耐久性試験をおこなった。還元前後の触媒について、X 線回折(XRD)、X 線光電子分光(XPS)、X 線吸収微細構造分光(XAFS)法等の測定をおこない、触媒の構造変化や活性サイトの知見を得た。

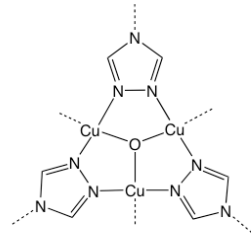


Fig. 1 三核銅錯体の構造

３．結果および考察

LSV 測定の結果、還元処理を施した触媒は、還元前より高い ORR 活性を示した。また、電解還元処理をおこなった触媒と比較して、加熱還元処理をおこなった触媒の方が高い ORR 活性を示した。さらに、GO に組み込む出発物質の ORR 活性に対する影響や、加熱処理温度の影響を評価した結果、GO と三核銅錯体を 1000℃で加熱した触媒が最も高い ORR 活性を示したことから、本触媒について各種機器分析をおこなった。なお、本触媒は、塩基性条件下で高い ORR 活性を示し、Cu 系電極触媒の中で高い耐久性を示した。

加熱還元処理前後の触媒の化学状態を観察するため、XPS 測定をおこなった結果、還元前に C1s 領域で観測された C-O ピークが還元後に減少したことから、GO が還元され、rGO になったことがわかった。この結果は、ラマン測定や TEM 観察からも示唆された。また、還元前後の Cu2p 領域を比較すると、還元前に観測されたサテライトピークが消失したことから、加熱により Cu^{II} から Cu^{I} に還元されたと考えられる。N1s 領域では、還元前はトリアゾールに由来するピロール様 N に帰属するピークが主に観察された一方で、還元後にはピリジン様 N に帰属するピークのほか、複数の N 種のピークが観察された。したがって、グラフェンシート内にトリアゾール環が形状を変えて組み込まれ、還元前とは異なる構造を持つ活性サイトがもたらされたと考えられる。また、XAFS 測定より、加熱還元後の触媒に Cu-N, $Cu^{I}\cdots Cu^{I}$ 近接サイトが存在することが示唆されたことから、還元後の触媒は多核銅活性サイトを有していると考えられる。以上の結果から、銅三核錯体をグラフェンに組み込むことで形成されるサイトが、ORR 活性の向上に寄与していると結論づける。

[1] T. Yamada et al, *Chem. Commun.*, **47**, 653–655 (2011). [2] D.C. Marcano et al., *ACS NANO*, **4**, 4806-4814 (2010).

3K05

有機金属構造体と鉄フタロシアニンを前駆体とする酸素還元触媒の合成

○堀切文裕[1]，城石英伸[2]，齋藤守弘[3]，桑野潤[1]，田中優実[1]（東理大[1]，東京高専[2]，農工大[3]）

Synthesis of oxygen reduction catalysts derived from metal-organic frameworks and iron phthalocyanine
Fumihiro Horikiri,[1] Hidenobu Shiroishi,[2] Morihiro Saito,[3] Jun Kuwano,[1] and Yumi Tanaka[2]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Tokyo Natl. Col. of Tech.,[2] Tokyo Univ. of Agri. and Tech.[3])

１．目的

現在、固体高分子形燃料電池（PEFC）のカソードには、酸素還元反応（ORR）の速度を上げるために高活性な白金系触媒が利用されている。しかし、資源量が少なく高価な白金の大量使用が PEFC の本格普及に向けた妨げとなっていることから、現行触媒の 1/10 以下の白金量、理想的には白金フリーで現行触媒と同等以上の活性を発現するカソード触媒の開発が急がれている。中でも、炭素骨格中に窒素などの異種元素を含む「カーボンアロイ」の優れた ORR 触媒活性が報告[1]されて以来、PEFC への応用に向けた窒素含有カーボン系触媒の開発が活発に進められている。我々は、これまでに、炭素骨格中に窒素と鉄を含んだ鉄フタロシアニン（FePc）の熱分解物が ORR 触媒活性を示すことを見出しているが、PEFC への応用を考えるとその活性はまだ不十分である。そこで本研究では、骨格内に窒素を含む有機金属構造体であり高い比表面積を有するゼオライト型イミダゾレート構造体（以降、ZIF-8）に着目し、FePc と ZIF-8 との複合体及び FePc と ZIF-8 の熱分解物（以降、cZIF）との複合体をそれぞれ前駆体とする ORR 触媒の合成を試みるとともに、その活性に及ぼす ZIF-8 及び cZIF の複合効果について検討した。

２．実験

2-メチルイミダゾールのエタノール溶液と酢酸亜鉛水溶液との沈殿反応により得られた ZIF-8 粉末と、ZIF-8 粉末を 860℃で 4 時間、N_2 中で処理した粉末（cZIF）をそれぞれ FePc のアニリン溶液に懸濁させ、200℃で 0.5 時間処理した後、860℃で 4 時間、N_2 中で処理することで複合触媒（前者を FePc/ZIF、後者を FePc/cZIF とする）を作製した。また比較として、高表面積カーボン（maxsorb）と FePc の複合体を前駆体とした触媒（以降、FePc/max）についても同様に作製した。各触媒（担持量は全て 235 μg cm^{-2}）の ORR 活性は、酸素飽和下の 0.05 M H_2SO_4 中における擬定常状態ボルタンメトリー（SSV）によって評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、maxsorb 単体、cZIF 単体、FePc/max、 FePc/ZIF および FePc/cZIF の SSV 結果を、白金担持炭素触媒（Pt/C）の結果と共に示した。単位触媒量当たりの電流密度 j_d=10 μA mg^{-1} で規定した立ち上がり電位（E_{on}）を比較したところ、FePc/max では、約 0.90 V（vs. RHE）であったのに対し、FePc/ZIF は 0.92 V、FePc/cZIF は 0.94 V となり、白金の 0.99 V には及ばないものの、複合系カーボン触媒、特に cZIF を用いた系において高い ORR 活性を示すことが分かった。窒素吸着測定結果より BET 法を用いて比表面積を算出したところ、cZIF は 850 m^2g^{-1}、FePc/max は 580 m^2g^{-1}、FePc/ZIF は 630 m^2g^{-1}、FePc/cZIF は 790 m^2g^{-1} と算出された。また、XPS 測定結果に基づき、各触媒の窒素種に占める、ORR 活性の発現に寄与するグラファイト型窒素の割合を見積もったところ、FePc/cZIF の値が最も高いことが示された。FePc/cZIF で発現した高い ORR 活性は、高い比表面積と ORR 活性サイト数の相乗効果によるものであると考えられる。

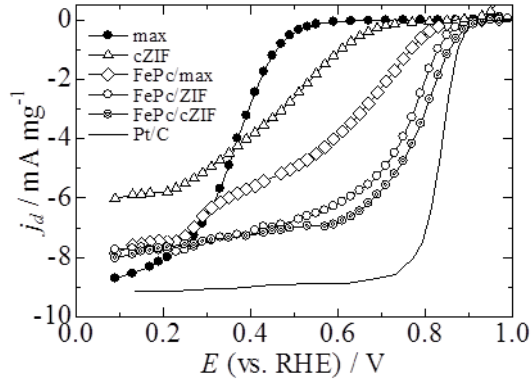


Fig. 1 SSV curves of ORR catalysts at 70°C

(1) J. Ozaki et al., *TANSO* **218**, 178 (2005).

3K06

Mesoporous metal doped carbons (Fe/N/C) derived from protic ionic salt as a high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction

OMahfuzul Hoque, Shiguo Zhang, Morgan L. Thomas, Kaoru Dokko and Masayoshi Watanabe*
Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

1. Introduction

There has been an upsurge of interest in the development of efficient, low-cost and stable electrocatalysts as an alternative to platinum for the oxygen reduction reaction (ORR) for many important electrochemical devices, such as fuel cells, metal–air batteries and chlor-alkali electrolyzers [1]. In this study, we prepared metal (Fe) and nitrogen (N) doped mesoporous carbons (Fe/N/C) as an ORR electrocatalyst via nanocasting method, for which a protic ionic salt, 1,10-phenanthrolinium dibisulfate [Phen][2HSO_4], and iron chloride ($FeCl_3$) were used as precursors. Colloidal silica was used as a template for mesopores [2]. Structural characterizations and electrochemical features were investigated and compared with the state of the art Pt/C.

2. Experimental

Mesoporous Fe/N/C catalysts were synthesized by direct carbonization of protic ionic salt [Phen][2HSO_4] with $FeCl_3$ and colloidal silica at a high temperature of 900 ^oC for 2 h under an Ar flow of 100 mL/min. The obtained materials were characterized by high resolution transmission electron microscope (HR-TEM: JEOL JEM-2100F), Brunauer–Emmett–Teller (BET) method (BELSORP-mini II, BEL Japan, Inc.), energy-dispersive spectrometry (EDS: JSM-7001F, JEOL Ltd. & EDAX, USA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS: PHI Quantera SXM), X-ray diffractometer (XRD: Rigaku RINT-2000), and Raman (RMP-300, JASCO, Japan) measurements. All electrochemical measurements were performed in 0.1 M KOH aqueous solution using a temperature controlled water-jacketed three-electrode cell. Ag/AgCl and Pt coil were used as the reference and counter electrodes, respectively. The mesoporous carbon catalyst was dispersed in a 1.0 mL mixture of deionized water, ethanol, and Nafion (50 mL, 5 wt %)), and the mixture was sonicated until a well-dispersed catalyst ink was obtained. Definite amount of the ink was then dropped for the desired loading onto the surface of a glassy carbon (GC) electrode (4 mm) and dried naturally.

3. Results and Discussion

Successful fabrication of mesopores was observed by HR-TEM and BET (S_{BET} = 954 m^2g^{-1}). XRD pattern of Fe/N/C showed (002) and (100) diffraction peaks at 2θ = 24.7^o and 43.7^o, respectively. In addition, broad Raman peaks are observed at ν =1589 and 1349 cm^{-1} which can be attributed to the G band and D band, respectively. The ratio of intensities of the Raman bands (I_G/I_D) was 0.95, suggesting that the presence of disordered structures in Fe/N/C. Energy-dispersive spectroscopy (EDS) analysis revealed the presence of C, N, O, S, and Fe in the prepared mesoporous carbon. XPS showed that N1s spectrum of Fe/N/C is comprised of pyridinic N (398.02 eV) and graphitic-type quaternary N structures (400.03 eV). In addition, Fe2p3 peaks of Fe^{2+} (710.6 eV) and Fe^{3+} (713.5 eV) were also observed. Electrochemical measurements revealed that the Fe/N/C has an electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline solution. Figure 1 shows linear sweep voltammograms (LSV) of Fe/N/C measured in KOH solution under O_2 atmosphere. In comparison with Pt/C catalyst, mesoporous Fe/N/C showed comparable onset potential, improved half-wave potential and higher current density for ORR. Chronoamperometry measurements and cyclic performance study indicated the long term stability of Fe/N/C mesoporous carbon in alkaline media. The carbonization temperature and precursor composition gave significant effects on the ORR activity of Fe/N/C electrocatalyst. The superior performance of Fe/N/C electrocatalyst was attributed to the synergistic effect of mesoporous structure, high graphitic degree, and Fe/N doping [1-3].

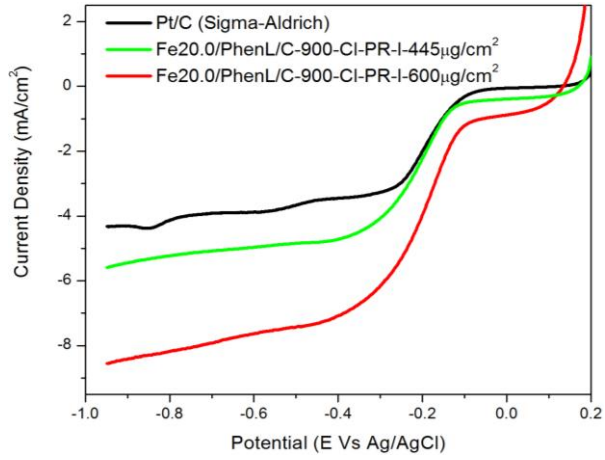


Fig.1: LSV curves of Fe20.0/Phen-L/C-900-Cl and Pt/C under 1600 rpm in O_2-saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s^{-1} at 30 ºC.

(1) H.-W. Liang, X. Zhuang, S. Bruller, X. Feng, and K. Mullen, *Nat. Commun.* **5**, 4973 (2014).
(2) S. Zhang, A. Ikoma, K. Ueno, Z. Chen, K. Dokko, and M. Watanabe, *ChemSusChem* **8**, 1608 (2015).
(3) K. Strickland, E. Miner, Q. Jia, U. Tylus, N. Ramaswamy, W. Liang, M-T Sougrati, F. Jaouen and S. Mukerjee, *Nat. Commun.* **6**, 7343 (2015).

3K07

電子線照射による非平衡反応を利用した炭素系カソード触媒への窒素導入

○杉本雅樹[1]，太田智紀[2]，山本春也[1]，越川博[1]，八巻徹也[1]，萩原時男[2]，（原子力機構[1]，埼玉工大[2]）

Nitrogen Doping in Carbon-Based Cathode Catalyst Using Non-equilibrium Process Induced by Electron-Beam Irradiation

Masaki Sugimoto,[1] Tomonori Ohta,[2] Shunya Yamamoto,[1] Hiroshi Koshikawa,[1] Tetsuya Yamaki,[1] and Tokio Hagiwara,[2] (JAEA,[1] Saitama Inst. Technol.[2])

１．目的

フェノール樹脂等の高分子材料とコバルトフタロシアニン等の含窒素化合物との混合粉末から、熱焼成により酸素還元反応(ORR)活性を有する炭素系触媒が作製できることが見出され[1]、燃料電池カソードの白金代替触媒への応用を目指した研究が進められている。この触媒の酸素還元反応(ORR)活性は、グラフェン状炭素の一部が窒素原子に置換した構造に起因しているとされる。しかし、熱焼成による作製方法では、炭素のグラファイト構造と窒素導入量はどちらも焼成温度による熱平衡に依存し、それぞれを独立して制御することは困難である。そこで本研究では、窒素源となるアンモニア(NH_3)の雰囲気下で加熱しながら電子線(EB)照射する新たな作製法について報告する。従来の熱焼成とは異なる化学種間の反応を電子線照射下で生じさせ、これにより炭素系触媒への窒素導入を試みるとともに、得られた触媒の ORR 活性を評価した。

２．実験

フェノール樹脂(群栄化学製 PSK-2320)に、塩化コバルト(II)無水物（$CoCl_2$）を 5 wt%の配合比で混合した粉末を 1 vol%の NH_3/N_2 雰囲気下で 2 MeV の電子線を照射した。温度と線量率を段階的に増大させ、300℃では 1 kGy/s、500℃では 2 kGy/s の線量率でそれぞれ 2000 s の照射を行った。さらに、石英マッフル炉を用いて N_2 雰囲気下、昇温速度 200℃/h で 800℃まで焼成して炭化した。得られた試料を粉砕し、X 線回折(XRD)、透過電子顕微鏡(TEM)、X 線光電子分光(XPS)を用いて構造、組成の評価を行った。また、窒素、酸素飽和の 0.1 M 過塩素酸水溶液中で電位を掃引した際の電流応答曲線を回転電極法 (RDE) により取得し、飽和ガスによる電流差が生じた電位を ORR 酸素還元電位として評価した。表 1 に示す試料について、$CoCl_2$ 添加及び電子線照射の有無の条件について比較検討した。

Table 1. Synthesis conditions of prepared samples

Sample	$CoCl_2$ Cont. (wt%)	Doping Method	Carbo-nization
(a)	0	500℃ in 1% NH_3	800℃ in N_2
(b)	5	**without EB**	
(c)	0	500℃ in 1% NH_3	
(d)	5	**with 2MeV EB**	

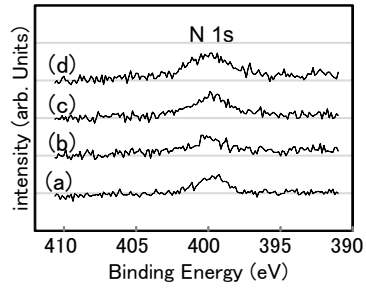


Fig. 1. N1s XPS spectra of the samples.

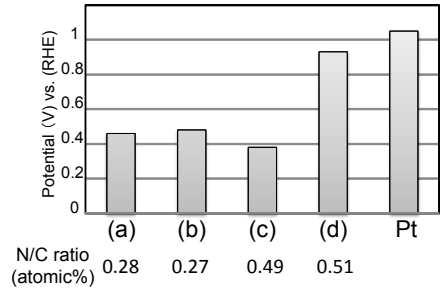


Fig. 2. ORR potential (vs. RHE) and N/C ratio estimated by the XPS spectra in Fig. 1.

３．結果および考察

XRD 測定の結果、$CoCl_2$ を添加しないフェノール樹脂から得られた炭素粉末ではアモルファスカーボンのブロードなピークが認められたのに対し、$CoCl_2$ を添加するとグラファイトの構造の形成が確認された。XPS 測定では、図 1 に示すようにいずれの試料においても、N1s のピークが認められ、窒素の原子分率は図 2 に示すように電子線照射した場合でおよそ 2 倍に増大した。また、残留コバルトを塩酸で除去した試料に対し ORR 活性を評価した結果、$CoCl_2$ を 5 wt% 添加した試料において、0.93 V (vs. RHE) の ORR 電位が得られた。この値は白金の 1.05 V に近いことから、電子線照射による非平衡反応により窒素を導入して炭素系触媒を作製できることが明らかとなった。

(1) J. Ozaki, S. Tanifuji, N. Kimura, A. Furuichi and A. Oya, *Carbon* **44,** 1298 (2006).

3K08

Annealing effect on the ORR activity of carbon nanotube based electrocatalyst

Ti Chen, Haryo Satriya Oktaviano, and Keiko Waki
Department of Energy Science, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, Japan

1. Introduction

Carbon nanotube-based electrocatalysts are considered as possible alternatives for Oxygen Reduction Reaction (ORR). In our previous work, we reported that annealing defective carbon nanotubes decorated by O-functional groups in Argon atmosphere could reach high ORR activity. [1] However, the understanding on the effect of annealing process on the ORR activity of the defective carbon nanotube is still not well understood. Basically, annealing the sample in the inert atmosphere at high temperature can be considered to (1) remove the functional group, (2) facilitate the restruction of carbon and (3) allow impurities to diffuse to edge to form the active site. To study the annealing effects of CNT, we adopt the rapid annealing process by using Infrared (IR) vacuum heater. We showed that even annealing process conducted in a short time has already improved the ORR activity of CNT, with onset potential reached up to 0.73V vs RHE in 0.1M $HClO_4$.

2. Experimental

The multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) used were provided by Showa Denko KK Japan (VGFX-XA, diameter: 15nm, approximate length: 1μm; containing Fe impurities <1 wt%). As a precursor, functionalized and purified MWCNT was obtained by heat and acid treatment in the mixture of H_2SO_4/HNO_3. [1] Defective MWCNTs were then prepared following our previous report by nano-drilling purified MWCNT using CoO_x as oxidation catalyst. [1,2] To study the effect of annealing, defective MWCNTs were annealed at different temperatures from 300ºC to 1500ºC in vacuum by using an IR heater.

3. Results and Discussion

The effect of rapid annealing in vacuum on ORR activity can be seen in Fig.1. The defective MWCNTs annealed to 900℃ in tens of seconds showed higher onset potential. This suggests that the rapid annealing and its temperature plays an important role in the enhancement of ORR activity. The rapid annealing at different temperatures (300~1500ºC) along with the role of oxygen functional groups on the ORR activity will be discussed further through detailed characterizations with XPS, TPD and Raman Spectroscopy.

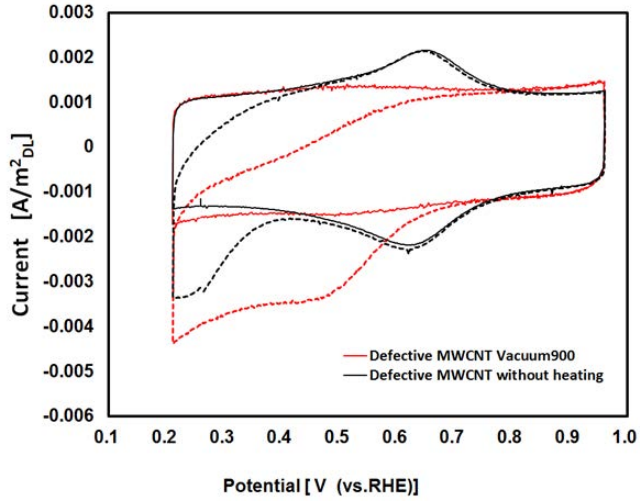


Fig.1 Cyclic voltammograms of annealed (red) and non-annealed (black) defective MWCNT electrocatalysts under satuarated Ar (solid) and O_2 (dotted) in 0.1 M $HClO_4$ with a scan speed of 5 mV/s.

[1] K. Waki, R. A. Wong, H. S. Oktaviano, T. Fujio, T. Nagai, K. Kimoto and K. Yamada, Energy Environ. Sci., 2014, 7, 1950-1958.
[2] Oktaviano, Haryo S., Koichi Yamada, and Keiko Waki. "Nano-drilled multiwalled carbon nanotubes: characterizations and application for LIB anode materials." Journal of Materials Chemistry 22.48 (2012): 25167-25173.

3K09

炭素担体を用いないルチル型酸化チタン触媒の硫酸溶液中における酸素還元活性

○千坂光陽[1]，安藤優大[1]，山本悠介[1]，板垣威亮[1]（弘前大[1]）

Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon-Support-Free Rutile-TiO_2 Catalyst in Sulfuric Acid Solution

Mitsuharu Chisaka,[1] Yuta Ando,[1] Yusuke Yamamoto[1] and Noriaki Itagaki[1] (Hirosaki Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)カソードに用いられている白金系酸素還元触媒の希少性と炭素担体の低耐久性は、特に自動車用動力源としての PEFC 本格普及に対する障害となり得る。これまで材料レベルでは、非白金触媒、白金系触媒を担持するための高耐久担体、そして担体フリー白金系触媒などが開発されてきた。高活性な非白金触媒はほぼすべてグラファイト成分を含む炭素材料を利用しており[1]、白金系触媒と炭素担体をいずれも用いない材料の開発例は極少数である。高安定な 4/5 族金属酸化物薄膜[2]や粒子[3]はどちらも白金フリーかつ炭素担体フリーだが、得られた電流値は小さい。0.1 mol dm^{-3} 硫酸溶液中で可逆水素電極電位(Reversible hydrogen electrode, RHE)に対し 0.6 V 以上の電位域で報告されている幾何電流密度は数 μA cm^{-2} であり[2]、質量活性は数 10 mA g^{-1} のオーダーに留まる[3]。本研究では炭素担体を用いずに、白金系触媒に比較しうる電流値を得ることを目的として、ルチル型酸化チタン触媒を合成・評価した。

２．実験

二酸化チタン(P25, Degussa Co.)を 10 mol dm^{-3} の水酸化ナトリウム溶液中にて 72 時間撹拌しながら、150ºC で水熱処理した。十分にナトリウムを除去するまで酸洗浄し、乾燥後に 1050ºC で 6 時間水素・アルゴン混合ガス流通下の石英管状炉で熱処理して Ti_4O_7 を得た。近年著者らが報告した簡易燃焼合成法[4]において利用していたカーボンブラックに代えて、Ti_4O_7 を担体として用いた。カーボンブラックを利用した場合の最適質量比(担体 : TiO_2 : 尿素 = 1 : 1 : 100)となるように水中で Ti_4O_7、TiF_4 ならびに尿素を加熱しながら混合した。既報[4]と同様、分散液の pH が 1 以下となるように塩酸溶液を添加した。得られた前駆体を 107°C で一晩乾燥後、850-1050°C で 2 時間、窒素流通下の石英管状炉で熱処理した。多量の尿素を用いるため、副生成物が多量に析出した。これが炉の出入口に詰まらぬように、石英管やガス配管の寸法を決定した。透過型電子顕微鏡法、X 線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)法、X 線回折法ならびにラマン分光法を用いて形態、化学結合状態、バルクならびに表面の結晶構造を評価した。既報[4]と同条件で窒素または酸素雰囲気とした 0.1 mol dm^{-3} 硫酸溶液で回転ディスク電極(Rotating disk electrode, RDE)ボルタモグラムを取得し、活性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に本研究で最高活性を示した TiO_xN_y 触媒の RDE ボルタモグラムを示す。比較のため担体にカーボンブラックを用いた TiO_xN_y-C 触媒、市販の白金担持カーボン(Pt-C)触媒の RDE ボルタモグラムも示す。TiO_xN_y 触媒と TiO_xN_y-C 触媒は活性が最大化した熱処理温度が異なり、それぞれ 1000°C と 900°C だった。カーボンブラックを除去することで 0.1 V 以上高電位域に RDE ボルタモグラムはシフトし、Pt-C のそれに近づいた。限界電流密度も 4 mA cm^{-2} を超えており、その半値が得られる電位(Half-wave potential)は Pt-C の 8 割を超えた。ラマン分光スペクトルと XPS スペクトルより、TiO_xN_y 表面は窒素がドーピングされたルチル型 TiO_2 が主相であるものの、同定できないブロードなピークがラマンスペクトルに発現し、TiO_xN_y-C 触媒[4]とは異なる活性点の存在が示唆された。

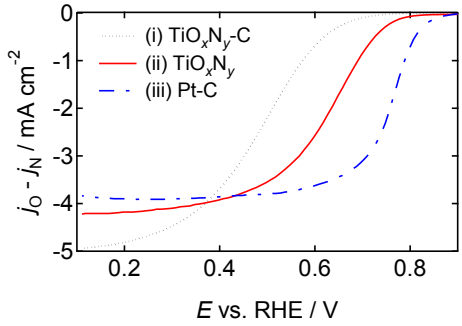


Fig. 1. RDE voltammograms of (i)TiO_xN_y-C, (ii)TiO_xN_y and (iii)Pt-C catalysts. The pyrolysis temperature values optimized for (i) and (ii) were 900°C and 1000°C, respectively. Scans were performed under N_2 and O_2 atmosphere, with a rotation speed of 1500 rpm at a scan rate of 5 mV s^{-1} in 0.1 mol dm^{-3} H_2SO_4.

(1) Z. Chen, J. P. Dodelet, and J. Zhang (Eds.), *Non-Noble Metal Fuel Cell Catalysts*, Wiley-VCH, p.1–203 (2014).
(2) S. Doi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B362–B369 (2007).
(3) A. Ishihara *et al.*, *Catalysts*, **5**, 1289–1303 (2015).
(4) M. Chisaka *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2501–2508 (2016).

3K10

PEFC 用カーボン担持チタン酸化物系触媒の酸素還元活性

○武楚萌[1]，石原顕光[2]，濱崎真[1]，永井崇昭[2]，河野雄二[1]，松澤幸一[1]，光島重徳[1,2]，太田健一郎[2]，
荒尾正純[3]，松本匡史[3]，今井英人[3]
(横浜国立大学グリーン水素研究センター[1]，横浜国立大学 IAS[2]，日産アーク[3])

Titanium oxide-based supported on carbon prepared by hydrolysis method as non-platinum cathode for PEFC

Chumeng Wu,[1] Akimitsu Ishihara,[2] Makoto Hamazaki,[1] Takaaki Nagai,[2] Yuji Kohno,[1] Koichi Matsuzawa,[1]
Shigenori Mitsushima[1,2], Ken-ichiro Ota[2] , Masazumi Araki[3], Masashi matsumoto[3],Hideto imai[3]
(Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University[1]
Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University[2]
Nissan Arc Co.,Ltd.[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒には、白金担持カーボンが用いられている。しかし、これには少資源量、高価、安定性が不十分などの問題点がある。そこで、筆者らは白金を使用しない非白金酸素還元触媒の開発を目指し、現在、安価、化学安定性が高い 4,5 族遷移金属に着目し研究を進めている。

既存の研究では、ニオブドープ酸化チタンの薄膜モデル触媒において、アタナーゼからルチルへ相転移する付近で高活性を示すことが分かっている[1]。これを踏まえ、本研究ではカーボンにニオブドープチタン酸化物を担持させ、酸素還元反応(ORR)の活性評価を行った。

２．実験

本実験では加水分解法を用い、ニオブドープチタン酸化物触媒を作製した[2]。担体のカーボンナノチューブ(CNT)に対し、酸化物の重量を 20wt% とした。また、TiO_2 : Nb_2O_5 =8:2 の重量比とした。これを、4%H_2 / Ar 雰囲気中で時間、温度を変化させ、触媒を作製した(TixNbyOz/CNT)。電気化学測定は三電極式セルを使用し、対極に GC プレート、参照極を RHE とした。電解質は 0.1M 硫酸を使用し、温度は 30ºC とした。5 mV s^{-1}、0.2 - 1.2 V で電位走査し、酸素還元電流密度 i_{ORR} を算出した。

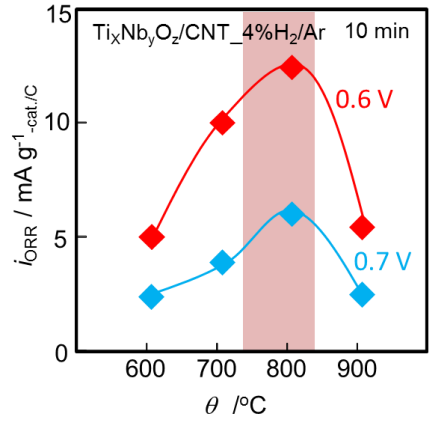


Fig.1 temperature dependence of i_{ORR} of $Ti_xNb_yO_z$/CNTs

３．結果および考察

Fig.1 に、TixNbyOz/CNT の 0.6 V 及び 0.7V における i_{ORR} の熱処理温度依存性を示す。熱処理時間は 10 分である。800ºC、10 分 が最も高活性を示した。

Fig.2 に、熱処理温度の異なる TixNbyOz/CNT の XRD の結果を示す。これより、酸化物は主に酸化チタンのアナターゼからなり、800ºC からルチルのピークが観察された。また、ルチルのピークが低角度側にシフトしていることより、ニオブが酸化チタンにドープされているこが確認された。

以上のことより、アタナーゼからルチルに転移する付近で活性が高くなることが確認され、これは薄膜モデル触媒と同じ結果を得ることが出来た。

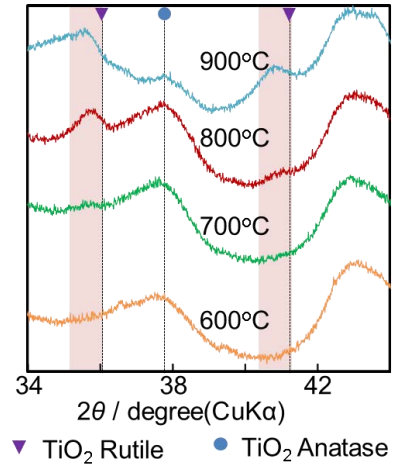


Fig. 2 XRD of $Ti_xNb_yO_z$/CNT temperature dependent

謝辞

本研究は（国）新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われている。横浜国立大学先端科学高等研究院(IAS)は文部科学省国立大学改革強化推進事業の支援を受けている。関係各位に感謝いたします。

参考文献

(1) A. Ishihara et. al, *Catalysts*, 5 (2015) 1289.
(2) L.Timperman et. al Electrochimica Acta 55 (2010)7558-7563

3K11

PEFC 非白金カソード触媒用担体としての導電性チタン酸化物の検討

○五十嵐光[1]，石原顕光[2]，永井崇昭[1]，大城善朗[3]，冨中悟史[4]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，Teko Napporn[2,5]，光島重徳[1,2]，太田健一郎[1]
（横浜国大グリーン水素研究センター[1]，横浜国大 IAS[2]，熊本県産業技術センター[3]，物質・材料研究機構[4]，IC2MP UMR 7285 CNRS University of Poitiers[5]）

Study of the conductive titanium oxide as support of non-platinum cathode catalysts for PEFC

Hikaru Igarashi[1], Akimitsu Ishihara[2], Takaaki Nagai[1], Yoshiro Ohgi[3], Satoshi Tominaka[4], Yuji Kohno[1], Koichi Matsuzawa[1],Teko Napporn[2,5], Shigenori Mitsushima[1,2], and Ken-ichiro Ota[1](Green Hydrogen Research Center, Yokohama Nat. Univ.[1], IAS, Yokohama Nat. Univ.[2], Kumamoto Industrial Research Institute[3], National Institute for Materials Science[4], IC2MP UMR 7285 CNRS University of Poitiers[5])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として、現在、用いられている白金担持カーボンは、白金が少資源量、高価、安定性が不十分、カーボンが高電位で安定性が不十分という問題を抱えている。そこで、筆者らは安価で安定な 4・5 族遷移金属酸化物のみで構成された脱貴金属･脱炭素酸素還元触媒の開発を行っている。筆者らは、担体として高い導電性を持ち、安定な低次のチタン酸化物を用いることを検討したが、高い導電性を持つとされる Ti_4O_7 を作製するためには 1050ºC という高温で水素雰囲気での還元熱処理が必要になる。しかし、このような高温での熱処理は粒成長を引き起こすため、作製された Ti_4O_7 は非常に比表面積が小さく担体として望ましくない。そこで本発表の目的は、高比表面積な導電性チタン酸化物を、還元剤を用いて 400ºC 以下の低温で還元する条件を検討することとした。

２．実験

30 nm のルチル型 TiO_2 に還元剤として水素化ホウ素ナトリウム($NaBH_4$)を加え[1]、超純水を少量加えてよく混合した。混合に用いた水を大気中で蒸発させ固体の混合物を取り出した。乾燥させた混合物を、Ar 雰囲気下で 300-400 ºC で 6-24 h 熱処理を行った。熱処理後は副生成物を除去するために水に溶解させ遠心分離、デカンテーションにより洗浄した。沈殿物を濾過回収し、90ºC で真空乾燥しサンプルとして評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、還元熱処理温度を変えて 24 h 熱処理した化合物の XRD パターンを示した。まず、325 ºC 以下の 24 h の熱処理では TiO_2 は還元されない。350 及び 360 ºC で熱処理した試料では、TiO_2 のピークの減少と共に、格子定数にずれを持つ Ti_2O_3 のピークを確認した。比較的低温での熱処理であるため、結晶性の高い Ti_2O_3 として成長できず、歪みを伴った状態で存在していると考えられる。4%H_2 雰囲気、1050 ºC での還元熱処理では、TiO_2 は結晶性の高い Ti_4O_7 を経て、Ti_2O_3 に変化する。しかし、$NaBH_4$ を用いた本方法では、はるかに低温の 350 ºC 付近から還元が進行するものの、安定な Ti_4O_7 相を形成することなく、Ti_2O_3 にまで還元が進んでしまう。しかし、Ti_2O_3 も高い導電性を示すという報告もあり[2]、カーボンフリー担体として有望な可能性はある。さらに処理条件を検討することにより、担体として利用できる結晶相を形成できる可能性があると考えている。

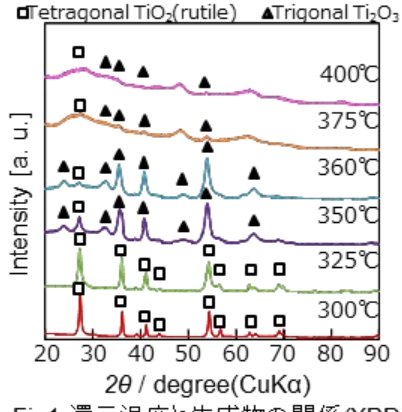


Fig1.還元温度と生成物の関係(XRD)

謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われている。横浜国立大学先端科学高等研究院(IAS)は文部科学省国立大学改革強化推進事業の支援を受けている。関係各位に感謝します。

参考文献

(1) S. Tominaka, *Chem.Commun.*, **48**, 7949-7951 (2012).
(2) J. M. Honig, T. B. Reed, *Phys. Rev.*, **174**, 1020 – 1026 (1968).

3K12

銅担持共有結合性トリアジン構造体の酸素還元触媒能

○神谷和秀[1,2]，岩瀬和至[1]，中西周次[3]，橋本和仁[1]（東京大[1]，JST-さきがけ[2]，大阪大[3]）

Copper-Modified Covalent Triazine Frameworks as Non-Noble-MetalElectrocatalysts for Oxygen Reduction
Kazuhide Kamiya,[1,2] Kazuyuki Iwase,[1] Shuji Nakanishi,[3] and Kazuhito Hashimoto[1] (The Univ. Tokyo,[1] JST-PRESTO.[2], Osaka Univ.[3])

１．目的

酸素還元反応は燃料電池のカソード反応としてエネルギー問題の根幹を担う反応である．燃料電池のさらなる普及拡大のためには、現在カソードに使用されている白金の代替材料開発が喫緊の課題であるといえる．これを実現するにあたって生体酵素に学ぶことは一つの有効なアプローチである．マルチ銅酵素は、銅イオンを活性中心に有し、非常に小さい過電圧で酸素還元反応を進行させることが知られている．そこでその活性の構造的本質である銅―窒素構造を有機錯体により模倣し高活性酸素還元触媒を合成しようとする試みは広く行われている[1]．しかし、有機金属錯体は、その配位子である小分子に由来する脆弱性が実用化に向けた大きな課題である．こうした背景を考慮し，本研究では多孔質構造を有する架橋性高分子材料である共有結合性トリアジン構造体（Covalent Triazine Framework；CTF）に着目した．CTF は孔内に高密度に存在する窒素原子によって単核金属活性中心を安定に担持することが可能である．実際、我々はこの CTF に白金を担持することで、単原子状態の白金を活性中心とした酸素還元電極触媒として機能することを見出した[2]．本研究では、CTF の細孔内に銅イオンを単原子状態で担持することで、高活性酸素還元触媒を合成することを試みた．

２．実験

$ZnCl_2$ 溶融塩中でカーボン粒子上に 2,6-ピリジンジカルボニトリルを重合することで，CTF を合成した．塩化銅(II)水溶液を用いた含浸法により CTF に銅を担持し，Cu-CTF を得た．電気化学解析はリン酸緩衝液(pH 7)中で行った．第一原理計算は OpenMX code を用いた．

３．結果および考察

Cu-CTF を電極触媒に用いた場合、リン酸緩衝液中(pH =7)において 0.81 V (vs. RHE)から酸素還元由来の電流が確認された．この 0.81 V は銅を活性中心に持つ触媒の酸素還元開始電位としては最も高い値である[3]．Cu-CTF の高い酸素還元活性は銅イオンと酸素分子の相互作用の強さによって説明可能であると考えられる．例えば、銅ポルフィリンなどの環状錯体(Cu-N4)は酸素分子との相互作用が弱いため酸素-酸素結合の活性化が不十分であり、その結果、酸素還元能が乏しいことが報告されている[4]．しかし、我々は EXAFS 解析から、Cu-CTF 中の銅イオンは Cu-N4 と比較して配位数が小さい、つまり不飽和な配位構造をとっていることを明らかにした[5]．この結果から、不飽和な配位構造に起因する(i)結合可能な空の配位サイトの存在、および(ii)小さな立体障害によって、Cu-CTF は酸素分子と強く結合することができるのではないかと考えた．

そこで、酸素分子と触媒との相互作用の大きさの指標になることが知られている酸素原子の吸着エネルギーを第一原理計算により求めることで、この仮説を証明しようと考えた．Table 1 に酸素原子の Cu-CTF, Cu-N4 および白金上への吸着エネルギーを示す．Cu-N4 が白金と比較して 1.7 eV も酸素原子との吸着エネルギーが小さかったのに対し、Cu-CTF は白金と同程度の吸着エネルギーを持つことが明らかになった．また、構造最適化を行った後の最安定構造では、酸素原子は Cu-CTF の空の配位サイトに吸着していた．これらの結果は期待したように、Cu-CTF は不飽和な配位結合が存在することで酸素分子と大きな相互作用が生じ、それによって白金と同程度の強さで酸素-酸素結合を活性化できることを示唆するものである．当日は酸素還元活性および耐久性などのデータと合わせて報告する．

Table 1 The adsorption energies of oxygen atom (ΔE_O) on Cu-CTF, Cu-N4 and Pt

	Cu-CTF	Cu-N4	Pt metal
ΔE_O (eV)	-4.20	-2.75	-4.40

参考文献：[1] 例えば M. S. Thorum *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 165. [2] K. Kamiya *et al., Nat. Commun*, **2014**, 5, 5040. [3] K. Iwase and K. Kamiya *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 38, 11068. [4] M.A. Thorseth *et al., Coord. Chem. Rev.,* **2013**, 257, 130. [5] T. Yoshioka and K. Kamiya *et al.*, *J. Phys. Chem. C in press.*

3K17

触媒微粒子修飾ディスク電極上の触媒の分散状態を解析するソフトの開発

○大屋彼野人[1]，城石英伸[1]，原田祐弥[1]，白坂亮[1]（東京工業高等専門学校[1]）

Development of a software to analyze the dispersion state of a catalyst on a disk electrode

Kayato Ooya[1], Hidenobu Shiroishi[1], Yuya Harada[1] and Ryo Shirasaka[1]
(National Institute of Technology, Tokyo College[1])

１．目的

触媒微粒子修飾電極は回転リングディスク電極法などで触媒活性を評価する際に一般的に用いられている．しかしながら触媒微粒子の分散状態によってはデータに大きな誤差が生じることがある．そのため多くの研究者が均一な分散方法が模索してきたが [1]，分散状態を簡便に数値化する手法がほとんどないのが現状である．本研究ではディスク電極表面の 3 次元情報をもとに触媒の凝集度合ならびに分散状態を数値化するソフト Roughness Analyzer を開発した．

２．手法

本ソフトの概要を Fig. 1 に示す．はじめに表面粗さ計や原子間力顕微鏡により得られた電極表面上の 3 次元データ(x, y, z)を Roughness Analyzer に読み込むと，触媒が担持されていない箇所から電極単体の表面形状をスプライン補間により推定し，これを元の 3 次元データから差し引くことによって触媒にのみ起因する高さ情報 z を抽出する．なお，高さ情報は輝度情報に変換することにより可視化している．次にクラスター解析によって 2 次粒子群の解析を行う．クラスター解析では，はじめに電極と触媒の高さ方向の境界(閾値)を決定する．その後，xy 平面で z が極大値をとる点を取得し，スキャンライドシードフィル法を用いて極大点から閾値に達するまでの領域を 2 次粒子として解析する．既に解析された 2 次粒子に含まれる極大点は解析開始点から除外することで 2 重解析を防いでいる．本解析では各 2 次粒子は色分けされ，またそれぞれの面積，体積ならびに平均高さが求められる．

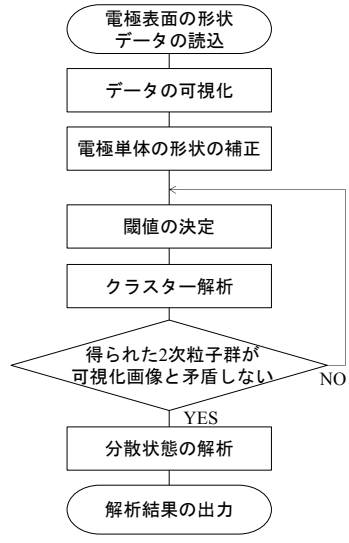


Fig. 1. Flowchart of the analysis software.

分散状態解析は，円柱座標系を採用しており，xy 平面を中心点から半径方向および角度方向に任意の数で分割し，各区間における 2 次粒子の面積，体積ならびに面積占有率を求めることができる．また半径方向の分割方法は等間隔分割または等面積分割の 2 種類がある．離散データであるため 1 区間あたりの面積が小さい場合は誤差の影響が大きくなってしまう．このような場合には後者を用いることが推奨される．

３．結果

解析例として白金担持カーボン触媒をキャストした GC 電極のクラスター解析ならびに分散状態解析結果の例を Fig. 2 に示す．なお分散状態解析では半径方向，角度方向ともに 10 分割しており，半径方向は等面積分割を採用している．Fig. 2(b)の明るい箇所は触媒層であると考えられるが，それぞれの画像を比較すると，クラスター解析では比較的精度よく 2 次粒子を区別できていることがわかる．また各解析では触媒の面積や体積を定量的に求めることができることから，触媒懸濁液の調製条件を最適化することが容易になると考えられる [2]．これを元に 2 次元の電極写真から触媒の分散状態を定量化することを最終目標とする．

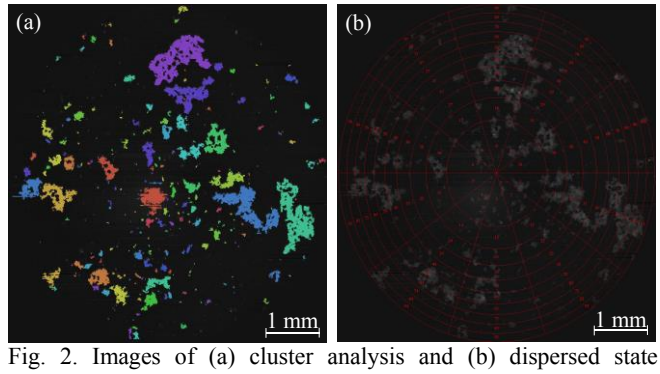


Fig. 2. Images of (a) cluster analysis and (b) dispersed state analysis for GC|0.1μm Nafion[Pt/MWCNT (20 μg/cm^2)].

1) 高須芳雄，吉武優，石原達己編，燃料電池の解析手法，化学同人(2005).
2) 本ソフトウェアを使用して電極表面を解析した例は，本大会 1R28 においても発表する予定である．

3K18

中温・無加湿燃料電池の実現に向けた イオン液体含有多孔質ポリイミドコンポジット電解質膜の開発

○菊池 翔二郎，橋詰 修平，棟方 裕一，金村 聖志（首都大院都市環境）

Development of Composite Electrolyte Membrane Composed of Ionic Liquid and Porous Polyimide to realize Non-Humidified Intermediate-Temperature Fuel Cells

Syojiro Kikuchi, Syuhei Hashizume, Hirokazu Munakata,and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

現在、固体高分子形燃料電池(PEFC)の電解質には高いプロトン伝導性と化学的安定性を有する Nafion®などのフッ素系ポリマーが使用されている。しかし、これらの電解質は高いプロトン伝導性を維持するために水が必要であり、PEFC の作動温度は 80 ºC 以下に抑えられている。PEFC の特性を向上させるためには 100 ºC 以上の中温域で使用できる電解質が必要であり、その一つとしてイオン液体が注目されている。イオン液体は高いイオン伝導性、熱的安定性、不揮発性といった特性を有する。本研究では中温・無加湿条件下での PEFC の作動を目指し、イオン液体と三次元規則配列多孔質ポリイミド(3DOM PI)を組み合わせたコンポジット電解質膜を作製し、燃料電池への適用を検討した。

２．実験

Diethylmethylamine(dema)と trifluoromethanesulfonic acid(TfO)を等モル量混合し、エバポレーターを用いて脱水した後、100 ºC で真空乾燥し、イオン液体 dema-TfO を得た。調製した dema-TfO に poly(dimethylaminoethyl methacrylate)を 50 g L^{-1} となるように加え、150 ºC で撹拌を行った。室温まで自然冷却したのち架橋剤として *N,N,N',N'*-tetra(trifluoromethanesulfonyl)-dodecane-1,12-diamine をイオン液体に対して 50 g L^{-1} となるように加え、撹拌した。この溶液を 3DOM PI の細孔に真空下で充填した後、100 ºC で加熱してゲル化させ、3DOM PI / dema-TfO-gel コンポジット電解質膜を得た。

３．結果および考察

Dema-TfO-gel を充填する前と後の 3DOM PI の断面を観察した結果を Figure 1 に示す。Dema-TfO-gel が 3DOM PI の細孔に均一に充填されたことが確認された。Figure 2 に 3DOM PI / dema-TfO-gel コンポジット電解質膜、Nafion®212 膜、イオン液体 dema-TfO の無加湿窒素雰囲気下のイオン伝導性を示す。3DOM PI / dema-TfO-gel コンポジット電解質膜は 150 ºC で 1.30×10^{-2} S cm^{-1} のイオン伝導度を示した。一方、Nafion®212 膜のイオン伝導度はプロトン伝導に必要な水分がほとんど存在しないため、コンポジット電解質膜と比べて 3 桁低い値となった。各アレニウスプロットから直線近似で求めた活性化エネルギーはそれぞれ 16.1 kJ mol^{-1}、17.0 kJ mol^{-1}、18.3 kJ mol^{-1} となった。コンポジット電解質膜とすることでイオン伝導性の低下が見られたが、dema-TfO とコンポジット電解質膜がほぼ同じ活性化エネルギーを示したことから、ゲル化及び 3DOM PI との複合化によるイオン伝導メカニズムへの影響はほとんどないことが示唆された。

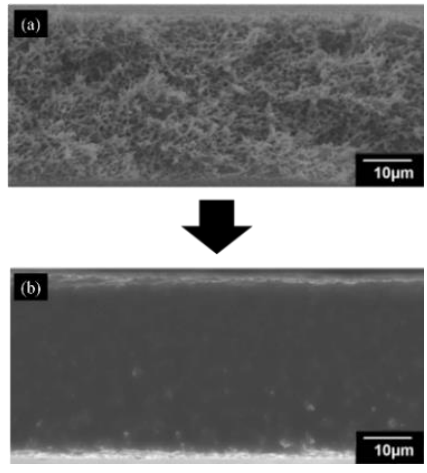


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of 3DOM PI membrane (a) before and (b) after the dema-TfO-gel impregnation

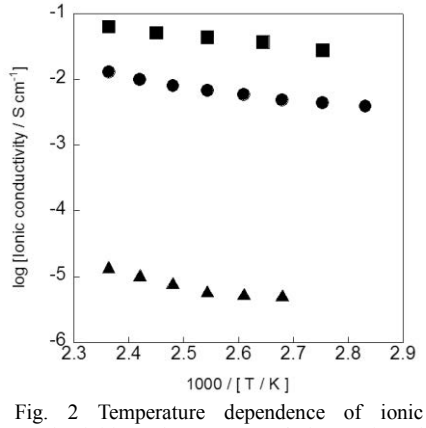


Fig. 2 Temperature dependence of ionic conductivities of 3DOM PI / dema-TfO-gel composite membrane (circle), Nafion®212 membrane (triangle), dema-TfO (square) in dry N_2 atmosphere.

3K19

導電性酸化物担体を用いた PEM 型燃料電池・水電解可逆セルの低貴金属化

○五百蔵　勉，城間　純，山崎　眞一，藤原　直子，朝日　将史，永井　つかさ（産総研）

Fuel Cell/Water Electrolysis Reversible Cell with Low PGM Loadings

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

１．目的

PEM 型燃料電池・水電解可逆セル（以下、可逆セル）は、比較的低温での燃料電池（FC）と水電解（WE）の双方向動作が可能であることから、水素貯蔵と組み合わせることで水素をエネルギー媒体とした蓄電デバイスとしての利用が期待される [1]。可逆セルでは水素・酸素発生（充電）時のアノードにおいて 1.5 V vs RHE 以上の高電位での動作が想定されるため、これまで高電位環境下でも比較的安定な白金黒や（酸化）イリジウム黒などの担体レスの触媒材料が用いられてきたが、分散性が低く触媒利用率の向上が困難であった [2]。本研究では、高電位でも安定で電子伝導性の高い導電性酸化物をこれらの触媒担体として適用して分散性を改善するとともに、調製した触媒を用いて MEA を作製し、可逆セル特性と耐久性について検討した。

２．実験

導電性酸化物として、Magneli 相チタン酸化物（Ti_4O_7）を用いた。アセトニトリル中に分散した TiO_2 ナノ粒子に Nd:YAG パルスレーザー光（λ = 355 nm, 10 Hz, 150-160 mJ/pulse）を照射することによって TiO_2 を還元し、酸素欠損型チタン酸化物を得た [3]。Pt ナノ粒子は白金(II)錯体の含浸還元法、Ir ナノ粒子はイリジウム(IV)錯体の加熱還流/還元法により、それぞれ 20 wt.%となるよう調製した。作製した触媒の可逆セル特性は、水素極を白金触媒（田中貴金属）、酸素極を Pt/Ti_4O_7 と Ir/Ti_4O_7 の混合触媒とした MEA（有効電極面積 10 cm^2）を作製し、初期活性および電位サイクルによる加速劣化試験の影響を検討した。

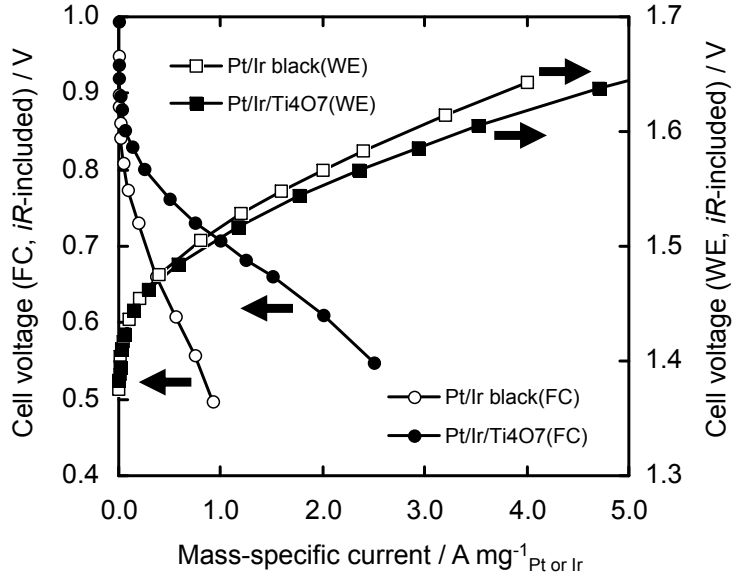


Fig. 1　FC and WE performance curves of Pt/Ir black and Pt/Ir/Ti_4O_7 anode MEAs. Cell temp.: 80°C, Humidification /Water temp.: 80°C, Atmospheric press., Membrane: Nafion115.

３．結果および考察

作製した Ti_4O_7 担持触媒の Pt 及び Ir 粒子径は SEM 観察より 5-10 nm 程度であった。Fig. 1 に Pt/Ti_4O_7・Ir/Ti_4O_7 混合触媒（Pt: 0.40 mg/cm^2, Ir: 0.17 mg/cm^2）及び従来型の Pt black・Ir black（Johnson Matthey）混合触媒（Pt: 0.54 mg/cm^2, Ir: 0.25 mg/cm^2）をアノード（酸素極）に用いた MEA の燃料電池（FC）及び水電解（WE）特性を示す。Ti_4O_7 担体を用いることにより、従来の Pt black/Ir black 触媒に比較して FC・WE 特性共に質量活性を向上できることがわかった。MEA の CV 測定における活性表面積も増大していることから、触媒分散性が改善した効果と考えられる。可逆セルでは FC/WE を切替えて充放電を行うため FC/WE 切替サイクル特性は重要であり、加速劣化評価として電位サイクル試験（0.5 V/1.5 V, 500 mV/s, 1000 サイクル）を行った。サイクル後、CV や WE 特性については大きな変化は見られなかったが、FC 特性にはやや劣化が認められた。当日は、他条件での評価結果も含めて議論する予定である。

(1) T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto, and H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2018 (2000).
(2) T. Ioroi, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara, and Y. Miyazaki, *J. Power Sources*, **112**, 583 (2002).
(3) T. Ioroi, H. Kageyama, T. Akita, and K. Yasuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7529 (2010).

3K20

炭素源にポリイミドを用いた MgO 鋳型炭素の燃料電池への適用検討

○古川晋也[1]，迫朱里[2]，豊田昌宏[2]，西本工[1]，日吉正孝[1]，田所健一郎[1]，飯島孝[1]
（新日鐵住金（株）[1]，大分大院工[2]）

Application of the MgO-templated carbons prepared from polyimide as carbon sources to PEFCs

Shinya Furukawa,[1] Akari Sako,[2] Masahiro Toyoda,[2] Takumi Nishimoto,[1] Masataka Hiyoshi,[1] Kenichiroh Tadokoro,[1] and Takashi Iijima[1] (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation,[1] Faculty of Engineering, Oita Univ.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池において、触媒である Pt を微粒子化し高分散に担持するため、触媒担体である炭素材料は、賦活処理により高比表面積化し、また耐久性向上のため、高温熱処理を施したカーボンブラックが一般的に用いられる。一方、MgO を鋳型とする多孔質炭素は、鋳型である MgO を酸で除去することにより、賦活処理を必要とせず、高比表面積な炭素が合成できる。これまで炭素源に熱可塑性樹脂である PVA（Poly Vinyl Alcohol）を用いた MgO 鋳型炭素の調整が行われ、1000m^2/g を超える比表面積を有することを報告されている。これに対し、折笠らは、MgO 鋳型炭素は、メソ孔に富むため、1800℃以下の熱処理では表面積が減少しにくいと報告している [1)]。さらに迫らは、炭素源にポリイミドを、MgO 前駆体にくえん酸マグネシウムまたは、炭酸マグネシウムを用いた MgO 鋳型炭素は、PVA を炭素源に用いたものより熱処理に対して表面積の低下が少ないことを報告している [2)]。そこで、本発表では、ポリイミドを炭素源とした MgO 鋳型炭素の燃料電池適用を検討し、さらに MgO 鋳型炭素に熱処理を施すことで耐久性向上を期待し、熱処理温度の発電特性および耐久性への影響について調べた。

２．実験

炭素源であるポリイミドと、MgO 前駆体であるくえん酸マグネシウムまたは炭酸マグネシウムをそれぞれ質量比が、ポリイミド：MgO 前駆体中の MgO の質量換算で 4:6 の比率になるよう混合した。混合物を N_2 雰囲気下 900℃で炭素化し、得られた炭化物中の MgO を酸洗によって除去した。MgO の前駆体としてくえん酸マグネシウムを用いて作製した炭素を CIT900、炭酸マグネシウムを用いたものを CAR900 と記す。CIT900 と CAR900 は、窒素ガス吸着測定装置を用いて 77K における等温吸着曲線を測定し、その結果を解析した。

得られた炭素材料に対し、ジニトロジアンミン Pt 錯体を Pt 原料として用い、溶液還元にて担持率 40mass%の Pt 担持触媒を作製した。アイオノマー溶液と Pt 担持触媒にエタノールを加え、十分に混合し作製したスラリーを PTFE シート上に塗布し、乾燥させ、触媒層の転写シートを作製した。この転写シートを電解質膜両側からホットプレスにより接合し、反応面積が 13cm^2 の MEA を作製した。Pt の目付量は 0.2mg/cm^2 とした。燃料電池評価は、セル温度を 80℃、供給ガス（空気および水素）圧は常圧にて、飽和加湿条件、および低加湿条件で IV 評価を行った。その後、耐久試験として、0.6V と 1.3V で 4 秒ずつ電位保持する電位サイクルを 200 回行い、その後、再度同上の条件にて IV 評価を行い、耐久性を評価した。

Table 1 BET surface areas of MgO-templated carbons.

	CIT900	CAR900
BET surface area /m^2g^{-1}	823	983

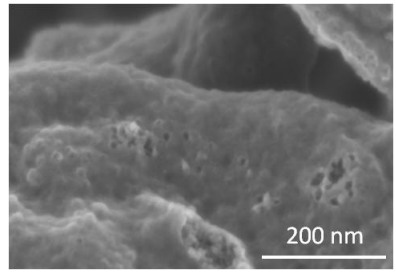


Fig.1 SEM image of CAR900.

３．結果および考察

Table 1 に BET 比表面積を示す。CIT900 と CAR900 の比表面積は、共に 1000m^2/g 以下であり、PVA を炭素源に用いた MgO 鋳型炭素より低かった。Fig. 1 に CAR900 の SEM 像を示す。CAR900 表面に細孔と凹凸が存在した。Fig. 2 に飽和加湿運転における CIT900 と CAR900 の耐久試験前後の IV 評価結果を示す。耐久試験前は、100mA/cm^2 における電流密度の出力電圧は、CIT900 では 0.86V、CAR では 0.84V であり、MgO 鋳型炭素の発電を確認した。耐久試験後は、同電流密度における CIT900 および CAR900 の出力電圧は、0.81V、0.78V であり、耐久試験により 0.05～0.06V 出力電圧が低下した。当日は、熱処理により結晶性を制御した MgO 鋳型炭素の IV 評価結果と耐久性について紹介する。

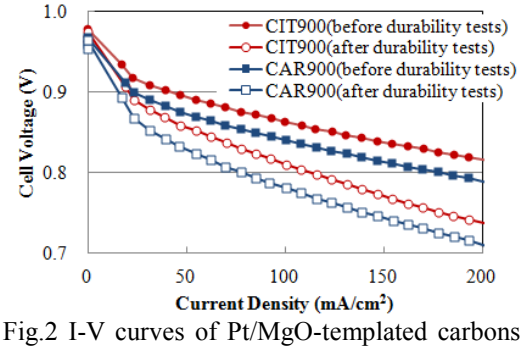


Fig.2 I-V curves of Pt/MgO-templated carbons under saturated humidity conditions before and after the durability tests.

参考文献

1) M. Orikasa, T.Morishita, TANSO, 2012 [No.254] 153-159.
2)迫 et.al 予稿集, 1C10 第 42 回炭素材料学会年会

3K21

導電性ダイヤモンドパウダーをカソード触媒担体に用いた MEA の発電性能評価

○勝俣文耶[1]，近藤剛史[1, 2]，相川達男[1]，湯浅　真[1, 2]（東理大[1]，JST ACT-C[2]）
Power generation performance of MEA with platinum-supported conductive diamond powder as the cathode catalyst
Fumiya Katsumata,[1] Takeshi Kondo,[1,2] Tatsuo Aikawa,[1] and Makoto Yuasa[1,2]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] JST ACT-C[2])

１．目的

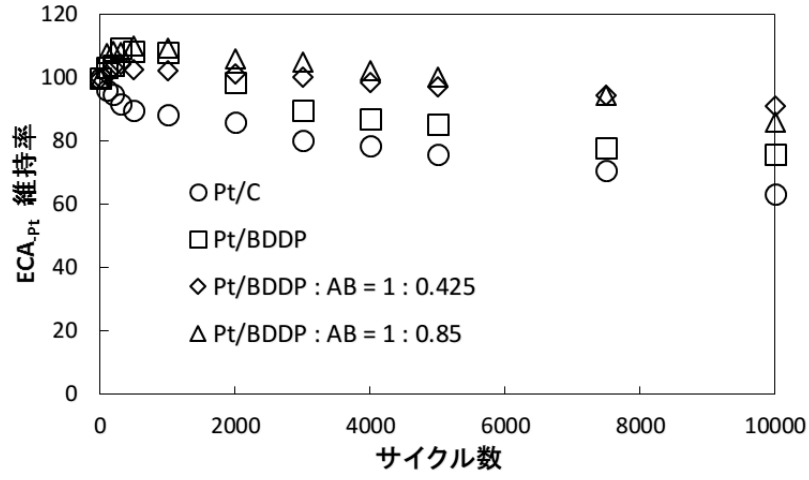
固体高分子形燃料電池(PEFC)はクリーンで高効率な発電システムとして注目されている。しかし、起動/停止の際に担体カーボンは劣化してしまうため、耐久性の高い担体が必要である。ボロンドープダイヤモンド(BDDP)は物理的・化学的に安定で導電性を持つことから燃料電池のカソード触媒担体としての利用が期待されている。しかし、BDDP のみでは抵抗が大きく、単セルを組んでの発電は困難であった[1]。そこで導電助剤としてアセチレンブラック(AB)を添加し発電試験を行い AB の添加効果を検証した。

２．実験

BDDP は粒径 500nm 以下のダイヤモンドパウダー(DP)を基材として、マイクロ波プラズマ CVD 法により DP 表面に BDD 層を成長させることで作製し、その後空気中加熱酸化処理によりグラファイト除去を行った。白金担持 BDDP(Pt/BDDP)はナノカプセル法により作製した[2]。作製した触媒をエタノール水溶液及び 5wt% Nafion の混合溶液に分散させ、EPG 電極にキャストし、回転ディスク電極(RDE)及び起動/停止を模倣した電位サイクル試験による耐久性試験を行った。また同様の方法で触媒インクを作製し、カーボンペーパー上に塗布して乾燥させ、膜電極接合体 (MEA) を作製し単セルによる発電試験を行った。これらの実験における電解質/カーボン重量比 (N/C 比) はすべて 1 として行い、AB 添加量は Pt/BDDP と AB との重量比とした。

３．結果および考察

CV による白金の電気化学的有効表面積 (ECA_{Pt}) の算出の結果、AB の添加により ECA_{Pt} が向上することが分かった。これは AB による導電パスの形成により、電気的に孤立した白金粒子数が減少したためだと考えられる。電位サイクル試験の結果、Pt/C の ECA_{Pt} は 36% 程度の減少、Pt/BDDP は 25% 程度の減少が見られた。従って Pt/BDDP の方が耐久性に優れていることが示された。また Pt/BDDP に AB を添加したものは 15%程度しか減少していなかった。Pt/BDDP と Pt/BDDP + AB の ECA_{Pt} の減少量はさほど変わらなかったことから白金粒子が担持されている担体のみが劣化していることが示唆された。MEA を用いた単セルで、発電試験を行った結果、Pt/BDDP のみの場合では抵抗過電圧が大きいため、わずかな電流密度の増加で電圧が低下してしまうが、AB の添加により、Pt/C と同程度の発電性能を有することが分かった。これは AB の添加により触媒の抵抗が低下したため、抵抗過電圧が減少したためであると考えられる。これらの事から Pt/BDDP + AB 触媒を使用することで、耐久性に優れた PEFC を作製できることが示唆された。



(1) C.A. Reiser et al., *Electrochem. Solid State Lett.* **8** A273 (2005).
(2) H. Yano et al., *Langmuir* **23** 6438-6445 (2007)

3K22

SnO_2 担持 PEFC 電極触媒を用いた燃料電池セルの開発

○中里　佳樹[1]，堀口　大[1]，岩見　雅弘[1]，奥村　真己人[1]，野田 志云[2]，林 灯[1,2,3,4]，佐々木 一成[1,2,3,4]
（九大[1]工，[2]水素エネルギー国際センター，[3]カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所，
[4]次世代燃料電池産学連携研究センター）

Polymer Electrolyte Fuel Cells Using SnO_2-Supported Electrocatalysts on Conductive Fillers
Y. Nakazato[1], D. Horiguchi[1], M. Iwami[1], M. Okumura[1], Z. Noda[2], A. Hayashi[1,2,3,4], and K. Sasaki[1,2,3,4]
(Kyushu Univ., [1]Faculty of Engineering, [2]International Research Center for Hydrogen Energy, [3]WPI-I2CNER, and [4]NEXT-FC)

１．目的

PEFC 電極触媒層は複雑な三次元構造を有するゆえにセル性能の高性能化には微細構造の設計制御・最適化が不可欠となる．また，現在カソードに用いられている電極触媒の多くは担体にカーボンを用いているが起動停止時の高電位負荷[1]により担体が腐食し Pt が凝集・脱離して性能が低下するという課題を抱えている．本研究ではカソード条件下で安定な SnO_2 を担体とした電極触媒を用いた燃料電池セルを，条件を変えて作製しそのセル性能を計測，電圧低下要因を詳細に分離・解析して微細構造を最適化した設計制御を行うことでより高性能の燃料電池自動車用燃料電池セルを開発することを目的とする．

２．実験

電極触媒はアノードに標準触媒（46.4wt%Pt/KB），カソードに自作した触媒（Pt/Nb-SnO_2/VGCF）を使用し，カソード側電極触媒層へのナフィオン添加割合を変化させて微細構造を系統的に変化させた，1cm^2 の小型セルを作製し，IV 性能評価，インピーダンス法による過電圧分離を行うことで電池性能の評価を行った．また，電極触媒の骨格となる導電補助材を VGCF から CNT へ変更したセル，SnO_2 担持率を変更したセルをそれぞれ作製し IV 性能評価，インピーダンス法による過電圧分離を行うことで電池性能の評価を行った．

３．結果および考察

Fig.1 にナフィオン混合割合を変化させた際の IV 性能評価結果を示す．最も性能の高いセルは 23wt%のものであった．ナフィオン混合割合を減らした場合は性能が低下しているものの差は小さかった．しかし，ナフィオン混合割合を増やした場合は，過電圧が大きくなり性能の低下が顕著となった．これは，ナフィオンの増大によりガス拡散パスの役割を持つ気孔がふさがれ，カソード側電極触媒層内へガスの供給が十分に行われなかったためであると考えられる．また，Fig.2 に導電補助材や SnO_2 担持率を変更した際の IV 性能評価結果を示す．　導電補助材を CNT に変更したセルは性能の低下が見られた．一方，SnO_2 担持率を増加させたセルは性能の向上が見られ，低電流密度域では VGCF を導電補助材に用いたセルよりセル性能は高くなった．これは，CNT 上に SnO_2 が均一担持されておらず Pt が密集してしまい Pt の表面積が小さくなってしまったのが，　SnO_2 の表面積が増したことでより高分散に　Pt　が担持されることで解消されたからだと考えられた．今回の実験で，標準触媒 46.4wt.%Pt/KB（TKK）を用いたセルと比較して，SnO_2 担持率 50wt.%の導電補助材 VGCF 担持セルと SnO_2 担持率 70wt.%の導電補助材 CNT 担持セルで 0.2A/cm^2 においてはどちらも 95%，1.0A/cm^2 においてはそれぞれ 88%，94%のセル電圧と高い性能が確認できた．当日は追加で行った実験の結果も含めて報告する．

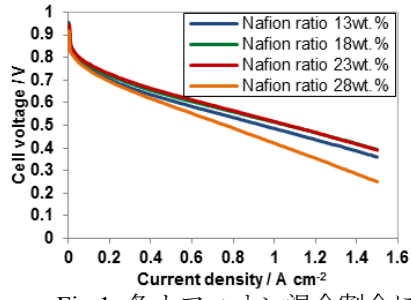


Fig.1 各ナフィオン混合割合における IV 性能評価結果

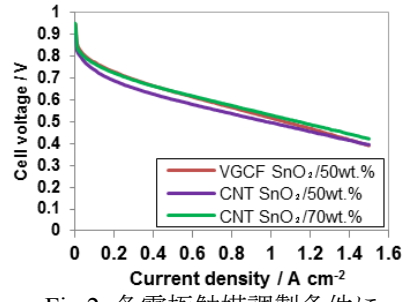


Fig.2 各電極触媒調製条件における IV 性能評価結果

(1) K.Shinohara，A.Ohma，A.Iiyama et al.，*220th ECS meeting abstract*，1103（2011）

謝辞：本研究の一部は科学研究費補助金　（23226015）の支援で実施されました．関係各位に感謝します．

3K23

SnO_2 担持 PEFC 合金電極触媒の調製法に関する研究

○松本匠平[1]，堀口大[1]，岩見雅弘[1]，野田志云[2]，松田潤子[3]，林灯[2,3,4]，佐々木一成[1,2,3,4]
（九大工[1]，水素エネルギー国際研究センター[2]，カーボンニュートラル国際研究所[3]，次世代燃料電池産学連携センター[4]）

PEFC Alloy Electrocatalysts Supported on SnO_2 : Study on the Preparation Method

○S. Matsumoto[1], D. Horiguchi[1], M. Iwami[1], Z. Noda[2], J. Matsuda[3], A. Hayashi[2,3,4] and K. Sasaki[1,2,3,4]
(Kyushu University, Faculty of Engineering[1], International Research Center for Hydrogen Energy[2], WPI-I^{2}CNER[3], and NEXT-FC[4])

１．目的

当研究グループでは酸化物 SnO_2 と導電補助材 VGCF-H を用いた電極触媒を開発し，高活性と高耐久性の両立を実現してきた．しかし活性の面では標準触媒 Pt/C と比較すると劣るため，本研究では $PtCo_x/SnO_2$/VGCF-H 電極触媒を調製し，合金化による更なる高活性化に焦点をあてた．Co は PEFC 電極触媒使用環境下で比較的安定な金属の一つであり，$PtCo_x$ 合金触媒は白金触媒以上の活性を発揮し得るものとして知られている[1]．調製条件と熱処理条件を最適化することで，耐久性を兼ね備えた更なる高活性電極触媒を開発することを目的とする．

２．実験方法

アンモニア共沈法により Nb をドープした SnO_2 を VGCF-H に担持し，acac 法（アセチルアセトナート法）により Pt と Co の共担持を行った．acac 法では，$Pt(acac)_2$ と $Co(acac)_2$ を同時に溶解させ攪拌する 1step，Pt 担持後に Co を担持する 2steps の 2 通りの調製手順で行った．担体中の SnO_2 担持率は，高い担体比表面積を有し，かつ凝集が起こりにくいと考えられる 50 wt.%，触媒粒子は Pt_3Co 合金になるように調製を行った．熱処理については SnO_2 が還元されない状態で Pt と Co の合金化を促進させることを目的として，N_2 雰囲気で①短時間高温処理，②3 時間 300℃処理の 2 つの条件について実施した．ICP 発光分析により Pt と Co を仕込み量と同等に担持できているか，XRD 測定や STEM 観察により Pt と Co の合金化が進んでいるかを評価した．

３．結果および考察

ICP 測定結果より，acac 法による調製で仕込み量に近い Pt と Co を担持できることを確認できた．XRD 測定では，短時間高温熱処理のとき SnO_2 還元による Pt と Sn の合金ピークがみられ，Pt と Co の合金化は進まなかった．一方，3 時間 300℃の熱処理では，Fig.1 より 2steps で調製したものについて触媒のピークが純 Pt ピークに比べて高角度側にシフトしているから，Pt と Co の合金化が進んでいることがわかった．

また，Fig.2 より高分解能 STEM による EDS 分析で Pt と Co が SnO_2 のまわりを覆うように同位置に分布していること，触媒粒子の定量分析で原子数比 Pt : Co = 7.27 : 2.73 であることが確認された．つまり，Pt_3Co 合金触媒を作製することができた．

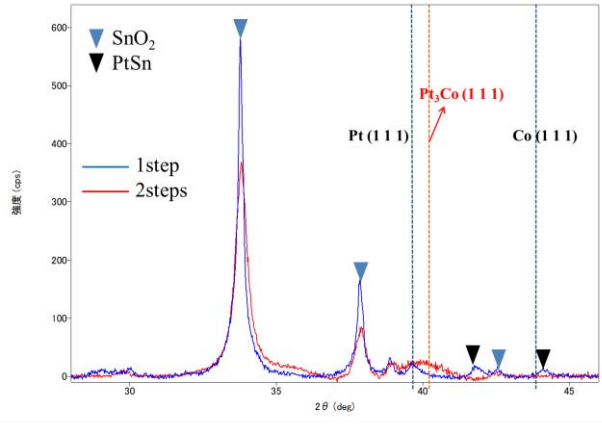


Fig.1 XRD パターン(2steps，3 時間 300℃熱処理)

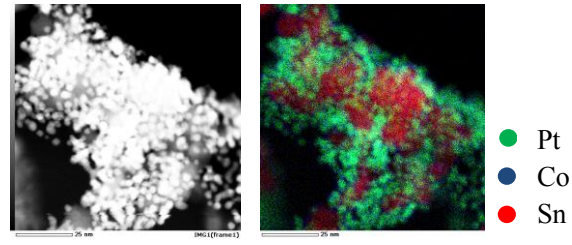


Fig.2 EDS 分析結果

参考文献

(1) T. Tada, Y. Yamamoto, K. Matsutani, K. Hayakawa, and T. Namai, ECS Transactions, 16 (2) 215-224 (2008)

謝辞:本研究の一部は科学研究費補助金(23226015)の支援で実施されました．関係各位に感謝します．

L　会　場

第　1　日

1L03-1L37

1L03

表面被覆 $LiCoO_2$ 薄膜電極の Li 拡散性と電気化学的効果

○林徹太郎[1,2]，宮崎孝道[2]，松田康孝[2]，桑田直明[2]，栗原好治[1]，河村純一[2]
（住友金属鉱山株式会社[1]，東北大学[2]）

Effect of lithium-ion diffusibility on electrochemical performance of surface modification on $LiCoO_2$ thin film electrode

Tetsutaro Hayashi,[1,2] Takamichi Miyazaki,[2] Yasutaka Matsuda,[2] Naoaki Kuwata,[2] Koji Kurihara,[1] Junichi Kawamura[2]
(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.,[1] Tohoku University[2])

１．目的

Li イオン電池(LIB)は、近年、環境自動車用の電池として普及し始めている。車載用途として、LIB を用いる場合、電池の耐久性や熱安定性を向上させることに加えて、出力特性を向上させることが重要である。そのためには、電池の抵抗を低減させることが必要であり、我々は $LiCoO_2$(LCO)薄膜電極の表面に Li_2WO_4(LWO)を修飾することで、正極/電解液界面の抵抗が低減することを報告した[1]。また、その要因は LWO 修飾によって、電解液と LCO との接触を防ぎ、LCO 粒子表面の劣化が抑制されることと LWO が多方向に拡散パスを持つ Li 伝導体として機能することが影響していると考察した[1,2]。しかしながら、LWO の Li 伝導（拡散）性が界面抵抗の低減に寄与しているかは解明できていない。本研究では、結晶状態が異なる安定濃縮同位体 ^6Li でラベル化した LWO コート LCO 薄膜電極を作製し、電気化学的手法と二次イオン質量分析(SIMS)を用いて LWO の Li 拡散性と界面抵抗との関係を調べたので報告する。

２．実験

パルスレーザー堆積法（PLD）で、Pt/Cr/SiO_2 基板上に加熱温度 500℃、酸素雰囲気 20Pa で ^6LCO を成膜し、その上に加熱温度 25℃および 500℃、酸素雰囲気 20Pa で ^6LWO を堆積させてアモルファス状態および結晶状態の $^6LWO/^6LCO$ 薄膜電極を作製した。その際、^6LCO ターゲットは $^6Li_2CO_3$（$^6Li/^7Li$=95/5）と Co_3O_4 を混合し 1000℃に加熱して作製した。また、^6LWO ターゲットは ^6LiOH（$^6Li/^7Li$=95/5）と WO_3 とを混合し、650℃に加熱して作製した。これらの薄膜電極を正極、Li を負極とし、$LiPF_6$ 系電解液($^6Li/^7Li$=7.5/92.5)を用いてコインセルを作製し、4.0V まで充電して、交流インピーダンス測定を行った。その後、3.0V まで放電を行い、SIMS で Cs^+を薄膜電極に照射し、深さ方向分析を行い電極内の Li 拡散プロファイルを解析した。

３．結果および考察

加熱温度 25℃および 500℃の LWO/LCO 薄膜電極を XRD で分析したところ、各々アモルファス，結晶状態であることを確認した。Fig.1 に結晶状態とアモルファス状態の LWO/LCO の交流インピーダンス測定結果を示す。アモルファス状態の LWO/LCO は結晶状態の場合と比較して、正極界面抵抗に相当する円弧が大幅に小さくなることが分かった。次に、電気化学試験後の薄膜電極内の Li 拡散プロファイルを SIMS で解析した。その結果、Fig. 2(a)で示す成膜直後の電極内では、^6Li の強度比が 95%を維持し、$^6LWO/^6LCO$ 薄膜電極に仕上がっていることを確認した。次に、Fig. 2(c)に示す電気化学試験後のアモルファス状態の $^6LWO/^6LCO$ 薄膜電極内の Li 拡散プロファイル見ると、LWO, LCO 内が完全に電解液中の ^7Li に入れ替わっていることが分かった。一方、Fig. 2(b)に示す結晶状態の $^6LWO/^6LCO$ では、LWO 層部分では約 80%が電解液中の ^7Li と入れ替わり、LCO 層部分では、ほぼ完全に ^7Li と入れ替わることが分かった。これらの結果より、電極表面に修飾する LWO の Li 拡散性の違いによって、界面抵抗に影響が生じ、Li の拡散プロファイルが大きく異なったものと考えられる。当日は、SIMS を用いたトレーサー拡散実験や XRD 分析などの結果についても報告する。

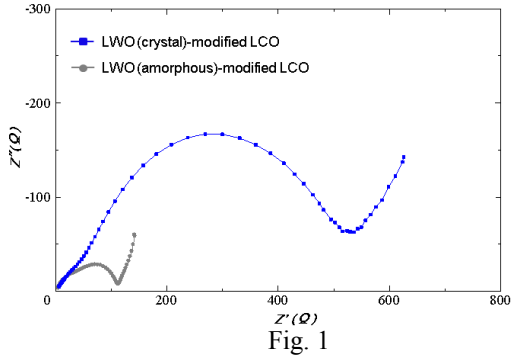


Fig. 1

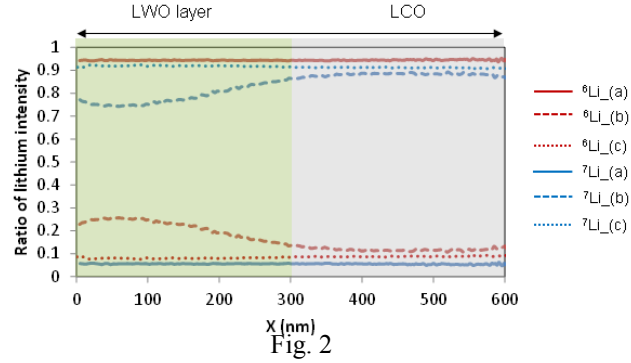


Fig. 2

Fig.1 AC impedance spectra of LWO (crystal)-modified LCO and LWO (amorphous)-modified LCO.
Fig.2 SIMS depth profiles of the ratio of lithium isotope (^6Li and ^7Li) intensity of (a) fresh ^6Li-enriched LWOs-modified ^6LCO and (b) LWO (crystal)-modified LCO, (c) LWO(amorphous)-modified LCO after electrochemical test.

(1) T. Hayashi, J. Okada, E. Toda, R. Kuzuo, Y. Matsuda, N. Kuwata, J. Kawamura, J. Power Sources **285** 559 (2015).
(2) T. Hayashi, E. Toda, R. Kuzuo, Y. Matsuda, N. Kuwata, J. Kawamura, Int. J. Electrochem. Sci. **10** 8150 (2015).

1L04

量子ビームによる Li イオン電池正極材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ の充放電過程における in-situ および ex-situ 構造解析

○三ヶ尻 翔平，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

In-situ and ex-situ structure analysis of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ electrode in charge-discharge process by quantum beam

Shohei Mikajiri, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ は、$LiNiO_2$ の Ni の一部を Co で置換することで、カチオンミキシング及び熱安定性を向上させる目的で合成され、多くの研究がなされてきた。この系について、我々はこれまでに ex-situ での放射光 X 線・中性子回折測定を用いた Rietveld 解析により充放電過程における平均構造の変化を詳細に報告してきた[1]。しかし、局所構造の変化については未だ報告されていない。そこで本研究は、充放電過程における局所構造の変化を放射光 X 線・中性子全散乱を用いた PDF 解析により明らかにすることを目的とした。一方、充電及び放電した状態すなわち非平衡状態における正極の結晶構造変化を解明することは、リチウム電池の充放電と構造変化の相関関係の理解を深めるために必要であり、in-situ での中性子回折測定による構造解析が望まれている。一方、その測定および解析手法は検討されている段階である。そこで、本研究では層状の $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O$ について、in-situ での中性子回折データに対する Rietveld 解析を検討し、非平衡状態の充放電時の構造変化について明らかにすることを目的とした。更に ex-situ 測定での解析結果との比較により、平衡状態の結晶構造との違いについても合わせて検討した。

２．実験

試料は共沈法で合成した。粉末 X 線回折により相の同定を行い、また ICP により金属成分の組成を決定し、SEM により粒子形態を観察した。電気化学測定では HS セルを用いて充放電試験を行った。正極には活物質、導電材、結着剤を重量比 80:10:10 で混練し、分散媒(1-メチル-2-ピロリジノン)でスラリーとしたものを Al 箔に塗布後、乾燥を行い、約 40MPa で圧着し、真空乾燥(100℃, 1.33×10^{-4}Pa, 24h)したものを正極として用いた。また、対極には金属 Li 箔を、電解液には 1mol/L $LiPF_6$/EC:DMC(体積比 1:2)を、セパレータにはポリプロピレンフィルムを用いた。充放電サイクル試験の電圧範囲は 4.3～2.5V vs. Li/Li^+、電流密度は 0.1C で行った。局所構造変化を検討するために、充放電時の電極について、放射光 X 線全散乱(BL04B2: SPring-8)を用いた PDF 解析(PDFgui)を行った。粉末試料では、放射光 X 線全散乱と中性子全散乱(NOVA: J-PARC)を併用した PDF 解析を行った。非平衡状態の平均構造を検討するために、1st 放電、2nd 充放電についてラミネートセルを用いて in situ 中性子回折測定(SPICA: J-PARC)を行った。ラミネートセルでは、電解液は重水素置換した 1mol/L $LiPF_6$/EC:DMC(体積比 1:1)、セルフィルムは非水素系フィルムの PCTFE を用いた。充放電は 0.1 C で行い、データの分割時間は 10~40 min の範囲で検討した。また測定結果を用いた Rietveld 解析(Z-code)により、正極活物質の構造解析を行った。

３．結果および考察

粉末試料の局所構造について PDF 解析で検討した結果、Ni と Co の Bond Valence Sum(BVS)、MO_6 八面体 (M = Ni, Co)の歪み(λ, σ^2)を算出した。NiO_6 八面体は、CoO_6 八面体の σ^2 よりも大きく歪が大きいことが示唆された。これは Ni^{3+}の Jahn-Teller 効果に起因すると考えられる。次に、2 サイクル充放電後の電極に対して放射光 X 線全散乱を用いた PDF 解析を行った。解析結果より、MO_6 八面体の歪みパラメータは、充放電後に元の歪に戻っており、局所的にも可逆性があることが分かった。さらに in-situ での中性子回折測定に対して Rietveld 解析方法を検討した。in-situ 中性子回折データを時間分割することで中性子回折パターンを得た。例えば正極の(003)面に相当したピークのシフト(Fig.1)が観測された。放電過程において d 値が大きくなり格子定数 a が増加し、ex-situ における平均構造解析の結果と一致していた。さらに回折パターンに対するリートベルト解析について検討した結果、充放電過程で Li 組成の変化、また 3a サイトと 3b サイトでのカチオンミキシング量の変化が見られた。

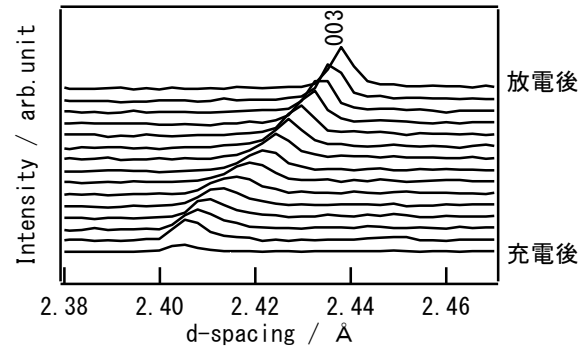


Fig.1 In-situ neutron diffraction patterns for $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$/Li cell during 1st discharge process (20min).

1) Y. Idemoto, Y. Tsukada, N. Kitamura, A. Hoshikawa and T. Ishigaki, *Chem. Lett.*, **40**,168-170 (2011).

1L05

$Li_x(Ni_{0.933}Co_{0.031}Al_{0.036})O_2$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) におけるリチウム脱離後の緩和解析

○田村明寛[1]，高井茂臣[1]，藪塚武史[1]，八尾健[2,3]（京大院エネルギー科学[1]，香川高専[2]，京大エネ理工[3]）

Relaxation Structure Analysis of $Li_x(Ni_{0.933}Co_{0.031}Al_{0.036})O_2$ ($0.06 \leq x \leq 0.12$) after Li-extraction

Akihiro Tamura[1], Shigeomi Takai[1], Takeshi Yabutuka[1] and Takeshi Yao[2,3] (Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.[1], National Institute of Technology, Kagawa College[2], Institute of Advanced Energy Science, Kyoto Univ.[3])

1. 目的

これまで我々はリチウムイオン二次電池電極材料の Li 挿入脱離直後から平衡状態に向かう経時的な構造変化を解析し、構造の緩和過程やイオンの拡散挙動を明らかにしてきた。我々はこの手法を緩和解析と名付け、γ-Fe_2O_3[1,2]、$LiMn_2O_4$[3]、$LiFePO_4$[4]、$LiCoO_2$[5]、graphite[6] および $LiNiO_2$[7] について行った結果を報告してきた。Li 脱離後の $LiNiO_2$ は Li-rich 相と Li-lean 相の 2 相共存を示すが、緩和に伴いその 2 相の分率が変化していくことがわかった。本研究では $LiNiO_2$ の Ni の一部を Co と Al で置換した $Li_x(Ni_{0.933}Co_{0.031}Al_{0.036})O_2$ ($0.06 \leqq x \leqq 0.12$) の緩和解析を行った。

2．実験

試験極は、住友金属鉱山製 $Li(Ni_{0.933}Co_{0.031}Al_{0.036})O_2$、AB(導電助剤)および PVDF(結着剤)を 80:10:10 の重量比で混合し、これに NMP を加えアルミホイル上に塗布、乾燥させて作製した。対極は金属リチウムを、電解液に 1M $LiPF_6$ (EC:DMC = 2:1)を用いて二極式セルを作製した。電流密度 0.01C で、$Li_x(Ni_{0.933}Co_{0.031}Al_{0.036})O_2$ (x=0.12, 0.09 および 0.06)まで充電した。以下、脱離量の異なる 3 つのサンプルをそれぞれ NCA0.12, NCA0.09 および NCA0.06 と呼ぶ。充電終了後直ちに試験極をとりだし、アルゴン雰囲気下で $15° \leqq 2\theta \leqq 75°$ の範囲で X 線回折測定を行った。リートベルト解析は層状岩塩型構造(空間群 $R\bar{3}m$）で c 軸長の異なる 2 相共存(Li-rich 相および Li-lean 相)として行った。

3．結果および考察

図 1 に各サンプルの 003 回折ピークの拡大図を示す。NCA0.09 では緩和とともに Li-rich 相が増加し、Li-lean 相が減少していることが確認できる。リートベルト解析を行い、モル分率の変化を調べたところ、図 2 のような変化が得られた。NCA0.12 は緩和過程において目立った変化はみられなかったが、NCA0.09 および NCA0.06 では緩和時間とともに Li-lean 相のモル分率が減少し、Li-rich 相のモル分率が増加していることがわかった。電気化学的に脱離する際には、熱平衡時に比べリチウムの拡散を促進する必要が生じるため、脱離時には拡散に有利な Li-lean 相が、熱平衡時の分率より多く生成され、緩和に伴い平衡分率に近づくと考えられる。モル分率の変化は、$LiNiO_2$ に比べて小さかったが、これは NCA の Li-rich と Li-lean の 2 相の c 軸長の差が $LiNiO_2$ の場合よりも小さいため、Li の拡散に対して $LiNiO_2$ ほど大きな有利性がないためと考えられる。

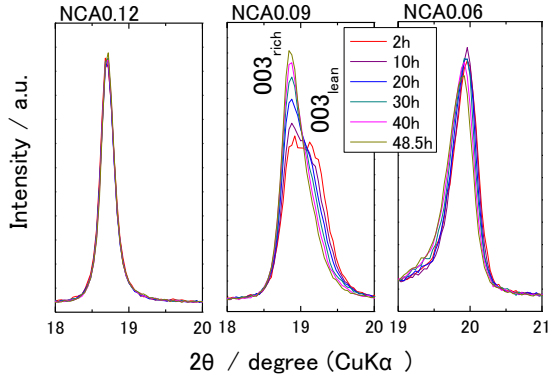


図 1　X 線回折測定の結果

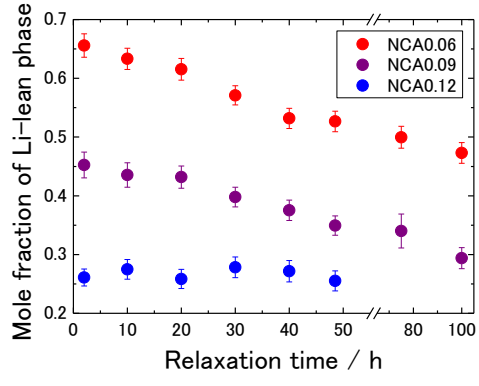


図 2　Li-lean 相のモル分率の変化

[1] S. Park, M. Oda, and T. Yao, *Solid State Ionics*, **203**, 29-32 (2011). [2] S. Park, S. Ito, K. Takasu and T. Yao, *Electrochemistry*, **80**, 804-807 (2012). [3] I. S. Seo, S. Park, and T. Yao, *ECS Electrochem. Lett.*, **2**, A6-A9 (2013). [4] S. Park, K. Kameyama, and T. Yao, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **15**, A49-A52 (2012). [5] I. Seo, S. Nagashima, S. Takai and T. Yao, *ECS Electrochem. Lett.*, **2**, A72-A74 (2013). [6] T. Kitamura, S. Park, S. Takai, and T. Yao, 225th *Meet. Electrochem. Soc.,* Abstract #1637 (2014). [7] A. Tamura, S. Takai, T. Yabutsuka and T. Yao, *228th Meet. Electrochem. Soc.*, Abstruct #1893 (2015).

1L06

金属イオンのレドックス反応を用いた $LiMn_2O_4$ 薄膜電極の表面状態の解析(3)

○稲本純一，宮崎晃平，福塚友和，安部武志（京都大）

Investigation of The Surface State of $LiMn_2O_4$ Thin-film Electrode Using Redox Reaction of Metal Cation (3)

Jun-ichi Inamoto, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

電気自動車や定置用電源に使われる大型リチウムイオン電池には小型携帯機器と比べて長寿命特性が要求される。長寿命化には電池の劣化要因を明らかにする必要がある。特に正極由来の劣化は顕著であり、その劣化反応は反応場である正極／電解液界面で進行する。すなわち、活物質中の遷移金属イオンの溶出や電解液の酸化分解による表面皮膜の生成などの劣化要因が報告されており [1]、界面で生じる劣化現象を明らかにすることが重要である。大型リチウムイオン電池において、低コストである $LiMn_2O_4$ が期待されているが、高温での容量劣化という問題がある [2]。これまで、電極表面上でのフェロセンのレドックス反応挙動から、室温でのサイクル時の $LiMn_2O_4$ 薄膜電極の表面状態を調べた結果、$LiClO_4$／炭酸プロピレン（PC）中では $LiMn_2O_4$ 表面の電子伝導性が低下しないことから電子絶縁性の表面皮膜は形成されていないことを明らかにした [3]。一方で高温では有機溶媒の酸化分解反応が加速されることから、界面での劣化現象が室温とは異なる可能性がある。そこで本研究では、高温における $LiClO_4$/PC 中での $LiMn_2O_4$ 薄膜電極の表面状態を調べた。

２．実験

$LiMn_2O_4$ 薄膜電極はパルスレーザーデポジション法により作製した。作用極に $LiMn_2O_4$ 薄膜電極、参照極と対極にリチウム、電解液に 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC を用い、55°C でサイクリックボルタンメトリー（CV）測定（走査範囲 3.5 – 4.2 V vs. Li^+/Li、走査速度 0.1 mV s^{-1}）によりリチウムイオン脱離挿入を行った。CV 測定前および 1、5、10、20 サイクル後の薄膜電極の CV 測定を 1 mmol dm^{-3} のフェロセンを溶解させた 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC 中で走査範囲 3.0-3.6 V vs. Li^+/Li、走査速度 10 mV s^{-1} で行い、フェロセンのレドックス応答の変化から電極表面における電子伝導性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に $LiMn_2O_4$ 薄膜電極の 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC 中でのサイクリックボルタモグラムを示す。サイクルに伴いピーク電流値の低下が見られ、室温と比べて顕著であった。交流インピーダンス測定の結果、サイクルに伴い電荷移動抵抗が増大した。Fig. 2 に $LiMn_2O_4$ 薄膜電極のフェロセン含有電解液中でのサイクリックボルタモグラムを示す。初回サイクル前においてフェロセンの可逆な酸化還元ピークが見られたが、初回サイクル後ではそれらのピークが消滅したことからフェロセンと電極の間の界面での電子移動が起こらなくなったことが分かった。サイクル後の薄膜電極の X 線光電子分光測定の結果、表面に炭素原子が多く存在することが示唆され、さらに赤外分光測定の結果から PC の分解生成物の存在が示唆された。すなわち 55°C では室温と異なり、$LiMn_2O_4$ の電子伝導性の低下ではなく有機溶媒の分解生成物が活物質表面に電子絶縁性の皮膜を形成することで電極表面の不働態化が進行することが示唆された。

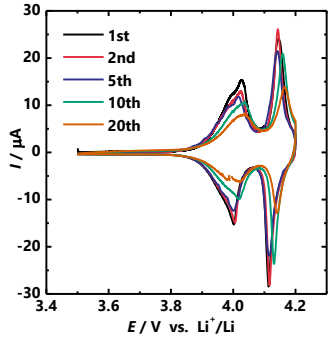


Fig. 1 Cyclic voltammograms of $LiMn_2O_4$ thin-film electrode in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC at 55°C.

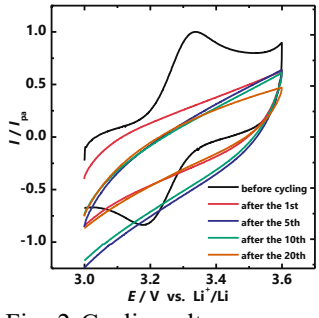


Fig. 2 Cyclic voltammograms of $LiMn_2O_4$ thin-film electrode in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC containing 1 mmol dm^{-3} ferrocene.

(1) D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, and D. Kovacheva, *J. Power Sources*, **165**, 491 (2007).
(2) T. Inoue and M. Sano, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3704 (1998).
(3) 稲本ら，電気化学会第 82 回大会 1I29 (2015).

1L07

Li-rich $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ スピネル正極における 5V プラトーと LT-Li_2MnO_3 不純物相

○葛西昌弘、西村伸、土肥英幸（九州大）

5-V plateau observed for Li-rich $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ stoichiometric spinels containing low-temperature-grown Li_2MnO_3 as an impurity phase

Masahiro Kasai, Shin Nishimura and Hideyuki Dohi (Kyushu Univ.)

１．目的

Li 過剰層状正極の高容量発現には, Mn^{4+}イオンの redox 反応が関わっていると考えられている. 我々はこれまでに, 前記の正極材料の母材料である Li_2MnO_3 以外の Mn^{4+}イオンを含有する酸化物においても 5-V 領域のプラトーが発現するかどうかを調べることは, この redox 反応に対して新たな知見を与え, 新規材料の母材料ともなり得ると考えて Li-rich $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ スピネル正極の高電位での挙動を調べてきた[1]. この材料の Li-rich 側では不純物相として Li_2MnO_3 が生成することが知られており[2], その影響を詳細に議論した例は無い[3]. 本報告では XRD のピーク強度比から標準添加法を用いて不純物量を定量することを試みた. これにより Li-rich スピネルが示す 5-V 容量成分を求め, 一連の検討の結論とすることを目的とする.

２．実験

スピネル材料 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (x= 0.20, 0.25, 0.30, 0.33)は LiOH（和光純薬）と粒度を約 5 μm に調整した MnO_2(豊島製作所)を用い，固相反応法により作製した．470℃-10 時間の仮焼後さらに 470 ℃-96 時間空気中で焼成し, その間数回めのう乳鉢で粉砕混合を行った．得られた材料を Al 箔上に HS-100(デンカ)，PVDF(クレハ)と混合して塗布プレスして電極を作製した．活物質重量は電極の 85%とし，0.05 C 相当の定電流で 3.0-4.9 V の電位範囲で電極特性を測定した．また，スピネル材料と同じ条件で焼成して得られた LT(Low temperature)-Li_2MnO_3 を同材料と混合した粉末を調整し，X 線回折強度比から作成した検量線を用いて不純物量を同定した。

３．結果および考察

本検討では Li_2MnO_3 の異相形成を極力抑えるために 470 ℃という比較的低温で，スピネル材料の焼成を行った．また参照材として LT-Li_2MnO_3 も焼成している．スピネル正極材料はこの温度でも正方晶のピークが明確に見られるが，LT-Li_2MnO_3 の場合は 850 ℃以上で焼成した場合には 2θ= 21° 近傍に見られる遷移金属層の面内超格子構造によるピークは明確に分裂しておらず，ブロードな一つのピークを形成していた。Li-rich 組成のスピネル材料に不純物として形成されるのは，このような低温相であると考えるのが妥当である．本検討では標準添加法を用いて、不純物量を定量した．まず，$Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ 粉末にその添加量が 5，7.5，10，12.5 wt%となるように LT-Li_2MnO_3 を混合する．次にそれぞれ独立な，LT 相由来の回折線強度 I_{LT} とスピネル相の回折線強度 I_{Sp} の比を取って Fig. 1 に示す検量線を作製する．このとき直線と横軸の切片が不純物含有量となる．今回の検討では I_{LT} としては超格子由来のピークを，I_{Sp} としては(222)ピークを用いた．1°/min.の遅いスキャン速度で測定して検出信号を累積した場合 y_{add}= 0 でもすでに，I_{LT} の感度が認められ不純物が生成していることが分かる。測定値を直線フィッティングしたところ、不純物濃度は 9.2 wt%であることが分かった。

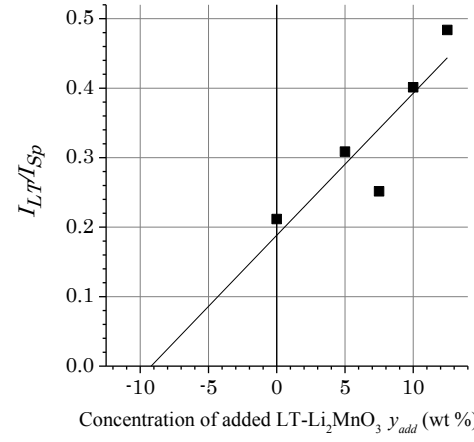


Fig. 1 Calibration curve by standard addition.

したがって、所定の Li 原料を加えても全てが Li-rich スピネルの形成に使われるのではなくその一部が LT 相の形成に使われることとなり, $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ → (1-α)$Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ + α Li_2MnO3 + α/2O_2 と表わすならα= 0.128, y=0.23 となる。このような不純物を考慮しても、4.7 V 以上の領域に 7.9 mAh/g 程度のスピネルによる容量を考慮しないと 5-Vプラトーの挙動は説明できない。

(1) 葛西他「Li1+xMn2-xO4 スピネル正極における 5V プラトーの Li 組成に対する挙動変化」（電気化学会秋季大会，2015.9）. (2) T. Takada et al., J. Solid State Chem. 130, 74, 1997. (3) C. S. Johnson et al., Electrochemistry Commun. 7, 528, 2005.

1L08

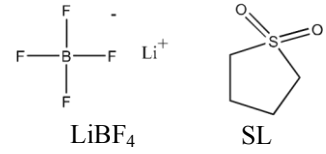
リチウム塩高濃度電解液の溶液物性と 5V 級正極への適用

○渡部大樹，寺田尚志，松前義治，獨古　薫，渡邉正義（横浜国大院工）

Physicochemical Properties of Highly Concentrated Electrolyte and Application in 5 V Class Batteries.
Daiki Watanabe, Shoshi Terada, Yoshiharu Matsumae, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe (Yokohama Natl. Univ.)

１．目的

近年、自然エネルギーを貯蔵する大型デバイスや電気自動車の需要が高まってきており、電池のエネルギー密度向上が急がれている。現在のリチウムイオン電池に広く用いられている$LiCoO_2$の平均作動電位は約3.7 V (vs. Li^+/Li)であるのに対し、スピネル型$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$の平均作動電位はより高電位な約4.7 V (vs. Li^+/Li)[1]であることから、さらなるエネルギー密度向上が期待できる正極活物質として注目されている。しかし高電位では電解液分解等の副反応がおこり、クーロン効率低下や過電圧増加が問題となっている[2,3]。当研究室ではある種のリチウム塩高濃度電解液における電解液の酸化分解電位の向上をすでに報告している[4]。そこで本研究では、さまざまなリチウム塩高濃度電解液を調製し、その溶液物性の評価と5 V級正極への適用を目的とした。特に$LiBF_4$/sulfolane (SL)の高濃度電解液(Fig. 1)を使用した充放電試験で高いクーロン効率を示したので報告する。



$LiBF_4$　　SL

Fig. 1. The structures of $LiBF_4$ and SL (sulfolane).

２．実験

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で$LiBF_4$とSLをモル比1:7 (濃度: 1.40 mol dm^{-3}), 1:1.35 (濃度: 5.76 mol dm^{-3})で混合し電解液を調製した。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、PVdF、アセチレンブラックを重量比80:10:10で混合した後、*N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)を加えてスラリー状にし、Al箔上に塗布・乾燥させたものを打ち抜き正極として使用した。負極にはLi箔を用いた。セパレーターにはガラスフィルターを使用した。以上の電解液、正極、負極、セパレーターを用いてCR2032型コイン電池を作製し30 °C、1/10 Cレートで充放電試験を行った。

作用極にPtディスク電極(直径3.3 mm)、対極にPtコイル、参照極にLi金属を1 mol dm^{-3} Li[TFSA]/triglyme (G3)に浸したものを用いた三極式ビーカーセルで、掃引速度1 mV s^{-1}、30 °Cでlinear sweep voltammetry (LSV)を行い、各電解液の酸化分解電位を調べた。

３．結果および考察

Fig. 2に1.40 mol dm^{-3}と5.76 mol dm^{-3}の$LiBF_4$/SLを電解液に用いた電池の充放電試験の結果を示す。高濃度電解液である5.76 mol dm^{-3} $LiBF_4$/SLの場合の方が1.40 mol dm^{-3} $LiBF_4$/SLの場合よりも初期放電容量が大きく、クーロン効率も高い値を示した。クーロン効率は、1.40 mol dm^{-3} $LiBF_4$/SLを用いたセルでは90 % ~ 93 %であるのに対して5.76 mol dm^{-3} $LiBF_4$/SLでは95 % ~ 98 %となっており副反応が抑えられていることが示唆された。Fig. 3にLSVの結果を示す。1.40 mol dm^{-3} $LiBF_4$/SLでは約4.3 V vs. Li^+/Liから酸化分解電流が観測されたのに対し、5.76 mol dm^{-3} $LiBF_4$/SLでは約5.7 V vs. Li^+/Liまでほとんど酸化分解電流はみられなかった。LSVの結果より塩濃度を高くすることで電解液の酸化安定性が増加することを確認できた。これは充放電試験のクーロン効率が上昇した要因であると考えられる。当日は溶液物性の濃度依存性についても議論を行う予定である。

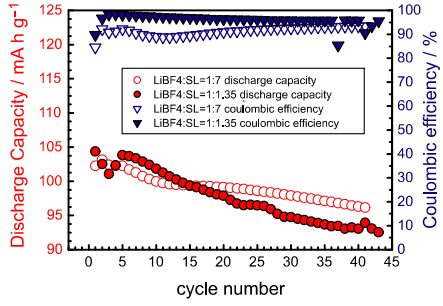


Fig. 2. Discharge capacities and coulombic efficiencies of [Li | $LiBF_4$/SL | $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$] cell.

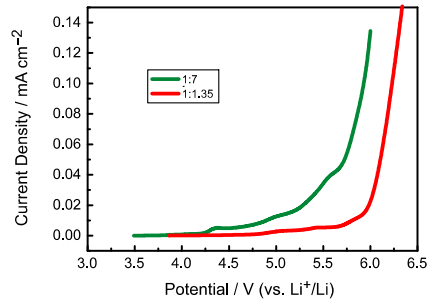


Fig. 3. LSV result of 1.40 M and 5.76 M $LiBF_4$/SL at a scan rate of 1 mV s^{-1} at 30 °C.

[1] Hai-sheng Fang *et al.*, *J. Power Sources.*, **153**, 174-176 (2006). [2] Hongming Zhou *et al.*, *J. Power Sources.*, **302**, 274-282 (2016). [3] John B *et al.*, *Chem Mater.*, **22,** 587-603 (2010). [4]K. Yoshida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121-13129 (2011).

1L09

5V 級スピネル正極の単粒子計測と高濃度電解液適用

○松前義治，渡部大樹，寺田尚志，獨古　薫，渡邉正義（横浜国大院工）

Single Particle Measurements of 5V Class Cathode Material in Highly Concentrated Electrolytes

Yoshiharu Matsumae, Daiki Watanabe, Shoshi Terada, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe
(Yokohama Natl. Univ.)

１．目的

電池性能向上のためには電極活物質の電気化学特性評価が不可欠である．マイクロ電極を用いた単粒子計測では，活物質単粒子に直接マイクロ電極を接触させて測定を行うため（Fig. 1.），導電助剤・バインダー・集電体や電極構造の影響を分離して特性評価可能である．現在までに様々な活物質の単粒子計測が行われ，それぞれの電気化学特性や充放電時の電池反応支配因子が明らかにされてきた [1-4]．スピネル型正極材料の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（理論容量 147 mA h/g）は，作製が容易で資源的制約が少ない 5V 級正極材料として期待されているが，高電位に伴う電解液分解などが原因で実用化には至っていない [5]．本研究では，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の単粒子計測および合剤電極による測定を行い，その電気化学特性を評価した．また塩濃度の高い電解液での特異性についても報告する．

２．実験

Ar 雰囲気下グローブボックス中の光学顕微鏡上で，二極式で単粒子計測を行った．約 1 cm^2 の Li 金属を Ni メッシュに圧着させ対極兼参照極として用いた．光学顕微鏡で観察しながら，直径 10 μm の Pt ディスク型電極をマイクロマニピュレーターにより $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 単粒子（直径 10~20 μm）に接触させた．合剤電極は，導電助剤をアセチレンブラック，バインダーを PVdF，集電体を Al で作製し，負極 Li 金属のハーフセルで充放電測定（電極面積 2 cm^2，30°C）した．

３．結果および考察

1.0 M LiTFSA/PC 中での $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 単粒子 CV 測定結果（掃引速度 0.1 mV/s）を Fig. 2.に示した．2 サイクル目以降ではピーク電位がシフトし，結晶構造変化等が原因として考えられた．また初期サイクルでの低いクーロン効率は $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の特徴として一般的に知られている [5]．1.0 M $LiClO_4$/PC を用いた際の単粒子と合剤電極での充放電測定結果を Fig. 3.に示した．合剤電極ではカットオフ電位 5.0 V に到達できず，一方単粒子では 4.7 V を超えて充放電可能であった．合剤電極が原因の一端となり電解液等の分解が起きていることが示唆された．また 3.9 M $LiClO_4$/PC を用いると合剤電極でも充放電が可能となった．近年，塩濃度の高い濃厚電解液を用いることで，電解液の酸化還元安定性が向上することが見出されており [6-7]，同様の現象が起こっている可能性が考えられた．このように，単粒子計測により，活物質自体の評価のみならず，導電助剤・結着剤・集電体等の影響も考察可能である．

[1] Dokko, K. *et al.*, *J. Power Sources*, **198**, 783 (2009).
[2] Dokko, K. *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8646 (2010).
[3] Fukui, H. *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 2318 (2011).
[4] Yoshida, K. *et al.*, *J. Electrochem.Soc.*, **159**, A1005 (2012).
[5] Santhanam, R. *et al.*, *J. Power Sources*, **195**, 5542 (2010).
[6] Yoshida, Y. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011).
[7] Yamada, Y. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014).

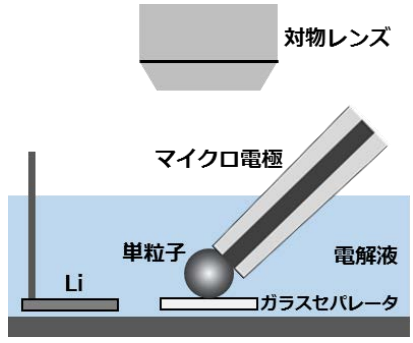


Fig. 1. 単粒子計測模式図

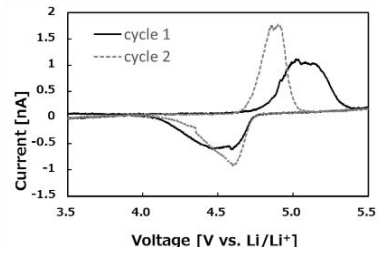


Fig. 2. 1.0 M LiTFSA/PC 溶液での $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 単粒子 CV 測定結果

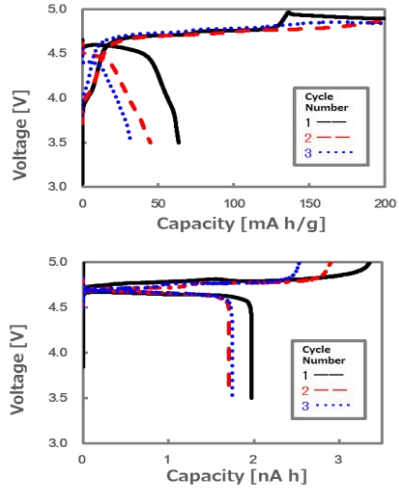


Fig. 3.　1.0 M $LiClO_4$/PC 溶液での $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の充放電測定結果
上：合剤電極（コインセル）
下：単粒子計測

1L10

フラックス法により作成した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$1 粒子の電気化学特性

○西川慶[1]，是津信行[2]，手嶋勝弥[2]，金村聖志[1,3]（物材機構[1]，信大工[2]，首都大院[3]）

Electrochemical characteristics of one $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ particle synthesized by flux method

Kei Nishikawa,[1] Nobuyuki Zettsu,[2] Katsuya Teshima,[2] and Kiyoshi Kanamura[3]
(NIMS,[1] Shinshu Univ.[2], Tokyo Metropolitan Univ.3)

１．目的

リチウムイオン電池のさらなる高エネルギー密度化は、自動車への応用や、定置型電源といった、環境調和型エネルギーシステム構築の上で、非常に重要な命題となっている。本研究では高電位正極材料として知られる、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)に着目した。LNMO は作動電圧が約 4.7V(vs. Li^+/Li)と高く、電池の高エネルギー密度化に資することの出来る材料として注目されているが、優位な点である作動電圧の高さによる電解液の分解などの副反応が問題とされている。また、Ni^{4+}/Ni^{2+}の反応が高い電位を示すものの、Mn が反応に関与すると、４V 程度での反応が進行し、また Mn の電解液への溶出などによる劣化が進行することが知られている。本研究では、LNMO を全固体リチウム電池の正極材料としての適用を念頭に、LNMO 結晶のサイズ、露出結晶面（結晶形） の最適化を目的とした。フラックス法を用いて、LNMO 結晶を育成し、単粒子測定法を活用し、LNMO1 粒子の充放電性能などの電気化学特性の評価を行った。

２．実験

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)の合成にはフラックス法を用いた。硝酸塩を出発物質とし、LiCl-KCl をフラックスとして、LNMO 結晶の合成、育成を行った。合成した粒子のキャラクタリゼーションとして、ICP、XRD, ラマン分光、SEM、TEM 観察を行った。電気化学特性の評価には単粒子測定法を利用した。測定用プローブには、直径 10μm の金線をガラスで被覆したものを使用し、測定は 2 極式セルを用いて行った。標準電解液として、1M $LiPF_6$-EC:PC(1:1)を使用し、対極には金属リチウムを用いた。微小電流プローブを有するポテンショスタット（SP-150, Biologic）を使用して、充放電測定、交流インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に本研究で合成、特性評価を行った $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)の SEM 像を示す。数百 nm 程度から、数μm 程度の結晶が凝集しており、各粒子は 8 面体を基にした形状をしていることがわかる。ICP、XRD、ラマン分光測定の結果から、合成した LNMO は空間群 $P4_332$ に属する、Ni と Mn が規則配列型のものであることがわかった。このような LNMO1 粒子の充放電特性評価を単粒子測定によって行った。充放電は 4.9V~3.4V の範囲で行った。尚、ここでの“1 粒子”は凝集した数μm 以上のサイズを有するものである。Fig.2 に 0.2 nA での充放電曲線を示す。容量のほとんどが 4.6V 以上において出現していることから、Mn のレドックス反応が生じていない理想的な LNMO であることがわかる。また、黒線で示す初回サイクルにおいては、大きな不可逆容量が確認できる。これは上述したように、LNMO の動作電位が高いことに加え、粒子が小さいために金プローブ表面に LNMO との接触していない部分が多いためと推測でき、サイクルを重ねると効率の向上が観測されており、副反応による生成物がさらなる反応を抑制している可能性が示唆される。当日は、放電レート特性や交流インピーダンスなど、より詳細な電気化学特性について報告する。

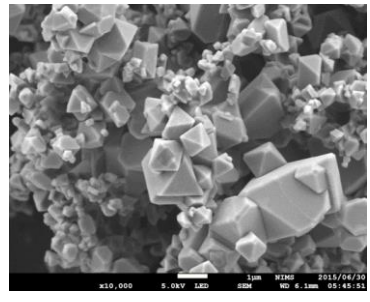


Fig.1 SEM image of $LiNI_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ particles synthesized by flux method

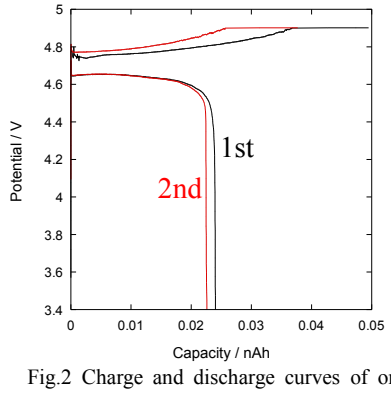


Fig.2 Charge and discharge curves of one $Li_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ particle at 0.2 nA

４．謝辞

本研究は JST-CREST「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」の支援を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

1L11

非フッ素系バインダーを用いて作製した高電圧スピネル正極の電気化学特性

○田中槙一 [1], 藪内直明 [1], 成冨拓也 [2], 鈴木茂 [2] (東電大 [1], デンカ (株)[2])

Electrochemical properties of high-voltage spinel positive electrode prepared with non-fluorine binder

Shinichi Tanaka,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] Takuya Narutomi,[2] and Shigeru Suzuki[2] (Tokyo Denki Univ.,[1] Denka Co., Ltd.[2])

1. 目的

リチウムイオン蓄電池用の高電圧正極材料としてスピネル型 $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ の実用化への期待が高まっている。[1] そのためには正極剤や電解液だけではなく、炭素材料、セパレーター、バインダーなど各種電池部材の再検討が必要とされている。本研究では耐酸化性に優れるポリアクリロニトリル (PAN) に着目し、PAN と高接着性ポリマーをグラフト重合することで得られた非フッ素 PAN 系バインダーを合成した。得られたバインダーを用いて作製した $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ 電極の電気化学特性について、一般的な溶剤系バインダーとして用いられているポリフッ化ビニリデン (PVdF) の結果と合わせて報告する。

2. 実験

$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ は炭酸リチウム、塩基性炭酸ニッケル、炭酸マンガンを用いて空気中で 1000 ºC で 12 時間焼成後、700 ºC で 48 時間焼成することで合成した。[2] 得られた試料を正極活物質 (AM) とし、導電剤に AB (HS-100, Denka)、バインダーに非フッ素 PAN 系バインダーを用いて、それぞれ AM : AB : PAN = 80 : 10 : 5 (質量比) の割合で配合しスラリーを調整しアルミ箔に塗布することで合剤電極を作製した。比較のため PVdF (TA6010, Solvay) をバインダーとして、AM : AB : PVdF = 80 : 10 : 10 (質量比) の割合で合剤電極を作製し、電気化学特性を評価した。電解液には $LiPF_6$ (EC : DMC = 3 : 7 by volume)、セパレーターにポリオレフィン多孔質膜、対極に金属リチウムを用いて、二極式電気化学セル (TJ-AC, Tomcell) を作製し評価を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に合成した試料の粉末 X 線回折図形と SEM 像を示す。試料はスピネル型構造を有する $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ の単相であり、粒子サイズは 1 – 5 μm 程度であることが確認された。Fig. 2 に合成した $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ を用いて作製した電極の充放電試験を行った結果を示す。非フッ素 PAN 系バインダーを用いた場合、PVdF を用いて作製した電極と比較してサイクル特性、クーロン効率とも向上することが確認された。また、X 線光電子分光法を用いた評価を行ったところ、一般的な PVdF と較べて非フッ素 PAN 系バインダーは被覆性に優れることが確認された。

当日はこれらの結果をもとに非フッ素 PAN 系バインダーを用いることによる電気化学特性向上のメカニズムについて議論する。

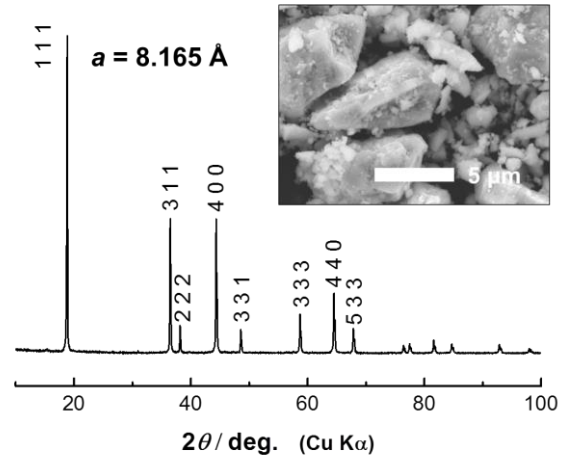


Fig. 1. A XRD pattern and SEM image of spinel-type $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$.

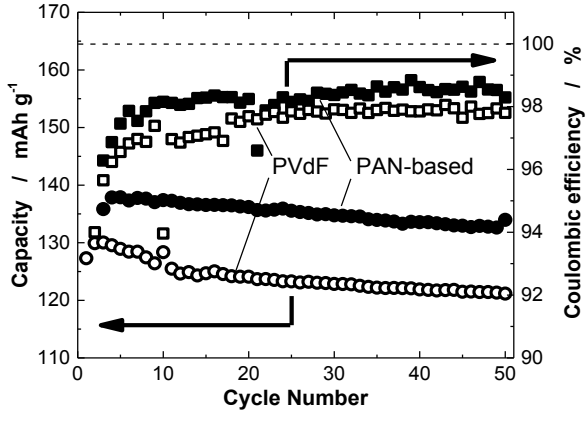


Fig. 2. Comparison of capacity retention and Coulombic efficiency for $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ electrodes prepared with a non-fluorine PAN-based polymer (filled symbols) and conventional PVdF (open symbols) as a binder. The cells were cycled at a rate of 10 mA g^{-1} in the voltage range of 3.5 – 4.9 V.

(1) Q. Zhong, A. Bonakclarpour, M. Zhang, Y. Gao, and J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **144,** 205 (1997).
(2) K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, and T. Ohzuku. *J. Electrochem. Soc.*, **151,** A296 (2004).

1L12

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}$ 結晶電極のサイクル特性と負荷特性に及ぼす F アニオン置換の効果

○是津信行 [1,2]，Dae-wook Kim（PD, dwkim@shinshu-u.ac.jp）[2]，椎葉寛将（PD, shiiba@shinshu-u.ac.jp）[2]，
手嶋勝弥 [1,2]（信大環エネ研 [1]，信大工 [2]）

The Impacts of F-anion Substitution on The Cycle and Rate Capabilities of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}$ Electrodes

Nobuyuki Zettsu, Dae-wook Kim, Hiromasa Shiiba, and Katsuya Teshima (Shinshu Univ.)

１．目的

スピネル型 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（LNMO）は 5 V 級の高電位型正極材料として注目されている。LNMO の課題は高電位耐久性と負荷特性の向上である。当研究グループは，高電位耐久性と負荷特性に対するカチオンやアニオンの一部の元素置換や活物質表面のフッ素化処理の有効性を報告してきた。特に，酸素欠損サイトを F^-で置換した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x$（LNMOF）において，高電圧耐久性と負荷特性の著しく向上することがわかっている。このとき，負荷特性の向上には最適な F 置換量が存在し，過剰な置換は負荷特性や容量の低下を招く。本研究では，相安定性の観点から，F 置換量の LNMO 負荷特性に及ぼす影響を第一原理計算にて予測した。さらに，F 置換量の異なる LNMOF を育成し，その電池特性を評価した。

２．実験

計算ソフト Vienna *Ab-initio* Simulation Package（VASP）を用いて，第一原理計算により構造最適化に取り組んだ。計算条件として PAW 法および GGA-PBEsol + U（Ni: U = 6.0 eV, Mn: U = 3.9 eV）を使用した。本計算では，56 原子のスーパーセル中の O（8c サイトまたは 24e サイト）を 1 から 3 個の F 原子で置換した $Li_8Ni_4Mn_{12}O_{32-x}F_x$（$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-y}F_y$，$0.125 \le y \le 0.375$）組成のモデルを作製し，安定構造を決定した。さらに，フラックス法にて LNMOF 結晶を育成した。また，LNMOF 結晶を正極活物質とした合材正極を含む R2032 型コインセルを作製し，室温における初期充放電特性と負荷特性を評価した。このとき，対極には Li 金属を，電解液には 1 M $LiPF_6$／EC:DMC（3:7）を使用した。

３．結果および考察

第一原理計算により算出した結果，x = 1 のとき，F は 8c サイトよりも 24e サイトに存在することで安定化されることがわかった。x = 2 のとき，1 つの Mn^{3+}に対して対角線上の 24e サイトに 2 個の F が配位する配列が最安定となった。x = 3 のとき，x = 2 の O／F 配列に対して，さらに F と隣接する 24e サイトに F が存在する配列が最安定となった。また，$P4_332$ 構造の相安定性を評価するため，Ni／Mn アンチサイト欠陥生成エネルギーを算出した。その結果，F 置換量が増加するにつれ，F 周囲で Ni／Mn アンチサイト欠陥が生じ易くなり，$P4_332$ 構造を維持できなくなった。これは F 置換量の増加に対して，Ni／Mn 配列が不規則化されるという実験結果と一致する。

$Li_{1-y}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x$（$0.125 \le x \le 0.375$，$0 \le y \le 1$）組成の電子状態を解析した。その結果，$x \ge 0.25$ のとき，Li 脱離組成でも Mn^{3+}は維持され，Li 脱挿入反応に寄与しない Mn^{3+}が存在することがわかった。F 置換量を変化させても，Mn^{3+}／Mn^{4+}酸化還元反応の 4 V プラトー領域が変化しない結果と一致する。Li イオン伝導度は，F 組成に対して極大値をもつこともわかった。これは，x = 0.2 のとき，負荷特性が最も向上するという傾向と一致した。

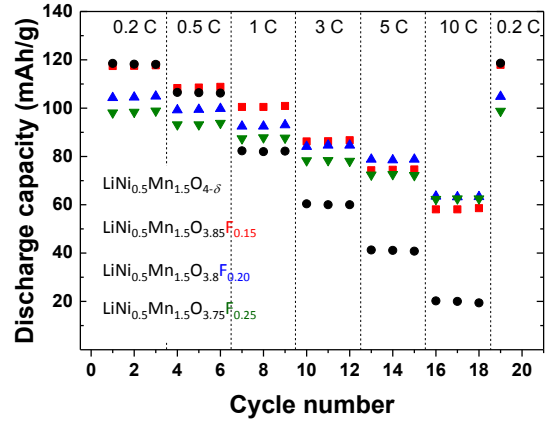


Fig.1. Effect of F-substitution on the rate capabilities of $Li_{1-y}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x$ ($0.125 \le x \le 0.375$) cathodes.

謝辞

本研究の一部は，JST-CREST の支援のもとに遂行された。記して，謝意を表する。

1L17

元素置換したスピネル型 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の物性予測およびその電池特性

○椎葉寛将（PD, shiiba@shinshu-u.ac.jp）[1]，是津信行 [1,2]，喜田聡 [1]，中山将伸 [3]，手嶋勝弥 [1,2]（信大工 [1]，信大環エネ研 [2]，名工大 [3]）

Computational and Experimental Study of Phase Stability and Electrochemical Performance for Element-substituted Spinel-type $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$

Hiromasa Shiiba,[1] Nobuyuki Zettsu,[1,2], Satoru Kida[1], Masanobu Nakayama[3] and Katsuya Teshima[1,2] (Shinshu Univ.,[1,2] Nagoya Inst. Tech.[3])

１．目的

スピネル型 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（LNMO）は高電位正極材料として有望視されている。電気伝導性やイオン伝導性向上の観点から，Ni または Mn の一部の元素置換が提案され，その理論計算や実験が多数報告されている。一方で，これら元素置換によるカチオン配列制御という観点からの検討は見当たらず，容量の大きい $P4_332$ 型と電子伝導性の高い Fd-3m 型の長所を両立する LNMO の開発には至っていない。本研究では，第一原理計算を用いて，相安定性の観点から，元素置換が LNMO のカチオン配列と電気化学特性に及ぼす影響を予測した。さらに，理論計算によって導き出した最適組成の LNMO を合成し，その電池特性を評価した。

２．実験

計算ソフト Vienna *Ab-initio* Simulation Package（VASP）を用いて，第一原理計算により構造最適化に取り組んだ。計算条件として，PAW 法及び GGA-PBEsol + U（Ni: U = 6.0 eV[1]，Mn: U = 3.9 eV[1]）を使用した。本計算では，56 原子を含む 8 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ スーパーセルを用いた。元素置換モデルとして，Ni または Mn 一つを金属 M で置換した $Li_8Ni_3Mn_{12}M_1O_{32}$ 及び $Li_8Ni_4Mn_{11}M_1O_{32}$（M = Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Sn）を使用した。加えて，フラックス法により LNMO 結晶を育成した。さらに，LNMO 結晶を正極活物質とした合材正極を含む R2032 型コインセルを作製し，室温における初期充放電特性と負荷特性を評価した。このとき，対極には Li 金属を，電解液には 1M $LiPF_6$/EC:DMC（3:7）を使用した。

３．結果および考察

第一原理計算により算出した $P4_332$ 構造と Fd-3m 構造 LNMO の欠陥生成エネルギーE^F の差を図 1 に示す。ほとんどの場合において，$P4_332$ の欠陥生成エネルギーは Fd-3m よりも小さかった。一方，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5-y}Cu_yO_{4-\delta}$（$y \leq 0.01$）と $LiNi_{0.5}Mn_{1.5-y}Zn_yO_{4-\delta}$（$y \leq 0.03$）の場合においてのみ，$P4_332$ の欠陥生成エネルギーが低くなることがわかった。すなわち，上述の Cu^{2+} と Zn^{2+} で置換した LNMO では，酸素欠損状態でも $P4_332$ が相対的に安定化されることを意味する。

これらの理論計算結果をもとに，フラックス法を用いて $LiNi_{0.5}Mn_{1.49}Cu_{0.01}O_{4-\delta}$ 結晶を育成した。Cu 置換により平均粒径は小さくなり，そのメディアン径（D50）は 0.7μm であった。X 線回折パターンおよびラマン分光法から，$P4_332$ 構造を形成することがわかった。サイクリックボルタンメトリでは，Mn^{3+} に由来する酸化還元波は見られなかった。そのため，Li^+ の脱挿入には，Mn 酸化還元反応が関与しないことがわかった。これらの結果から，特定の割合で Cu^{2+} 置換することで，$P4_332$ 型カチオン配列が安定化されることがわかった。さらに，放電容量は 0.2 C で 137 mAh·g^{-1}，10 C でも 100 mAh·g^{-1} 以上の容量を示したため，Cu^{2+} 置換によって負荷特性が向上することがわかった。

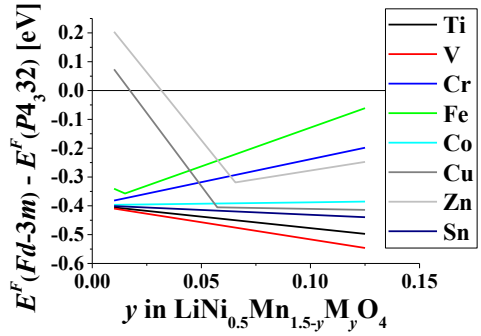


Fig.1. Difference of defect formation energies between $P4_332$ and Fd-3m for $LiNi_{0.5}Mn_{1.5-y}M_yO_4$ ($0 \leq y \leq 0.125$).

参考文献

[1] A. Jain, G. Hautier, S. P. Ong, C. J. Moore, C. C. Fischer, K. A. Persson, G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **84**, 045115 (2011).

謝辞

本研究の一部は，JST-CREST の支援のもとに遂行された。記して，謝意を表する。

1L18

フルオロアルキルシラン単分子膜修飾による $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 結晶電極の高電圧耐久性の向上

○内田修平，喜田聡，是津信行，手嶋勝弥（信州大学）

Enhancement of high voltage capability of the $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ electrodes by surface functionalization with FAS-SAM

Shuhei Uchida, Satoru Kida, Nobuyuki Zettsu and Katsuya Teshima (Shinshu Univ.)

１．目的

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（LNMO）は 5 V 級正極活物質として注目されている．ただし，高電位動作時における電解液の酸化分解による電池性能劣化が懸念される．これまで，電極表面と電解液の直接接触抑制のための酸化物薄膜被覆，さらにそのサイクル特性の向上が報告されている．しかし，活物質表面を均一に被覆することは難しく，また，過剰な被覆は界面抵抗を増大させる．本研究では，活物質表面を単分子層厚さで均一に被覆可能な自己組織化単分子膜被覆による LNMO 合剤電極の高電位耐久性について検討した．

２．実験

Al 集電箔上に作製した LNMO 合剤電極の表面に，気相法によりフルオロアルキルシラン単分子膜（FAS17）を成膜した。LNMO にはフラックス育成した LNMO 結晶（D_{50}=1.0μm），導電助剤にはデンカブラック，結着剤には PVDF を用い，それぞれを重量比 90:5:5 になるよう混合した．対極に Li 金属，電解液に 1 M の $LiPF_6$ を含む EC-DMC（3:7）を用いて R2320 型コインセルを作製し，カットオフ電位 4.8-3.0 V，2 C レートの条件で充放電を 100 サイクル繰り返した．サイクル数にともなう容量維持率変化，X 線光電子分光測定による電極表面化学状態変化，電気化学インピーダンス測定による界面抵抗変化から，LNMO 合剤電極の高電圧耐久性を評価した．

３．結果および考察

LNMO 合剤電極の高電圧耐久性に及ぼす FAS17 の効果を調べた．サイクル数に対する放電容量維持率変化を Fig.1 に示す．無被覆電極では，40 サイクル付近まで容量維持率は単調に減少した．その後，急激に減少し，100 サイクル後の容量維持率は 80%になった．急激な容量低下は，Mn^{2+}の溶出に伴う微短絡の形成の可能性が高い．一方，FAS17 被覆した電極では，30 サイクルまでは微減が見られたが，その後はほとんど一定になった．100 サイクル後においても，97 %以上の容量維持率が得られた．100 サイクル試験後の LNMO 合剤電極表面の XPS 測定から，Mn^{3+}の減少量が FAS17 被覆により顕著に抑制されることがわかった．インピーダンス測定では，FAS17 被覆により充放電サイクル後のインピーダンス変化が抑制されることがわかった．無被覆電極の場合，電極表面にフッ化物の堆積とインピーダンスの増加が見られたため，FAS17 被覆によって電極表面と電解液の直接接触を抑制でき，さらに電解液の分解によって生じる HF に対する耐性が向上したと考える．

興味深いことに，このとき FAS17 被覆による充放電比容量の減少は見られなかった．電気化学インピーダンス測定で調べた界面抵抗は，FAS17 被覆によって小さくなった．さらに，負荷特性を調べた結果，5 C 相当の高電流密度下でも大きな容量低下は見られなかった．以上の結果から，LNMO 合剤電極の高電位耐久性に FAS17 被覆が効果的であることがわかった．当日は，炭素鎖長の短い FAS13 やアルキルシラン自己組織化単分子膜（ODS）を用いた結果についても報告する．

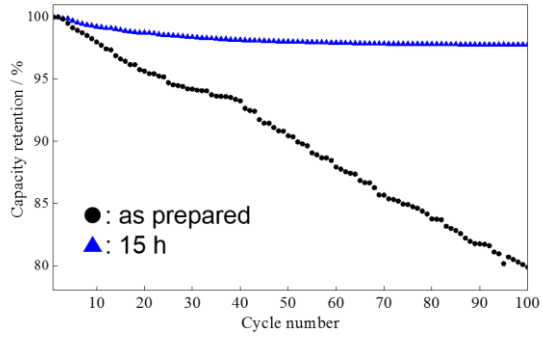


Fig. 1. Cycling performance of the pristine and FAS17 coated $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode, where the current rate, voltage window and operating temperature are 2 C-rate, 4.8-3.0 V and 25 ºC, respectively.

謝辞

本研究の一部は，平成 25 年度より採択されている JST-CREST の支援のもとに遂行された．ここに記して，謝意を表する．

1L19

充放電過程における Ni-Co-Mn 三元系層状酸化物の体積変化(III)

○石津 功介，岡 好浩，中村 龍哉（兵庫県立大学 大学院工学研究科）

Lattice Volume Change of $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$ Compounds during the Charge/Discharge Reaction (III)

Kosuke Ishizu, Yoshihiro Oka, and Tatsuya Nakamura
(Graduate School of Engineering, University of Hyogo)

１．目的

$Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$ は、$LiCoO_2$ に比べてコスト、容量、熱的安定性に優れており、正極材料として注目されている。この材料の容量やサイクル性能は組成に大きく依存することが知られており、Ni 含有量が多い物ほど初期容量が高くなるが充放電サイクルにより容量が大きく低下する。我々の研究グループでは、Ni 含有量の増加に伴い、充放電による活物質の体積変化が大きくなり、クラック発生頻度が高くなることを見出した。今回は、このクラックがサイクル劣化に与える影響を交流インピーダンスの観点から調べた。

２．実験

$Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$ 粉末は水酸化物共沈法で得られた前駆体を用いて固相反応法によって作製した。正極活物質、アセチレンブラック、PVdF を NMP 溶媒中で重量比 86:7:7 の割合で混合し、ドクター・ブレード法によって Al 集電体上に塗布、乾燥、圧密し電極を作製した（担持量 約 10 mg/cm^2、膜厚 45 μm）。 負極及び参照極に Li、電解液に 1.0 M - $LiPF_6$/EC – DMC(3 : 7)を用いて電気化学セルを構成した。電圧範囲を 2.5 – 4.5 V とし、動作温度 40 °C、電流レート 0.5 C で 100 サイクル充放電させた。また、電圧振幅を 5 mV、周波数範囲を 10 mHz – 100 kHz とし、充電完了後 1 時間緩和させてから交流インピーダンスを測定した。

３．結果および考察

Ni 含有量の増加に伴い初期容量は高くなるが、100 サイクル後の容量維持率は低くなる傾向があった。満充電状態においてインピーダンス・スペクトルを測定した結果、Fig. 1 に示すように二つの歪んだ円弧が観測された。これら歪んだ円弧の直径は充放電サイクルに伴い大きくなっているが、特に低周波側の円弧(右側)が顕著である。また、円弧の頂点における周波数は高周波側が 3 kHz – 10 kHz、低周波側が 0.1 – 5 Hz である。これらの応答速度より、高周波側の成分は電子の電荷移動、低周波側の成分は Li イオンの電荷移動の挙動を示していると考えられる。これらのインピーダンス・スペクトルに対して、Fig. 2 に示す等価回路で近似できると仮定して数値的に解析した [2]。ここで、R_0 は電解液や電気化学セルの部品に起因する抵抗、$R_1//Q_1$ は正極/集電体界面の電子移動に起因するインピーダンス、$R_{ct}//Q_2$ は正極/電解液界面の Li イオン移動に起因するインピーダンスである。充放電サイクルに伴う R_0 および R_1 の増加は小さく、組成依存も見られなかった。一方、Fig. 3 に示すように正極/電解液界面の電荷移動抵抗 R_{ct} は充放電サイクルとともに大きく増加している。また、Ni 含有量が多いほど R_{ct} の増加は顕著になることがわかる。以上より、Ni 含有量増加に伴うサイクル劣化は、クラック発生頻度が高くなり、新たに発生した固液界面において副反応が誘発されたことが原因であると考えられる。

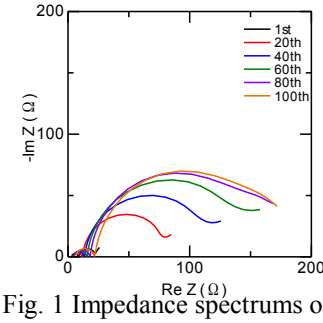


Fig. 1 Impedance spectrums of $Li[Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}]O_2$ cathode.

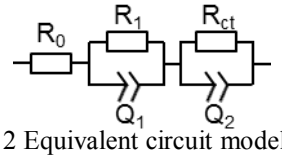


Fig. 2 Equivalent circuit model.

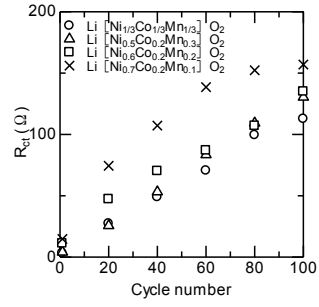


Fig. 3 Charge transfer resistance between cathode and electrolyte as a function of cycle number.

(1) 石津 功介, 岡 好浩, 中村 龍哉, 2014 年電気化学会秋季大会 1P04 (2014).
(2) J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* **196**, 5342 (2011).

1L20

第一原理計算を用いたリチウムイオン二次電池用正極材料開発

○鈴木淳，山地浩司，牛尾亮三，葛尾竜一　（住友金属鉱山株式会社）

Development of positive electrode material for a lithium ion secondary battery using a first-principles calculation

J. Suzuki, K. Yamaji, R. Ushio, and R. Kuzuo　(Sumitomo Metal Mining Co.,Ltd.)

１．目的

リチウムイオン二次電池用 Ni 系正極材料は高容量が得られるが、充電時の熱安定性が乏しいという問題がある。これまでにも正極材料の熱安定性を向上させるために、種々の元素の添加が検討され、その結晶構造や粒子形状の変化による特性改善について報告されている。しかし、熱安定性に寄与する物性に着目し、広く元素を探索検討したものは無かった。これまでに我々は、第一原理計算を用いて、酸素の放出に影響すると考えられる添加元素と酸素の結合距離を求め、その結合距離の短い B 添加について熱安定性に対する効果を確認している [1]。本研究では、酸素の放出挙動から B 添加による熱安定性への影響をさらに検証するとともに、他の元素に関しても検証を行った。

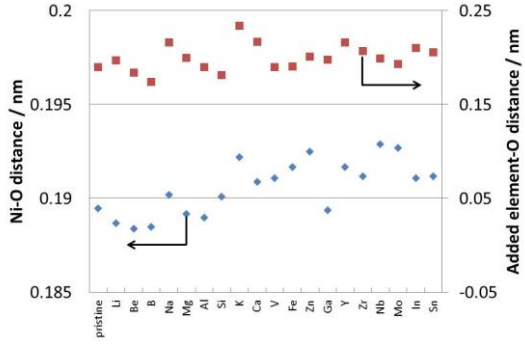


Fig.1 Interatomic distance using a first-principles calculation when adding an element .

２．実験

第一原理計算には MeDeA-VASP を用いて計算し、GGA+U 法で近似した。$Li_{12}Ni_{10}Co_2O_{24}$ のセルに対し、3b サイトの Ni を 1 原子置換し、充電状態として Li を 66%欠損させた場合について計算した。原子間の結合距離が短いほど、原子間の相互作用が強いため、酸素の放出のしやすさの指標として、O 原子と他の原子の結合距離を用いた。Fig.1 に、第一原理計算を用いて計算した添加元素による充電時の Ni 原子と O 原子との距離および添加元素と O 原子との距離を示す。このうち、添加元素と O 原子との距離が短い B と Si を検証対象として選択した。

これらの添加元素導入した金属水酸化物をそれぞれ合成し、水酸化 Li を混合して焼成することでそれぞれの活物質を得た。

合成した活物質の電池特性については、コインセル法で評価を行い、初期放電容量測定およびサイクル特性試験を行った。熱安定性評価については、DSC 測定および GC-MS 測定を行った。

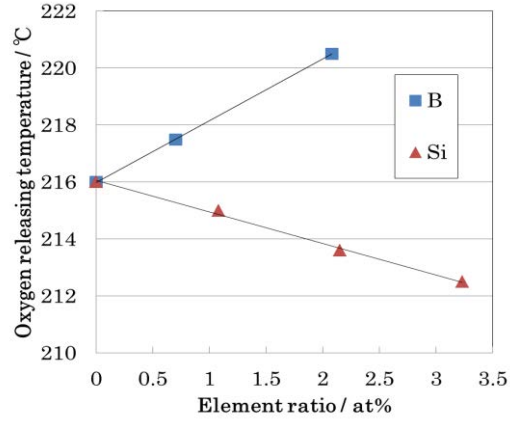


Fig.2 Oxygen releasing temperature When adding an element.

３．結果および考察

B 添加、Si 添加ともに、添加量に応じて a 軸および c 軸の格子定数が大きくなっており、添加元素が結晶格子内に導入されたと考えられる。また、B 添加、Si 添加ともに、添加量に応じて初期放電容量がリニアな低下傾向を示した。

Fig.2 に GC-MS で測定した B 添加および Si 添加の酸素放出のピーク温度を示す。無添加のものに比べ、B 添加は酸素放出のピーク温度が高温側にシフトし、Si 添加は低温側にシフトしている。B、Si ともに O 原子との結合距離が短いものの、Ni 原子と O 原子の結合に関しては、B 添加では短くなっているが、Si 添加では長くなっていることが要因と考えられる。

(1)本間　他、第 55 回電池討論会要旨集　3C01,p.246(2014)

1L21

粒子内部組成傾斜を有する $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ 正極材料の粉体特性および電気化学特性

○山内充[1], 伊藤泰[1], 小向哲史[1], （住友金属鉱山株式会社[1]）

Powder characteristic and Electrochemical property of $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ with gradient composition
Mitsuru Yamauchi,[1] Tai Ito,[1] and Tetsufumi Komukai[1] (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.[1])

１．目的

リチウムイオン 2 次電池用正極材料である $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ は、容量、コスト、サイクル特性、安全性に優れており、民生用途のみならず車載用途としても適用範囲が広がり種々の特性が求められている。正極材料の特性は電解液と接触する粒子表面に左右されるため、表面へのコーティング処理だけでなく粒子内部に組成傾斜を付けることで表面組成に応じた種々の特性が得られる可能性がある。そこで、粒子内部の遷移金属組成に傾斜を持たせた材料における粉体特性および各種電池特性について調査した。

２．実験

$Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ の前駆体となる $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2$ は、Ni,Mn,Co の硫酸塩水溶液と、NaOH 水溶液を同時に滴下し、pH を一定に制御して中和晶析することで合成した。また、粒子内部に組成傾斜を有する前駆体は、晶析中に原料の硫酸塩水溶液を切り替えることで core-shell 構造の組成傾斜を形成した。Core-shell 層の組成を①：$0.6(Ni_{0.67}Mn_{0.33}(OH)_2)$-$0.4(Ni_{0.5}Co_{0.5}(OH)_2)$、②：$0.6(Ni_{0.67}Co_{0.33}(OH)_2)$-$0.4(Ni_{0.5}Mn_{0.5}(OH)_2)$とし、粒子全体の組成が $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2$ となる様に調整して作製した。また、比較として $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2$ の均一な組成を有する前駆体を作製した。これら前駆体を所定の水酸化リチウムと混合し、760～840℃で焼成し、$Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ を得た。

得られた試料の粒子内部の組成分布は EDS での元素マッピングで調査し、試料に導電助剤と結着剤を加えたものを正極として、負極に金属 Li、電解液に $1MLiClO_4$-EC/DEC(1:1vol%)を使用した 2032 型コインセルを用い、充放電レートを 0.05C、充放電電圧範囲を 3.0-4.3V として充放電測定を行った。また、反抗抵抗測定等の各種電池評価を行った。

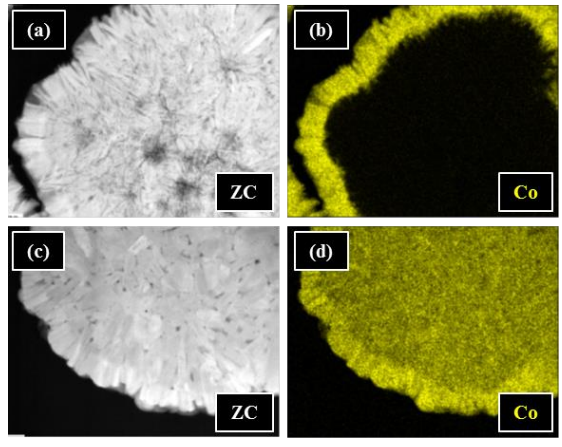


図 1. shell 層に Co-rich 層を有する前駆体(a),(b)と正極活物質(c),(d)の ZC 像と Co マッピング像

３．結果および考察

図 1 に shell 層に Co-rich 層を有する $Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)_2$ と、760℃で焼成し得られた $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ 粒子の粒子内部の STEM 評価での ZC 像と EDS 評価での Co マッピング像を示す。焼成による粒子内部の拡散はみられるが、前駆体由来の Core-shell 構造が維持されていることが確認できる。

図 2 に交流インピーダンス測定から算出した各焼成温度で作製した正極活物質の SOC20%での反応抵抗（Rct）の結果を示す。Shell 層に Co-rich 層を形成させることで反応抵抗は低減し、逆に Mn-rich 層を形成させることで反応抵抗が上昇する。また、組成の熱拡散による粒子内部組成の均一化が進行する高い焼成温度ではその効果が小さくなっていることからも、電解液と接触する粒子表面の組成が影響していることを示唆している。当日は、その他電池評価の調査結果についても報告する。

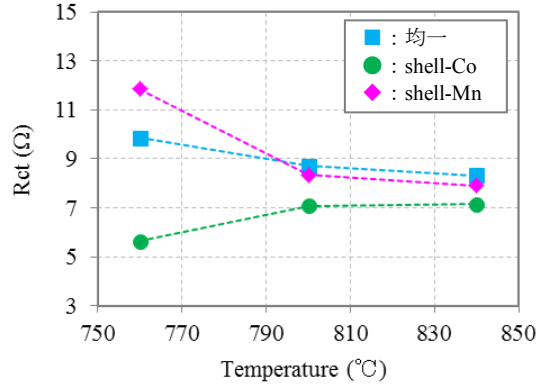


図 2. SOC20%における $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$ の反応抵抗

1L23

$LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 中空活物質の開発（Ⅰ）

○相田 平，東間崇洋，小田周平，小向哲史，戸屋広将，葛尾竜一
（住友金属鉱山株式会社）

Development of novel $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ cathode material with hollow particle structure (I).

T. Aida, T. Toma, S. Oda, T. Komukai, H. Toya, R. Kuzuo
(Sumitomo Metal Mining Co.,Ltd.)

１．目的

$LiNi_xCo_yMn_zO_2$ はコスト、熱安定性、サイクル特性に優れた正極材料であることから従来の民生用途から電動車両用途へと適用範囲が広がっている。電動車両、特にハイブリッド自動車用途では、出力特性が電池サイズを決定する律速条件となることが多いため、高い出力特性が要求される。出力特性の向上には小粒径化による反応面積の拡大が有効であることが分かっている [1-2]。しかし、活物質の小粒径化は、粉体流動性の低下などによって活物質および電池の生産性低下が懸念される。本検討では粒子内部の中空化によって出力特性の改善に取り組み、出力特性に優れた $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 中空活物質を開発した。

２．実験

$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ の前駆体となる $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$ は、Ni･Co･Mn の硫酸塩を原料とし、水酸化ナトリウムとの中和反応により合成した。中空活物質の前駆体を得る中和反応においては、その反応の前半と後半で反応槽内の遷移金属イオンの過飽和度を切り替えることによって、中心と外部で密度の異なる前駆体を得た。この前駆体を所定量の Li_2CO_3 と混合し、大気雰囲気 950℃で焼成することによって $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を合成した。粒子の形状と構造を把握するため、得られた活物質の表面および断面の SEM 観察を実施した。電池特性は、上記正極活物質を正極、黒鉛を負極とするラミネートセルを作製し、内部抵抗が増加する低 SOC および異なる温度における直流抵抗試験（DC-IR 試験）によって評価した。

３．結果および考察

中空活物質および中実活物質の表面 SEM 像および断面 SEM 像を物性値と合わせて Fig.1 に示す。中空活物質は中実活物質と同様の球形の表面形状と、内部に空隙を有す中空シェル構造を呈していた。断面 SEM 像において中空活物質の内部には断面加工のために用いたエポキシ樹脂が浸透していることから、電池製造後においても電解液が中空部に浸透することによって活物質内面が有効な反応場として機能すると考えられる。また、アルミ箔上への塗工およびロールプレス後の電極断面においても粒子構造は維持されていた。試作したラミネートセルの SOC20%および 25℃,-20℃における DC-IR 試験の結果を Fig.2 に示す。中空活物質は中実活物質に対して低い内部抵抗を示した。中空活物質はハイブリッド自動車のような高い出力特性を求められる用途に適していると考えられる。

(1) Liang Xiao et al., J. Power Sources 225 (2013) 286.
(2) 金田, et al, 第 56 回電池討論会要旨集, (2015) 2C07.

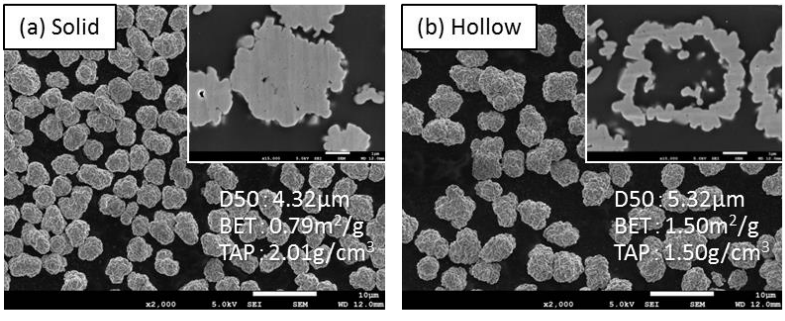


Fig. 1. SEM images and physical properties

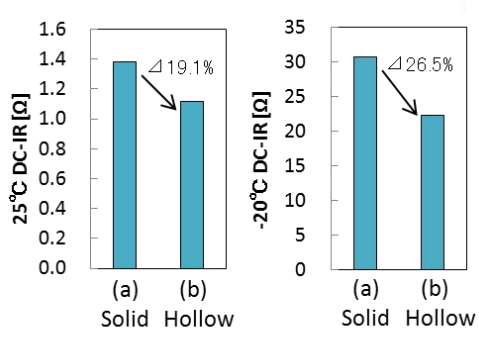


Fig. 2. DC-IR@SOC20%（25℃ &-20℃）

1L24

$LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 中空活物質の開発（Ⅱ）

〇金田理史，東間崇洋，相田 平，小向哲史，戸屋広将，葛尾竜一
（住友金属鉱山株式会社）

Development of novel $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ cathode material with hollow particle structure (II).
S. Kanada, T. Toma, T. Aida, T. Komukai, H. Toya, R. Kuzuo
(Sumitomo Metal Mining Co.,Ltd.)

１．目的

活物質粒子の内部を中空化した $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 中空活物質は、ハイブリッド自動車用などの高い出力特性を要求される用途に有望な高い出力特性を有している[1]。この高い出力特性は、中空活物質の構造に由来する反応面積の高さや、Li 拡散距離の短さが要因と考えられる。本検討では体積空隙率の異なる中空活物質の電池特性を比較評価することによって、中空構造と出力特性関係を調査した。

２．実験

$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 中空活物質の前駆体となる $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$ は、Ni･Co･Mn の硫酸塩を原料とし、水酸化ナトリウムとの中和反応により合成した。中空構造を変化させるため、反応槽内の遷移金属イオンの過飽和度を切り替えるタイミングを変化させることによって、粗な中心部と密な外部の割合を調整した。この前駆体を所定量の Li_2CO_3 と混合し､大気雰囲気 950℃で焼成することによって $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を合成した。粒子の形状と構造を把握するため、得られた中空活物質の断面 SEM 観察を実施した。また、上記正極活物質を正極、黒鉛を負極とするラミネートセルを作製し、交流インピーダンス評価によって異なる体積空隙率を有す中空活物質の Li 拡散抵抗の解析を実施した。

３．結果および考察

中空活物質の断面 SEM 像を Fig.1 に示す。断面の粒子の面積率から算出した体積空隙率 P は 0%～30%まで段階的に制御できており、異なる体積空隙率を有す中空活物質を得ることができた。出力に影響を与える因子の一つである Li 拡散への影響を調べるために、Fig.2 に示す交流インピーダンス測定より得られた Cole-Cole プロットにおける低周波領域の拡散抵抗部分（ワールブルグインピーダンス Z_W）を解析した。

ワールブルグインピーダンスを考慮した等価回路における低周波領域での近似より得られる式 $Z_{Re} \propto \sigma\,\omega^{-1/2}$（ω:角周波数）から σ を算出し、$D_{Li}=(R^2T^2)/(2A^2n^4F^4C^2\sigma^2)$ (R:気体定数、T:温度、A: 電極面積、n:電子数、F:ファラデー定数、C:Li 濃度)の関係式により Li 拡散係数 D_{Li} を算出した。Fig.3 に示すように、Li 拡散係数 D_{Li} は、中空活物質粒子の体積空隙率 P が大きくなるほど大きくなる傾向を示しており、電極内部の Li 拡散速度が向上したことが、出力特性向上の要因の一つであると考えられる。

(1) 相田, et al, 2016 年電気化学会第 83 回大会講演要旨集, 1L23

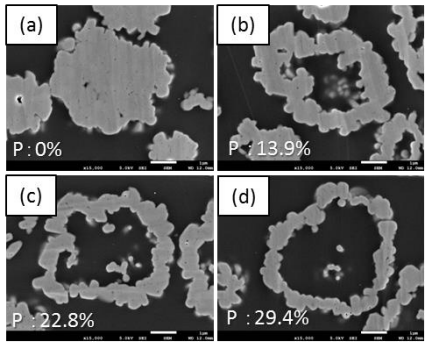


Fig. 1 Cross-sectional SEM images and porosities (P)

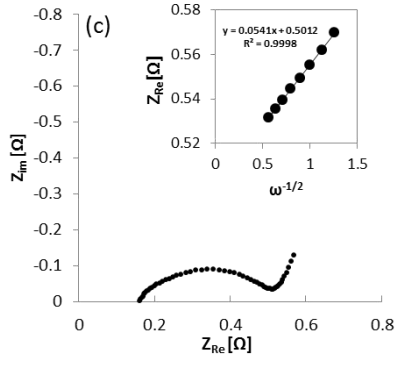


Fig. 2 Cole-Cole plot(sample(c))

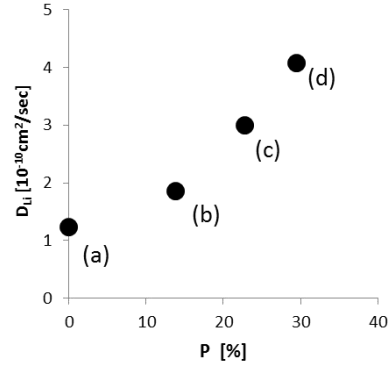


Fig. 3 Li diffusion coefficient (D_{Li}) vs. porosity (P)

1L25

三元系正極材料における熱安定性の検討①

○江崎立，吉尾里司，岡田治朗，大下寛子，藤本宰平，林徹太郎，漁師一臣，栗原好治
（住友金属鉱山㈱）

Study of the Thermal Stability in $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ Cathode Material

Tatsuru Esaki, Satoshi Yoshio, Jiro Okada, Hiroko Oshita, Saihei Fujimoto, Tetsutaro Hayashi, Kazuomi Ryoshi and Koji Kurihara (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

１．目的

Li イオン二次電池の正極材料 $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$(NMC)は、$LiCoO_2$(LCO)と比較すると、熱安定性に優れ、低コストであることから、HEV，PHEV などの車載用リチウムイオン二次電池の正極材として使用されており、車載用 NMC の品質改善として、①「電池容量の向上」、②「サイクル特性の向上」、③「出力特性の向上」、④「過充電熱安定性の向上」などが研究されている[1]。特に SOC 100%を超えて充電された過充電状態の電池は発熱・発火の危険性が高まるため、過充電熱安定性の改善については、安全を重視する車載用電池の分野では非常に重要である。そこで本研究では、NMC 過充電熱安定性メカニズムについて、Ni,Mn,Co に対する Li の含有比率（Li/Me 比 ＝Li モル数/(Ni+Mn+Co)モル数）の観点から検討したので報告する。

２．実験

$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の前駆体となる $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$ は、硫酸 Ni、硫酸 Mn、硫酸 Co の混合物を原料とし、水酸化ナトリウムとの中和反応により合成した。この前駆体を所定量の Li_2CO_3 と混合し、大気雰囲気中900℃で焼成することによって Li/Me 比＝1.120～1.240 の $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ を合成した。

NMCに導電助剤と結着剤を加えたものを正極とし、負極に金属Li、電解液に1M $LiClO_4$-EC/DEC (1:1 vol%)を使用した2032型コインセルを作製した。過充電熱安定性は、コインセルを4.5Vまで一定電流(0.05C)で充電した後、解体し取り出した正極を示差走査熱量測定（DSC）を用いて発熱挙動を評価した。また、第1原理計算により、メタルサイトにLiを挿入した際のNiの価数変動を計算した。第一原理計算は、平面波基底密度汎関数法パッケージ：VASPを用いて、一般化された勾配近似：GGA-PBEに基づいて計算を行った。[2–5]

３．結果および考察

Li/Me 比が 1.120～1.240 の場合における NMC の DSC 測定結果を Fig.1 に示す。Li/Me 比が増加するごとに発熱ピークトップ温度が低温側にシフトし、発熱挙動が急峻になる。このことから、Li/Me 比が高いほど過充電熱安定性が低下することがわかる。

この熱安定性低下のメカニズムとしては、Li/Me 比が増加したことにより Li イオンがメタルサイトに侵入することが原因と考えられる。Li(I)がメタルサイトに入ることによる電荷補償により Ni（II）が Ni（III）となり、充電によって非常に不安定な Ni(IV)が生成されるためと考えられる。当日は、第 1 原理計算の結果なども加えて考察したメカニズムについて報告する。

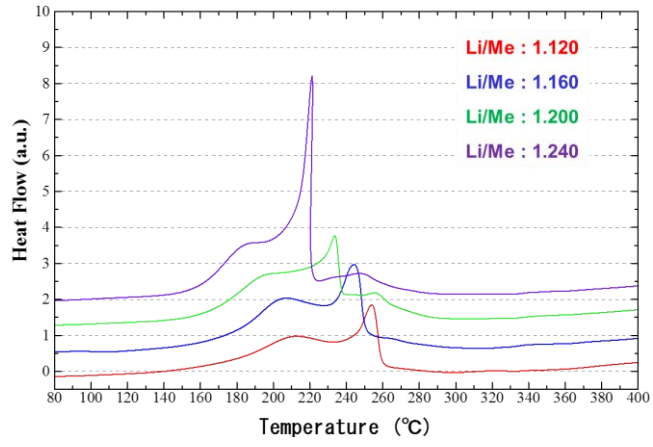


Fig.1 DSC profiles of NMC

(1) Y. Idemoto, T. Matsui, *Electrochemistry,* **75**, 791 (2007)
(2)G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev.,* **B 47**, 558 (1993)
(3)G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev.,* **B 54**, 11169 (1996)
(4)G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.,* **6**, 15 (1996)
(5)G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev.,* **B 59**, 1758 (1999)

1L26

$Li_2TiO_3 – LiMeO_2$ (Me = Cr, V and Mn) 系材料の結晶構造と電極特性

○小林佑輝, 藪内直明 (東電大)

Crystal Structures and Electrochemical Properties of Li_2TiO_3 – $LiMeO_2$ (Me = Cr, V and Mn) Binary System

Yuki Kobayashi, Naoaki Yabuuchi (Tokyo Denki Univ.)

1. 目的

リチウムイオン電池は携帯電子機器用の小型電源だけでなく、電気自動車用の大型電源としても利用されており、更なるエネルギー密度の向上が求められている。そのためには、正極材料のさらなる高エネルギー密度化が求められている。本研究では、層状酸化物である Li_2TiO_3 に着目し、リチウムとチタンイオンの一部を三価のクロム、バナジウム、マンガンイオンでそれぞれ置換した試料である $x\ Li_2TiO_3 – (1 – x)\ LiMeO_2$ (x = 0.5; Me = Cr, V and Mn) 系材料の合成を行い、結晶構造と電気化学特性について調査した結果を報告する。

2. 実験

原料として炭酸リチウム、酸化チタン (アナターゼ型)、酸化クロム、酸化バナジウム、酸化マンガンを用い、アルゴン雰囲気下で 900 – 1100 °C の範囲で焼成して試料を合成した。得られた試料を正極活物質 (AM) として用い、導電剤にアセチレンブラック (AB, HS-100, Denka)、バインダーに PVdF (#1100, クレハ) を用いて、それぞれ AM : AB : PVdF = 76.5 : 13.5 : 10 (質量比) の割合で配合し、アルミ箔に塗布することで合剤電極を作製した。電解液には $LiPF_6$ (EC : DMC = 3 : 7 by volume)、セパレーターにポリオレフィン多孔膜、対極に金属リチウムを用いて、二極式電気化学セル (TJ-AC, Tomcell) を作製し、定電流充放電試験により、電気化学特性を評価した。合成した試料の結晶構造解析は RIETAN-FP を用いたリートベルト法によって、電荷補償機構は X 線吸収分光法により行った。

3. 結果および考察

Me = Cr, V, Mn をそれぞれ部分置換し、合成した $x\ Li_2TiO_3 – (1 – x)\ LiMeO_2$ の X 線回折法による測定及び、リートベルト解析の結果より、Me = Cr, V, Mn の結晶構造は、それぞれ、カチオンが規則配列した層状岩塩型構造 (α-$NaFeO_2$ 型)、リチウムサイト (3b サイト) と遷移金属サイト (3a サイト) の間で部分的なアンチサイト欠陥を有する層状岩塩型構造、カチオンが完全に不規則配列した岩塩型構造に分類され、置換元素により結晶構造がそれぞれ異なることが確認された。

Figure 1 に x = 0.5 の試料を炭素と複合化処理を行った試料の室温または 50 °C で定電流充放電試験を行った結果を示す。Li_2TiO_3 は電気化学的には不活性であるが、Me = Cr, V, Mn をそれぞれ置換した試料は 200 mAh g^{-1} を超える可逆容量を示すことが確認された。特に Mn 置換試料では 300 mAh g^{-1} に迫る可逆容量が得られ、この容量は酸化物イオンによる電荷補償が寄与することが確認されている。[1]

当日はこれらの結果を元に $x\ Li_2TiO_3 – (1 – x)\ LiMeO_2$ (x = 0.5; Me = Cr, V and Mn) 系材料の結晶構造と充放電反応機構について議論する。

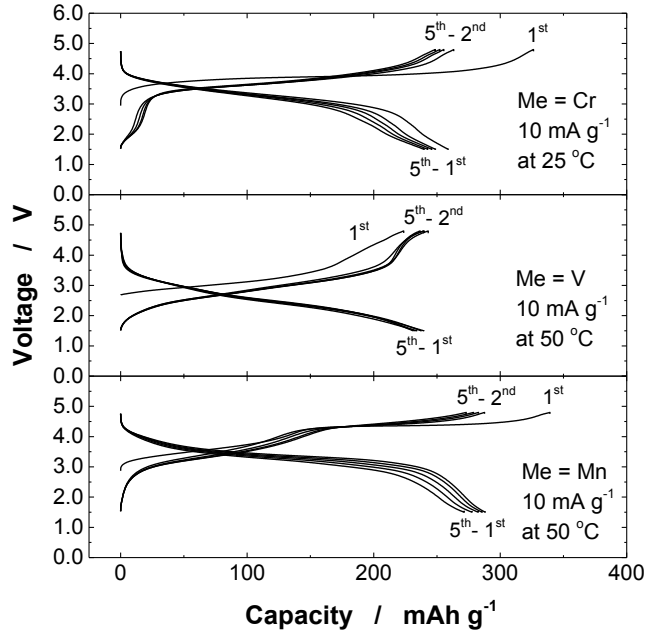


Fig. 1. Charge/discharge curves of samples; x = 0.5 in $x\ Li_2TiO_3 – (1 – x)\ LiMeO_2$ system in Li cells at a rate of 10 mA g^{-1} at room temperature or 50 °C.

(1) N. Yabuuchi, Y. Kobayashi *et al*., submitted.

1L27

リチウム過剰固溶体のサイクル特性に影響を与える各種要因の検討

○佐々木謙，棟方裕一，金村聖志（首都大院都市環境）

Investigation of Various Factors Affecting on Cycleability of Li-rich Solid Solution Cathode

Ken Sasaki, Hirokazu Munakata and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

サイクル安定性に優れた高容量正極の開発はリチウム二次電池の高性能化における重要な課題である。リチウム過剰固溶体正極は有望な材料の一つとして注目されている。我々はこれまでの研究で固溶体正極 $Li_{1.08}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$(LMNC)において充電容量を 280 mAh g^{-1} に制限することでフルチャージに比べ 2 倍近い容量維持率が得られることを明らかにした[(1)]。しかし実用化のためにはより高い容量維持率が求められる。これを達成するためには容量減少の要因を詳しく検証しその改善を行うことが必要である。本研究では容量減少が特に顕著な初期 3 サイクルにおいて、結晶構造や表面被膜などの各種変化が容量減少にどの様に影響しているのかを検討をした。

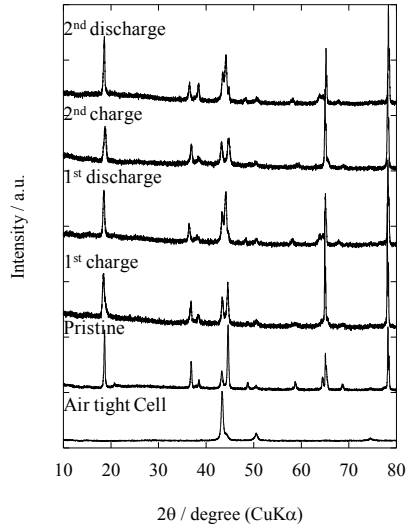


Fig. 1 XRD patterns of cathode materials before and after cycles.

２．実験

$LiNO_3$、$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を用い、ゾルゲル法で LMNC を合成した。Li : Mn : Ni : Co = 1.15 : 0.54 : 0.13 :0.13 のモル比となるように原料を蒸留水に溶解し、グリシンを加え 1 時間撹拌した。120 ºC で 12 時間の乾燥を行い、800 ºC 大気雰囲気で 10 時間焼成し目的物質を得た。LMNC、acetylene black、polyvinylidene fluorid を重量比 80 : 10 : 10 で混合し N – メチルピロリドンに分散させアルミニウム箔に塗工し電極を得た。作製した電極を正極、電解液に 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / エチレンカーボネート : ジメチルカーボネート = 1 : 2 (v / v)、セパレーターに三次元規則配列多孔質イミド膜 (3DOM)、負極にリチウム金属 を用い 2032 型コインセルで充放電試験を行った。1 サイクル目、2 サイクル目の充電および放電後に正極の XRD、ラマン分光測定を行い、90 サイクル後に正極粉末を透過型顕微鏡 (TEM) で観察した。

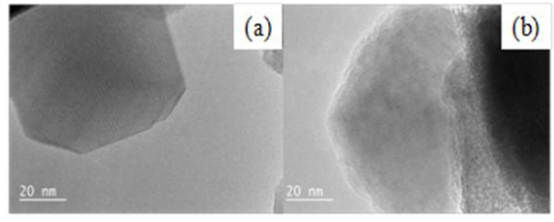


Fig. 2 TEM images of $Li_{1.08}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (a) before and (b) after 90 cycles.

３．結果および考察

LMNC が合成できたことを XRD(Fig. 1 pristine)と SEM から確認した。Fig. 2 にサイクル前と 90 サイクル目の放電後における Li 過剰固溶体粒子の TEM 像を示す。サイクル前では規則的な結晶格子が見られたが、90 サイクル後では不規則な部分が認められた。サイクル前後で部分的に結晶構造に変化が起きたと考えられる。表面には非晶質層が見られた。これは電解液や塩の分解により生成したものと考えられる。ラマン測定から充電時にスピネル晶のピークを確認できた[(2)]。一方、Fig.1 に示した XRD 測定の結果からはスピネル晶に帰属されるピークを確認できないことから表面近傍でスピネル晶への変化が起こっていることが示唆された。固溶体正極は充放電サイクルを重ねることでスピネル晶へ変化し容量劣化することが報告されており[(3)]、合成した試料についても部分的にそのような変化が起こっていることが示唆された。これにより利用できない Li が生成し容量減少につながるものと考えられる。

(1) 佐々木謙 他, 第 56 回電池討論会要旨集, p204 (2015)
(2) F. Amalraj et al, *J. Electrochem. Soc.* 160, A324 – A337 (2013)
(3) P. K. Nayak et al, *J. Electrochem. Soc.*161, A1534 – A1547 (2014)

1L28

オペランド軟 X 線吸収法によるリチウム過剰系正極材料の電子構造解析

◯渡辺有人 [1], 小林貴宣 [1], 中西康次 [1], 森　拓弥 [1], 折笠有基 [1], 谷田　肇 [1], 為則雄祐 [2], 光原　圭 [3], 山中恵介 [3], 太田俊明 [3], 内本喜晴 [1]（京都大学 [1]，JASRI[2]，立命館大学 [3]）

operando Soft X-Ray Absorption Study on Electronic Structure of Lithium-Rich Cathode Materials

Aruto Watanabe,[1] Takanori Kobayashi,[1] Koji Nakanishi,[1] Takuya Mori,[1] Yuki Orikasa,[1] Hajime Tanida, [1] Yusuke Tamenori,[2] Kei Mitsuhara,[3] Keisuke Yamanaka,[3] Toshiaki Ohta[3] and Yoshiharu Uchimoto[1] (Kyoto Univ.,[1] JASRI,[2] Ritsumeikan Univ.,[3])

１．目的

リチウムイオン二次電池は更なる高容量化が求められており、300 mAh g^{-1} を超える理論容量を有するリチウム過剰系正極材料 Li_2TMO_3(TM:遷移金属)への関心が高まっている。リチウム過剰系正極では酸素が充放電反応に大きく寄与していることが報告されているが [1]、高電位作動下では酸素脱離などの非平衡反応を含むため、従来の解体分析ではその機構を十分反映しているとは言えない。本研究では、3*d* 遷移金属の Mn を含む Li_2MnO_3、4*d* 遷移金属の Ru を含む Li_2RuO_3 を合成し、*operando* X 線吸収分光法（XAS）により充放電中の電子構造を解析することで、高容量正極材料の充放電反応機構の解明を行った。

２．実験

出発物質として MnO_2、LiOH・H_2O を使用し、450ºC にて 24 時間焼成後さらに 400ºC で 48 時間焼成して Li_2MnO_3 を合成した。また、出発物質として RuO_2, Li_2CO_3 を使用し、1000ºC で 15 時間焼成後、ボールミルで 3 時間粉砕し、900ºC で 1 時間焼成して Li_2RuO_3 を合成した。正極活物質、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを重量比 8:1:1 で混合し、N-メチル-2-ピロリドンで希釈したスラリーを白金スパッタされた窒化シリコン薄膜上に塗布して *operando* 測定用の正極を作製した。対極には $Li_4Ti_5O_{12}$、電解液には 1.0 M $LiPF_6$ / Acetonitrile を用いて *operando* 測定用セルを構築し [2]、O *K*-edge の XAS 測定を SPring-8 BL27SU にて行った。

３．結果および考察

Figure 1 は充電過程での *operando* O *K*-edge XAS の結果である。Li_2MnO_3 においては Mn 3*d*-O 2*p* の混成軌道に由来する 529 eV 付近の強度が充電過程で減少し、ピーク位置に変化が見られなかった。このため、Li_2MnO_3 の充電過程は、酸素脱離が主反応となっていることが示唆された。一方で、Li_2RuO_3 においては Ru 4*d*-O 2*p* の混成軌道に由来する 529 eV 付近のピークが充電過程($Li_{2-x}RuO_3$: 0<x<1)で低エネルギー側へシフトし、その後の充電過程では強度が増大した。この結果は Ru 4*d* 軌道の寄与が大きい領域とリガンドホールの寄与が大きい領域の変化を反映している。

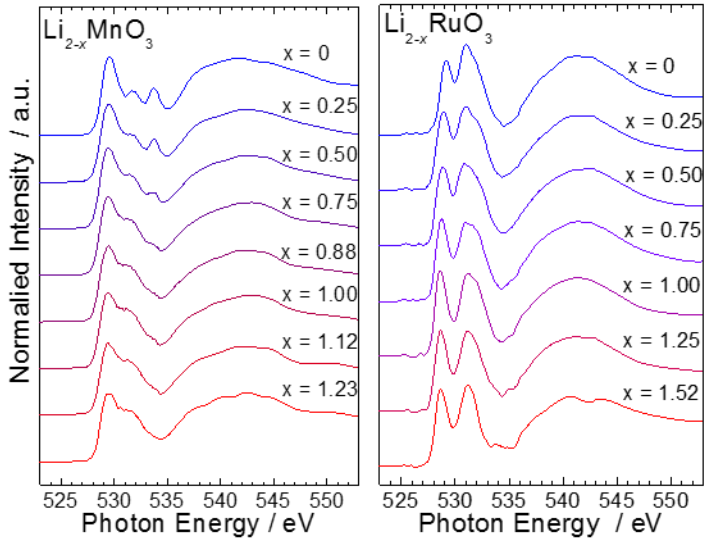


Fig. 1 *operando* XAS spectra of (a) Li_2MnO_3 and (b) Li_2RuO_3.

(1)M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rousse, D. Foix, D. Gonbeau, A. S. Prakash, M. L. Doublet, K. Hemalatha, and J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, **25**, 1121 (2013).
(2)中西康次、太田俊明、内本喜晴他、第 56 回電池討論会 3C17 (2015).

1L29

リチウムイオン電池正極材料 $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ の異なるレートにおける充放電時の平均・局所構造変化

関根 拓也，石田 直哉，北村 尚斗，○井手本 康（東理大）

Average and Local Structures of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ in Charge and Discharge Process at Different Rate

Takuya Sekine, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

Li_2MnO_3-$Li(Mn,Ni,Co)O_2$ 固溶体材料は 200mAh/g 以上の高放電容量を示し、比較的低コストであるため注目されている。しかし、この材料は初期充電時において結晶構造中の酸素脱離などにより不可逆容量が生じることと、サイクル特性の劣化が報告されている。また、電気自動車などのリチウムイオン電池の使用用途の拡大から急速充放電を行う必要性があるが、急速充放電時には容量の劣化が著しい [1]。そこで本研究では、$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ の充放電レートが平均・局所構造に与える影響を明らかにすることを目的とし、放射光 X 線・中性子回折測定、放射光 X 線・中性子全散乱測定及び第一原理計算により検討した。

２．実験

試料は前駆体を共沈法で合成して、これを攪拌、乾燥(100°C, 24h)後、水酸化リチウム一水和物を混合し、仮焼(600°C, Air, 15h)、本焼(950°C, Air, 15h)を経て試料を得た。電気化学測定ではフラットセルを用いて充放電サイクル試験を行い、異なるレート(0.1C, 1C, 3C)で電池特性を検討した。1C と 3C レートでの充放電時の電極(1C; 4.3V, 4.57V, 4.8V、3C; 4.5V, 4.66V, 4.8V)を取り出し、放射光 X 線回折測定(BL02B2, SPring-8)、中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)を行った。得られた結果に対し Rietveld 解析(RIETAN-FP, Z-code)により平均構造を、MEM(Dysnomia)により電子密度分布を検討した。充放電前試料及び 1C と 3C レートでの充放電時の電極(1C; 4.57V, 4.8V、3C; 4.66V, 4.8V)について、得られた平均構造解析の結果をもとに、第一原理計算（VASP-code）により局所構造モデルについて検討した。更に検討したモデルを中性子全散乱測定(NOVA,J-PARC)と、放射光 X 線全散乱測定(BL04B2,SPring-8)から得られた結果に対し Pair distribution function (PDF)解析によりフィッティングを行い、局所構造について詳細に検討した。

３．結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折を行った結果、主要なピークは Li_2MnO_3 型構造(空間群: *C2/m*)で帰属された。次に 0.1C, 1C, 3C の異なるレートで充放電を行った。充放電容量は高レートになるにつれて顕著に低下した。充電過程における結晶構造を検討するため、1C と 3C レートにおいて異なる充電深度の正極を取り出し、放射光 X 線回折測定と中性子回折測定を行った。これらのデータについて Rietveld 解析及び MEM 解析を行い平均構造及び電子構造の変化について検討した。Mn については 1C レートでは 4*g* site に局在化するのに対し、3C レートでは局在化せず充電が進むにつれて 4*g* site から 2*b* site へ移動した。Co は、1C レートでは充電過程で無秩序に分布したのに対して、3C レートでは初期充電後に 4*g* site へ局在化した。また 3C レートは 1C レートに比べ充電に伴う Ni のカチオンミキシングが大きくなった。平均構造解析により異なるレートで充放電を行うと特に遷移金属層内の Mn, Co の配列が異なることが示唆された。

次に、平均構造では表せない局所構造を検討するため酸素脱離以降(1C; 4.57V, 4.8V、3C; 4.66V, 4.8V)の放射光 X 線全散乱測定の結果に対して PDF 解析を行った。初期構造には第一原理計算により構造緩和されたモデルを用いた。解析結果の一例を Fig. 1 に示す。比較的良好なフィッティングを示した。解析後のモデルからカチオンミキシングによる NiO_6 八面体は他の NiO_6 八面体より歪が大きくなり、3C レートで増加するカチオンミキシングが結晶構造を歪ませることが明らかとなった。また、MnO_6 と CoO_6 八面体歪を比較すると 1C では MnO_6 八面体が 3C では CoO_6 八面体の歪が充電に伴い大きくなった。平均構造解析から求めた局在化する遷移金属の傾向と合わせると、充電過程で局在化する原子の MO_6 八面体が歪むと考えられる。

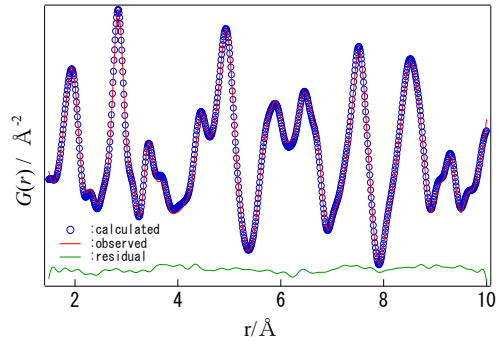


Fig.1 PDF fitting results of Synchrotron X-ray total scattering after 4.57V charge at 1C rate.

1) X. Wei, S. Zhang, Z. Du, P. Yang, J. Wang and Y. Ren, *Electrochim. Acta*, **107**, 549 (2013).

1L30

リチウム過剰酸化物 $Li_{3+x}Ni_{2-2x}Cr_xNbO_6$ のカチオン不規則性と電気化学特性

○鈴木慎也[1]，熊倉真一[1,2]，白尾陽太郎[1]，田原禎之[1]，久保田圭[1]，駒場慎一[1]
（東京理科大学[1]，ユミコアジャパン株式会社[2]）

Cation disordering and electrochemical properties of Li-rich oxide $Li_{3+x}Ni_{2-2x}Cr_xNbO_6$
Shinya Suzuki,[1] Shinichi Kumakura,[1,2] Yotaro Shirao,[1] Yoshiyuki Tahara,[1] Kei Kubota,[1] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science,[1] Umicore Japan[2])

１．目的

リチウムイオン電池の更なる高容量化を目指して、正極材料として Ni を多く含有する $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ などが注目されている。しかし、Li^+と Ni^{2+}のイオン半径が近く、合成時および充放電中に Li^+と Ni^{2+}がミキシングし、Li 拡散を阻害することが問題である。一方、カチオンが不規則配列した Li 過剰岩塩型材料は可逆的に高容量を示す[1]。これは、Li が不規則に存在しても Li 過剰組成となることで、パーコレーションに基づく Li 拡散の経路が格子内に確立され、Li 拡散が阻害されないためである[2]。そこで、Li 拡散に重要な因子となる Li 過剰量およびカチオン配列の不規則性の理解を深めるため、$Li_3Ni_2NbO_6$ では Ni の Cr 置換によりカチオンが不規則配列することに着目し[3]、本研究では Ni を Li および Cr で置換することによって材料中の Li 量とカチオン配列を制御し、その結晶構造および電気化学特性の関係を調査した。

２．実験

化学量論比で Li_2CO_3、$Ni(OH)_2$、$(CH_3CO_2)_7Cr_3(OH)_2$、Nb_2O_5 をボールミルにより湿式混合した後、ペレット成型し、1000 ºC、12 時間焼成することで目的物質を合成した。試料は X 線回折、走査型電子顕微鏡などを用いて評価した。電気化学特性は、正極に活物質 : 導電剤 : 結着剤を 72 : 18 : 10 の重量比で混合した合剤電極、負極には金属 Li、電解液には 1.0 mol dm^{-1} $LiPF_6$/EC:DMC (=1:1 v/v)を用いてコインセルを作製し、25 ºC と 45 ºC で定電流充放電試験によって評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に合成した試料($Li_{3+x}Ni_{2-2x}Cr_xNbO_6$, x = 0 - 0.5)の X 線回折図形を示す。$Li_3Ni_2NbO_6$(x = 0)は Li/Ni と Nb が規則配列した層状岩塩型構造(S.G. *Fddd*)を有し、15 – 25º に規則配列由来の回折線が観測された。Li/Cr 置換量 x を増加させると、$x \leq 0.2$ でも見られるこれらの回折線が $x \geq 0.3$ では見られず、カチオンが不規則配列した岩塩型構造(S.G. *Fm-3m*)に帰属でき、Li 量の異なる岩塩型相を得た。Fig. 2 に x = 0 - 0.5 試料の初回充放電曲線(45 ºC 試験)を示す。置換量の増加に伴って可逆容量は増加し、x = 0.5 で最も高い 216 mAh g^{-1} を示した。x = 0.5 は岩塩型構造中の Li 量が最も多く、格子内で Li 拡散可能な領域が最も拡がり、最大の容量を発現したと考えられる。当日は、$Li_{3+x}Ni_{2-2x}Cr_xNbO_6$ の容量発現機構をより詳細に議論する。

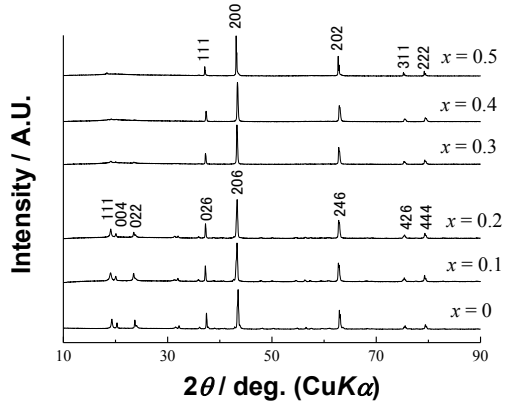


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Li_{3+x}Ni_{2-2x}Cr_xNbO_6$ (x = 0 - 0.5).

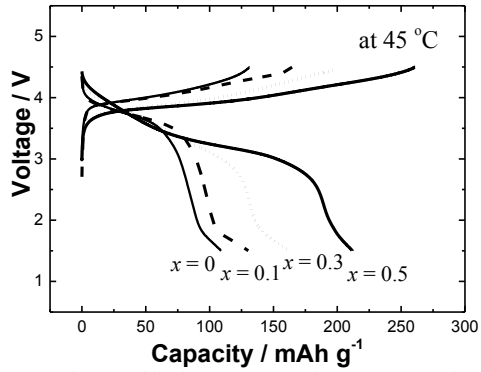


Fig. 2 Initial charge/discharge curves of $Li_{3+x}Ni_{2-2x}Cr_xNbO_6$ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5) at a rate of 8 mA g^{-1} in the range of 1.5 - 4.5 V at 45 ºC.

(1) J. Lee, G. Ceder *et al.*, *Science,* **343**, 519 (2014).
(2) A. Urban, J.Lee, and G. Ceder, *Adv. Energy Mater.,* **4**, 1400478 (2014).
(3) G. C. Mather, A. R. West, *J. Solid State Chem.*, **124**, 214 (1996).

1L31

各種 SBR 系バインダーを用いたリチウムイオン電池用正極の電気化学特性

○五十棲 隼太[1]，山際 清史[1]，久保田 圭[1]，中西 真梨恵[1]，肥田 和男[2]，松山 貴志[2]，駒場 慎一[1]
（東京理科大理[1]，日本エイアンドエル株式会社[2]）

Electrochemical properties of positive electrodes with various SBR-based binders for lithium ion battery
Hayata Isozumi[1], Kiyofumi Yamagiwa[1], Kei Kubota[1], Marie Nakanishi[1], Kazuo Hida[2], Takashi Matsuyama[2], Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. of Science[1], Nippon A&L Inc.[2])

1. 目的

リチウムイオン電池の正極用バインダーには主に耐酸化性に優れる溶剤系のポリフッ化ビニリデン（PVdF）が使用されるが、最近では環境適合性の観点から、水を分散媒として用いる水系バインダーに関心が高まっている。特にスチレンブタジエン共重合体(SBR)などのゴム系バインダーは柔軟で結着性の高い合剤電極を得やすい事から、既に負極用バインダーとして実用化されている。当研究室では SBR ラテックスを増粘剤のカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC）と混合したものを正極用バインダーとして適用し、特に高電位で作動する正極の電池特性が改善することを報告してきた(1)。本研究では新たに、分子量や官能基を制御することで種々の異なる物性を示す各種 SBR 系バインダーを、$LiCoO_2$ をはじめとする二次電池用正極へ適用し、その電気化学特性の更なる向上を目的とした。

2. 方法

$LiCoO_2$ と導電剤、バインダーの SBR/CMC または PVdF を混合したスラリーを Al 箔集電体に塗布･乾燥することにより電極を得た。バインダーには、基準品の SBR（SBR_{std}）、分子量の大きい SBR（高分子量品, SBR_{high}）および小さい SBR（低分子量品, SBR_{low}）を SBR:CMC = 0.5:1.5 (w/w)となるように混合して用いた。作用極として $LiCoO_2$ 電極、対極に Li 金属を、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ EC:DMC 溶液を使用してコインセルを作製し、3.0-4.5 V (vs. Li/Li^+)の電位範囲で定電流充放電試験を行った（電流密度: 20 mA g^{-1}）。またレート試験は初回 3 サイクルを電流密度 20 mA g^{-1} で充放電を行い、以後のサイクルでは充電における電流密度を 20 mA g^{-1} と一定にし、放電における電流密度を 40 mA g^{-1} から 640 mA g^{-1} まで 1 サイクル毎に増加させて特性を評価した。

3. 結果と考察

各種 SBR 及び PVdF を用いて作製した $LiCoO_2$ 電極のサイクル特性を Fig. 1 に示す。いずれの SBR バインダーを用いた電極でも、50 サイクル後の容量維持率は約 90 %であり、PVdF バインダーの場合と比較して向上した。一方 SBR_{high} は、SBR_{std} や SBR_{low} と比較して容量維持率が低下した。

Fig. 2 に、三種の SBR を用いて作製した電極のレート試験の結果を示す。SBR_{low} を用いることにより、SBR_{std}、SBR_{high} を用いた場合と比較して高レート放電における分極の抑制と放電容量の向上が見られた。これらの結果は SBR の分子量の違いが合剤電極の結着性や電解液膨潤性に影響を与え、特に低分子量品はそれらのバランスが最も優れていたためと推測した。発表では電極の詳細なキャラクタリゼーションとともに、その他の高電位作動正極やナトリウムイオン電池正極にラテックスバインダーを適用した結果についても併せて報告する。

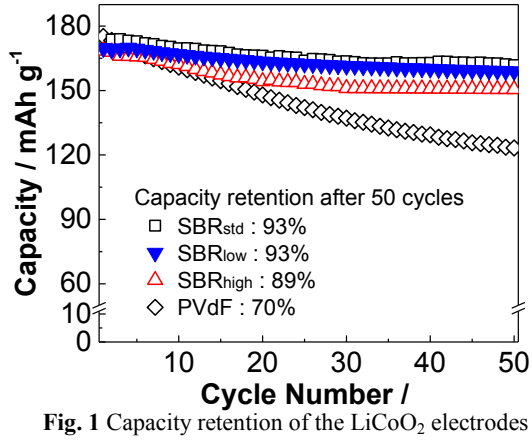


Fig. 1 Capacity retention of the $LiCoO_2$ electrodes with various SBR and PVdF binders.

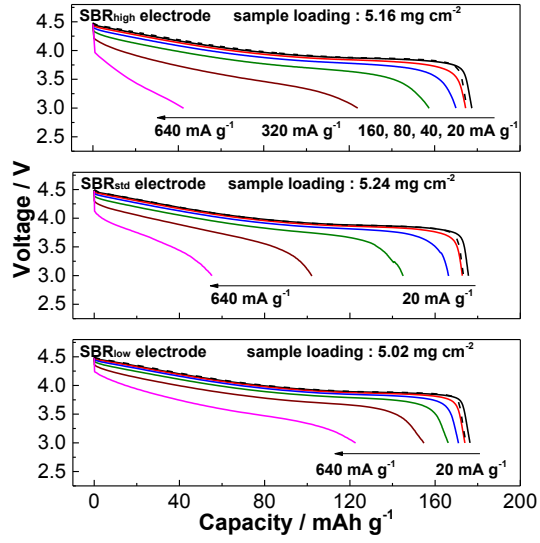


Fig. 2 Rate capability of the $LiCoO_2$ electrodes with various SBR-based binders.

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (4), A538-A544 (2015).

1L32

骨格と層間内の構造に基づくリチウム過剰系層状型正極材料の表面構造設計

○金相侖(PD, sangryunkim@kaist.ac.kr)[1]，Cho Woosuk[2]，Zhang Xiaobin[3]，大島義文[3]，Choi Jang Wook[1]
（韓国科学研究院[1]，韓国電子部品研究院[2]，JAIST[3]）

Surface structure design of lithium-rich layered cathode materials based on framework and interlayer structures

Sangryun Kim,[1] Woosuk Cho,[2] Xiaobin Zhang,[3] Yoshifumi Oshima,[3] and Jang Wook Choi[1]
(KAIST,[1] KETI,[2] JAIST[3])

１．目的

リチウム過剰層状岩塩型酸化物 $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2$ (M = 3*d*, 4*d* 遷移金属)は，初期充電過程における構造相転移を経て 200 mAh g^{-1} 以上の容量を示す高容量相に転移する一方で[1]，充放電サイクル経過に伴うスピネル型や岩塩型構造への相転移とそれによる容量減少及び充放電電位の低下が課題となっている[2]．このような問題の克服には，相転移の開始点である表面構造を制御することが必要である．本研究では，バルクと同様のリチウム過剰層状骨格(Li_2MnO_3)及び層間内に規則的な Ni 配列を有する表面構造を利用し，不可逆的な相転移の抑制と電池特性の向上を試みた[3]．

２．実験

表面相は，dip-dry 法を用いてリチウム過剰酸化物電極($0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiNi_{0.44}Mn_{0.32}Co_{0.24}O_2$，BASF SE)の表面を修飾することで合成した．まず，リチウム過剰酸化物電極をエタノール溶液に溶かし，超音波処理で 12 h 分散させた．その後，モル比 2:1 の $LiCOOCH_3 \cdot 2H_2O$ と $Mn(COOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ を加え，マグネチックスターラーで 12 h 撹拌した．得られた溶液を 70 °C で 12 h，600 °C で 6 h 熱処理することで目的物質を得た．修飾前後と充放電反応中の構造変化を X 線回折法(XRD)で評価した．走査型電子顕微鏡観察とエネルギー分散型 X 線分析測定から表面相の形状と原子分布を調べた．電気化学特性の測定は，電解液に 1M $LiPF_6$/EC-DMC(1:1 v/v), 負極に金属リチウムを用いて 2032 型コインセルで行った．電気化学反応中の表面構造と界面抵抗の変化は走査透過型電子顕微鏡法とインピーダンス法で解析した．

３．結果および考察

表面相として用いた Li_2MnO_3 の割合の増加に従い超格子ピークの回折強度が増加したことから，電極表面にリチウム過剰相が形成されていることが確認された．5 wt%の Li_2MnO_3 を用いた場合，修飾相の厚さは~3 nm であった．表面相のリチウム層ではバルクからの拡散による Ni が観測された．Fig. 1 に電流密度を 25 mA g^{-1}(0.1C)として測定した定電流充放電曲線と放電容量のサイクル依存性を示す．修飾電極は未修飾電極に比べて高い充放電容量と優れたサイクル特性を示した．サイクル中の構造解析により，修飾電極では不可逆的な相転移が大幅に抑制されることが明らかになった．以上の結果から，表面相がリチウム過剰酸化物電極の構造安定性と反応可逆性の向上に寄与していると考えられる．発表では，表面修飾による電池特性の向上について表面相の構造から議論する．

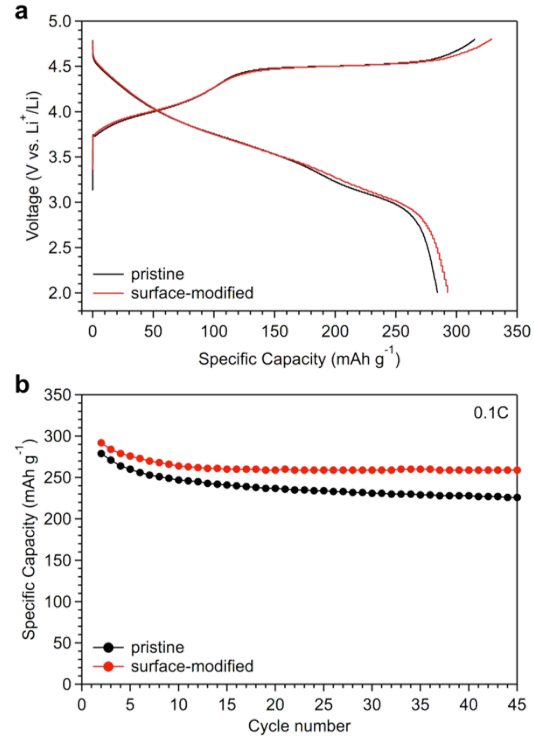


Fig. 1 (a) The first charge-discharge voltage profiles of the pristine electrode and the surface-modified electrode in the range of 2.0-4.8 V at 25 mA g^{-1} (0.1C) and (b) cycle performance of both electrodes.

参考文献

(1) M. M. Thackeray, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2257 (2005).
(2) C. S. Johnson *et al.*, *Chem. Mater.*, **20**, 6095 (2008).
(3) S. Kim *et al.*, submitted for publication.

1L33

リチウム欠損系ニッケル・マンガン酸化物の合成と電気化学特性

○千葉 一毅[1]，鹿野 昌弘[2]，栄部 比夏里[2]（京大産官学[1]，産総研[2]）

Synthesis and the electrochemical properties of lithium deficient nickel manganese oxide

Kazuki Chiba[1], Masahiro Shikano[2] and Hikari Sakaebe[2]
(Office of Society - Academia Collaboration for Innovation, Kyoto Univ.,[1] AIST[2])

1．目的

リチウム欠損系ニッケルマンガン酸化物 O3-$Li_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ は、P3-$Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ の Na^+を Li^+にイオン交換することで合成される [1]。これまでに、その結晶構造や電気化学特性についての検討を行ってきており、特に、熱処理した HT-$Li_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ で残留 Na 量に応じて電圧の降下を抑制できることを見出している [1,2]。この Na を残留させた HT-$Na_{0.093}Li_{0.57}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ は、初期放電容量が 266 mAh g^{-1} と高エネルギー密度正極材料の有力な候補である。しかし、リチウム欠損系であるため初期充電容量が低く、負極に金属 Li を使うか Li のプレドープが必要であるという課題があった。そこでその課題を克服するため、今回、化学的な Li 挿入の検討を行ったのでそれを報告する。

2．実験

出発物質である P3-$Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ は、CH_3COONa、$Ni(OH)_2$ と Mn_2O_3 を所定比で混合し、酸素雰囲気中 650 °C、10 時間焼成することにより合成した。次に、P3-$Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ を LiBr/MeOH 溶液中にて 5 時間、還流加熱することで Na^+/Li^+のイオン交換を行った [2]。その後、空気中にて 500 °C、5 時間熱処理し前駆体を得た。最後に、LiI/CH_3CN 溶液中にて 5 時間、前駆体を還流加熱処理することで化学的な Li 挿入に成功し目的物質を得た [3]。作製した生成物は、XRD 測定、SEM 観察、ICP-AES 測定、^{6}Li-MAS-NMR 測定により同定を行った。電気化学測定は、本試料を正極活物質として、導電材、結着材を混合、Al メッシュに圧着したものを試験電極とした。対極に金属 Li 箔を、電解液には EC-DEC 混合溶媒(体積比 1 : 2)に $LiPF_6$ を 1 mol dm^{-3} の濃度で溶解させたものを用いて、電圧範囲 2.0~4.8 V、電流密度 15 mA g^{-1}、25 °C の条件下で充放電試験を行った。

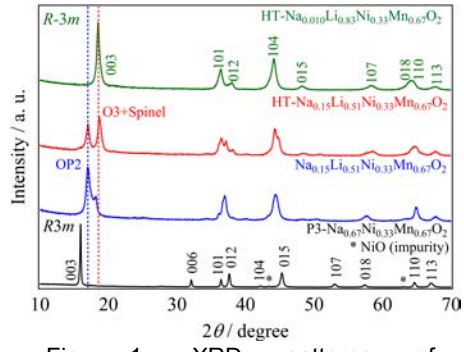


Fig. 1. XRD patterns of P3-$Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$, $Na_{0.15}Li_{0.51}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$, HT-$Na_{0.15}Li_{0.51}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ and HT-$Na_{0.010}Li_{0.83}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$.

3．結果および考察

XRD の結果、イオン交換後においては O3 と P3 の中間体 OP2 および O3 構造となり、熱処理後には OP2、O3 およびスピネル構造が確認された(Fig. 1)。LiI 処理後においては、O3 およびスピネル構造となり、Na^+と Li^+のイオン交換および Li 挿入による Li 量増加が確認された。電気化学測定の結果、化学的 Li 挿入前後で比較すると充電容量が 171 mAh g^{-1} から 226 mAh g^{-1} へ増加した(Fig. 2)。Li 量換算にすると 0.61 mol から 0.78 mol へ増加した。一方、Li 挿入後である HT-$Na_{0.010}Li_{0.83}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ の初期放電曲線は、Li 挿入前の HT-$Na_{0.15}Li_{0.51}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ と比較して大きな変化はなく、初期の充放電容量がより均衡し実用性が向上した。

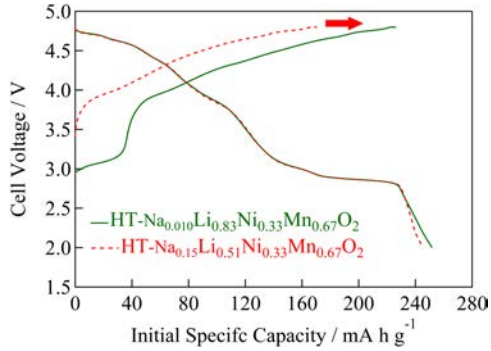


Fig. 2. Initial charge and discharge voltage curves for the Li/HT-$Na_{0.15}Li_{0.51}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ and Li/HT-$Na_{0.010}Li_{0.83}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ cells at a fixed current density of 15 mA g^{-1} (0.06 *C*) at 25 °C.

謝辞

本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究(RISING)事業」として実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

(1) K. Chiba, M. Shikano, and H. Sakaebe, *J. Power Sources*, **304**, 60 (2016).
(2) K. Chiba, N. Taguchi, M. Shikano, and H. Sakaebe, *J. Power Sources*, **311**, 103 (2016).
(3) N. Ishida, H. Hayakawa, H. Shibuya, J. Imaizumi, and J. Akimoto, *J. Power Sources*, **244**, 505 (2013).

1L34

フッ化物ゾルーゲル法で作製したリチウム二次電池正極用 LiF/FeF_2 複合体の充放電特性

○田和慎也，松本一彦，萩原理加（京都大）

Charge–discharge properties of the LiF/FeF_2 composite prepared by a fluorolysis method

Shinya Tawa, Kazuhiko Matsumoto, and Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

１．目的

フッ化鉄(III) (FeF_3)は、リチウムカチオン挿入により $LiFeF_3$ となる反応で 237 mAh $(g\text{-}FeF_3)^{-1}$ の高い理論容量を有するほか、鉄–フッ素間のイオン結合性の強さに起因する鉄系材料としては貴な反応電位(>3.0 V vs. Li^+/Li)を示すことなどから興味深い材料である[1]。過去の研究においてはカーボン材料との複合化や結晶性の制御などにより良いサイクル特性とレート特性が示されている[2,3]。ここでリチウム二次電池の正極は、電池を組む際に負極充電用のリチウムを含有している必要があるが、$LiFeF_3$ は準安定相であり化学的に合成された例はない。一方でフッ化リチウム(LiF)とフッ化鉄(II) (FeF_2)を遊星ボールミルにより混合することで正極材料として Fe(III)⇄Fe(II)の逆コンバージョン反応により充放電が可能であることが報告されている[4]。しかし、ボールミル処理を経ることにより大容量製造が困難になるなどの問題がある。本研究ではフッ化物ゾルーゲル法[5]を用いて、無水フッ化水素(AHF)を用いたエタノール溶媒中での反応により LiF/FeF_2 ナノ複合体を直接作製し、そのリチウム二次電池正極材料としての特性を調べた。

２．実験

酢酸鉄(II) ($Fe(OAc)_2$)と酢酸リチウム(Li(OAc))の混合粉末(モル比 1:1)を超脱水エタノール中で充分撹拌し、ここに AHF-エタノール溶液を混合、反応させることで赤色透明液体を得た。この反応は乾燥空気あるいは乾燥アルゴン雰囲気で行った。この透明液体から溶媒エタノールなどを真空排気により除去することで赤白色の微粉末を得た。反応前後の粉末の重量変化から、エタノール中での反応により $Fe(OAc)_2$ と Li(OAc)のフッ素化反応は充分に進行していると考えられた。この粉末状生成物の構造的特性は、X 線回折測定(XRD)、N_2 ガス吸着量測定、走査型電子顕微鏡観察(SEM)などで調べた。一連の分析により LiF/FeF_2 複合体が得られていることを確認した後に充放電試験を行った。充放電試験用の正極には、重量比 LiF/FeF_2:AB:PTFE=70:25:5 で混錬して得た薄膜をアルミニウムメッシュに圧着したものを用いた。対極に金属リチウム、電解液に 1M $LiPF_6$/EC+DMC(1:1 v/v)を用い、2032 コイン型セルを作製して充放電試験を行った。

３．結果および考察

まず Fig. 1 に生成物の XRD パターンを示す。乾燥空気雰囲気で反応させた試料では試料の酸化が進行し、Li_3FeF_6 に帰属できる不純物ピークが確認された。一方でアルゴン雰囲気で反応させた試料では LiF (S.G.: *Fm*-3*m*)と FeF_2 (S.G: $P4_2/mnm$)に帰属されるブロードなピークのみが確認された。このことからアルゴン雰囲気で反応させることで低結晶性の LiF/FeF_2 複合体が得られることが分かった。この LiF/FeF_2 複合体に対し N_2 ガス吸着量測定をした結果、2–10 nm 程度のメソ孔が存在することが分かったほか、BET 比表面積は 119 $m^2\ g^{-1}$ と計算された。SEM 観察によりこの生成物は 100 nm 以下の微粒子の凝集体となっていることが確認されたほか、エネルギー分散型 X 線分光分析の結果、複合体中の Fe と Li が均一に分布していることが示唆された。この LiF/FeF_2 ナノ複合体を用いて充放電試験を行った結果得られた初回 2 サイクルの充放電曲線を Fig. 2 に示す。理論容量の 223 mAh $(g\text{-}LiF/FeF_2)^{-1}$ に対して、初回放電容量は 225 mAh $(g\text{-}LiF/FeF_2)^{-1}$ が得られた。2 サイクル目以降の充電曲線は初回充電曲線と重ならず、反応が異なることが示唆される。2 サイクル目以降も充放電曲線は重ならなかったが、充放電中の開回路電圧の緩和挙動を調べた結果、充電時には非常に遅く大きい電圧緩和が確認された。

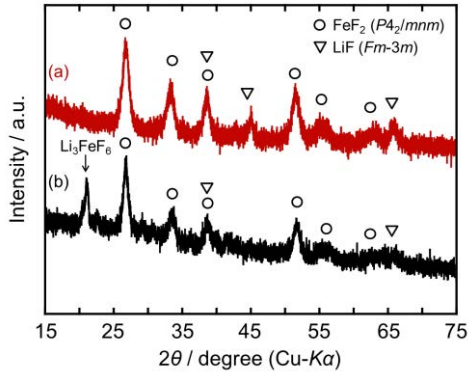


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the LiF/FeF_2 composites prepared under an atmosphere of (a) argon and (b) dry-air.

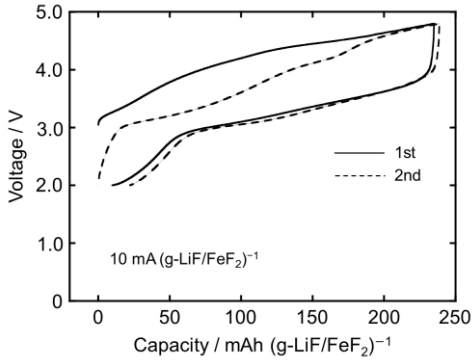


Fig. 2 Initial two charge–discharge curves for the LiF/FeF_2 composite prepared under an Ar atmosphere.

References

[1] H. Arai *et al.*, *J. Power Sources*, **68** (1997) 716.
[2] F. Badway *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(10) (2003) A1318.
[3] N. Yabuuchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 10035.
[4] S.W. Kim *et al.*, *Nano Today*, **7** (2012) 168.
[5] E. Kemnitz *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 4251.

1L35

新規ポリアニオン系正極材料 $LiFeSi_2O_6$ の電気化学特性の改善

坂爪 一匡[1]，○石田 直哉[1]，北村 尚斗[1]，井手本 康[1]（東理大[1]）

Improvement of Electrochemical Property of Polyanion Cathode Materials, Pyroxene Type $LiFeSi_2O_6$

Kazumasa Sakatsume[1], Naoya Ishida[1], Naoto Kitamura[1] and Yasushi Idemoto[1] (Tokyo Univ. of Science[1])

１．目的

Li イオン電池の正極材料として実用化されているオリビン型構造の $LiFePO_4$ は、その結晶構造が強固であることから高温においても熱安定性が高いという利点がある。$LiFePO_4$ は天然で知られるオリビンの化学組成 $ABSiO_4$ において Si を P に置換した材料であり、実容量約 160 mAh/g、エネルギー密度約 550 Wh/kg といった特徴がある。オリビン型構造は優れた熱安定性を持ち、ケイ酸塩である輝石型構造も同様に熱安定性に優れる [1]。近年、新規ポリアニオン系正極材料として輝石型構造の $LiFeSi_2O_6$ が報告された [2]。しかし、導電性が低く理論容量まで充放電容量が引き出せていない点、また、放電電位が 2.0 V vs. Li/Li^+以下であり正極材料としては低すぎる点などが問題である [2]。そこで本研究では、Fe サイトへの Co, Ni, Mn の置換、導電性の向上を目的としてボールミルを用いた炭素被覆と微粒子化を行い、GITT 法による Li^+の化学拡散係数の測定から元素置換及び炭素被覆による Li^+の拡散係数の変化を評価した。また、放射光 X 線回折、MEM、XAFS を用いて結晶・電子構造解析を行い、元素置換及び充放電反応が結晶・電子構造に与える影響を検討した。

２．実験

試料の合成は水熱合成法を用いた。$LiOH \cdot H_2O$, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, SiO_2 を所定比となるよう精秤し、H_2O を 25 ml 加えた後、オートクレーブを用いて 200 ℃で 72 時間加熱した。得られた前駆体を 100 ℃で 24 時間乾燥させ、粉砕して 500 ℃, 大気中で 6 時間仮焼し、950 ℃, 大気中で 12 時間本焼した [3]。得られた試料について XRD により相の同定、SEM により粒子形態観察、EDX により元素マッピングを行った。電気化学測定では、HS セルを用いて充放電サイクル試験により電極特性を検討した。充放電サイクル試験は電圧範囲 4.8-1.5 V または 4.8-2.2 V vs. Li/Li^+、正極は活物質 : 導電材(アセチレンブラック) : 結着剤(PTFE)を 5 : 5 : 1 の合剤電極を用いて、負極は Li、電解液は 1M-$LiPF_6$/EC : DMC(1 : 1)、セパレーターはポリプロピレンを用いて行った。開回路電位測定は各充放電の間に開回路時間をおいて測定した。また、試料の導電性を改善するために、遊星ボールミルを用いて試料と導電材(活物質に対して 1, 5, 10, 15, 20 wt.%)の混合を行った。これらの試料と充電後、及び放電後の電極について、放射光 X 線回折(BL02B2, BL19B2; SPring-8)測定を行い Rietveld 法(RIETAN-FP)により結晶構造解析を行った。また、XAFS(BL14B2; SPring-8)測定から遷移金属の価数を求めた。

３．結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折測定を行った結果、主要なピークは単斜晶系で帰属され、輝石型構造の試料が得られたことが確認された。合成した $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}Si_2O_6$ の放射光 X 線回折パターンを用いてリートベルト解析を行った結果、主相は輝石型の $C2/c$ で良好なフィッティング(R_{wp}=6.14 %, R_e=1.79 %)を示した。遊星ボールミルを用いた導電材との混合の結果、粒径が約 1 μm から約 300 nm に減少していることが分かった。$LiFe_{0.9}Mn_{0.1}Si_2O_6$ と導電材 10 wt.%の混合を行い、充放電試験を行った結果を Fig. 1 に示す。3.3 V 付近に Fe^{2+}/Fe^{3+}の酸化還元反応と考えられるプラトーが初めて観察され、カットオフ電位 4.8-2.2 V において約 60 mAh/g の可逆的な充放電容量が得られた。放電電位が約 2.0 V から約 3.3 V へと改善されたこと、そして、充放電容量が増加したことはエネルギー密度の増加に寄与しており、輝石型 $LiFeSi_2O_6$ を正極材料として利用できる可能性が示された。

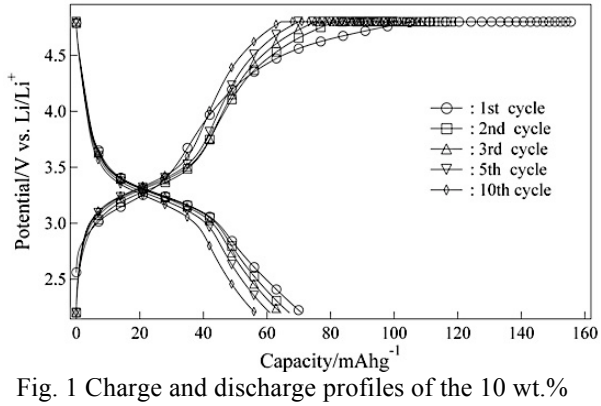


Fig. 1 Charge and discharge profiles of the 10 wt.% carbon-coated $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}Si_2O_6$ at 60 ℃.

1) J. Ni, Y. Kawabe, M. Morishita, M. Watada, N. Takeichi and T. Sakai, *J. Power Sources,* **195**, 8322 (2010).
2) S. Zhou, G. King, D. O. Scanlon, M. T. Sougrati and B. C. Melot, *Journal of The Electrochemical Society*, **161**, 1642 (2014).
3) M. Zhang, G. J. Redhammer, E. K. H. Salje and M. Mookherjee, *Phys. Chem. Minerals*, **29**, 609(2002).

1L36

Re-heating effect of Ni-rich cathode material on structure and electrochemical properties

Jae Hyeon Jo[1], Chang-Heum Jo[1], Hitoshi Yashiro[2], Sun-Jae Kim[1], Seung-Taek Myung[1]*(Sejong Univ.[1] and Iwate Univ.[2])

1. Introduction

Lithium-ion battery is a promising energy storage from portable to heavy-duty applications system. In this respect, Ni-rich materials have drawn significant attention because it has a higher reversible capacity with lower cost than $LiCoO_2$. However, Ni-rich material needs better electrochemical and structural performances upon cycling. Hence, we chose Ni-rich $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ to observe the structural, electro-chemical, and thermal stabilities when the as-synthesized $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ is post-heated at various temperatures. The re-heating effect for Ni-rich $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ was investigated because the process is required in surface modification and removal of adhered water molecules.

The Ni-rich $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ was re-heated at 200°C, 400°C, and 600°C, respectively, and then re-heated $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ was measured by using various measurement equipment and electrochemical tests to identify structural and electrochemical properties.

2. Experimental

Ni-rich $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ was synthesized via co-precipitation. The crystalline phase of the synthesized products was characterized by powder XRD using Cu-Kα radiation. Rietveld program was used to analyze the powder diffraction patterns of the products including the re-heated ones. Titration followed by Warder Method was carried for the all produced powders in quantify the amount of LiOH and Li_2CO_3. To analyze the surface of the active materials after re-heating, the powders were examined using a ToF-SIMS. Also, High-resolution transmission electron microscopy was employed to observe the surface of resulting re-heated particles. Electro-chemical test were carried out in coin type lithium cells. The electrolyte solution used was 1 $mol \cdot dm^{-3}$ $LiPF_6$ in ethylene carbonate–dimethyl carbonate (3:7 in volume). The cells were charged and discharged between 3.0 and 4.3 V at room temperature. AC-impedance measurements were carried out by applying a 1 MHz to 1 mHz frequency range with an AC-amplitude of 10 mV. Electrochemically delithiated powders were subjected to TGA (loaded sample amount: 10 mg) combined with in situ HT-XRD.

3. Results and discussion

Rietveld refinement results of XRD data for the as-synthesized and re-heated $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ at 200 °C, 400 °C, 600 °C in air show single phase $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ with R-3m space group. The amount of residual lithium compounds also enriched on the surface as the re-heating temperature increased. However, the $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ re-heated 200 °C did not experience lithium diffusion from the particle inside to surface. In the ToF-SIMS data, the spectra exhibit significant difference in the intensity for the Li_2O^+ (m = 30.03) and LiC_2^+ (m = 31.04) positive fragment. The electro-chemical performances of the as-synthesized and the re-heated $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ electrodes were cycled in the voltage range of 3 – 4.3 V by applying a constant current of 0.2 C-rate (54 mA g^{-1}) and the re-heated $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ at 200 °C delivered slightly higher discharge capacity, approximately 177 mAh g^{-1}, than that of the as-synthesized (173 mAh g^{-1}). Also, the retained capacity was also highest for the re-heated $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ at 200 °C (88 % of the first discharge capacity), whereas the retentions were 86 % for the as-synthesized and 75 % for the re-heated $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ at 600 °C. The AC-impedance was measured to understand the interfacial behavior before cycling test. It is clear that the $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$ re-heated 200 °C showed the lower surface resistance than any other cell. Details including thermal properties will be discussed in the conference site.

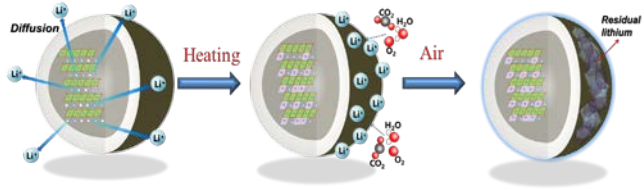


Figure1. Schematic formation process of LiOH and Li_2CO_3 during re-heating and/or cooling.

1L37

コバルトドープ酸化リチウムを正極材料とした高容量リチウムイオン二次電池

○小林弘明[1]，日比野光宏[1]，小笠原義之[1]，山口和也[1]，工藤徹一[1]，奥岡晋一[2]，
米原宏司[2]，小野博信[2]，住田康隆[2]，水野哲孝[1]（東大[1]，日本触媒[2]）

A High Capacity Li-ion Secondary Battery using Co-doped Li_2O Cathode
Hiroaki Kobayashi,[1] Mitsuhiro Hibino,[1] Yoshiyuki Ogasawara,[1] Kazuya Yamaguchi,[1] Tetsuichi Kudo,[1]
Shin-ichi Okuoka,[2] Koji Yonehara,[2] Hironobu Ono,[2] Yasutaka Sumida,[2] and Noritaka Mizuno[1]
(The Univ. of Tokyo,[1] Nippon Shokubai[2])

１．緒言

リチウムイオン二次電池正極の高容量化を目指す上で，酸化物イオンのレドックスを利用することが有効である．我々はメカノケミカル手法で Co をドープした Li_2O (Co-doped Li_2O) を正極に用いることで，酸化物イオン(O^{2-})と過酸化物イオン(O_2^{2-})のレドックスを含む 270 mAh g^{-1} の充放電が可能であることを報告した[1]．一方でこの値は Li_2O における O^{2-}と O_2^{2-}のレドックス反応の理論容量密度 897 mAh g^{-1} と比較してかなり小さな値であり，さらなる向上に向けた検討が必要である．本研究では活物質の合成条件，電極作製条件，電解液への添加剤の検討等を行い，高容量化を目指した．

２．実験

Co-doped Li_2O は Li_2O と $LiCoO_2$ を原子比 Co/(Co+Li) = 0.09 となるように混合し，遊星ボールミルを用いたメカノケミカル反応 (Pulverisette 7, Fritsch, 600 rpm, 10 h)によって調製した[1]．得られた試料，ケッチェンブラック(KB)，PTFE を 78:20:2 の重量比で混合し，Al メッシュに圧着後，ビニレンカーボネート(VC)に浸漬処理し正極とした．電気化学測定には 2032 型コインセルを用い，負極に Li 箔，セパレーターにガラスフィルター，電解液に VC を 5vol%添加した 1 M $LiPF_6$/(EC+DMC) (v/v = 1/1) を用いた．充放電試験は 50 mA g^{-1} で一定電気量まで充電後，1.5 V まで放電を行った．

３．結果および考察

Fig. 1(a)に Co-doped Li_2O の充放電プロファイルを示す．充電電圧は 3.2 V まで上昇した後，400 mAh g^{-1} まで 3.2 V で一定であった．放電時には 2.9 V プラトー領域と 2.5 V 以下のスロープ領域が見られ，450 mAh g^{-1} の放電が進行した．充電時よりも大きな電気量の放電は，充電電気量に加え，Co^{3+}から Co^{2+}への還元電気量を含むためである．一方，VC 浸漬処理無しの正極を VC 無添加電解液を用いて測定した場合の充放電プロファイルを Fig. 1(b)および(c)に示した．400 mAh g^{-1} 充電では不可逆分が大きく放電容量は 230 mAh g^{-1} となった(Fig. 1(b))．この値は 270 mAh g^{-1} 充電したときの放電容量 280 mAh g^{-1}(Fig. 1(c))よりも小さく，過充電による酸素発生によって，電極構造の部分的な破壊に起因したと考えられる．

Fig. 2 は Fig. 1(a)の測定の後，充電電気量を 450 mAh g^{-1} として全体で 10 回繰り返し充放電を行った結果である．充放電曲線の変化は非常に小さく放電容量低下も見られなかった．正極の VC 浸漬処理，および電解液への VC 添加によって正極表面に良好な SEI が形成されたことで，これまで我々が報告した値よりも大きく，また酸化物正極としては非常に大きな容量での繰り返し充放電が可能になったと考えられる．

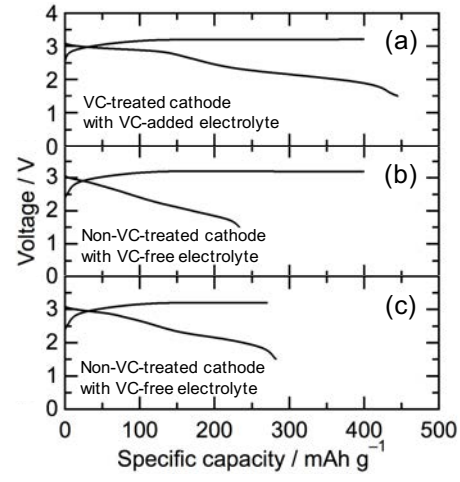


Fig. 1. The voltage curves of Co-doped Li_2O during charge/discharge. The cell employed VC-treated cathode with VC-added electrolyte or non-VC-treated cathode with VC-free electrolyte.

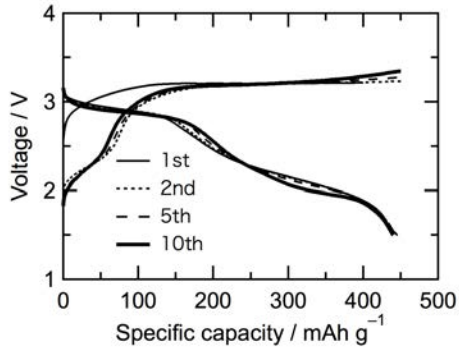


Fig. 2. The voltage curves of Co-doped Li_2O during charge/discharge. The cell was charged to 400 mAh g^{-1} (1st) and 450 mAh g^{-1} (2nd–10th).

参考文献：(1) H. Kobayashi *et al., J. Power Sources* **306**, 567 (2016).

L　会　場

第　2　日

2L01-2L12

2L01

溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池の電解液量に依存しない容量発現

○亀井優太朗，北沢侑三，生駒和，金子翔太，安藤歩未，小畑健造，獨古薫，渡邉正義
（横浜国大院工）

Effect of Volume of Solvate Ionic Liquid Electrolyte on Discharge Capacity of Lithium-Sulfur Battery
○Yutaro Kamei, Yuzo Kitazawa, Ai Ikoma, Shota Kaneko, Ayumi Ando, Kenzo Obata, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe (Yokohama National Univ.)

１．目的

正極活物質に単体硫黄を用いたリチウム-硫黄電池は、その高い理論容量（1672 mAh/g）から、低コストで高いエネルギー密度を実現する次世代二次電池として有望である。当研究室では、室温で液体の溶媒和イオン液体を電解質として用いることにより、実用化を阻んでいる要因の一つである硫黄化学種の電解液中への溶出について解決し、さらなる高容量化とサイクル安定化の検討を進めてきた[1]。一方でセル当たりの高いエネルギー密度達成のためには、より少ない電解液量での電池作動が必須であることが構成部材の重量比と発現容量の関係から想定されるため、本研究ではその基礎検討として溶媒和イオン液体電解質の液量が電池特性に対して与える影響について調べた。また液量低減に適した部材検討も行ったので報告する。

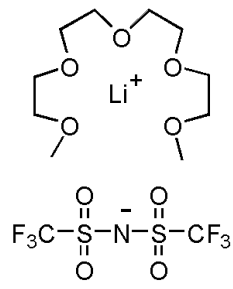


Fig.1. A chemical structure of [Li(G4)][TFSA].

２．実験

電解質として用いた溶媒和イオン液体[Li(G4)[TFSA] (Fig. 1)は、LiTFSA ($Li(CF_3SO_2)_2N$)と Tetraglyme (G4; $CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$)を等モル比で混合し 60℃で一晩以上撹拌することで得た。正極材には Ketjen Black と硫黄を 155℃の加熱処理にて複合化させたものと、バインダーの Poly(Vinyl Alcohol) (PVA)を 9:1 の比率で混合したものを用い、アルミ箔集電体上に塗布乾燥した(80℃, 12h)。ハーフセルの定電流充放電試験は CR2032 型コインセルを用い、30℃の恒温槽中、1/12C レート相当の電流密度で行った。

３．結果および考察

Fig.2 は、用いた電解液量（μL）を硫黄の重量（mg）で規格化した値 E/S と、充放電試験の初期放電容量および平均クーロン効率を示したものである。用いた電極中の硫黄含有量は約 0.3 ~ 0.7 mg/cm^2 であり、E/S の値に依存せず 800 ~ 1000 mAh/g 程度の容量発現をしていることが明らかになった。またクーロン効率についても同様に 98 ~ 99%の値が変化しないことから、本系では E/S が電極反応プロセスに大きな影響を及ぼさないことを示している。一般的に、汎用有機電解液を用いた場合には容量や効率は電解液量に強く依存するが、これは、電解液中への硫黄化学種の溶出により、液量に対して反応物質の濃度および反応中の粘度が変わるためであると考えられている[2]。一方溶媒和イオン液体の場合には、硫黄化学種の溶出がその弱いルイス酸/塩基性によって抑制されたことで E/S に依存しない特性が得られたと考えられる。

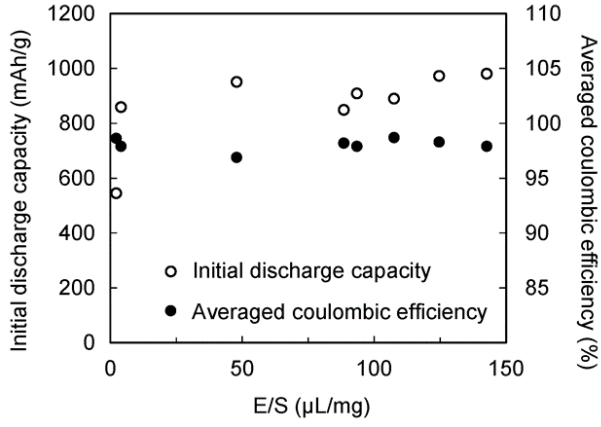


Fig. 2. Plots for the initial discharge capacity (opened) and coulombic efficiency (closed) against E/S.

参考文献

[1] K. Dokko, *et al*., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013), [2] M. Hagen *et al., J. Power Sources,* **264**, 30, (2014)

謝辞: 本研究は JST ALCA-SPRING の助成をうけて実施された。関係者各位に謝意を表す。

2L02

溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池特性のバインダーおよび炭素担持材料依存性

〇安藤歩未，金子翔太，生駒和，小畑健造，亀井優太朗，獨古薫，渡邉正義（横浜国大院工）

Dependencies of Li-S Battery Performance with Solvate Ionic Liquid Electrolyte on Binder and Supporting Carbons

Ayumi Ando, Shota Kaneko, Ai Ikoma, Kenzo Obata, Yutaro Kamei, Kaoru Dokko and Masayoshi Watanabe
(Yokohama National Univ.)

１．目的

当研究室ではオリゴエーテルである tetraglyme (G4)と lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (Li[TFSA])の等モル混合物から成る$[Li(G4)_1][TFSA]$ (Fig. 1)が溶媒和イオン液体として振る舞い，リチウム硫黄 (Li-S) 電池の電解液として用いた際，その低いルイス酸/塩基性により，反応中間体である Li_2S_x の溶出が抑制され，優れた特性を示すことを見出した.[1,2]

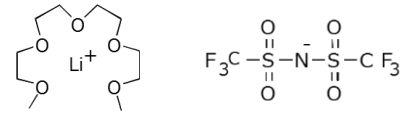


Fig. 1 Chemical structure of $[Li(G4)_1][TFSA]$.

一方，エネルギー密度の観点から電極当たりの硫黄担持量を増大させることは不可欠である。そのため本研究では溶媒和イオン液体を電解質とする Li-S 電池の高エネルギー密度正極の開発を達成することを目的に高硫黄担持の電極の作製および評価を試みた．本発表では炭素材料とバインダーが Li-S 電池の充放電特性に及ぼす影響について検討を行ったので報告する.

２．実験

炭素材料にはメソポーラス炭素を用い，バインダーは当研究室がこれまで用いていた poly(vinyl alcohol) (PVA) 及び carboxymethyl cellulose (CMC) を用いて電極を作製した.

硫黄と炭素を2:1の割合で混錬し155ºCで6時間加熱し硫黄炭素複合体 (C-S67wt%) を得た．正極は質量分率がC-S67wt%:バインダー =9:1となるよう作製し，負極にLi 金属，電解液に$[Li(G4)_1][TFSA]$を用いてコインセルを作製した．作製した電池を用いて温度30 ºC，電流密度140μA cm^{-2}で定電流充放電試験を行った.

３．結果および考察

PVAをバインダーに用いると硫黄担持量が少ない場合，1000 mA h g^{-1}-S 程度の良好な初期放電容量が得られるが，硫黄担持量増加に伴い電極のひび割れや剥離が生じ，高担持量化は困難であった．それに対し，それに対しCMCをバインダーに用いたところ，高硫黄担持量で，ひび割れ剥離の無い電極が得られた。

Fig. 2に，CMCをバインダーに用いたLi-S電池のサイクル特性を示す．CMCを用いることにより，高硫黄担持量の電極においてもサイクル安定性が高い充放電結果が得られ，電極面積あたりの容量を増大させることができた．これはCMCの強い結着性により，電極を厚膜化しても電極内の電子伝導パスが失われなかったためだと考えられる．一方，いずれの電極においても得られる初期放電容量(硫黄重量あたり)が850 mA h g^{-1}-S 程度とPVAの場合よりも減少したことから，バインダー種の結着性のみならず，電解液に対する膨潤性などが電池特性に大きな影響を及ぼすことが示唆された.

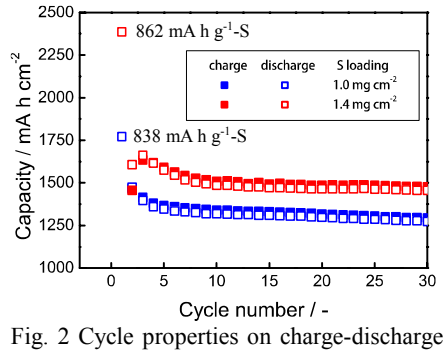


Fig. 2 Cycle properties on charge-discharge capacity of CMC electrodes.

当日は異なる炭素材料やバインダー材料を正極に用いた硫黄正極について，それぞれの細孔構造や結着性がLi-S電池の高エネルギー密度化に及ぼす効果について詳細に議論する予定である.

謝辞： 本研究は科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成を受けて実施した．関係各位に謝意を表す.

参考文献

(1) K. Dokko, *et al., J. Electrochem. Soc.,* **160**, A1304 (2013).
(2) N. Tachikawa *et al*., *Chem. Commun*., **47**, 8157 (2011).

2L03

溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池における正極中の導電助剤効果

○小畑 健造，生駒 和，金子 翔太，松前 義治，亀井 優太朗，獨古 薫，渡邉 正義，
（横浜国大院工）

Effect of Conductive Agent on Cathode Performance in Lithium-Sulfur Battery with Solvate Ionic Liquid

Kenzo Obata, Ai Ikoma, Shota Kaneko, Yoshiharu Matsumae, Yutaro Kamei, Kaoru Dokko and Masayoshi Watanabe (Yokohama National Univ.)

１．目的

本研究室では、ある種の Glyme 類と Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide(Li[TFSA])を等モル比で混合することで得られる溶媒和イオン液体が、リチウム硫黄(Li-S)電池の電解液としての優れた特性を持つことを発見した[1,2]。現在当研究室では、エネルギー密度向上に向けて硫黄活物質量を増やした高硫黄担持正極について検討を行っているが、正極の低い電気伝導性や反応時の膨張収縮に伴う導電パスの劣化が課題となっている。そこで、本研究では正極への導電助剤添加による問題解決及び電池性能の向上を目指し、導電助剤が Li-S 電池特性に与える影響を調査したので報告する。

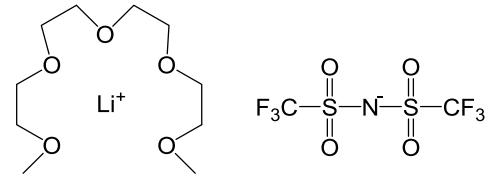


Fig. 1 Chemical structure of $[Li(G4)_1TFSA]$

２．実験

硫黄担体となる炭素材料として、連結メソ孔を持ち、更に高比表面積を有する CNovel (東洋炭素)を、バインダーポリマーとしてはポリビニルアルコール(PVA)及びカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いた。導電助剤としては VGCF (昭和電工)及び SuperP (TIMCAL)を使用した。硫黄と炭素材料を混練し、155°C で 6 時間加熱することで硫黄－炭素複合体を得た。これに導電助剤を添加した後、バインダーと共に Al 集電体上に塗布し硫黄炭素複合正極を作製した。その際、炭素:硫黄:バインダー:導電助剤の割合(重量比)は、30:60:10:X(X=0,3,6,9)とした。電解液に$[Li(G4)_1][TFSA]$を、負極に Li 金属を用いたコインセルを作成し、30°C、電流密度 140 μAcm^{-2} という条件で定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

バインダーに PVA を、導電助剤に VGCF を用いた電池の 1st の放電曲線及び 2nd の充電曲線を Fig. 2 に示す。導電助剤の添加によって過電圧が低減されたことがわかる。これは、VGCF が正極内で導電パスとして有効に働いた結果であると考えられる。次に正極あたりの放電容量に着目すると、X の値で、9< 0< 3< 6 という序列が見られた。導電助剤の添加は、導電パスの付与とイオンパスの阻害という二つの効果をもたらすと考えられる。X=3,6 において、導電助剤未添加の系よりも放電容量が増加したのは、導電パスの付与による硫黄の利用率向上という前者の効果が大きく寄与した為であると考えられる。一方で X=9 においては、導電助剤の存在が正極中のイオンの伝導を阻害するという後者の効果が大きくなり、放電容量の低下を招いたと考えられる。以上より、導電助剤の添加により過電圧の低下が可能であり、導電助剤の添加量を制御することによって、電池性能の向上を見込めることが示唆された。

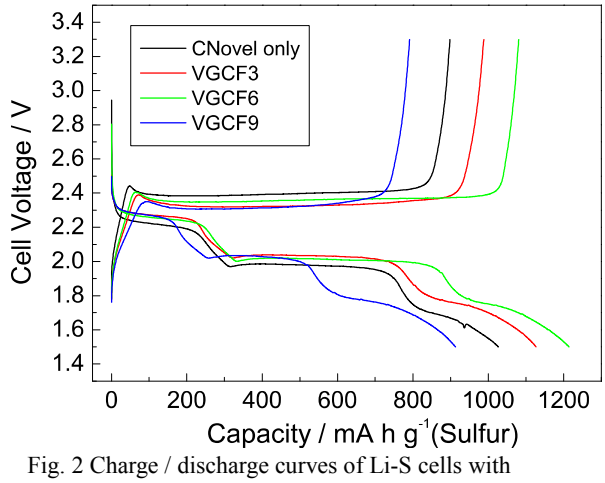


Fig. 2 Charge / discharge curves of Li-S cells with cathodes of CNovel : S : PVA : VGCF = 30 : 60 : 10 : X (mass ratio).

謝辞： 本研究は化学技術振興機構（JST）による先端的低炭素化技術開発（ALCA）の助成を受けて実施した。関係各位に謝意を表す.

(1) N. Tachikawa et al., *Chem. Commun.,* **47**, 8157(2011). (2) K. Dokko, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013).

2L04

ポリスルフィド溶出抑制を目的とした リチウム二次電池用 S/KB/カチオン交換ポリマー複合体正極の作製

○野口貴之[1]，横島時彦[2]，奈良洋希[2]，門間聰之[2]，逢坂哲彌[2]（早大院[1]，早大学理工学術院[2]）

Preparation of S/KB/Cation Exchange Polymer Composite Cathode to Suppress of Polysulfide Dissolution for Li Secondary Battery

Takayuki Noguchi,[1] Tokihiko Yokoshima,[2] Hiroki Nara,[2] Toshiyuki Momma,[2] and Tetsuya Osaka[2]
(Waseda Univ. Graduate School,[1] Faculty of Science and Engineering, Waseda Univ.[2])

1．目的　リチウムイオン二次電池用硫黄正極は，高い理論容量(1675 mAh/g)を有すため注目を集めている．しかし硫黄正極は，充放電過程にて生じる中間生成物であるポリスルフィドイオン(S_x^{2-})の電解液中への溶出という問題を有している．我々は今までに，イオン液体を含有するポリピロール薄膜を硫黄/Ketjenblack(S/KB)複合体電極上に電解重合法により形成し，S_x^{2-}の透過を抑制しつつ Li イオン(Li^+)を透過可能となる正極を実現してきた．本検討では，S_x^{2-}の透過抑制かつ Li^+の透過を目的としとした，より簡便な構造の実現のために，カチオン交換ポリマーを正極内に適用することを試みた．S/KB 複合体と種々のカチオン交換ポリマーとの複合正極の作製を行い，S/KB/カチオン交換ポリマー複合体正極の充放電特性について検討した．

2．実験　カチオン交換ポリマーとしては，Nafion，Poly(styrenesulfonate)(PSS)，およびカチオン交換特性と導電性を併せ持つ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)を選択し，それぞれ LiOH を用いてカチオン種を Li^+に置換を行った後に使用した．S/KB/カチオン交換ポリマー複合体正極は，S/KB/カチオン交換ポリマー複合体を S：KB：カチオン交換ポリマー=45：45：10(wt%)で作製した後，S/KB/カチオン交換ポリマー複合体：Polyvinylidene difluoride (PVdF)=90：10(wt%)で作製した．作製した正極はそれぞれ負極に金属リチウム，電解液に 1M Lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide - 1,2-Dimethoxyethane / 1,3-dioxolane (1：1, vol%)を用いてコインセルを作製し，電気化学的特性評価を行った．

3．結果および考察　まず Fig.1 に S/KB 複合体粉末，S/KB/PEDOT:PSS 複合体粉末，S/KB 複合体正極，S/KB/ PEDOT:PSS 複合体正極の SEM 像を示す．この結果から，まず粉末に関し，S/KB/PEDOT:PSS 複合体粉末と比べ，S/KB 複合体粉末では S/KB 複合体と考えられる表面粒子の存在がより明確に確認される．また正極構造に関し，S/KB/ PEDOT:PSS 複合体正極では S/KB 複合体正極よりも凝集体が存在するが確認される．また，同様の構造が他のカチオン交換ポリマーを用いた場合も確認された．以上より，カチオン交換ポリマーにより S/KB 複合体が包括され，凝集体を形成していることが示唆された．続いて，Fig.2 に S/KB 複合体正極と種々の S/KB/カチオン交換ポリマー複合体正極の，0.1-1 C での充放電レート特性試験結果を示す．この結果から，まずクーロン効率に関し，全ての S/KB/カチオン交換特性ポリマー複合体正極において S/KB 複合体と比較して大幅なクーロン効率の向上が確認された．したがって，カチオン交換ポリマーとの複合により S/KB を包括することで，ポリスルフィドの溶出が抑制可能であることが示唆された．また放電容量に関し，特に S/KB/PEDOT:PSS 複合体正極が最も優れることが確認された．これは，PEDOT:PSS が有するカチオン交換特性および電子伝導性により，ポリスルフィド溶出抑制と絶縁性の硫黄への導電性寄与の双方が作用したためであると考えられる．

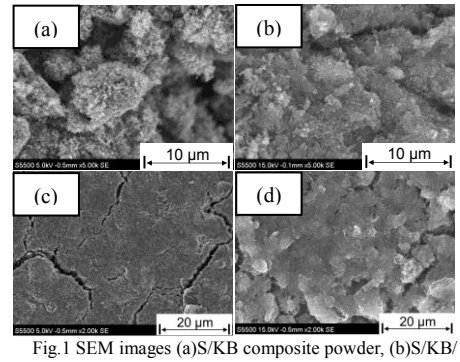


Fig.1 SEM images (a)S/KB composite powder, (b)S/KB/PEDOT:PSS composite powder, (c)S/KB composite cathode, (d)S/KB/PEDOT:PSS composite cathode

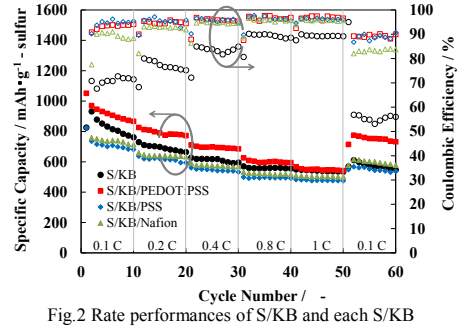


Fig.2 Rate performances of S/KB and each S/KB /Cation Exchange Polymer composite cathode

(1) N. Nakamura, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, *J. Power Sources*, **274** (2015) 1263-1266.
(2) N. Nakamura, T. Yokoshima, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A683-A689.

謝辞　本研究は一部 JST 先端的低炭素化技術開発特別重点領域次世代蓄電池(ALCA-SPRING)にて行われた．

2L05

多孔質集電体を適用したリチウム - 硫黄電池（LIS）の高エネルギー密度化の検討

○松井由紀子[1]，河野通之[2]，山縣雅紀[1,2]，石川正司[1,2]（関西大[1]，アイ・エレクトロライト[2]）

Development of sulfur positive electrode with three-dimensional porous current collector for high energy density lithium-sulfur battery (LIS)

Yukiko Matsui[1], Michiyuki Kono[2], Masaki Yamagata[1,2], and Masashi Ishikawa[1,2] ([1]Kansai Univ., [2]iElectrolyte LLC)

１．目的

リチウム-硫黄電池 (LIS) における硫黄正極の理論容量は 1672 mAh g^{-1} であり，LIB の正極性能を飛躍的に向上させる可能性がある．しかしながら，硫黄正極は低い電子伝導性に加えて，充放電過程で生成するリチウムポリスルフィドの電極からの溶出や体積膨張などの課題がある．この問題を解決するために，我々は，1 nm 以下の細孔を持つ多孔性活性炭に硫黄担持させることにより，硫黄の溶出を抑制しかつ電解液種類に依存しない安定したサイクル特性を示す硫黄正極の作製に成功した[1)]．さらに，硫黄や炭素材料と親和性の高いアルギン酸系バインダーを組み合わせることにより，出力特性の向上を達成した[2)]．次の課題として，LIB と同等あるいはそれ以上の高エネルギー密度化を LIS で実現するためには、硫黄正極の活物質ロード量の増大が必須となるが、単純に厚塗りした場合，集電延長による集電性の低下や，結着性低下による剥離やクラックが発生し電池特性の低下を招く．本研究では，厚塗りによる電池特性低下を低減させることを目的として，三次元網目状アルミニウム多孔質集電体 (3D-Al) に着目し，硫黄正極中の活物質充填量の増量を試みた．さらに作製した硫黄正極の充放電特性についても評価を行った．

２．実験

正極活物質に硫黄を含むミクロ多孔性活性炭から成る複合物，導電助剤にアセチレンブラック，バインダーにアルギン酸系バインダー (PowerBinder^{TM}, IEB-A0001)を 92:5:3 の割合で混合して，スラリーを調製した．これを 3D-Al に充填し，室温で乾燥して正極を作製した．比較用電極としてアルミ箔上に塗布した電極を作製した．3D-Al 電極中の硫黄重量は 4.3 mg cm^{-2}，塗布電極は 1.2 mg cm^{-2} である．電解液として，LiFSI/G4/HFE=10:8:40(=mol/mol/mol, G4 = tetraglyme, HFE = hydrofluoroether)を．対極に Li 箔を用い，ラミネート型の評価セルを構築した．電圧範囲は 1.0 −3.0 V とし，discharge 0.1 , 0.5, 1.0 C, charge 0.1 C 固定での出力特性を測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に LiFSI/G4/HFE 電解液中における 3D-Al 系電極とアルミ箔系電極を用いた評価セルの放電曲線を示す．3D-Al 電極系はアルミ箔系の約 4 倍の硫黄量であるにも関わらず、アルミ箔系電極とほぼ同じ放電曲線を得た．Fig. 2 に出力特性を示す．まず，アルミ箔系電極よりも 3D-Al 電極は高い放電容量を示した．これは，3 次元的構造による活物質からの集電性の向上，それに伴う活物質利用率の向上による効果と思われる．また，0.5 C や 1.0 C においても，3D-Al 系電極の放電容量は依然として高く，3D-Al 集電体の利用効果を確認できた．以上の結果より，3D-Al 集電体は LIS 電池の高エネルギー密度化に有効的といえる．また，種々の電池特性の評価から，3D-Al 集電体を活用した LIS の可能性について議論する．

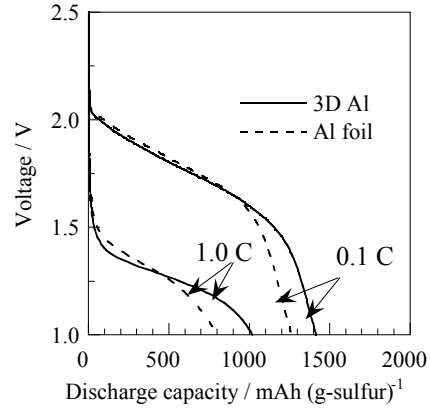


Fig. 1 Discharge curves of the test cells using the S-C composite positive electrodes with 3D-Al (—) and an Al foil (– –). Electrolyte: LiFSI/G4/HFE.

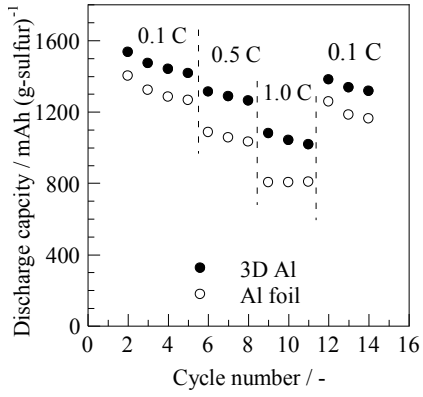


Fig.2 Discharge C-rate performance of a the test cells using the S-C composite positive electrode with 3D-Al (●) and an Al foil (○).

謝辞

本研究は科学技術振興機構（JST）先端的低炭素化技術開発 特別重点領域次世代蓄電池（ALCA-SPRING）の委託により実施した．

参考文献

1) T. Takahashi et al, *Prog. Nat. Sci.,* **25,** 612 (2015).
2)松井由紀子 他，第 55 回電池討論会要旨集, 2C09 (2014), p.228.

2L06

酸化ルテニウムナノシートを用いた 薄膜型全固体電気化学キャパシタの作製と曲げ特性評価

○本宮徹也・鈴木真也・宮山　勝（東京大学）

Fabrication and Bending Characterization of All-Solid-state thin-film Electrochemical Capacitors using Nanosheets of Ruthenium Oxides

T. Hongu, S. Suzuki, M. Miyayama (The University of Tokyo)

１．目的

デバイスの柔軟化が進み、フレキシブル電池はその電源として注目されている。特に、液漏れの恐れがなく安全性の高い全固体電気化学キャパシタの開発及びフレキシブル化が期待されている。また、ウェアラブル機器等への応用には、省スペースの薄膜型デバイスが求められる。本研究では、液相法により薄膜にすることが可能な酸化ルテニウムナノシート(RuO_2–NS)に着目した。RuO_2–NS 積層薄膜はプロトン・電子混合伝導体として、高容量密度薄膜型全固体電気化学キャパシタを実現する電極材料として期待される。また、我々のグループは RuO_2–NS 積層薄膜が曲げ変形時にも混合伝導性を保つことを報告している[1]。これは、RuO_2–NS 積層薄膜がフレキシブル化に適していることを示唆する。そこで本研究では、RuO_2–NS を用いた薄膜型全固体フレキシブル電気化学キャパシタの開発を目的とし、その作製と曲げ特性評価を行った。固体電解質にはポリテトラフルオロエチレンパーフルオロスルホン酸(Nafion)を用いた。

２．実験

既報[2]に従い、合成した層状ルテニウム酸化物を層剥離することで RuO_2-NS 分散液を作製した。また、この分散液を用いた電気泳動法により RuO_2-NS 薄膜を 2 つ作製した。これらを Nafion 分散液により接着することで薄膜型全固体電気化学キャパシタ(RuO_2-NS|Nafion|RuO_2-NS)とし、温度 30℃、相対湿度 98%の条件下で定電流充放電試験により特性を評価した。更に、このキャパシタに曲率半径 r = 10, 6, 3 mm の曲げ変形を加えた状態で同様に特性評価を行った。

３．結果および考察

原子間力顕微鏡での観察の結果、RuO_2-NS 薄膜の厚さは 3×10^2 nm と見積もられた。0.5 M H_2SO_4 aq.電解液中において RuO_2-NS 薄膜電極の充放電試験を行った結果、RuO_2-NS|Nafion|RuO_2-NS の単位面積当たりの推定容量は 6.2 μAh cm^{-2} であった。

Fig.1 に作製したキャパシタの定電流充放電試験結果(変形前 20 サイクル目の充放電曲線及び r = 3 の変形時の放電曲線)を示す。0.5 V 付近で RuO_2 の酸化還元反応に由来する可逆な電位平坦部を示し、20 サイクル目において 4.7 μAh cm^{-2} の放電容量を示した。この容量は、推定容量の約 76%の値である。Fig.2 に曲げ変形時の放電容量を示す。作製したセルは、曲げ変形時にも変形前に匹敵する放電容量を示した。このことから、変形使用時においても、蓄電機能を発揮していることが示唆された。r = 6, 3 mm の変形では、放電容量が変形前の約 84%となった。Fig.1 において電池電圧降下が観測されたことから、この容量低下は変形による内部抵抗値の増加によるものと考えられる。

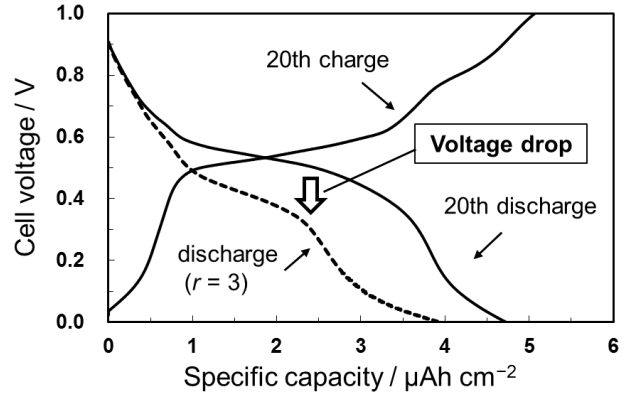


Fig.1 Galvanostatic charge/discharge curves of RuO_2-NS|Nafion|RuO_2-NS. The current density was 50 μA cm^{-2}.

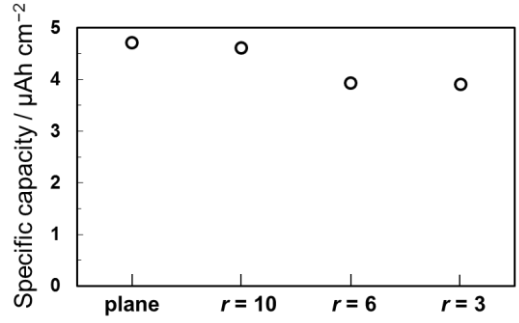


Fig.2 Discharge specific capacity of RuO_2-NS|Nafion|RuO_2-NS in bending condition.

以上より、本研究において、RuO_2–NS を用いた薄膜型全固体フレキシブル電気化学キャパシタの作製に成功した。作製したキャパシタは大きな曲げ変形に対して容量が低下し、これは変形による内部抵抗値の増加に起因することが示唆された。

【参考文献】

[1] 本宮ら, 第 28 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, 1PQ12, (2015).
[2] W. Sugimoto, *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed*., **42**, 4092–4096, (2003).

2L07

PLD で成膜した Li_3PO_4 固体電解質/ $LiCoO_2$ 電極界面のイオン伝導

○白木将[1]，鈴木竜[1]，河底秀幸[1]，清水亮太[1]，白澤徹郎[2]，一杉太郎[1,3]
（東北大 AIMR[1]，東大物性研[2]，東工大理工[3]）

Ion conductivity across Li_3PO_4/$LiCoO_2$ interfaces fabricated using PLD
Susumu Shiraki,[1] Toru Suzuki,[1] Hideyuki Kawasoko,[1] Ryota Shimizu,[1] Tetsuro Shirasawa,[1] and Taro Hitosugi[2]
(AIMR, Tohoku Univ.,[1] ISSP, Univ. Tokyo,[2] Tokyo Tech[2])

１．目的

正極、負極および電解質のすべてが固体で構成される全固体リチウム電池は、安全性の面から次世代の高性能蓄電池として期待されている。しかしながら、実用化に向けては様々な問題があり、特に固体電解質/電極界面の界面抵抗を低減することが急務である。我々はコバルト酸リチウム $LiCoO_2$（LCO）の表面に RF スパッタで窒素添加したリン酸リチウム Li_3PO_4（LPO）固体電解質を成膜し、極めて低い界面抵抗を示す全固体薄膜電池を作製することに成功した[1]。本研究では、さらに低い界面抵抗の実現と界面抵抗発生のメカニズム解明を目指し、ArF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法（ArF-PLD）による固体電解質 LPO 薄膜の作製と LPO/LCO 界面のイオン伝導特性について報告する。

２．実験

全固体薄膜電池を真空プロセスにより作製した。まず、集電体として(111)配向した Au 薄膜を Al_2O_3(0001)基板上に作製した。その後、正極として c 軸配向した LCO 薄膜を KrF-PLD により作製した。次に固体電解質として LPO を ArF-PLD にて堆積した。最後に負極として Li 金属薄膜を加熱蒸着により作製した。

３．結果および考察

図(a)に薄膜電池のサイクリックボルタンメトリ（CV）測定の結果を示す。3.9 V、4.08 V、4.2 V に LCO への Li イオンの挿入脱離を示す特徴的なピークが観測された。また、1-3 サイクルで CV 曲線の形状に大きな変化はなく、充放電サイクルによる劣化はほとんどないことも分かった。図(b)にインピーダンス測定の結果を示す。充電状態（V_{oc}= 4.29 V）では高周波領域の電解質抵抗に起因する円弧に加え、低周波領域に界面抵抗に起因する円弧が観測された。円弧の大きさから導出した LPO バルクのイオン伝導は 5.3×10^{-7} S/cm、界面抵抗は 12 Ωcm^2 であった。スパッタ法に比べて、PLD で成膜した LPO と LCO 界面では、再現性良く低い界面抵抗が得られ、良好な接合界面が形成されていると考えられる。講演では、LPO 成膜時に導入したアルゴンガス、酸素ガスの効果についても報告予定である。

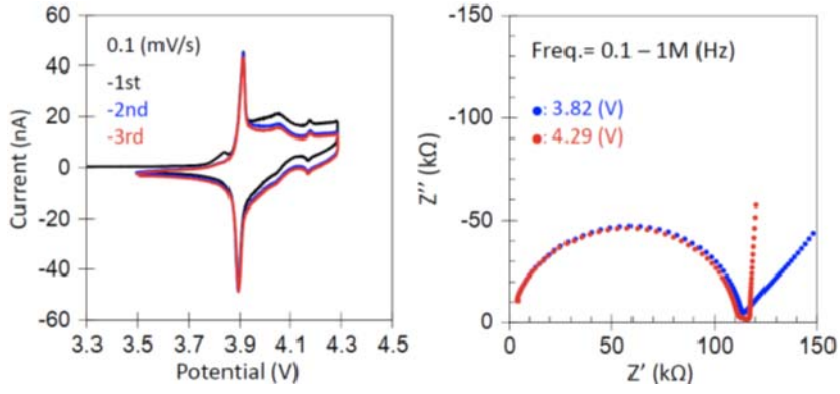


図 (a)サイクリックボルタンメトリ（CV）測定の結果
（b）LPO/LCO 界面のインピーダンス測定結果

［謝辞］本研究はトヨタ自動車、NEDO、JST-ALCA および科研費の支援を受けて行われた。

(1) M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu, and T. Hitosugi, *Nano Lett*. **15**, 1498 (2014).

2L08

$Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O_4/Li_3PO_4$ 界面におけるイオン伝導とその充放電サイクル依存性

○河底秀幸 [1]，白木将 [1]，鈴木竜 [1]，清水亮太 [1]，一杉太郎 [1,2]（東北大 WPI-AIMR[1]，東工大理工 [2]）

Ionic conduction at $Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O_4/Li_3PO_4$ interface and its charge-discharge cycle dependence

Hideyuki Kawasoko[1], Susumu Shiraki[1], Toru Suzuki[1], Ryota shimizu[1], and Taro Hitosugi[1,2]
(Tohoku Univ.[1], Tokyo Tech.[2])

1．目的

高いエネルギー密度を有する全固体リチウム電池の実現を目指し、動作電圧が 5 V 級の正極材料、$Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O_4$ (LNMO)の活用に注目が集まっている[1]。しかし、この正極材料を採用した全固体リチウム電池では、正極と固体電解質の間の界面抵抗が高く[2]、出力密度の向上が難しい。したがって、界面抵抗の発生メカニズム解明やその低減が強く望まれている。そこで我々は、LNMO エピタキシャル薄膜を用いた薄膜モデル電池を作製し、電気化学特性評価を通して、電極/電解質界面でのイオン伝導について考察した。

2．実験

Nb ドープ $SrTiO_3$(100)基板上に、集電体 $LaNiO_3$、正極 LNMO、固体電解質 Li_3PO_4(アモルファス)、負極 Li を積層させた全固体薄膜電池を作製し、その電気化学特性を評価した。なお、これら一連の実験では一度も大気暴露せず、すべてのプロセスを超高真空下で行った。

3．結果および考察

X 線回折から $LaNiO_3$(100) (厚み: 20 nm)と LNMO(100) (厚み: 60 nm)薄膜のエピタキシャル成長を確認した。薄膜電池のサイクリックボルタンメトリー測定では、LNMO 中の Ni と Mn の酸化還元反応に対応するピークのみを確認した。また、100 サイクルの充放電後において、容量の劣化はみられなかった。交流インピーダンススペクトルでは、バルク抵抗成分以外に、電極/電解質間の界面抵抗に起因すると考えられる 2 つの円弧成分を低周波数側で観測した。当日は、交流インピーダンススペクトルの円弧の帰属、界面抵抗の電位依存性や充放電サイクル依存性についても議論する。

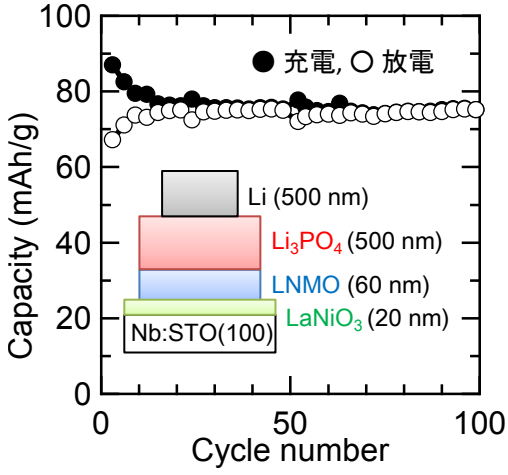


図 1. LNMO 全固体薄膜電池における充放電容量のサイクル依存性。模式図は作製した全固体薄膜電池の構造。

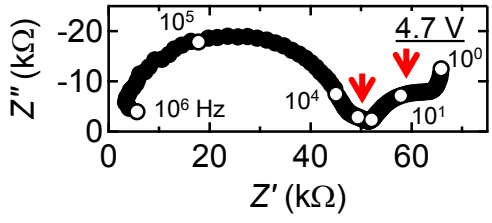


図 2. 交流インピーダンススペクトル(4.7 V)。赤矢印は界面抵抗に起因する成分。

4．謝辞

本研究は、トヨタ自動車株式会社、NEDO、JST-ALCA、JST-CREST、科学研究費助成事業の支援を受けて行われた。

[1] D. Liu *et al*., RSC Adv. **4**, 154 (2014).
[2] J. Li, *et al*., Adv. Energy Mater. **5**, 1401408 (2015).

2L09

Li_2MnO_3 エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池の作製と電気化学特性評価

○引間和浩[1]，田港聡[1]，鈴木耕太[1]，平山雅章[1]，菅野了次[1]，田村和久[2]（東工大院[1]，原研 SPring-8[2]）

Electrochemical properties of all-solid-state thin film batteries using epitaxial Li_2MnO_3 electrode

Kazuhiro Hikima[1], Sou Taminato[1], Kota Suzuki[1], Masaaki Hirayama[1], Ryoji Kanno[1], Kazuhisa Tamura[2]
(Tokyo Tech[1], JAEA[2])

１．目的

低コストで安全性に優れるリチウムマンガン酸化物は，液系リチウム電池正極材料として期待されているが，有機電解液との界面で Mn 溶出などが進行し構造安定性に課題がある．一方，固体電解質を用いた全固体電池では副反応が抑制され，高いサイクル安定性の発現が期待できる．中でも層状岩塩型リチウム過剰マンガン酸化物(Li_2MnO_3)は液系電池において，初期充電過程での構造相転移を経て 250 mAh g^{-1} 以上の高容量を示すとされている[1]．液系電池ではサイクル安定性に乏しいことが報告されているが，全固体電池での特性は明らかになっていない．本研究では，Li_2MnO_3 エピタキシャル膜を用いた全固体薄膜電池について，電気化学特性を評価し，相転移前後の構造変化を調べることで，固固界面における電極反応機構を検討した．

２．実験

パルスレーザー堆積法で Al_2O_3(0001)単結晶基板上に集電体 $SrRuO_3$(111)及び Li_2MnO_3(001)薄膜を合成した．X 線回折測定，X 線反射率測定を用いて薄膜の配向，膜厚，表面粗さ，及び密度を評価した．薄膜電極上にマグネトロンスパッタリング法を用いて固体電解質 Li_3PO_4，真空蒸着法で Li 負極を積層させ全固体薄膜電池を作製した．充放電レート約 0.2 C，電位範囲 2.0–4.8 V (*vs.* Li/Li^+)で定電流充放電試験を行い，電気化学特性を評価した．充放電反応中における Li_2MnO_3 の構造変化を調べるため，SPring-8 BL14B1 で表面 X 線回折測定を行った．電池作製時，初回充放電後，5 サイクル充放電後において電極内部と表面の結晶構造を調べた．

３．結果および考察

Fig. 1 に厚さ 40 nm の Li_2MnO_3 膜を用いて作製した全固体電池の充放電曲線と dQ/dV 曲線を示す．初回充電時 4.6 V 付近に電位平坦部，および対応する酸化反応のピークが観測された．初回放電容量は 180 mAh g^{-1} であった．2 サイクル以降，酸化還元反応電位が変化するとともに，5 サイクルまで放電容量が徐々に増加した．以降，20 サイクル目まで放電容量 270 mAh g^{-1} を維持した．Li_2MnO_3 は全固体電池において，優れたサイクル安定性を示す．充放電後の Li_2MnO_3 は結晶構造が変化し，初期サイクル中に構造相転移が進行することが明らかになった．一方，液系電池では初回充放電時に相転移が完了し，以降急激に放電容量が減少した．固体電解質との界面では，液系電池と異なる相転移挙動を示すことが分かった．初期の相転移後に現れた相が，可逆的な Li 脱挿入反応に寄与したと考えられる．以上より，Li_2MnO_3 はサイクル安定性に優れる全固体電池用の高容量正極材料となることを見出した．相転移後の優れたサイクル安定性を，相転移前後の構造変化から議論する．

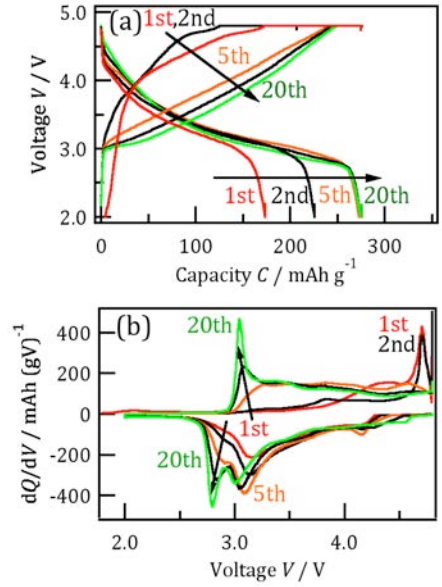


Fig. 1 (a) Charge-discharge curves and (b) dQ/dV curves of an all-solid-state battery $Li_2MnO_3/Li_3PO_4/Li$.

謝辞

本研究は，国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発事業(ALCA)の一環として実施された．

参考文献

(1) M.Sathiya *et al*, *Nature materials*, **12**, 827-835 (2013).

2L10

PLD 法による非晶質 Li_3PS_4 電解質薄膜の合成と電気化学特性

○権振，佐藤大智，鈴木耕太，平山雅章，菅野了次（東工大）

Synthesis and electrochemical property of amorphous thin-film Li_3PS_4 electrolyte synthesized by PLD method

Zhen Quan, Daichi Sato, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama and Ryoji Kanno (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

電極/電解質界面の密着性に優れた全固体薄膜電池の電池性能は、固体電解質薄膜のイオン導電率に強く影響される。なかでも Li_2S-P_2S_5 系ガラスは硫化物ガラスで最も高い伝導性を示すため、固体電解質薄膜としての応用が期待されている。パルスレーザー堆積(PLD)法では製膜中のリチウム蒸発により組成ずれが起こるが、イオン導電率がリチウム含有量に大きく影響される Li_2S-P_2S_5 ガラス系において、合成条件を変えたときの薄膜組成の変化とイオン導電率の関係は明らかになっていない。本研究では、結晶性の $Li_{3+5x}P_{1-x}S_4$ ターゲットを用いて PLD 法により非晶質の Li_3PS_4 電解質薄膜を合成し、ターゲット組成が固体電解質薄膜のイオン導電率に与える影響を調べた。また、最も高いイオン導電率が確認された非晶質 Li_3PS_4 電解質薄膜を用いて全固体薄膜セルを構築し、電池特性を評価した。

２．実験

Li_2S と P_2S_5 を出発物質として、組成の異なる $Li_{3+5x}P_{1-x}S_4$ (x = 0–0.2)ターゲットを固相法で合成した。Li_3PS_4 電解質薄膜は PLD 法を用いて室温で合成した。櫛型金電極を電解質薄膜表面に蒸着し 12.5–75.5 °C の温度範囲でインピーダンス測定を行い、イオン導電率を調べた。RF スパッタリング法で $LiCoO_2$ 正極と Li_3PO_4 電解質を、真空蒸着法で金集電体と Li 負極を積層させて、$Li/Li_3PS_4/Li_3PO_4/LiCoO_2/Au$ 全固体薄膜電池を構築した。作成した全固体薄膜セルの $LiCoO_2$ 正極に対して 0.1 C の電流密度で定電流充放電試験を行い、電池特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に結晶性 $Li_{3+5x}P_{1-x}S_4$ (x = 0–0.2) ターゲットを用いて合成した電解質薄膜のアレニウスプロットを示す。x = 0.05 のターゲットで作成した薄膜は、室温において 7.29×10^{-4} S cm^{-1} の最も高いイオン導電率を示した。x = 0 のターゲットを用いた薄膜は、Li の蒸発に伴い低イオン導電相の $Li_4P_2S_6$ と硫黄が生成されることが Raman 分光法により確認された。x > 0.05 の場合、薄膜中のリチウム濃度の増加と低イオン導電相の Li_7PS_6 の結晶化によりイオン導電率が低下したと考えられる。ターゲットの組成を変化させて製膜過程のリチウム蒸発量を補うと、リチウムイオン導電に適した薄膜の組成を得ることができた。Fig. 2 に $Li/Li_3PS_4/Li_3PO_4/LiCoO_2$ 全固体薄膜電池の充放電曲線を示す。$LiCoO_2$ 正極と Li_3PS_4 電解質間の高抵抗層の生成を防ぐため、Li_3PO_4 電解質(σ= 2×10^{-7} S cm^{-1})を導入した。酸化物系電解質を用いた $Li/Li_3PO_4/LiCoO_2$ 全固体薄膜電池に比べ、硫化物系電解質の電池では分極が減少し、大きな可逆容量が確認された。酸化物薄膜電解質に比べ高いイオン導電率を有する Li_3PS_4 電解質薄膜を用いると、全固体薄膜電池の特性が向上することを明らかにした。

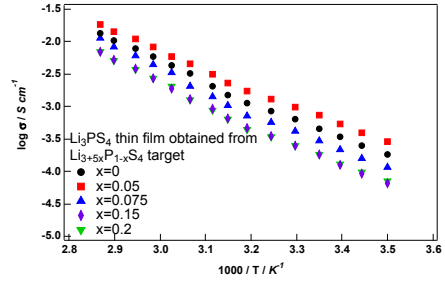


Fig. 1 Temperature dependence of the conductivity for Li_3PS_4 thin films prepared from $Li_{3+5x}P_{1-x}S_4$ targets (x = 0–0.2).

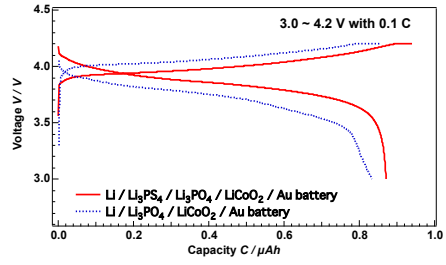


Fig. 2 Charge-discharge curves of $Li/Li_3PS_4/Li_3PO_4/LiCoO_2$ and $Li/Li_3PO_4/LiCoO_2$ all-solid-state thin film battery.

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構(JST)、先端的低炭素化技術開発(ALCA)事業の特別重点領域次世代蓄電池プロジェクトの一環として実施された。

2L11

深さ分解 X 線吸収法による硫化物全固体リチウム二次電池電極・電解質界面の反応機構解明

○陳 科政[1]，森 拓弥[1]，折笠 有基[1]，伊東 裕介[2]，由淵 想[2]，松山 拓矢[2]，林 晃敏[2]，辰巳砂 昌弘[2]，新田 清文[3]，宇留賀 朋哉[3]，内本 喜晴[1]（京大[1]，阪府大[2]，JASRI[3]）

Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopic Study on Reaction Mechanism at the Cathode/Electrolyte Interface of All-solid-state Lithium Rechargeable Battery

Kezheng Chen,[1] Takuya Mori,[1] Yuki Orikasa,[1] Yusuke Ito,[2] Omoi Yubuchi,[2] Takuya Matsuyama,[2] Akitoshi Hayashi,[2] Masahiro Tatsumisago,[2] Kiyofumi Nitta,[3] Uruga Tomoya,[3] and Yoshiharu Uchimoto[1]
(Kyoto University.,[1] Osaka Prefecture University.,[2] JASRI.[3])

１．目的

硫化物固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池は、高いエネルギー密度と安全性を有する蓄電デバイスとして注目を集めている。しかし、従来の液体電解質を用いた系より、電極･固体電解質界面での界面抵抗が大きく、出力特性は液系のリチウムイオン電池に及ばない場合が多い。電極･固体電解質界面抵抗の要因として、空間電荷層の形成[1]、反応生成層の成長[2]などの報告があるが、その詳細は未だ明らかになっていない。本研究では、薄膜モデル電極を用い、電気化学測定及び電子・局所構造を nm オーダーで解析可能な深さ分解 X 線吸収分光法（深さ分解 XAS）測定[3]によって、$LiCoO_2$ 正極と Li_2S-P_2S_5 硫化物固体電解質の界面構造を明らかにし、Li_3PO_4 による界面修飾の効果を解明した。

２．実験

パルスレーザーデポジッション法により、$LiCoO_2$ 薄膜電極および電解質 Li_2S･P_2S_5 を積層し、モデル電極・電解質界面を作製した。また、固固界面に、酸化物固体電解質である Li_3PO_4 を中間層として導入した。薄膜試料を用いて、液体電解質と併用した 3 極式セルを構築し電気化学インピーダンス測定を行った。深さ分解 XAS は SPring-8 BL37XU にて、Co K 吸収端を測定した。

３．結果および考察

インピーダンス測定から得られた電荷移動抵抗の電位依存性を Fig. 1 に示す。中間相が無い場合、高電位側で電荷移動抵抗が劇的に増加しているのに対し、中間層 Li_3PO_4 を導入することにより、これを抑制できていることがわかる。深さ分解 XAS から算出した Co の K 吸収端におけるバルクから電極・電解質界面にかけてのエネルギーシフト量を Fig. 2 にプロットした。低角度側ほど電極・電解質界面付近の情報をより多く含んでいる。低角度側では顕著な吸収端エネルギーシフトがみられたが、Li_3PO_4 の導入により、これが抑制された。Li_3PO_4 が緩衝層として、固固界面における反応生成層の形成を抑制していることを示唆している。

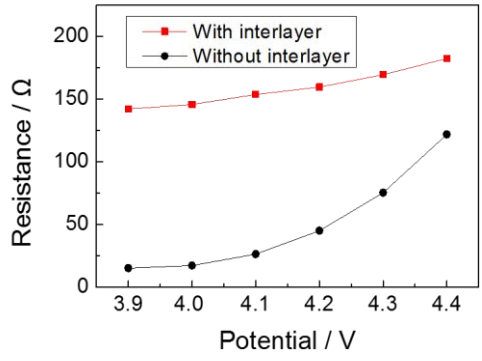


Fig. 1. Potential dependence of interface resistance of thin film electrodes with (●) and without (■) Li_3PO_4 interlayer.

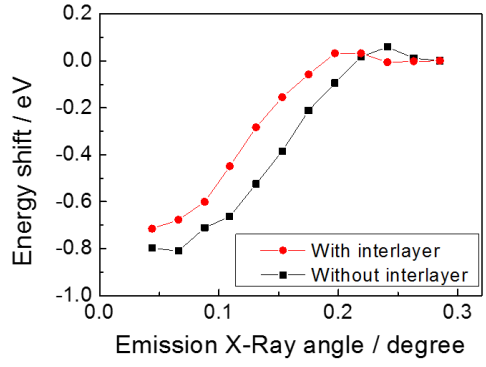


Fig. 2. Energy shift of depth-resolved Co K-edge XAS of $LiCoO_2$ thin-film electrodes with (●) and without (■) Li_3PO_4 interlayer.

(1) K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakugachi, R. Ma, M. Osada, and T. Sasaki, *Solid. State. Ionics*. **179**, 1333 (2008).
(2) A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Chem. Mater.* **22**, 949 (2010).
(3) T. Okumura, T. Nakatsutsumi, T. Ina, Y. Orikasa, H. Arai, T. Fukutsuka, Y. Iriyama, T. Uruga, H. Tanida, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Mater. Chem.* **21**, 10051 (2011).

謝辞：本研究は JST ALCA-SPRING の一環として行われたものであり、関係各位に感謝いたします。

2L12

透光性 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 固体電解質を用いた電池作製と特性評価

○姿　祥一[1]，齋藤紀子[1]，渡邉　賢[1]，大西　剛[1]，田村直貴[1,2]，金　済徳[1]，本間　格[1,2]（物材機構[1]，東北大[2]）

Preparation and Characterization of Translucent $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte for Lithium Ion Battery

Shoichi Sugata,[1] Noriko Saito,[1] Ken Watanabe,[1] Tsuyoshi Ohnishi,[1] Naoki Tamura,[1,2] Je-Deok Kim,[1] and Itaru Honma[1,2]
(NIMS,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン 2 次電池に多く用いられている有機系電解液は可燃性の懸念があるため，電池の安全性・信頼性向上の観点から，電解液を用いない全固体電池が注目されており，全固体化にはリチウムイオン導電性の高い固体電解質が求められている．その電解質材料の一つに，ガーネット型リチウムイオン導電体 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$（LLZ）があり，Murugan らの報告で高い導電性（4.67×10^{-4} S cm^{-1}）を示すことが報告されている[1]．さらに LLZ は Li に対して安定で，負極に Li 金属を選択できる利点もある．しかし実用化においては，全固体電池は大電流オペレーションに難点があり，デンドライト析出の抑制の点でも均一で密度の高い電解質が求められている．また，一般にバルク型の全固体電池は電極-電解質固体界面の抵抗が高く，電池の作動に障害となるので，形成が容易で抵抗の低い界面を持つ電池の開発が望まれている．

本発表では，溶液法により合成した LLZ を熱間等方圧加圧（HIP）処理して緻密化し，その LLZ を電解質に用いて電池セルを作製し，電気特性を評価した．正極をゲル状正極合材とすることで，電極-電解質界面の空隙を減らし，イオン電導パス形成による界面抵抗低減を試みた．

２．実験

ペッチーニ法を用いて LLZ 試料を作製した[2]．硝酸リチウム，硝酸ランタン，硝酸ジルコニル，硝酸アルミニウムを原料として水に溶解し，エチレングリコール，クエン酸を加えて透明になるまで撹拌した．Al の添加量は 1wt%とした．溶液を加熱して水を蒸発させ，さらに過熱してエステル化反応によりゲル状化合物を得た．ゲル状化合物を 450°C で加熱して炭化し，炭化した化合物を粉砕して 700°C で加熱して有機成分の除去を行い，その後酸素中 750°C で加熱した．加熱後の試料を乳鉢で粉砕後，ペレット成形後 CIP 処理し，酸素中 1180°C で加熱して LLZ 焼結体を得た．その後，Ar 中 127 MPa，1180°C で HIP 処理を行い，LLZ を緻密化した．

コインセルを作製して電池特性評価した．インピーダンス試験は，LLZ の両面に Au 蒸着し，2 端子法で測定した．セルの電解質には LLZ，正極活物質には $LiFePO_4$（LFP），負極には Li 金属を用いた．60°C にて，電圧範囲 2.5–3.9 V，電流密度 1/50 C レートで定電流充放電測定を実施した．

３．結果および考察

作製した LLZ 試料の XRD 測定の結果，単相のガーネット型構造であった．LLZ ペレットの焼結密度は 5.1 g cm^{-3} で，緻密で透光性を示す焼結体が得られた．Fig. 1 に電池セルの定電流充放電試験結果を示す．正極活物質重量あたり充電容量 168 mAh/g，放電容量 169 mAh/g の容量を示した．LFP の Fe^{2+}/Fe^{3+}の酸化還元の理論容量は約 170mAh/g であり，電池セルで正極活物質の容量がほぼ発揮された．負極の Li 金属にも安定で，副反応による容量も見られず，クーロン効率が高い．

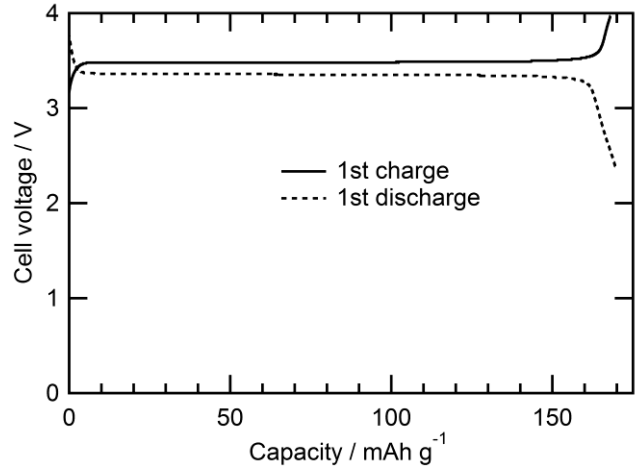


Fig. 1 Charge-discharge profiles of [$LiFePO_4$/ LLZ/ Li] cell.

(1) R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7778 (2007).
(2) M. Kakihana and M. Yashimura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **72**, 1427 (1999).

L　会　場

第　3　日

3L01-3L27

3L01

高リチウムイオン伝導性 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 系固体電解質材料の作製と評価

○竹内雄基，獅子原大介，彦坂英昭，水谷秀俊　（日本特殊陶業株式会社）

Fabrication and characterization of highly Li ion-conductive $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte

Yuki Takeuchi, Daisuke Shishihara, Hideaki Hikosaka and Hidetoshi Mizutani (NGK SPARK PLUG Co., LTD.)

１．目的

Liイオン伝導性無機固体電解質は全固体電池やLi－空気電池などの次世代蓄電池への応用が期待されている。特にガーネット型構造を有する$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)[1]は、広い電位窓と高イオン伝導性を兼ね備えた固体電解質として、注目を集めている。LLZには正方晶と立方晶の二種類の相が存在し、立方晶で高イオン伝導性が発現し、これまでにNb, Ta, Al等の置換により室温での立方晶安定化と高イオン伝導率の達成が報告されている[2,3,4]。我々は置換元素としてMg,Srに着目し、LLZの開発を行っている。本発表では、Mg,Sr置換LLZ(LLZ-Mg,Sr)にて、1.4×10^{-3}S/cm(@25℃)と高いイオン伝導率が得られたため報告する。

２．実験

出発原料として Li_2CO_3、$La(OH)_3$、ZrO_2、MgO、$SrCO_3$ を用い、所定の組成になるよう秤量した。湿式混合を行った後、粉末を仮焼した。仮焼粉末を粉砕後に加圧成型し、1000~1200℃での焼結によりφ10mm×t1mmのペレット焼結体を得た。なお、仮焼および焼結において、Al が混入しないよう MgO サヤを用いた。得られた焼結体を粉砕し、粉末 X 線回折法(XRD)により、結晶相の同定を行った。イオン伝導率は焼結体両面に Au スパッタを施し、交流インピーダンス法により測定した。焼結体内部の微構造観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)にて行った。

３．結果および考察

焼結体の結晶相は、立方晶単相であった(Fig.1)。Sr 置換量とともに格子定数の増加が確認され、Sr が La サイトに置換されていることが予測される。誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)より作製した焼結体中に Al が存在しないことを確認した。相対密度は、アルキメデス法および外寸計測と重量による算出からそれぞれ 96% 程度であり、焼結体の内部は粒界が殆ど観察されない組織であった(Fig.2)。イオン伝導率測定では、内部組織観察結果を反映するように、粒界抵抗成分は観測されず、1.4×10^{-3}S/cm(@25℃)と高いイオン伝導率が得られた。

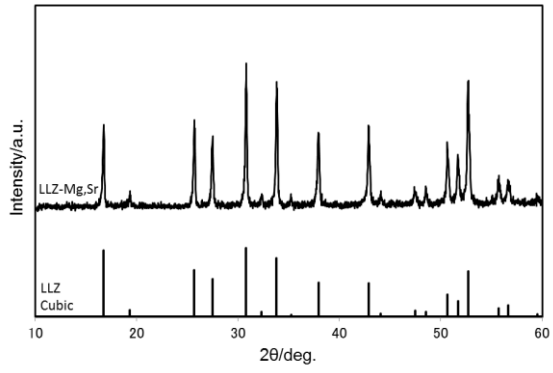


Fig.1 XRD pattern of LLZ-Mg,Sr

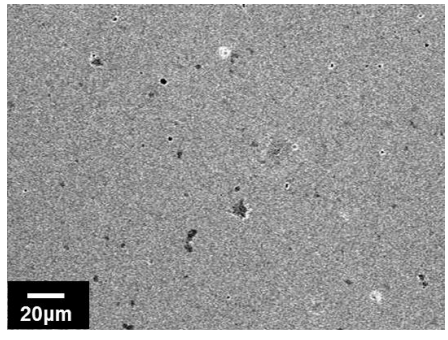


Fig.2 SEM image of polished surface of LLZ-Mg,Sr

(1) R.Murugan et al., *Angew. Chem. Int. Ed*., **46**, 7778 (2007)
(2) S.Ohta et al., *J. Power Sources.*, **196**, 3342 (2011)
(3) K.Ishiguro et al., *J. Electrochem. Soc*., **161**(5), A668 (2014)
(4) E.Rangasamy et al., *Solid State Ionics*., **206**, 28 (2012)

3L02

Interfacial resistance between garnet-type $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ solid electrolyte and lithium metal

○ホンガハリー・バサッパ　ラジェンドゥラ，伊藤知子，山田博俊（長崎大）
Rajendra Hongahally Basappa, Tomoko Ito, Hirotoshi Yamada (Nagasaki Univ.)

Introduction

Garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) and its family are promising solid electrolytes for advanced battery concepts such as all solid-state Li-ion batteries (ASSBs), because of an advantage of their high lithium ion conductivity and good electrochemical stability against metallic Li [1]. To employ metallic Li as anode, it is important to know the fundamental electrochemical properties at the interface between Li and LLZO. The interface behavior between LLZO and lithium metal may be dependent on the surface impurities of the LLZO [2]. Thus, it is necessary to understand the origin of the resistive interfaces to establish the optimal conditions of Li|LLZO interfaces for next-generation rechargeable battery application. In this work, we investigated the effect of various pretreatment on the $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ (LLZT) pellets, and the relationship between surface properties and electrochemical performance are discussed.

Experimental

The LLZT pellets with a relative density of 96% were prepared by conventional solid-state reaction and following spark plasma sintering technique. The surfaces of the pellets were polished using several pieces of emery paper with grit numbers progressing from 400 to 8000 in an Ar-filled glovebox to avoid moisture and carbon dioxide in air. A Li|LLZT|Li symmetric cell was assembled by sandwiching a LLZT pellet with lithium metal foils and Cu thin foils. Polyvinylidene fluoride (PVdF) washers were used to avoid the deformation of lithium by pressure and heat. The charge transfer resistances at the Li|LLZT interfaces was characterized using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) from 1 MHz to 0.1 Hz in the temperature range from 25°C to 175°C~180°C.

Results and discussion

The Li|LLZT interface was characterized by area specific resistance (ASR) at RT after preconditioning at 175°C as shown in Fig.1. The ASR drastically decreased with increasing grit number from #400 to #1500, and then saturated above #4000, this is due to differences in surface roughness of the pellets, which affect the practical contact area with the lithium electrodes. When thin gold layers were prepared between Li and LLZT by sputtering, ASR could be further reduced (closed triangle in Fig. 1). This would be due to increasing electronic conductivity on the LLZT surface. Furthermore, EIS analysis clearly indicates the activation energy (E_a) of cooling process gradually decreased with increasing grit number (open circles in Fig.1). The difference in E_a could be explained by shrinkage of lithium metal, which would lead to a poor contact between Li and LLZT pellet. Because of poorer contact of Li on LLZT polished with #400, Li electrodes were easily detached and contact area was reduced on cooling process. The decreased contact area resulted in the apparent higher E_a for the interfaces with poorer contact.

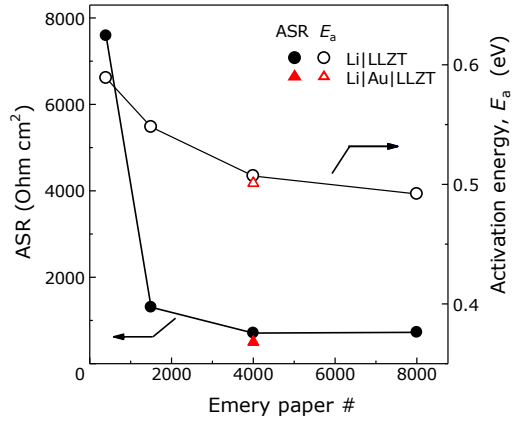


Fig. 1. ASR at Li|LLZT interfaces polished with various emery paper.

Acknowledgement: This work was partially supported by Advanced Low Carbon Technology Research and Development Program of Japan Science and Technology Agency for the program "Specially Promoted Research for Innovative Next Generation Batteries (JST ALCA-SPRING)".

References

1. R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed*., **46,** 7778-7781 (2007).
2. L. Cheng, J. S. Park, H. Hou, V. Zorba, G. Chen. T. Richardson, J. Cabana. R. Russo, M. Doeff, *J. Mater. Chem. A,* **2**,172-181 (2014).

3L03

LLZN 結晶/LBO ガラス混合固体電解質複合体のイオン伝導度に及ぼす結晶育成条件の影響

○是津信行[1,2]，金子咲南[2]，小野寺仁志[2]，山田哲也[1]，手嶋勝弥[1,2]（信大環エネ研[1]，信大工[2]）

The Effects of Growth Conditions on The Li^+ Conductivity of The LLZN Crystal/LBO Glass Hybrid Solid Electrolytes

Nobuyuki Zettsu, Sakina Kaneko, Hitoshi Onodera, Tetsuya Yamada, and Katsuya Teshima (Shinshu Univ.)

１．目的

全固体電池の課題は山積している。特に，固体電解質の Li イオン伝導度の向上と固・固界面に形成される界面抵抗の低抵抗化が困難である。当研究室では，溶融した Li イオン伝導性ガラス電解質を溶媒に用いる液相成長技術を応用した『低抵抗界面形成手法（ガラスフラックス法）』を提案してきた。これまでに，Li_3BO_3（LBO）やその誘導体をガラスフラックスとして用い，$LiCoO_2$，$LiMn_2O_4$，$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$，$LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ あるいは $Li_4Ti_5O_{12}$ 単結晶との複合電極体を形成し，空隙や反応生成層を含まない緻密な界面の形成に成功している。ただし，複合電極体の全抵抗は大きく，全固体電池として動作していない。要因の一つとして，LBO の Li イオン伝導度（～10^{-6} S/cm）の低さが挙げられる。本研究では，LBO とガーネット型 $Li_{6.75}La_3Zr_{2.75}Nb_{0.25}O_{12}$（LLZN）との混合固体電解質を合成し，混合比率や焼結温度が混合固体電解質焼結体の幾何密度と Li イオン伝導度に与える影響を調べた。さらに，$LiCoO_2$ との複合電極体の形成を検討した。

２．実験

LLZN と LBO の混合比を 25，50 および 75 mol%となるように調合し，ディスク状に圧縮成型した。その後，電気炉内で 900ºC および 1000ºC で 20 h 加熱し，以降，一定速度で冷却した。得られた複合体を XRD 法によって定性分析し，FIB 加工した断面の SEM 観察により焼結体内部の微構造を評価した。さらに，電気化学インピーダンス法により複合固体電解質の伝導度を測定した。

３．結果および考察

LLZN／LBO 混合固体電解質焼結体のモル分率（LLZN:LBO）に対する幾何密度と Li イオン伝導度の関係を Fig.1 に示す。ブロッキング電極を形成して測定した LLZN／LBO 混合固体電解質焼結体のナイキスト線図には 2 つの円弧が見られた。等価回路モデルを使ってフィッティングした結果，バルク抵抗と界面抵抗に分離できた。900ºC 焼結では，LLZN 濃度の増加とともに，バルク抵抗と粒界抵抗は小さくなり，焼結体の幾何密度も低下した。LLZN／LBO =75／25 のとき，最も高い Li イオン伝導度が得られ，4.5×10^{-5} S/cm であった。このときの幾何密度は 68%であった。焼結体の断面観察と抵抗分離により求めた粒界抵抗値から，焼結体中で連結する LLZN 内を通って，Li イオンが伝導することがわかった。

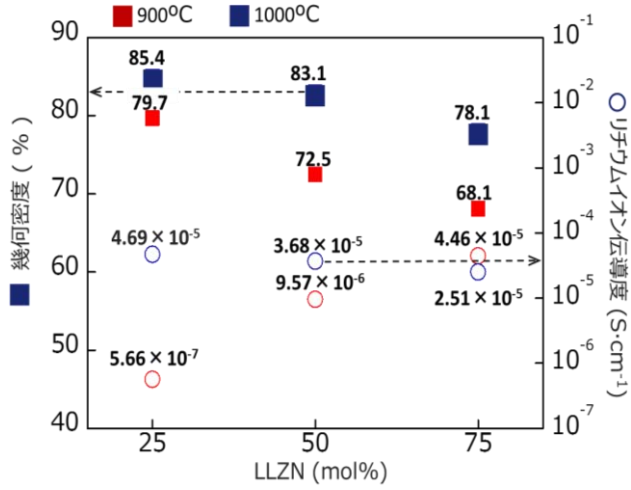


Fig.1. Effect of LLZN molar ratio to the LLZN crystal /LBO glass hybrid solid electrolytes on their relative density and Li^+ conductivity

1000ºC 焼結の場合，LLZN 濃度の増加とともに，バルク抵抗は一定値を示したが，界面抵抗は増加した。このとき，焼結体の幾何密度は LLZN 濃度の増加とともに減少した。LLZN／LBO＝25／75 のときに最も高い Li イオン伝導度が得られ，4.7×10^{-5} S/cm であった。このときの幾何密度は 85%であった。焼結体中で連結する LLZN 内を通って Li イオンは伝導し，LLZN 粒子間に形成される空隙を LBO で満たすことで，粒界抵抗が小さくなったと考える。当日は，$LiCoO_2$ 複合電極体形成についても報告する。

謝辞

本研究の一部は，JST-CREST の支援のもとに遂行された。記して，謝意を表する。

3L04

リチウムイオン伝導性 Li_3BO_3-Li_2SO_4-Li_2CO_3 系固体電解質を用いた全固体電池の構築

○長尾賢治，林　晃敏，辰巳砂昌弘（阪府大院工）

Fabrication of all-solid-state batteries using lithium ion conductive Li_3BO_3-Li_2SO_4-Li_2CO_3 solid electrolytes

Kenji Nagao, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago (Osaka Prefecture University)

1. 目的

全固体電池は液漏れや発火の危険性がないことから安全性の高い電池として注目されている。全固体電池の実現には、高いリチウムイオン伝導性や優れた成形性を有する固体電解質の開発が必要となる。その中でも、酸化物固体電解質は化学的安定性の高さから、全固体電池への応用が期待されている。しかしながら、一般的に酸化物固体電解質は成形性に乏しく、室温でのプレスのみでは緻密化せず、大きな粒界抵抗が生じる。このため、高温での焼結により緻密化する必要がある。しかしながらバルク型全固体電池を構築した後、高温焼結を行うと、電極-電解質界面において副反応が生じ、電池特性が低下することが懸念される。そこで、酸化物でありながら、室温プレス成型のみで緻密化が可能な低融性酸化物に注目した。これまでに本研究グループでは、溶融超急冷法やメカノケミカル法による低融性酸化物ガラス電解質の作製に取り組んできた[1, 2]。その中でも $90Li_3BO_3 \cdot 10Li_2SO_4$(mol%)ガラスセラミックスの粉末成型体は、相対密度 85%、1.4×10^{-5} S cm^{-1} の室温導電率を示すことを報告している[3]。

本研究では、より一層の導電率の増加及び成形性の向上を期待して、Li_2CO_3 を添加した Li_3BO_3-Li_2SO_4-Li_2CO_3 擬三成分系ガラスの作製を検討した。また作製した固体電解質を用いた全固体電池を作製し、固体電解質の組成が全固体電池の充放電挙動に及ぼす影響について評価した。

2. 実験

Li_3BO_3、Li_2SO_4 及び Li_2CO_3 を出発原料として、遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法により、$(100\text{-}2x)Li_3BO_3 \cdot xLi_2SO_4 \cdot xLi_2CO_3$ (mol%)ガラスを作製した。示差熱分析により決定した結晶化温度以上の温度で熱処理を行うことで、ガラスセラミックスを得た。得られたガラスセラミックスに関して、構造解析及び導電率測定、緻密性の評価を行った。また正極活物質として $LiNbO_3$-coated $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$、固体電解質として作製したガラスセラミックス、負極に In 箔を用いた全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。

3. 結果および考察

XRD から $x \leqq 40$ までの組成においてガラス化したことを確認した。得られたガラスを加熱結晶化することで、高温相 Li_3BO_3 ベースの準安定相が得られ、10^{-6} S cm^{-1} 程度の室温導電率を示した。また x が増大するにつれて、粉末成型体の緻密性は向上し、$33Li_3BO_3 \cdot 33Li_2SO_4 \cdot 33Li_2CO_3$ ガラスセラミックスは、硫化物固体電電解質に匹敵する 90%の相対密度と、2.3×10^{-6} S cm^{-1} の室温導電率を示した。$90Li_3BO_3 \cdot 10Li_2SO_4$ ガラスセラミックスより導電率は低いものの、高い相対密度を示し、成形性に優れた固体電解質が得られた。そこで、これら二種類の固体電解質を用いて全固体電池を作製した。Fig. 1 に、固体電解質の断面 SEM 像及びこれらの固体電解質を用いた全固体電池の初期充放電曲線を示す。成形性のよい $33Li_3BO_3 \cdot 33Li_2SO_4 \cdot 33Li_2CO_3$ ガラスセラミックスを用いた場合、100ºC において 150 mAh g^{-1} のより大きな放電容量を示した。このことから電池特性の向上には、酸化物固体電解質の成形性が重要であることが示唆された。

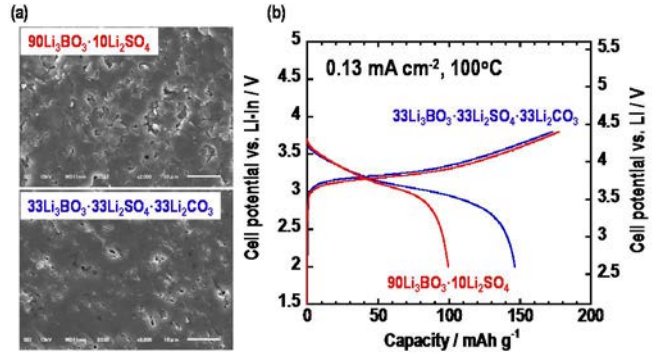


Fig. 1　(a) Cross sectional SEM images of the $90Li_3BO_3 \cdot 10Li_2SO_4$ and $33Li_3BO_3 \cdot 33Li_2SO_4 \cdot 33Li_2CO_3$ glass-ceramic electrolytes and (b) initial charge-discharge curves of the all-solid-state cells using these electrolytes.

Reference

[1] M. Tatsumisago *et al., J. Ceram. Soc. Jpn.,* 95 (1987) 59.
[2] A. Hayashi *et al., Phys. Chem. Glasses*; *Eur. J. Glass Sci. Technol. B,* 54 (2013) 109.
[3] M. Tatsumisago *et al., J. Power Sources*, 270 (2014) 603.

3L05

3D 電池の特性向上を目的とした電解質材料の検討

○柴田喜行[1]，近藤智之[2]，浅井隆宏[2]，高木利哉[2]，棟方裕一[1]，金村聖志[1]
（首都大院都市環境[1]，東京応化工業[2]）

Development of composite electrolytes for improving electrochemical properties of 3D-structured batteries
Yoshiyuki Shibata,[1] Satoshi Kondo,[2] Takahiro Asai,[2] Toshiya Takagi,[2] Hirokazu Munakata,[1] and Kiyoshi Kanamura[1]
(Tokyo Metropolitan Univ.[1], Tokyo Ohka Kogyo Co.,Ltd.[2])

１．目的

電池の入出力特性を高める 1 つの方法に、電極の三次元構造化がある。我々はこれまで電極の三次元化に取り組みその有効性を立証してきた。一方で、固体電解質の適用による電池の安全性の向上についても取り組んできた。本研究では、これら 2 つの技術を組み合わせて高い入出力特性と安全性を兼ね備えたリチウム二次電池の創製を目的とし、構造化された電極へ適用可能な酸化物系セラミック電解質粒子と不揮発性の電解液からなる半固体状複合電解質の開発を検討した。

２．実験

酸化物系の固体電解質として $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$（LLT）を用いた。不揮発性の液体電解質として tetraglyme（G4）と lithium bis(fluorosulfonyl)imide（LiFSI）を等モルで混合したグライム系溶媒和イオン液体 [Li(G4)][FSI]、イオン液体 *N*,*N*-Diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide あるいは 1-methyl-1-propylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imide に LiFSI を 0.32 mol kg^{-1} 溶かした IL1 と IL2 の 3 種を検討した。これらのイオン液体へ LLT を添加し複合電解質を調製し、その特性を評価した。また、これらの複合電解質を Fig. 1 に示す三次元構造化電極（正極:$LiFePO_4$、負極:$Li_4Ti_5O_{12}$）に充填し 3D 電池を作製し、その特性を評価した。

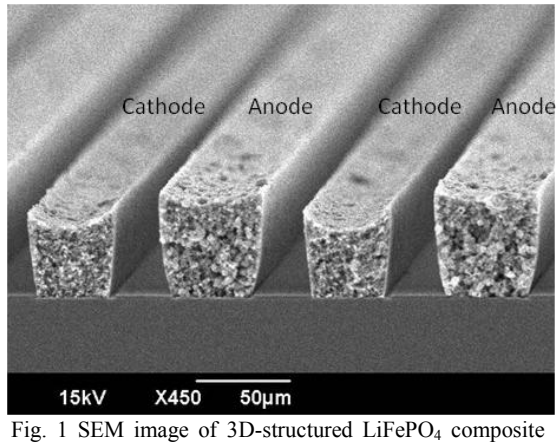


Fig. 1 SEM image of 3D-structured $LiFePO_4$ composite cathodes and $Li_4Ti_5O_{12}$ composite anodes formed on a substrate with an interdigitated current collector pattern.

３．結果および考察

構造化電極を安定化し、良好な電池特性を実現するためには、複合電解質における LLT の固形分濃度を高め、より固体に近い状態とすることが求められる。一方で、構造化電極間へ導入し、電気化学界面を形成する観点からは、流動性の確保も必要である。そこで、半固体状で流動性を確保できる LLT の最大添加量を各電解液系について検討した。平均粒径が 730 nm の LLT 粒子を用いたとき、[Li(G4)][FSI]系では 35 vol. %、IL1 系および IL2 系では 30 vol. %まで LLT 粒子を添加可能なことが分かった。これらは、攪拌直後は Fig. 2(a)に示す様に流動性を示すが、静置すると Fig. 2(b)の様に固体状になる。30 °C における複合電解質のイオン伝導性は、[Li(G4)][FSI]系で 1.0 mS cm^{-1}、IL1 系で 1.7 mS cm^{-1}、IL2 系で 2.2 mS cm^{-1} であり、温度を上昇させた場合も IL2 系が最も高いイオン伝導性を示した。当日はこれらの複合電解質を導入した 3D 電池の特性についても報告する。

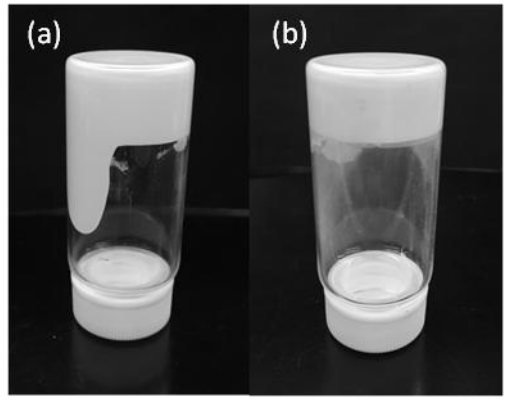


Fig. 2 Typical image of the prepared composite electrolyte (a) after and (b) before stirring.

3L06

ガーネット型酸化物固体電解質上におけるリチウム金属の析出溶解反応

○米元文洋，本山宗主，入山恭寿（名大）

Li Plating/Stripping Reactions on Garnet-Type Solid Electrolyte

Fumihiro Yonemoto, Munekazu Motoyama, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)

１．目的

Li 金属は次世代二次電池の負極材料として期待されている。しかし、従来用いられている有機電解液中では Li がデンドライト成長し、異常発熱・発火を及ぼす原因となる。そこで、Li のデンドライト成長を機械的に抑制できると考えられる不燃性の無機固体電解質の利用が注目されている。中でもガーネット型構造を有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)[1]は高い Li^+伝導率と優れた対リチウム安定性を有し、全固体 Li 二次電池や Li-空気電池などへの利用が検討されている。

充分なエネルギー密度を有する二次電池の負極材料として用いることを想定すると、Li の析出溶解厚みは数～数十μm になると考えられる。一方 Li/LLZ 界面は固固界面であるため、Li の析出溶解に伴って Li の形状が変化し、これに伴う界面での空隙の発生･拡大に起因して析出溶解特性が低下する事が懸念される。更に空隙の発生･拡大は析出溶解に伴う Li の局所的な成長の原因となり、これに起因して LLZ の短絡現象も報告されている[2]。

上記の課題に対し、例えば Ag/AgI 界面を対象とした研究[3]では、系に圧力を加えることで界面における空隙の発生･拡大を機械的に抑止する手法が示されている。また、金属材料は温度を上げることで材料が軟化することが一般に知られている。

そこで本研究では、圧力に加えて温度を上げることにより、Li を軟化させて析出溶解に伴う空隙の発生･拡大を効果的に抑制する手法を検討した。

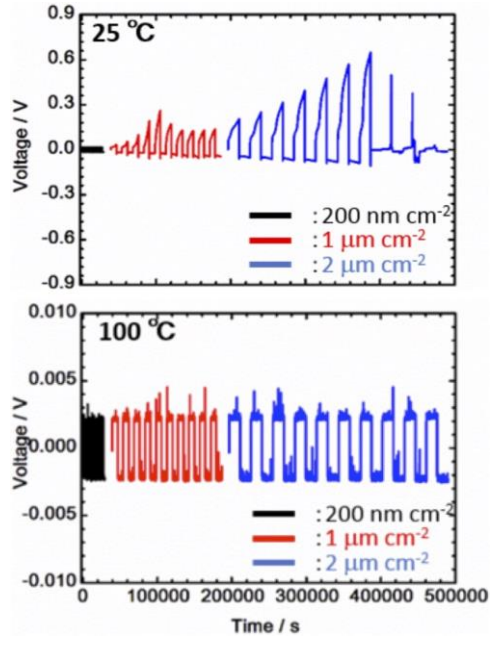


Fig. 1. Voltage transients during Li plating/stripping with symmetric Li/LLZ/Li cells at 100 μA cm^{-2}. (Top) 25 °C, (Bottom) 100 °C.

２．実験

試料となる LLZ には、Zr を一部 Ta に置換した $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$（豊島製作所）を使用した。500 μm の厚みの LLZ 基板（10 mm × 10 mm）の両面を研磨した後、真空蒸着法で 20 μm の厚みの Li をφ7.0 mm の領域に成膜して対称セル（Li/LLZ/Li）を作製した。Li 蒸着膜の上に Li 箔をのせ、150 kPa の圧力を印加しながら 175 °C で 1 時間加熱保持した。電流密度を 100 μA cm^{-2} に固定し、Li の析出溶解厚みを 200 nm, 1 μm, 2 μm と増加させながら、それぞれの厚みで 10 回ずつ析出溶解反応を繰り返した。測定は 25 °C，60 °C，100 °C で行った。また、交流インピーダンス法を用いて Li/LLZ 界面の電荷移動抵抗を評価した。液体窒素冷却下の Ar イオンミリングで試料を加工し、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて Li/LLZ 界面を観察した。

３．結果および考察

25 °C および 100 °C における Li の析出溶解反応にともなう電圧の時間変化を Fig. 1 に示す。25 °C の場合、Li の析出溶解厚みが 1 μm になるとサイクルごとに電圧が上昇し、2 μm の析出溶解サイクルの途中で断続的な短絡が観測された。交流インピーダンス測定から、1 μm の析出溶解サイクルが終了した時点で電荷移動抵抗の増大が認められた。測定後の断面試料を観察したところ、Li/LLZ 界面付近に多数の空隙が形成されていることがわかった。過電圧の上昇は空隙の発生･拡大によるものと考えられる。一方、100 °C では 2 μm の厚みの Li を反応させても電圧は約 2 mV で安定し、析出溶解反応が可逆的に進行することがわかった。断面観察において Li/LLZ 界面に空隙は認められなかった。Li の融点は 181 °C であり、100 °C で Li が軟化することで空隙の生成が抑制され、良好な界面が保たれたと考えられる。

1) Murugan *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.,* **46,** 7778−7781 (2007).
2) Ishiguro *et al.*, *J. Electrochem. Soc.,* **161**, A668-A674 (2014); Ren *et al., Electrochem. Commun.*, **57,** 27-30 (2015)
3) Janek and Majoni, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 14-20 (1995).

3L07

複合固体電解質/Pt, Au 界面で起こるリチウム析出溶解反応の *in-situ* SEM 観察

○本山宗主[1,2]，木村俊雄[1,2]，入山恭寿[1,2]（名大[1]，JST-ALCA[2]）

In-situ SEM Observations of Li Plating/Stripping Reactions at Composite Solid Electrolyte/Pt, Au Interfaces

Munekazu Motoyama,[1,2] Toshio Kimura,[1,2] and Yasutoshi Iriyama[1,2] (Nagoya Univ.,[1] JST-ALCA[2])

１．目的

携帯用電子機器や電気自動車用の電源としてリチウムイオン電池に代わる次世代型二次電池の開発が期待されている．その候補である Li 空気，Li 硫黄，全固体型 Li 電池は負極として Li 金属を用いる．有機電解液中では Li はデンドライト成長し，電池の短絡による発熱や発火をまねく．Li 金属負極を使用するためには，デンドライト成長を抑制する不燃性の無機固体電解質を用いることが有効であると考えられる．しかし，固体電解質系の Li の析出溶解反応に関する研究は液系に比べ少ない．我々は，これまで Li と合金相を形成しない集電体系（Cu, Ni, W）について調査してきた[1,2]．本研究では Li と合金相を形成する集電体（Pt, Au）を用い，合金相の形成が Li の析出溶解反応に与える影響について，その場走査型電子顕微鏡（*in-situ* SEM）観察を通じ調査した．

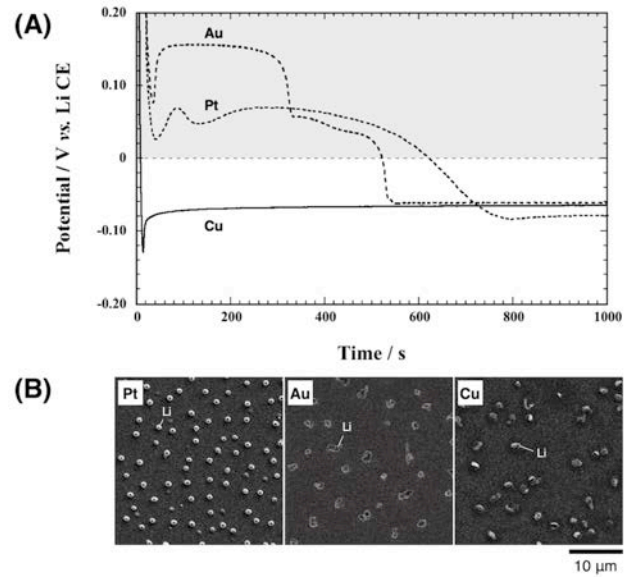


Fig. 1. (A) Potential transients during Li electrodeposition from LiPON at 100 μA cm^{-2} with 30-nm-thick Pt, Au, and Cu current collectors (CCs). (B) SEM images of Pt, Au, and Cu CC surfaces after Li electrodeposition at 100 μA cm^{-2} for 3600 s.

２．実験

Li^+伝導性ガラスセラミックシート（LATP，オハラ株式会社）の両面に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて 2.5 μm の厚みのリン酸リチウムオキシナイトライド（LiPON）ガラス電解質膜を成膜した. 次に, 片側の LiPON 上にパルスレーザー堆積法を用いて 5.0 mm 径の範囲に 30 nm の厚みの Pt, Au，Cu の集電膜を作製した．反対側の LiPON 上に真空蒸着法を用いて厚さ 2−3 μm の Li 膜を成膜し，Me/LiPON/LATP/LiPON/Li 構造の積層型セル（Me: Pt, Au, Cu）を作製した．作製したセルは大気に曝すことなく SEM 観察室へ導入した. 定電流密度で Li の析出および溶解を行い, 集電膜表面を *in-situ* SEM 観察した．

３．結果および考察

Figure 1A に，30 nm の厚みの Pt，Au，Cu の集電膜を用い，100 μA cm^{-2} の電流密度で Li を電析させたときの Li 対極（Li CE）に対する電位の時間変化を示す．Pt，Au 集電膜を用いた場合，電析開始から約 600 秒間，電位は正の値を示した（灰色の領域）．その後，電位は負の値へ変化し，やがて定常値を示した．一方，Cu の集電膜を用いると，電位は電析開始直後から負の値を示した．*In-situ* SEM 観察から，全ての集電膜で，電位が負の領域で極小値を示した後，Li の析出が始まることを確認した．Pt と Au の集電膜では，正の電位領域で Li との合金化が進行し，合金中の Li 濃度が臨界過飽和度に達した後，Li が核生成したと考えられる．Figure 1B に Pt，Au，Cu の集電膜表面に析出した Li の SEM 像を示す．集電膜が Pt，Au の場合，析出 Li は Cu 集電膜の場合に比べより等間隔に分散する傾向を示した．当日は解析結果も示し原因について議論する．

謝辞

本研究は，JST-ALCA および JSPS, 26870272 の援助を受けて行いました．関係各位に深く感謝いたします．

(1) M. Motoyama, M. Ejiri, and Y. Iriyama, *Electrochemistry,* **82**, 364 (2014).
(2) M. Motoyama, M. Ejiri, and Y. Iriyama, *J. Electrochem. Soc.,* **162**, A7067 (2015).

3L08

Li_2S-P_2S_5-Li_3N 系固体電解質の作製と全固体電池への応用

○福嶋晃弘[1]，林　晃敏[1]，山村英行[2]，辰巳砂昌弘[1]（大阪府立大学[1]，トヨタ自動車[2]）

Preparation of Li_2S-P_2S_5-Li_3N solid electrolytes and their application for all-solid-state batteries

Akihiro Fukushima,[1] Akitoshi Hayashi,[1] Hideyuki Yamamura,[2] and Masahiro Tatsumisago[1]
(Osaka Prefecture University,[1] Toyota Motor Corporation[2])

１．目的

リチウム二次電池の電解質には有機電解液が主に用いられているが、その電解質部分を難燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体電池が近年注目されている。全固体電池を実現させるためのキーマテリアルは固体電解質であり、導電率や安定性、成形性などの様々な特性を兼ね備えた電解質の開発が重要である。

我々の研究グループでは、メカノケミカル法を用いて作製した Li_2S-P_2S_5 系固体電解質が高い導電率 (10^{-4}～10^{-2} S cm^{-1})、広い電位窓および優れた成形性を有することを報告している[1]。一方、硫化物電解質には大気安定性が乏しいという課題も存在する。Li_2S-P_2S_5 二成分系で最も大気安定性が高いのは $75Li_2S\cdot 25P_2S_5$ (mol%) 組成であり[2]、より一層の大気安定性の向上にむけて、酸化物の置換や添加をこれまで行ってきた。また、酸化物ガラスの酸素の一部を窒素に置換したオキシナイトライドガラスにおいては、窒素置換によって、ガラスの大気安定性が向上することが知られている。これまでに我々は、硫化物ガラスに窒素をドープした電解質を作製し、導電率や構造について調べてきたが[3)-5)]、大気安定性については検討していない。

そこで本研究では、メカニカルミリング (MM) 法を用いて、Li_2S の一部を Li_3N で置換した $(75\text{-}1.5x)Li_2S\cdot 25P_2S_5\cdot xLi_3N$ 固体電解質を作製し、Li_3N の置換が電解質の特性や構造に及ぼす影響について調べた。さらに、得られた固体電解質を全固体電池へ応用した。

２．実験

出発原料である Li_2S、P_2S_5 および Li_3N を $(75\text{-}1.5x)Li_2S\cdot 25P_2S_5\cdot xLi_3N$ (mol%) の組成になるように混合し、遊星型ボールミル装置を用いて MM 処理することによって、ガラスを作製した。続いて、ガラスを結晶化温度以上で熱処理することでガラスセラミックスを得た。特性評価として、作製したガラス及びガラスセラミックスに対して、X 線回折測定(XRD)及び Raman 分光分析を行った。また、ペレット化した試料に対して、交流インピーダンス測定を行うことで導電率を評価した。さらに、大気中で密閉容器内に試料を保持した際の硫化水素の発生量について調べ、試料の大気安定性を評価した。そして、得られた試料を用いて全固体電池を作製し、定電流充放電測定を行った。

３．結果および考察

MM 法を用いて作製した $(75\text{-}1.5x)Li_2S\cdot 25P_2S_5\cdot xLi_3N$ (mol%) 試料の XRD 測定の結果から、x = 20 までの組成ではガラスが得られており、x = 25 以上の組成からは一部 Li_2S 結晶の析出することがわかった。ガラスの DTA 測定を行ったところ、x = 0 と 10 組成の結晶化温度(T_c)はそれぞれ 180ºC、270ºC となり、Li_3N の置換によって T_c が増加した。また、ガラスを熱処理することによって作製したガラスセラミックスの XRD パターンにおいては、x = 10 ~ 20 の組成領域において、新規な結晶相に由来すると考えられる回折パターンを観測した。Raman スペクトルにおいては、ガラスとガラスセラミックスの両方で PS_4^{3-}、$P_2S_6^{4-}$ユニットが確認され、x = 10 ~ 20 の組成では主に PS_4^{3-} ユニットが確認された。Fig. 1 には、$(75\text{-}1.5x)Li_2S\cdot 25P_2S_5\cdot xLi_3N$ ガラス及びガラスセラミックスの粉末成型体の室温導電率の組成依存性を示す。x = 10 の組成において、最大の導電率 1.4×10^{-3} S cm^{-1} を示した。電解質の大気安定性や全固体電池の作動特性については当日報告する。

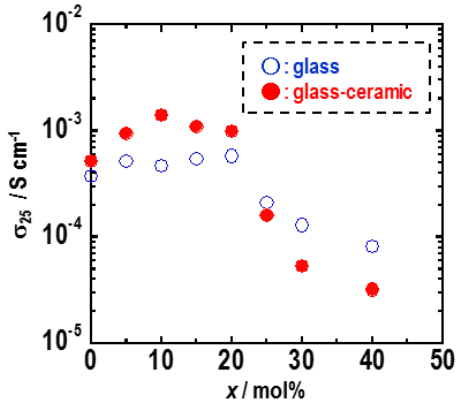


Fig. 1 Composition dependences of conductivity at room temperature of the $(75\text{-}1.5x)Li_2S\cdot 25P_2S_5\cdot xLi_3N$ glasses and glass-ceramics.

４．参考文献

(1) M. Tatsumisago and A. Hayashi, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 5 (2014) 226.
(2) H. Muramatsu *et al., Solid State Ionics,* 182 (2011) 116.
(3) R. Sakamoto *et al*., *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4029.
(4) K. Iio *et al*., *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2444.
(5) A. Hayashi *et al*., *Chem. Sustain. Develop.*, 15 (2007) 163.

3L09

One-Pot Synthesis of $2(75Li_2S \cdot 25P_2S_5)$-xLiI Solid Electrolytes

Nguyen Huu Huy Phuc, Eito Hirahara, Kei Morikawa, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda

Department of Electrical and Electronic Information Engineering, Toyohashi University of Technology,
1-1 Hibarigaoka, Tempaku, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan

1. Introduction:

Lithium metal is one of the prominent negative electrode materials for lithium ion batteries owing to its superior high capacity to the other materials, which is the motivation for solving the problems of dendrite growth and instability of electrolyte–lithium interface[1]. Recently, a sulfide-based $Li_7P_2S_8I$ (LPSI) solid electrolyte was reported to be stable against lithium metal; however, the preparation was too complicated and time consuming[2]. For easy to understand, $Li_7P_2S_8I$ is considered as a product of the reaction between $75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$ (Li_3PS_4, LPS) and LiI with molar ratio of 2:1. This study is aimed to prepare LPSI using a simple and scalable process, namely, newly developed liquid-phase shaking method[3]. The amount of LiI was also varied to study the changes in structure and ionic conductivity of the LPSI samples obtained.

2. Experimental:

Li_2S (99.9%, Mitsuwa), P_2S_5 (99%, Merk) and LiI (99.9%, Aldrich) were employed as the raw materials and used without further purification. In a typical batch, 0.3827 g of Li_2S, 0.6170 g P_2S_5 (Li_2S:P_2S_5 = 3:1 molar ratio) and a certain amount of LiI were added into a centrifuge tube (45ml, Labcon); then 10 ml of ethyl propionate (99%, Aldrich; dried with 3Å molecular sieve), about 32g of 4-mm-zirconia balls were subsequently filled in. The tube was then sealed and shaken at 1500 rpm for 6 h. The suspension thus obtained was then evacuated using rotary pump at room temperature for 30 min, 50 °C for 30 min and finally at 170 °C for 8 h. The experiments were conducted in an Argon-filled glove box ([H_2O] < 1ppm). The samples were then characterized with XRD, Raman spectroscopy, cyclic voltammetry and AC impedance spectroscopy.

3. Results:

Fig.1 shows the XRD patterns of the raw materials and the samples with different LPS : LiI molar ratios after drying at 170 °C. The patterns of the samples exhibited neither peak of LiI nor peak of Li_2S; thus indicating that the reaction among the starting materials completed after shaking at room temperature for 6 h. A sample without LiI addition (LPS) exhibited the structure of thio-LISICON region III. With the addition of LiI, peaks of LPSI were observed. The sample containing LPS and LiI with molar ratio of 2:1 had no peak of thio-LISICON region III and all the observed ones were similar to the reported $Li_7P_2S_8I$ crystal[2].

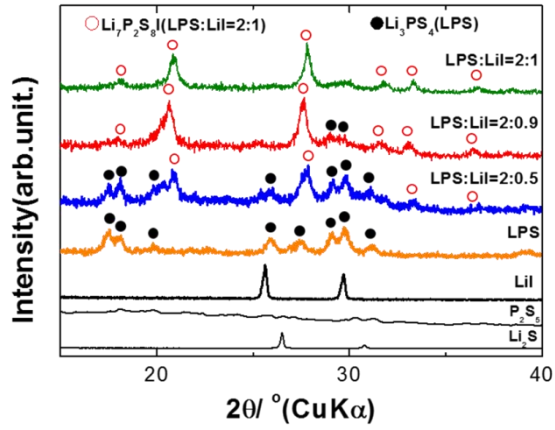


Fig.1: XRD patterns of the raw materials and the prepared samples with different LPS:LiI molar ratios and dried at 170 °C for 8 h.

Acknowledgement: This study was supported by the Advanced Low Carbon Technology Specially Promoted Research for Innovative Next Generation Batteries (ALCA-SPRING) program of the Japan Science and Technology Agency. The authors would like to thank Dr. Atsushi Sakuda (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST) for his constant support.

(1) J.-M Tarascon and M. Armand, *Nature* **414**, 359 (2001).
(2) E. Rangasamy, Z. Liu, M. Gobet, K. Pilar, G. Sahu, W. Zhou, H. Wu, S. Greenbaum, C. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 1384 (2015).
(3) N.H.H. Phuc, K. Morikawa, M. Totani, H. Muto, A. Matsuda, *Solid State Ionics*, **285**, 2 (2016).

3L10

液相加振法により調製した $Li_7P_2S_8I$ 固体電解質を用いた全固体電池の特性評価

○森川桂，平原栄人，Nguyen H.H. Phuc，武藤浩行，松田厚範 （豊橋技科大）

Characterization of all-solid-state cells using $Li_7P_2S_8I$ solid electrolyte prepared by liquid-phase shaking(LS) method.
Kei Morikawa, Nguyen H.H. Phuc, Eito Hirahara, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda (Toyohashi Univ.)

１．目的

現在，リチウムイオン電池に広く用いられている電解液を，高いリチウムイオン伝導性をもつ無機固体電解質に置き換えることにより，信頼性やエネルギー密度の向上を目指す全固体化に関する研究が盛んに行われている．全固体電池の特性向上には，特に活物質と固体電解質との界面の構築が非常に重要であり，広い接触面積や高い電気化学安定性が求められる．それらの特性を有する有力な固体電解質の候補として，Li_2S-P_2S_5 系固体電解質が注目を集めており，組成比により液体電解質に匹敵する高いリチウムイオン伝導性を示すことが知られている．また，β-Li_3PS_4 中に LiI を添加することにより調製される $Li_7P_2S_8I$ 固体電解質は，高い導電率と広い電位窓および高い Li^+安定性をもつことが最近報告されている [1]．しかし，この電解質を用いた電池特性評価についての報告は行われていない．本研究では，液相加振法 [2] により $Li_7P_2S_8I$ 固体電解質を調製し，それを用いた全固体電池の作製および特性評価を行った結果について報告する．

２．実験

Li_2S, P_2S_5 および LiI を出発原料とし，モル比で 3:1:1，全量で 1 g となるように秤量し，エチルプロピオナート(EP)10 ml 中に分散させ，撹拌メディアである 4 mm ジルコニアボールと共に，市販の振盪機を用いて 6 時間加振処理を行った．調製したサスペンションを真空乾燥および 170°C で加熱処理し，$Li_7P_2S_8I$ 固体電解質(LPSI)粉末を得た．得られた LPSI と正極活物質である $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$(NMC)を混合し，正極合剤を作製した．これらの試料を用い、一軸プレスにより全固体電池を作製し，特性評価を行った．

３．結果および考察

Fig.1 に作製した全固体電池の 1 回目および 2 回目の充電後のインピーダンスプロットを示す. 63 kHz - 500 kHz 間を LPSI の抵抗, 100 Hz - 63 kHz 間の NMC と LPSI の界面抵抗, 0.2 Hz – 100 Hz 間の LPSI と In-Li の界面抵抗としたとき, 1 回目の充電後ではそれぞれ, 24, 43, 53 Ωである. 2回目ではそれぞれ, 26, 46, 56 Ωであった.

Fig. 2 に 2 サイクル分の充放電曲線を示す．初期放電で 122 $mAhg^{-1}$ という高い放電容量が得られた．また，充放電後の結果から，インピーダンス測定結果と同様に大きな劣化は見られないことがわかる．

(1) E. Rangasamy, Z. Liu, M. Gobet, K. Pilar, G. Sahu, W. Zhou, H. Wu, S. Greenbaum and C. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, **137(4)**, 1384 (2014).
(2) N.H.H. Phuc, K. Morikawa, M. Totani, H. Muto, A. Matsuda, *Solid State Ionics*, **285**, 2 (2016).

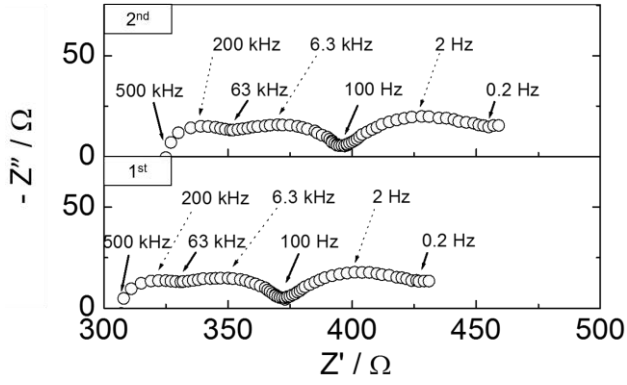


Fig. 1. Nyquist plots of 70NMC30LPSI/LPSI/In-Li cell after charging to 3.6 V at 0.05C.

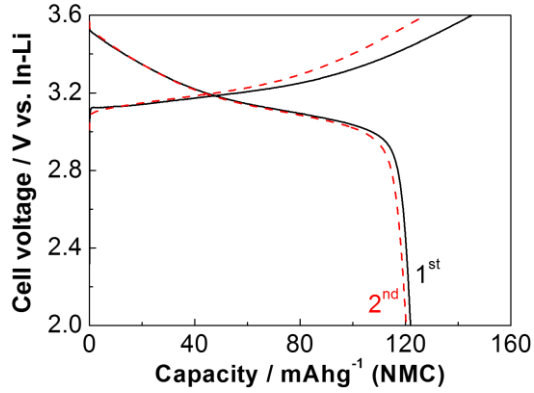


Fig. 2. Charge-Discharge curves of 70NMC30LPSI/ LPSI/In-Li cell.

謝辞
本研究は科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素技術開発特別重点領域次世代蓄電池(ALCA-SPLING)によって実施された．関係各位に感謝いたします．

3L11

$FePS_3$ 電極と硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の構築

○藤井雄太，三浦　章，樋口幹雄，忠永清治（北海道大）
Fabrication of all-solid-state lithium secondary batteries using $FePS_3$ electrode and sulfide-based solid electrolyte
Yuta Fujii, Akira Miura, Mikio Higuchi, and Kiyoharu Tadanaga (Hokkaido Univ.)

１．目的

全固体リチウム二次電池の高エネルギー密度化に向けては，大容量を有する電極活物質の開発と良好な電極-電解質界面の構築が鍵となる．これまでに，TiS_2 と類似構造の層状構造を有する MPS_3(M=Ni，Fe)は，有機電解液を用いたリチウム電池において可逆的と不可逆的にそれぞれ約 220 mAh g^{-1} と約 1300 mAh g^{-1} の理論容量を有する電極活物質であることが報告されている [1]．加えて，MPS_3(M=Ni，Fe)は高いイオン伝導性を有する Li_2S-P_2S_5 系固体電解質と構成元素が共通であることから，元素拡散の影響が少ない安定な電極-電解質界面の構築が期待される．これまでに我々は，$NiPS_3$ 電極を用いた全固体電池が可逆的な充放電挙動を示すことを報告した [2]．本研究では，元素的に豊富な鉄を有する $FePS_3$ に着目した．$FePS_3$ は $NiPS_3$ に比べて高い電子伝導性を示すため [3]，$FePS_3$ 電極を用いた全固体リチウム二次電池はより優れた充放電特性を示すことが期待される．本研究では，$FePS_3$ 電極活物質と Li_2S-P_2S_5 系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池を構築し，その充放電特性を評価した．

２．実験

鉄粉末，赤リン，硫黄を石英管に真空封入し，725 ºC で 24 時間加熱することで $FePS_3$ を作製した．得られた $FePS_3$ とメカニカルミリングにより作製した硫化物系固体電解質である $80Li_2S{\cdot}20P_2S_5$(mol%)ガラスと気相成長炭素繊維を 69:29:2(wt.%)の重量比で混合することにより電極複合材料を得た．この電極複合材料，硫化物系固体電解質，Li-In 合金を一軸加圧成形することでバルク型全固体電池を構築し，その充放電試験を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に作製した $FePS_3$ の X 線回折パターンを示す．X 線回折パターンから $FePS_3$ の単相が得られたことがわかった．Fig. 2 には，$FePS_3$ と $80Li_2S{\cdot}20P_2S_5$ ガラスの電極複合材料を用いた全固体電池の室温での充放電曲線を示す．全固体電池は可逆的な充放電挙動を示し，5 サイクル後において約 160 mAh g^{-1} の放電容量を示した．この放電容量は Fe 当たりおよそ 1.1 個の Li のインサーション反応に対応した．2 サイクル目以降，電位の上昇が観察された．これは 1 サイクル目の充放電後，$FePS_3$ の構造が変化した可能性が考えられる．

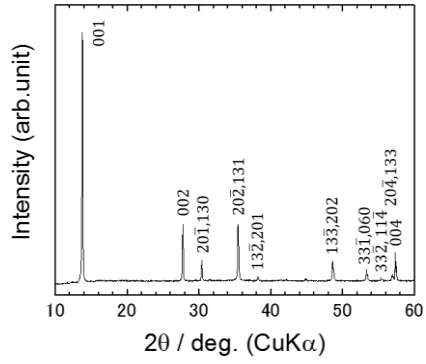


Fig. 1. XRD pattern of the obtained powders.

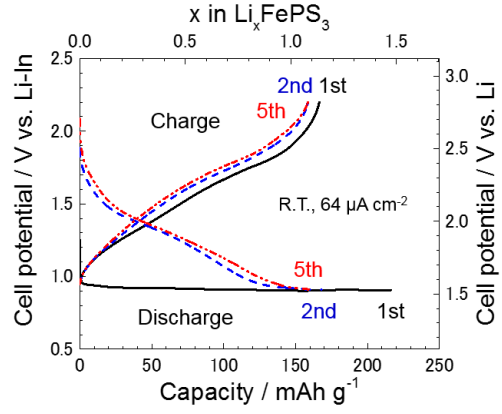


Fig. 2. Charge-discharge curves of an all-solid-state battery using $FePS_3$ electrode.

謝辞

本研究は JST「ALCA-SPRING」の一環として行われたものであり，関係各位に感謝致します．

参考文献

(1) Y.V. Kuzminskii, B.M. Voronin, and N.N. Redin, *J. Power Sources* **55**, 133 (1995).
(2) 藤井ら，電池討論会第 56 回大会，1F25 (2015).
(3) K. Ichimura and M. Sano, *Synthetic Metals* **45**, 203 (1991).

3L12

機械混合法による硫黄正極複合体の合成と全固体リチウム電池特性

○鈴木耕太，加藤　大，眞下直大，平山雅章，菅野了次（東京工業大学）

Fabrication of sulfur cathode composites by a mechanical mixing method and electrochemical properties in all solid-state lithium battery

Kota Suzuki, Dai Kato, Naohiro Mashimo, Masaaki Hirayama and Ryoji Kanno (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

硫黄は 1672 mAh g^{-1} の高い理論容量を有し，硫黄正極と固体電解質を用いた全固体リチウム硫黄電池は安全性と高エネルギー密度を兼ね備える次世代蓄電デバイスとして注目されている．硫黄は電子・イオン絶縁体のため，我々はメソポーラスカーボンと複合化させた正極複合体を合成して，電極特性の向上を実現した[1]．しかし，細孔内に導入された硫黄と固体電解質の接触が不十分であるため，サイクル特性に優れないことが課題となっている．本研究では合材内の電子・イオン伝導経路を確保するため，硫黄，カーボン，固体電解質の機械混合により，導電性に優れる正極複合体の合成を試みた．正極複合体の作製条件が全固体電池の電気化学特性に与える影響を調べ，複合体の構造と全固体リチウム硫黄電池特性の相関を明らかにした．

２．実験

硫黄(S)，アセチレンブラック(AB)，固体電解質($Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$: SE)を 25:25:50 の重量比で秤量し，ジルコニア製ボールミルポットに Ar 雰囲気下で密封した．遊星型ボールミル装置にポットを設置し，480 rpm で粉砕混合して正極複合体(S-AB-SE)を得た．複合条件として時間(10-600 min.)，温度(25 – 170 °C)を変化させ，得られた複合体を X 線回折測定，走査型電子顕微鏡，Raman 測定により評価した．正極(S-AB-SE)/電解質(SE)/負極(Li-In, 0.6 V *vs.* Li/Li^+)からなる全固体電池を作製し，定電流充放電試験により電気化学特性を調べた．測定は電圧範囲 0.7-2.5 V, 電流値を 0.05 C に設定して 25 °C で行った．

３．結果および考察

混合時間が 10 min.から 300 min.までは混合時間の増大に伴い初回放電容量が増大し，300 min.において 1280 mAh g^{-1} に達した．一方で，300 min.以上の混合では容量が減少した．機械混合を続けることで複合体内の分散状態の向上に加えて，SE の結晶性低下によるイオン導電率の減少と，二次凝集の効果が顕著になり電気化学特性が低下したと考えられる．混合時の温度依存性を調べるため，25, 150 °C の条件で正極複合体を合成した．初期放電容量と 20 サイクル後の容量維持率はそれぞれ，25 °C: 1133 mAh g^{-1}, 60%, 150 °C: 1011 mAh g^{-1}, 103%, であった．150 °C では S が液化した状態で複合化されるため，各材料が密着した良好な固体固体界面が形成した結果，サイクル維持率が向上したと考えられる．Raman 測定の結果を図 1 に示す．両複合体において S, SE に帰属されないピークが 350 cm^{-1} 付近に観測された．このピークは Ge-S-Ge 結合の形成を示唆しており[2]，機械混合により S と SE が一部反応したと考えられる．放電により Ge-S-Ge 結合は消失し，充電することで再度現れたことから，新たな結合を有する相が充放電反応に関与していると考えられる．以上の結果より，高温機械混合によりサイクル特性に優れる正極複合体の作製が可能であることが分かった．また，電気化学特性の向上に，(i) 液化した S による高密着界面の形成，(ii) S, SE の反応による新たな構造ユニットの形成が関与することを見出した．

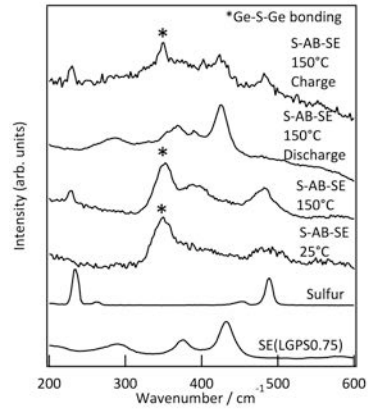


Fig. 1　Raman spectra of the composites with different mixing temperature. Spectra at discharged (0.7 V) and charged (2.4 V) states of the composite mixed at 150°C are also illustrated.

本研究は，JST-ALCA-SPRING プロジェクトの一環として実施されたものであり，関係各位に深く感謝致します．

[1] M. Nagao *et al.*, *J. Power Sources*, 2013, 222, 237-242. [2] K. Minami *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 2010, 356, 2666-2669.

3L17

粒径の異なる $LiCoO_2$ 上への硫化物電解質コーティングによる全固体電池電極複合体の構築

○伊東裕介 [1]，大友崇督 [2]，林 晃敏 [1]，辰巳砂昌弘 [1]（阪府大院工 [1]，トヨタ自動車(株) [2]）

Fabrication of composite electrodes for all-solid-state batteries by sulfide electrolyte coatings on $LiCoO_2$ particles with different sizes

Y. Ito,[1] T. Ohtomo,[2] A. Hayashi,[1] M. Tatsumisago[1] (Osaka Prefecture Univ.,[1] Toyota Motor Co.[2])

１．目的

全固体リチウム二次電池は、高エネルギー密度を有する次世代の蓄電池として研究が盛んに行われており、電気自動車など大型電源への応用が期待されている。これまで我々は、高いイオン伝導度と優れた成形性を有する硫化物系電解質を用いたバルク型全固体電池に関して研究を進めてきた。従来のバルク型全固体電池では電極活物質と硫化物電解質粒子の混合体を用いており、電池性能を向上させるためには、電極活物質と硫化物電解質の分散性や粒同士の接触性の改善が重要となる。電極粒子上への硫化物電解質コーティングは、電極－電解質間の密着した界面を得る上で有効な手法である。我々はこれまでに、パルスレーザー堆積法（PLD 法）を用いて硫化物電解質薄膜を $LiCoO_2$ 粒子上にコートし、それを用いた全固体電池が二次電池として室温下で作動可能であることを報告してきた [1, 2]。PLD コートを施すことにより、電極層内では粒と粒の隙間が密に埋まるだけでなく、より少ない固体電解質の使用量で広い接触面積を有する固体－固体界面の形成が可能となる。そこで本研究では、粒子径の異なる $LiCoO_2$ 粒子に対して、電解質コーティング量を変化させて得られた電極複合体を用いた際の電池特性を評価し、硫化物電解質コーティングがバルク型全固体電池の電気化学特性に及ぼす効果を検討した。

２．実験

$LiNbO_3$ で表面処理を施した、異なる粒子径(10 μm, 1.7 μm)を有する $LiCoO_2$ 上への Li_2S-P_2S_5 系電解質のコーティングは、上部にターゲットを、下部に振動装置付きのプラスチック製容器を設置した PLD 装置を用いて行った。KrF エキシマレーザー(λ = 248 nm、周波数 10 Hz、強度 2 J cm^{-2})を用いて、アルゴンガス雰囲気の下、室温で 120～160 分間、$LiCoO_2$ 粒子上へ硫化物電解質コーティングを行った。全固体セルは、正極層に電解質薄膜をコートした $LiCoO_2$ 粒子、セパレータ層に Li_2S-P_2S_5 系ガラスセラミック電解質、負極層に In 箔を用いて構築した。

３．結果および考察

平均粒径が 10 μm と 1.7 μm の $LiCoO_2$ 粒子を 10 : 1 (wt.%)の比で乳鉢混合した後、Li_2S-P_2S_5 系電解質を 160 分間、コーティングして得られた電極複合粒子を用いた全固体電池の充放電曲線を図 1 に示す。構築したセルは 10 サイクルの間、約 80 mAh g^{-1} の可逆容量を保持した。また、充電終了後の交流インピーダンス測定から、10 μm の $LiCoO_2$ 粒子のみを電極層に用いた場合と比較して、正極－電解質間の界面抵抗に帰属される抵抗成分が減少していることが分かった。図２には、充放電前の全固体セルの正極層断面 SEM 像を示している。濃いグレーの領域は、電解質コーティング層である。コーティングの際、２種のサイズを有する $LiCoO_2$ 粒子を混合することにより、サイズの大きい $LiCoO_2$ 粒子間を電解質コーティング層やサイズの小さい $LiCoO_2$ 粒子が埋めることで電極層内の空隙が減少していることが分かった。電解質コーティング量や $LiCoO_2$ 粒子の配合比が異なる正極複合体を用いた電池の結果については、当日報告する。

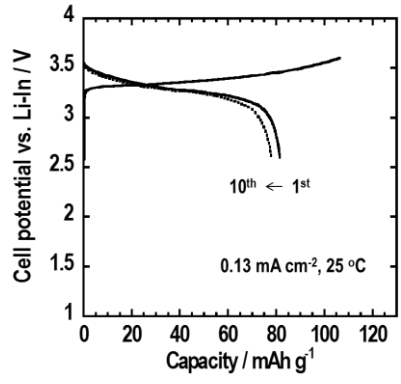


Fig. 1 Charge and discharge curves of all-solid-state cells using SE-coated $LiCoO_2$ particles with different sizes of 10 and 1.7 μm.

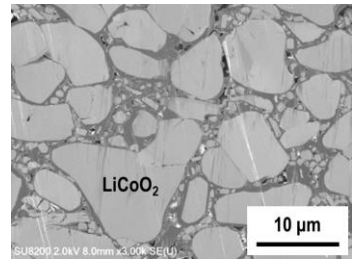


Fig. 2 Cross-sectional SEM image of composite positive electrode in all-solid-state cells using SE-coated $LiCoO_2$ particles with different sizes of 10 and 1.7 μm.

参考文献

[1] A. Sakuda *et al.*, *J. Power Sources*, **196** (2011) 6735-6741.
[2] Y. Ito *et al.*, *Electrochemistry*, **82** (2014) 591-594.

3L18

X 線光電子分光法による全固体リチウム電池用黒リン電極の評価

○王　誼群、出口　三奈子、林　晃敏、辰巳砂　昌弘　（阪府大院工）

Characterization of black phosphorus electrode in all-solid-state lithium secondary batteries by X-ray photoelectron spectroscopy

Yiqun Wang, Minako Deguchi, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago (Osaka Prefecture Univ.)

1. 目的

リチウムイオン電池は、電子機器用の電源として広く普及しているが、電気自動車などへの用途の拡大のために、電池の大型化や高エネルギー密度化が必要とされている。さらに現在広く使用されている可燃性の有機電解液を、難燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体リチウム二次電池は、安全性の高い革新的な電池として注目されている。現在、全固体リチウム二次電池の性能向上に向けて高容量な電極材料の開発が行われており、その一つとして黒リンが挙げられる。これまでに我々は、黒リンを負極活物質に用いた全固体リチウム電池が、30 サイクルの間、約 1400 mAh g^{-1} の可逆容量を示すことを見出している[1]。

本研究では、より一層の充放電容量の向上を目指し、黒リンを導電助剤であるアセチレンブラック(AB)もしくは気相成長炭素繊維(VGCF)と複合化させ、それを電極に用いて全固体電池を構築した。さらに充放電前後の電極に対して X 線光電子分光を行い、リンの電子状態を調べた。

2. 実験

出発原料に赤リンを用いて、SPEX 8000D mixer/mill でメカニカルミリング(MM)処理することによって黒リンの作製を行った。さらに黒リンと導電助剤を MM 処理して黒リン-AB および黒リン-VGCF 複合体を作製した。得られた試料に対して XRD 測定、Raman 測定および SEM 観察を行った。これらに電解質を加えることなく作用極として用い、電解質層に Li_2S-P_2S_5 固体電解質、対極に Li-In 合金を用いて加圧成型することにより全固体電池を構築し、室温で定電流充放電測定を行った。また充放電前後の黒リン電極に対して、X 線光電子分光や X 線回折測定を行い、充放電時に生じる構造変化について調査した。

3. 結果および考察

MM 処理することによって得られた試料は、XRD 測定の結果から黒リンの単相であることがわかった。また、1 時間の MM 処理により得られた黒リン-AB 複合体のパターンから、AB と複合化することで黒リンの結晶性が低下することなく複合化できることが示唆された。一方、黒リン-VGCF 複合体を作製する際には、VGCF と黒リンの接触性を高めるため、20 時間の MM 処理をしたところ、得られた複合体はアモルファスとなった。Fig. 1 には①黒リン-VGCF 複合体、②黒リン-AB 複合体を電極に用いた全固体電池の 25°C、0.13 mA cm^{-2} における初期充放電曲線を示す。黒リン-VGCF を用いた電池のリン重量当たりの初期放電容量は約 1925 mAh g^{-1} であり、充電時に大きな不可逆容量を示した。一方、電極に黒リン-AB を用いた電池はより高電位で放電し、充放電容量は増加した。また、充放電前後の電極構造解析として P_{2p} XPS スペクトルを測定した。充放電前の黒リン-AB 複合体の $P_{2p3/2}$ のピークは 130.0 eV 付近に観測されたが、初期放電後には 126.0~127.5 eV 付近にピークが見られ、これは Li_3P に帰属できると考えられる。さらに、初期充電後、ピークは高エネルギー側へシフトし、黒リンと Li_3P の中間(128.5 eV)に新たなピークが現われ、放電時に挿入された Li イオンが充電時には完全には脱離していないことが示唆された。当日は AB と VGCF 二種類の導電助剤が黒リン電極の特性に与える影響の違いについても発表する。

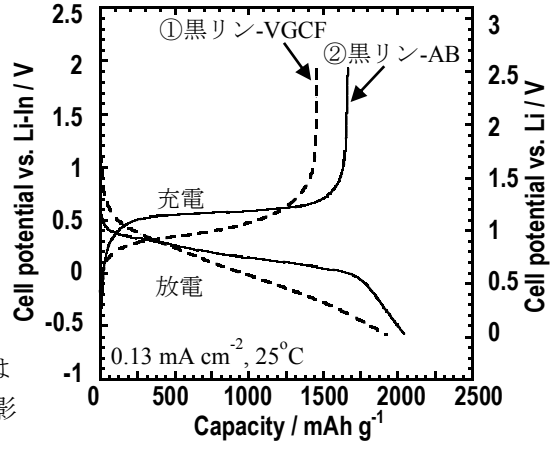


Fig. 1　黒リン-VGCF もしくは 黒リン-AB 複合体を電極に用いた全固体リチウム二次電池の初期充放電曲線

参考文献

[1] M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **196** (2011) 6902.

3L19

全固体 Na/S 電池に向けた硫黄−硫化リン複合体の構造と組成

○谷端直人(D2, ss108051@edu.osakafu-u.ac.jp)[1], 林 晃敏[1,2], 辰巳砂昌弘[1]（大阪府立大[1], 京都大 ESICB[2]）

Structure and composition of sulfur-phosphorus sulfide composite electrodes for all-solid-state Na/S batteries

N. Tanibata,[1] A. Hayashi,[1,2] M. Tatsumisago[1] (Osaka Prefecture Univ.,[1] Kyoto Univ. ESICB[2])

１．目的

ナトリウム-硫黄 (NAS) 電池は高エネルギー密度を有するが、作動温度が 300°C 以上と高温であることから使用に制限がある。我々は、Na_3PS_4 ガラスセラミックス[1]を固体電解質に用いたバルク型全固体 Na/S 電池が、常温において 1106 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ の可逆容量を示すことを報告している[2]。一方、ごく最近、Nagata らは、電極複合体内の固体電解質の代わりに P_2S_5 を用いることにより、高い硫黄活物質含有量 (50 wt%) の全固体 Na/S 電池が初期放電において 1456 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ の高容量を示すことを報告している[3]。一方、初期充電容量は、671 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ であり、クーロン効率は低い。我々はケッチェンブラック (KB) を導電助剤とした S-KB-P_2S_5 電極複合体を正極に用いた全固体 Na/S 電池を作製し、充放電前後の電極複合体の構造解析を行ってきた[4]。メカニカルミリング処理した S-KB-P_2S_5 中には、P が S-S 結合により架橋された構造を持つアモルファス P_2S_{5+x} が形成していることが示唆された。放電途中にはアモルファス Na_zPS_{4+y} が生成し、放電末期には一部結晶の Na_3PS_4 と Na_2S が析出していた。S-KB-P_2S_5 電極複合体を用いた電池が高容量を示した要因を考えるには更なる解析が必要である。

本研究では、S-KB-Na_3PS_4 と S-KB-P_2S_5 を用いた Na/S 電池の充放電測定を行い、それらの電池の放電後の交流インピーダンス測定によりセル抵抗を比較した。また、充電後の S-KB-P_2S_5 中には結晶の Na_3PS_4 が存在しており、不可逆容量の要因となっていると考えられる。そこで、Na_3PS_4 結晶の生成抑制と混合アニオン効果によるイオン伝導性増加を狙い、P_2S_5 の一部を SiS_2 で置換した S-KB-P_2S_5-SiS_2 を作製し同様に評価した。

２．実験

S-KB-Na_3PS_4 (S : KB : Na_3PS_4 = 40 : 20 : 40 wt%)、S-KB-P_2S_5 (S : KB : P_2S_5 = 50 : 10 : 40 wt%) および S-KB-P_2S_5-SiS_2 (S : KB : P_2S_5 : SiS_2 = 50 : 10 : 20 : 20 wt%) の３つの系の電極複合体をメカニカルミリングにより作製した。正極にこれらの電極複合体と、負極にナトリウム-スズ合金粉末、セパレータ層に Na_3PS_4 ガラスセラミック電解質粉末[1]を用いたバルク型全固体 Na/S 電池を作製した。Na-Sn / S-KB-Na_3PS_4 は電流密度 0.064 mA cm^{-2}、Na-Sn / S-KB-P_2S_5 または S-KB-P_2S_5-SiS_2 は電流密度 0.13 mA cm^{-2} で定電流充放電測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に、S-KB-Na_3PS_4 または S-KB-P_2S_5 電極複合体を用いた全固体 Na/S 電池の初期充放電曲線を示す。初期放電容量はどちらも約 1200 mAh (g-sulfur)$^{-1}$ と高容量であった。充電容量に関しては、S-KB-P_2S_5 (約 680 mAh g^{-1}) は S-KB-Na_3PS_4 (約 130 mAh g^{-1}) より高い容量を示した。放電後の交流インピーダンス測定からワールブルク係数を比較すると、S-KB-P_2S_5 は S-KB-Na_3PS_4 より小さな値を示し、拡散過電圧の程度が小さいことが示唆された。一方、多成分化した S-KB-P_2S_5-SiS_2 を用いた全固体 Na/S 電池は、S-KB-P_2S_5 を用いた場合より高い初期放電容量 (約 1550 mAh g^{-1}) と 充電容量 (約 780 mAh g^{-1}) を示した。また、P_2S_5 を SiS_2 で一部置換することによって、放電後のワールブルク係数は更に小さくなっていることがわかった。

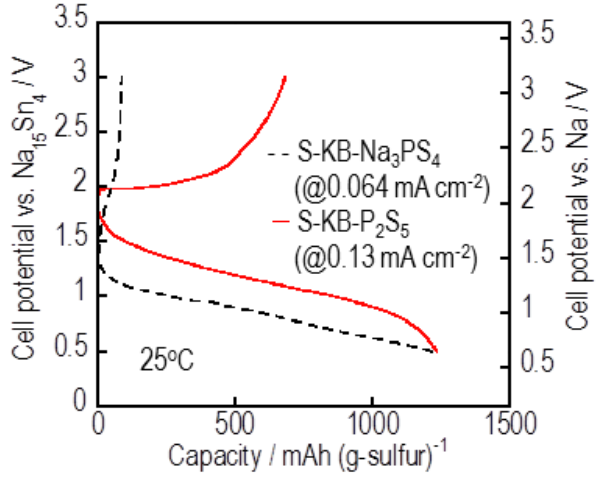


Fig.1. Discharge-charge curves at the 1st cycle of the all-solid-state batteries Na-Sn / S-KB-Na_3PS_4 (S : KB : Na_3PS_4 = 40 : 20 : 40 wt%) or S-KB-P_2S_5 (S : KB : P_2S_5 = 50 : 10 : 40 wt%).

(1) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3** (2012) 856.
(2) 谷端ら, 第 81 回電気化学会 講演要旨集 (2014) 425.
(3) H. Nagata *et al.*, *Chem. Lett.*, **43** (2014) 1333–1334.
(4) 谷端ら, 第 82 回電気化学会 講演要旨集 (2015) 1K11.

3L20

$Na_3V_2(PO_4)_3$ への異元素添加による電気伝導度向上と単相型全固体電池特性への影響

○猪石 篤，大牟田拓也，小林栄次，喜多條鮎子，岡田重人（九大）

Zr Substitutional Doping Effect to V in $Na_3V_2(PO_4)_3$ Single-phase All-solid-state Battery

Atsushi Inoishi, Takuya Omuta, Eiji Kobayashi, Ayuko Kitajou, and Shigeto Okada (Kyushu Univ.)

１．目的

電池の安全性のネックは可燃性有機電解液にあり，不燃性無機固体電解質を用いた全固体電池は１つの理想型であるが，最大の課題はその大きな界面抵抗にある．特に，高い焼結温度を必要とする酸化物系全固体電池では，熱処理過程における電極活物質と固体電解質界面での反応物生成を防ぐため，焼き付け温度を上げられないジレンマがある．我々は，この問題を解決するためにナシコン型 $Na_3V_2(PO_4)_3$ を正極（$Na_{3-x}V_2(PO_4)_3$），負極（$Na_{3+x}V_2(PO_4)_3$）のみならず，固体電解質（$Na_3V_2(PO_4)_3$）にも流用した NVP 単相型全固体電池を昨年報告した[1]．しかし、電気伝導度は室温で 1.8×10^{-7} S/cm と小さいため，可逆容量がほとんど取れなかった．今回，$Na_3V_2(PO_4)_3$ への Zr 添加による電気伝導度の改善と，それに伴う室温での電池特性を検討した．

２．実験

$Na_{3-x}V_{2-x}Zr_x(PO_4)_3$ 粉末は，出発源として Na_2CO_3，V_2O_3，ZrO_2，$NH_4H_2PO_4$ を用い，固相法で合成した．焼成はアルゴン希釈水素（5 %H_2 in Ar）雰囲気下，900℃で行った．粉末をφ10 mm で 1 軸成形後，1000℃でアルゴン雰囲気下で 10 時間焼結してペレットを得た．この両面に白金スパッタを施して電池を作製した．定電流充放電試験は，25℃にて 5 μA/cm^2 で行い，充電は 30 μAh で容量規制し，放電は 10 mV で電圧規制した．

３．結果および考察

交流インピーダンス法で測定した $Na_{3-x}V_{2-x}Zr_x(PO_4)_3$ の室温電気伝導度と，充電後 30 分後から 5 日後の間に自己放電で低下した電圧の Zr 置換ドープ量依存性を Fig. 1 に示す．Zr 置換ドープ量の増加に伴って室温電気伝導度が増加傾向を示すが，x=0.6 で最大値 1.2×10^{-5} S/cm を示し，未ドープ品に比べ約 2 桁向上した．この値は，電子伝導度も含んでいるが，代表的なナシコン型固体電解質である $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ のイオン伝導度に比べると 1～2 桁低い値に相当する．一方，可逆容量に関しては x=0.4 組成の $Na_{2.6}V_{1.6}Zr_{0.4}(PO_4)_3$ で最大値を示した．これは，Fig. 1 で自己放電量が x=0.6 から急峻に立ち上がることから，x=0.4 以下では電子伝導度が低く抑えられたためと考えられる．$Na_{2.6}V_{1.6}Zr_{0.4}(PO_4)_3$（x=0.4）の充放電曲線を Fig. 2 に示す．正極 V^{3+}/V^{4+} と負極 V^{2+}/V^{3+} のレドックス電位差に対応する約 1.8 V の起電力が得られ，安定的に充放電を繰り返すことができた．現行セルで得られた可逆容量は，正負極が最大 1.6 電子分反応可能と仮定すると，電極としての利用率は約 0.22 %にとどまるが，これは導電助剤を白金集電体のみに依存するためであり，過去に示した通り，炭素との合剤で 3 次元化することで飛躍的に改善される[1]．また，電気伝導度から算出されるバルク抵抗（IR ドロップ，220 mV）が充放電過電圧とよく一致し，抵抗を無視できる理想的な界面であることが示された．$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ を固体電解質に用いたオールナシコン全固体ナトリウムイオン電池（$Na_3V_2(PO_4)_3/Na_3Zr_2Si_2PO_{12}/Na_3V_2(PO_4)_3$）[2] と比較すると，$Na_{2.6}V_{1.6}Zr_{0.4}(PO_4)_3$ の電気伝導度が $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ のバルクイオン伝導度より約 2 桁小さいにも関わらず，活物質/電解質間の理想的界面構築により同等の充放電過電圧が得られた．

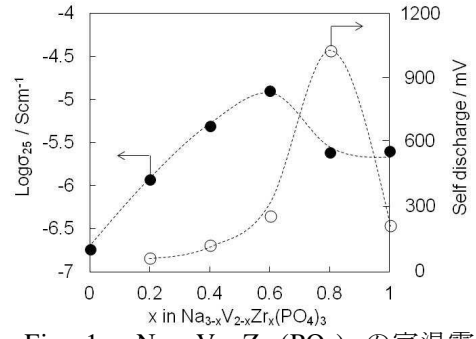


Fig. 1. $Na_{3-x}V_{2-x}Zr_x(PO_4)_3$ の室温電気伝導度と自己放電量の Zr 置換ドープ量依存性

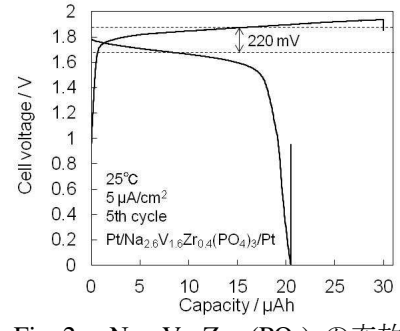


Fig. 2. $Na_{2.6}V_{1.6}Zr_{0.4}(PO_4)_3$ の充放電曲線

(1) 猪石，大牟田，小林，喜多條，岡田，第 56 回電池討論会，1E29 (2015).
(2) Y. Noguchi, E. Kobayashi, L.S. Plashnitsa, S. Okada, and J. Yamaki, *Electrochem. Acta* **101**, 59-65 (2013).

3L21

錯体水素化物を適用した高耐熱全固体電池のサイクル特性向上

○鈴木　渉平[1,2]，川治　純[1,2]，吉田　浩二[2]、宇根本　篤[2]、折茂　慎一[2]（(株）日立製作所[1]，東北大学[2]）

Improvement of cycle characteristic of all-solid-state battery employing complex metal hydride

Shohei Suzuki,[1,2] Jun Kawaji,[1,2] Koji Yoshida[2], Atsushi Unemoto[2], and Shin-ichi Orimo[2]
(Hitachi, Ltd.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

$LiBH_4$ 系錯体水素化物は耐還元性・耐熱性に優れた固体電解質として近年注目を集めている [1]。我々は、150 度耐熱電池を開発する目的で、図 1 のように負極側の電解質層に錯体水素化物電解質、正極合剤層に酸化物電解質を適用した電池構成を検討してきた。これまで、$Li(BH_4)(NH_2)_2$（以下 LBH-2NH）を接合剤層（Adhesive layer）として錯体水素化物ー酸化物電解質間に配置し、溶融させ界面の空隙を充填することで、150°C 充放電に成功している [2]。ただし、LBH-2NH は $LiBH_4$ よりも低い温度から熱分解をするため安全性の観点から望ましくない。そこで、熱分解温度が高く低融点な新規接合材として $LiBH_4$-KBH_4 混合電解質を選定、電池適用を検討した。

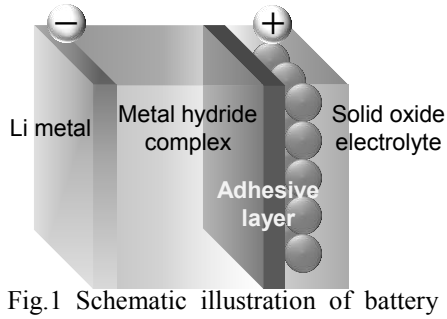


Fig.1 Schematic illustration of battery configuration

２．実験

LBH-2NH 固溶体を以下のように調製した。$LiBH_4$ および $LiNH_2$ をモル比 1：2 となるように採取し、乳鉢上で混合後、遊星型ボールミルで混合した。$LiBH_4$-KBH_4 混合物（以下 LBH-KBH）は $LiBH_4$ および KBH_4 を K 濃度が 15 mol%となるように採取し、LBH-2NH の場合と同様の手順で混合することで調製した。

直径 8 mm (面積 0.5 cm^2)のダイスに $Li_4(BH_4)_3I$（以下 LBHI）を 30 mg 入れて 60 MPa で一軸加圧した。その上から 2 mg の接合材粉末（LBH-2NH または LBH-KBH 粉末）をのせ、300 MPa で加圧した。その後、二極式セル内部に正極、電解質ペレット、Li 金属箔を積層した。正極は Li-B-Ti-O 酸化物電解質と $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$（以下 NMC）活物質との複合電極を使用した [2]。

３．結果および考察

表には $LiBH_4$、LBH-2NH および LBH-KBH の分解温度および融点を示す。LBH-2NH は分解温度が 418°C と $LiBH_4$ よりも低温化しているが、LBH-KBH では 570°C と分解温度が増大することが分かった。また、融点は LBH-2NH および LBH-KBH でそれぞれ 214°C、110°C と $LiBH_4$ よりも低温化することが分かった。図 2 には LBH-2NH および LBH-KBH を接合材として適用した際の充放電測定結果を示す。実線が LBH-KBH 適用時の充放電曲線、破線が LBH-2NH 接合材を適用した電池の充放電曲線である。初回クーロン効率は LBH-KBH および LBH-2NH 適用時でそれぞれ 59%および 18%であった。LBH-KBH の適用により正極と接合材界面での副反応を抑制できたと考えられる。また、20 サイクル後の容量維持率は LBH-2NH 適用時の 66%から LBH-KBH の適用時には 85%まで向上した。

以上から、LBH-15KBH を接合材層として適用することにより副反応を抑制し、さらにサイクル特性を向上できることが明らかとなった。

Table Characteristic value of LBH-2NH and LBH-KBH

	Decomposition temperature / °C	Melting point / °C
$LiBH_4$	560	280
LBH-2NH	418	214
LBH-KBH	570	110*

*eutectic point of LBH-KBH

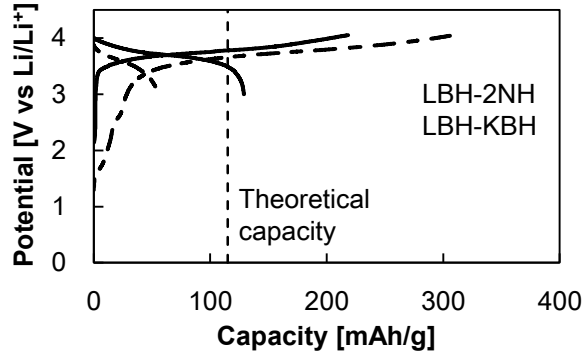


Fig. 2 Charge-discharge curves for the cell applying LBH-KBH (solid line) and LBH-2NH (broken line) as an adhesive layer.

(1) A. Unemoto et al., *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2267 (2014).
(2) 川治ら、第 56 回電池討論会要旨集, 3F17 (2015)

3L22

分子結晶の融解を利用した新規擬固体電解質(salty-gel 電解質)の開発と二次電池への応用

○守谷誠[1,2,3]，鍋野昇平[3]，塙勇太朗[3]，坂本渉[3]，余語利信[3] (静岡大[1], JST さきがけ[2]，名古屋大[3])

Development of novel quasi-solid electrolytes (salty-gel electrolytes) using melting behavior of molecular crystals and their application in rechargeable batteries

Makoto Moriya[1,2,3] Shohei Nabeno[3], Yutaro Hanawa[3], Wataru Sakamoto[3], Toshinobu Yogo[3] (Shizuoka Univ.,[1] JST PRESTO[2], Nagoya Univ.[3])

１．目的

我々は入手容易なアルカリ金属塩と有機分子からなる分子結晶に着目し，二次電池向け新規固体電解質材料の開発に取り組んできた．この分子結晶では規則的に配列した対アニオンと有機分子がイオン伝導パスを構築することにより，固体状態でのイオン伝導性が発現することを見出している．トリフルオロメタンスルホニルアミドアニオン ($N(SO_2CF_3)_2$ (TFSA))を持つ LiTFSA を主に出発原料として用い，この塩と種々の有機分子を組み合わせた一連の分子結晶について結晶構造とイオン伝導性との相関を評価することにより，結晶構造中でリチウムイオンに働く相互作用が弱まるに連れイオン伝導性が向上することを明らかにしてきた[1]．ただし現状では，伝導度を上昇させるために構成要素間の相互作用を低減させるような分子設計は，融点の著しい低下を招くという課題に直面している．そこで本研究では、分子結晶が融解した場合でも試料自体は固体として振る舞う電解質を開発することを考え，分子結晶をその原料となる金属塩（融点が比較的高い）と混合した状態で用いることを検討した．

２．実験

アルゴン雰囲気下で $Na\{N(SO_2CF_3)_2\}$ (NaTFSA)をアセトニトリル(AN)に溶解させ，-30 °C で静置することにより分子結晶 Na(TFSA)(AN)を得た．Na(TFSA)(AN)の組成と構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした．この組成を参考に Na(TFSA)に対し 0.5 倍モル量のアセトニトリルを加え，室温下で撹拌することにより NaTFSA と Na(TFSA)(AN)からなる擬固体電解質を白色粉末として得た．得られた電解質を円盤状に加圧成形し，交流インピーダンス法によりイオン伝導性を算出した．この手法を用いる対アニオン，溶媒，金属中心を変化させながら適用することにより，種々の新規擬固体電解質を開発した．

３．結果および考察

得られた擬固体電解質 NaTFSA-0.5AN は分子結晶 Na(TFSA)(AN)の融点（およそ 40 °C）以上においても固体状態を維持しながら、10^{-3} S cm^{-1} 程度のイオン伝導性を示すことを確認した。$Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ ($Mg(TFSA)_2$)と少量のアセトニトリルを用いた場合にも加熱条件下、固体状態でイオン伝導性を示す試料が得られた。この際，アセトニトリルがマグネシウム中心に 6 分子相互作用した$[Mg(AN)_6][TFSA]_2$ という構造を持つ分子結晶が生じることも見出した(Fig. 1)。開発した一連の擬固体電解質のうち、フルオロエチレンカーボネート(FEC)と NaTFSA の組み合わせから得た NaTFSA-0.5FEC を，Fe_3O_4 ナノ結晶を活物質とした正極とナトリウム負極と組み合わせることによりナトリウム二次電池を試作した。その結果, 60 °C, 0.02C という条件ではあるものの，開発した擬固体電解質を用いた二次電池において充放電が進行することを確認した．

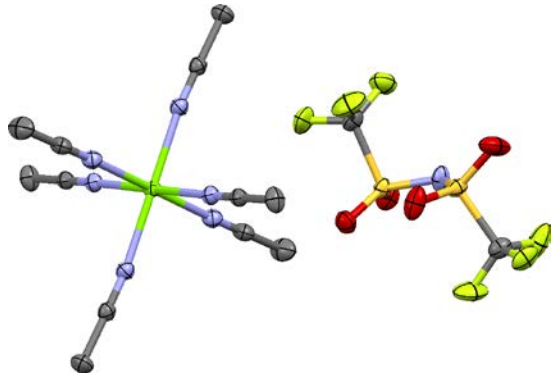


Fig. 1. Crystal structure of $Mg(AN)_6^{2+}$ (left) and TFSA (right) unit of $[Mg(AN)_6][TFSA]_2$ (Mg: green, C: gray, N: blue, O: red, F: light green, S: yellow)

(1) 例えば M. Moriya et al., *Chem. Eur. J.* **19**, 13554 (2013), *CrystEngComm* **16**, 10512 (2014), *Solid State Ionics* **285**, 29 (2016).

3L23

エアロゾルデポジション法を用いた 全固体リチウム二次電池のための正極層の形成およびその評価

○小塚恭子，新田慶子，庄司真雄，木村豪志，棟方裕一，金村聖志（首都大院都市環境）

Fabrication of Cathode for Rechargeable All-solid-state Lithium-ion Batteries by Aerosol Deposition Method and Its Evaluation

Kyoko Kozuka, Keiko Nitta, Mao Shoji, Takeshi Kimura, Munakata Hirokazu and Kiyoshi Kanamura
(Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

不燃性の固体電解質を用いた全固体リチウム電池は高い安全性を実現できるだけでなく、高電位で作動する正極材料を適用できるため次世代の蓄電池として期待されている。しかし、正極材料を固体電解質に接合して電気化学界面を形成するためには、高温での焼結が必要であり、材料間での反応が問題となる。この問題を解決できる方法の一つとして高密度な膜を高速かつ熱処理を伴わずに作製できるエアロゾルデポジション法 (AD 法) が注目されている[(1)]。AD 法で良好な成膜を行うためには用いる粒子の最適化が重要となる。そこで本研究では、AD 法に適用可能な $LiCoO_2$ (LCO) 正極粒子の合成を検討した。また最適化した LCO 粒子を用いて AD 法により固体電解質 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 上へ正極層を形成する条件を検討しその評価を行った。

２．実験

リチウムおよびコバルトの酢酸塩を用いたゾルゲル法により LCO を合成した。焼成条件を、仮焼 400 ℃、5 時間、本焼成 750 ℃、5、7、10 あるいは 13 時間とした。合成した LCO の結晶構造、粒子径および粒度分布を、粉末 X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、粒度分布測定 (DLS) により確認した。各条件で合成した LCO の電気化学特性は作製したコインセルの充放電試験により評価された。LLZ 粉末を水酸化リチウム、水酸化ランタン、酸化ジルコニウムおよび γ-アルミナを用いた固相法で合成した。粉末をペレット状に焼結した。合成した LCO の粉末を 0.6 MPa の Ar ガスと共に 70 Pa まで減圧したチャンバー内の LLZ ペレット上に噴射し成膜状況を調査することで LCO 粉末の最適粒径を明らかにした。最適化した LCO 粉末を使用し、成膜量が 0.7 mg に達するまで LLZ ペレット上に AD 法による成膜を行った。このペレットを用いて全固体電池を作製し充放電試験を行った。

３．結果および考察

XRD 測定の結果より、すべての焼成条件で LCO が合成されていることを確認した。またコインセルを用いた充放電試験より、各サンプルにおいて 110 mA h g^{-1} を超える放電容量が得られた。これらの結果から、合成された LCO 粒子が良好な特性を有すること分かった。一方、DLS の測定結果から、本焼成時間が 5、7、10、13 時間の時、平均粒径は 0.45、0.80、5、31 μm となることが分かった。LCO 粉末を用いて AD 法で LLZ ペレット上に LCO 正極層の形成を検討したところ、本焼成 10 時間のサンプルを用いた場合に最も良好な成膜が確認された。以上の結果から平均粒径が 5 μm の LCO 粉末を使用することで、LLZ ペレット上に良好な正極層を AD 法により成膜できることが分かった。Figure 1 に最適化された LCO 粉末を用いて試作した全固体電池の充放電試験結果を示す。初期サイクルの不可逆容量が大きく、正極の利用率が不十分なことが確認された。正極層内や正極-電解質界面のイオン伝導パスが不十分であることが考えられる。イオン伝導パスを補うために Li_3BO_3[(2)]のような固体電解質を正極層内に複合させる検討が必要であると思われる。

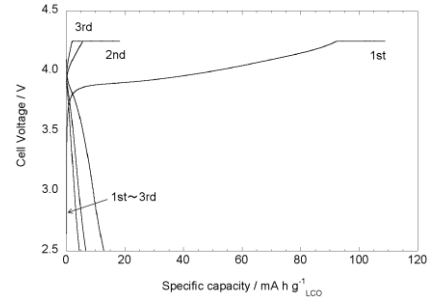


Fig. 1 Charge and discharge curves of all-solid-state battery using a LLZ pellet with LCO cathode formed by AD method

参考文献
(1) J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834-1839 (2006)
(2) S. Ohta, *et al., J. Power Sources,* **238**, 53-56 (2013).

謝辞
本研究は JST 先端的低炭素化技術開発 (ALCA-SPRING) の委託を受け実施したものであり、関係各位に感謝いたします。

3L24

電気泳動堆積法によるバルク型全固体リチウムイオン電池の正極複合層の作製と特性評価

○東翔太(D2,s125201@edu.tut.ac.jp)[1]，山田英登[1]，河村剛[1]，武藤浩行[1]，角田範義[1]，打越哲郎[2]，松田厚範[1]，
（豊橋技術科学大学[1]，物質・材料研究機構[2]）

Fabrication of cathode mixture layer for solid state lithium ion battery by electrophoretic deposition and its evaluation
Shota Azuma,[1] Hideto Yamada,[1] Go Kawamura,[1] Hiroyuki Muto,[1] Noriyoshi Kakuta,[1] Tetsuo Uchikoshi[2] and Atsunori Matsuda[1] (Toyohashi Univ. of Tech.[1], Natl. Inst. for Mat. Sci.[2])

１．目的

硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池が安全性やエネルギー密度向上の観点から盛んに研究がなされているが，高性能化にあたっての課題として正極複合体の微構造制御による良好な活物質-電解質界面の構築と活物質充填率の向上が挙げられる。本研究では上記の課題を克服するための手法として，簡易な操作で微構造制御が可能な電気泳動堆積(EPD)法を用いた新規正極複合体作製法を提案する。

２．実験

EPD に必要な三元系正極活物質(NMC)分散液は，テトラフェニルホスホニウムブロミドによりカチオン交換されたポリスチレン-block-ポリ(エチレン-ran-ブチレン)-block-ポリスチレンスルホン酸塩をバインダーに用いて，NMC 粉末を塩化メチレンに分散処理することで得た。固体電解質($75Li_2S \cdot 25P_2S_5$, LPS)前駆体分散液については当研究室開発の液相加振法により，プロピオン酸エチル中で Li_2S および P_2S_5 を反応させることで調製した[1)]。

EPD による NMC および LPS 前駆体の成膜は各種分散液に陽極, 陰極としてインジウムドープ酸化スズ(ITO)コートガラス基板を挿入し，定電流を所定時間印加することで行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に各分散液において定電流を印加した際の NMC および LPS 前駆体の堆積量および平均膜厚の印加時間依存性を示す。各粒子ともに時間経過に伴い堆積量と膜厚が増大していることが分かる。堆積粒子と分散粒子が同じ化学構造を有していることが分光学的手法等により判明したことから，EPD によって粒子が化学変化することなく堆積成膜されていることが示された。通常，水分を全く含まない非極性溶媒中で EPD により厚膜形成することは極めて困難であるが, 本手法はそれを可能にするものであり，硫化物型全固体リチウムイオン電池の作製に EPD 法が応用できることを見出した。

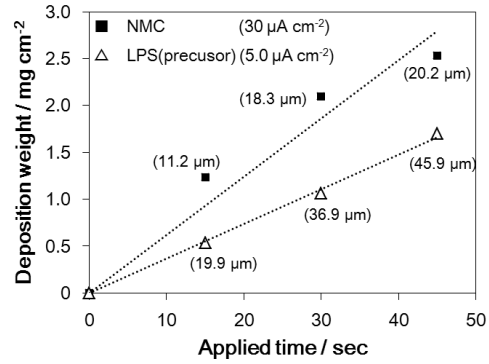


Fig. 1. Dependence of EPD weight on applied time of constant current density for NMC and LPS precursor. Average thickness of deposited films on each plot was noted at a nearby site.

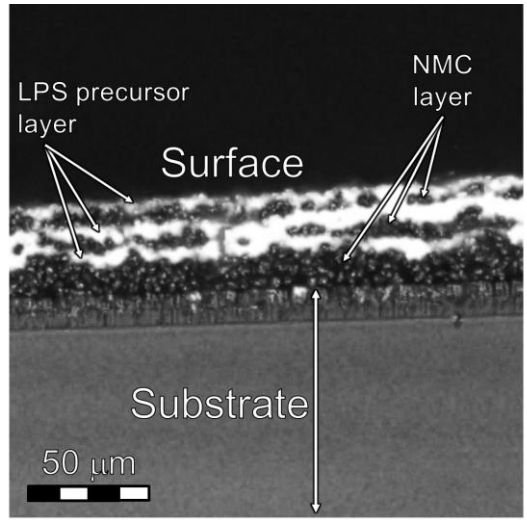


Fig. 2. Cross sectional image of ITO|(NMC|LPS precursor)$_3$ stacking film fabricated by alternative EPD in NMC and LPS precursor dispersions.

Fig. 2 に各種分散液中での EPD を交互に繰り返すことで得られた ITO|(NMC|LPS 前駆体)$_3$ 積層膜の断面観察像を示す。この観察像から NMC と LPS 前駆体層が交互に積層し，全膜厚 40 μm 弱のラミネート構造膜が得られたことが明らかとなった。本研究で提案する EPD 法を用いると印加信号強度や印加波形，印加時間を変化させることで各層の膜厚や堆積面上の粒子配置を制御しながら任意回数積層させることが可能であり，正極複合体の微構造制御に有用であると考えられる。本手法により作製した正極複合体を用いた全固体電池の充放電特性については当日報告する。

謝辞

本研究は科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素技術開発特別重点領域次世代蓄電池(ALCA-SPLING)によって実施された。

1) N.H.H. Phuc, K. Morikawa, M. Totani, H. Muto, A. Matsuda, *Solid State Ionics*, **285**, 2 (2016).

3L25

ラマンマッピングを用いたバルク型全固体リチウム電池における $LiCoO_2$ 正極複合体の反応分布評価

○乙山美紗恵，伊東裕介，林　晃敏，辰巳砂昌弘（阪府大院工）

Evaluation of reaction distributions in $LiCoO_2$ composite positive electrodes of bulk-type all-solid-state lithium batteries by Raman mapping

Misae Otoyma, Yusuke Ito, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

難燃性の無機固体電解質を使用した全固体電池は、高い安全性を有する次世代型の蓄電池である。全固体電池における電極複合体は、一般的に電極活物質粒子と固体電解質粒子を混合することにより作製される。複合体中において、固体電解質は活物質に対してイオンを供給する役割を担っている。これまで我々は、$LiCoO_2$ 正極と Li_2S-P_2S_5 系固体電解質からなるバルク型全固体電池の充放電特性を調べてきた[1]。電極複合体内では、固体－固体接触界面が多数存在するため、電池反応の分布が生じることが予想される。電池の高性能化を図るためには、電池反応の分布を調べることが重要である。反応分布の解析手法の一例として、ラマン分光分析では、充放電に伴う $LiCoO_2$ 活物質の構造変化をラマンスペクトル変化として捉えることができる[2]。電極複合体に対して、ラマンマッピング測定を行ったところ、電解質と活物質の接触性が不十分な領域では、Li イオンパスが途切れ、反応の不均一性が生じやすいことがわかった[3]。そこで、本研究では、従来用いてきた固体電解質を微粒子化し、活物質との接触点を増大させることにより、反応の不均一性の改善を試みた。

２．実験

$LiCoO_2$ 粒子と $75Li_2S\cdot 25P_2S_5$ ガラス電解質粒子（平均二次粒子径 15 μm もしくは 3 μm）を 80 : 20（wt.%）で混合し、正極複合体を作製した。負極層および電解質層には、In 箔と $75Li_2S\cdot 25P_2S_5$ ガラス（粒径 15 μm）をそれぞれ用いて、全固体電池を構築した。電流密度 0.064 mA cm^{-2}、cut-off 電位 2.6－4.2 V(vs. Li^+/Li)、温度 25℃でセルを充放電させた。これらのセルの正極に対して Ar イオンミリングにより断面加工し、加工した面に対してラマンマッピング測定を行った。

３．結果および考察

$LiCoO_2$ の Co-O 伸縮振動（A_{1g} モード）および O-Co-O 変角振動（E_g モード）に由来するラマンピークが、充電後では低波数シフトし、放電後では充電前の状態に戻った。この波数位置の変化を利用して、マッピング測定により充電深度(SOC)を調べた。従来の電解質を用いた正極複合体の充放電後のラマンマッピングイメージより、$LiCoO_2$ が凝集している箇所では、放電反応が十分に進行していないことがわかった。一方、微粒子化した電解質を用いた正極複合体では、$LiCoO_2$ が凝集している箇所が少なくなり、活物質－電解質間の接触性が改善した。この正極複合体に対して、充放電後にラマンマッピング測定を行った結果を Fig. 1 に示す。マッピングイメージより、複合体中の多くの $LiCoO_2$ が放電状態(low SOC)であり、充放電反応が均一に進行していることが示唆された。

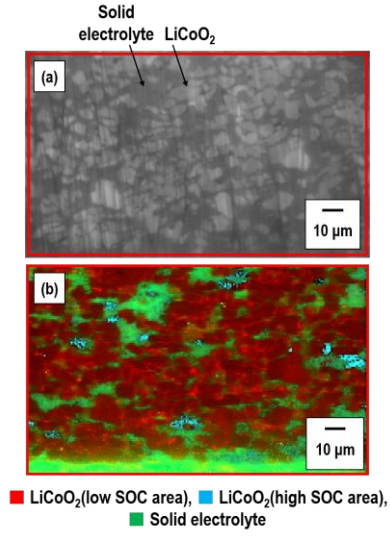


Fig. 1 (a) Optical micrograph and (b) Raman mapping image of a composite positive electrode using smaller solid electrolyte particles after charge-discharge tests.

謝辞

本研究は、JST ALCA-SPRING の一環として行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。マッピング測定を行っていただきましたナノフォトン株式会社の塩崎祐介様に深く感謝いたします。

参考文献

[1] T. Minami *et al*., *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2715.
[2] M. Inaba *et al*., *J. Raman Spectroscopy*, **28** (1996) 613.
[3] M. Otoyama *et al*., *J. Power Sources*, **302** (2016) 419.

3L26

全固体リチウムイオン電池における緩和時間分布解析

○鷲見 裕史[1]，大崎 真由子[2]，中西 真二[2]，射場 英紀[2]（産総研[1]，トヨタ自動車[2]）

Distribution of Relaxation Times Analysis for All-solid-state Lithium-ion Batteries
Hirofumi Sumi[1], Mayuko Osaki[2], Shinji Nakanishi[2], and Hideki Iba[2] (AIST[1], Toyota Motor[2])

1. 目的

固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池は，安全性の高い次世代蓄電池として期待されている．全固体リチウムイオン電池の高性能化や劣化要因解明のためには，電解質や電極のバルク内イオン拡散過程に加えて，電解質／電極界面における電荷移動過程の分極抵抗を正しく評価する必要がある．その評価法の一つとして交流インピーダンス法が広く用いられているが，正・負極の応答がオーバーラップしてしまい，両者を分離するのが困難な場合が多い．本研究では，Li|LiPON|$LiCoO_2$ 全固体電池において測定したインピーダンススペクトルについて，緩和時間分布(DRT)解析による抵抗分離を試みた．

2. 実験および解析方法

本研究では，気相法により Pt 上に $LiCoO_2$ 正極，LiPON アモルファス電解質，金属 Li 負極を積層した薄膜型全固体電池を用いた．3.9-4.7 V での充放電サイクルにおいて，充電時に正・負極間の交流インピーダンスを室温，振幅電圧 10 mV，周波数範囲 1 MHz-10 mHz で測定した．

電解質／電極界面における電荷移動過程は，抵抗とキャパシタンスの並列(RC)回路で模擬されることが多い．DRT 解析は，無数に直列接続された RC 回路から成る等価回路において，各成分が連続的な緩和時間分布関数$\gamma(t)$を有すると仮定し，逆フーリエ変換によって得られた$\gamma(t)$から各成分を分離する手法である[1]．

$$Z(\omega) = R\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\gamma(t)}{1+j\omega t}\,dt,\ \int_{-\infty}^{\infty}\gamma(t)=1 \qquad (1)$$

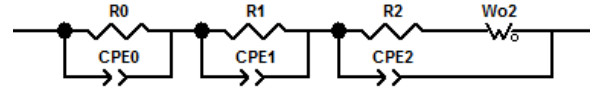


Fig. 1　Equivalent circuit for Li|LiPON|$LiCoO_2$ battery.

しかし，式(1)ではリチウムイオン電池で一般的に現れる正極内の有限長イオン拡散に伴う Warburg インピーダンスの取り扱いが難しいため，本研究では Fig. 1 に示す等価回路を用いて 200 kHz-100 mHz のデータに対して複素非線形最小二乗法(CNLS)フィッティングを行い，算出された Warburg インピーダンスを差し引いた後に，DRT 解析によって各成分を分離した[2]．

3. 結果および考察

Fig. 2 (a)-(c)は，Li|LiPON|$LiCoO_2$ 全固体電池の正・負極間で 2 回目の充電時に測定したインピーダンススペクトルである．生データ（シンボル）から Warburg インピーダンスを差し引くと線で示したスペクトルが得られる．これらの DRT を求めると Fig. 2 (d)のようになり，3 つのピークが得られた．この内，50 kHz 付近に現れる電圧に依存しない P_0 は電解質内バルク拡散過程で，0.5-1 kHz，50 Hz 付近にそれぞれ現れる電圧に依存する P_1，P_2 は電解質／電極界面における電荷移動過程であると考えられる．詳細な解析結果については発表当日に報告する．

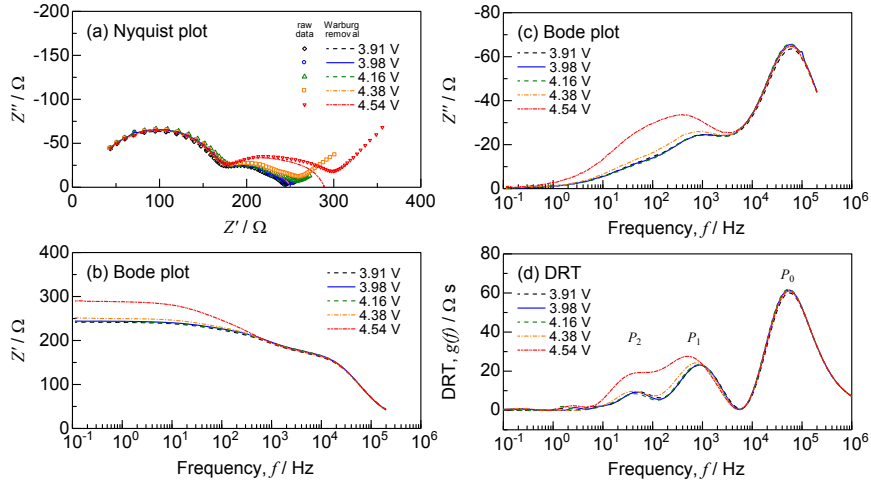


Fig. 2　(a-c) Impedance and (d) DRT spectra in the 2nd charging cycle for Li|LiPON|$LiCoO_2$ battery.

参考文献　(1) A. Leonide *et al.*, J. Electrochem. Soc., **155**, B36 (2008).　(2) J. Illig *et al.*, J. Electrochem. Soc., **159**, A952 (2012).

3L27

固体電解質中 Li イオン濃度分布の電圧印加下その場測定

○杉山 一生[1]，齋藤 正裕[2]，青木 靖二[2]，大塚 祐二[2]，清水 亮太[1,3]，一杉 太郎[1,3]（東北大[1]，東レリサーチセンター[2]，東工大[3]）

Li-ion distribution in solid electrolytes under voltage application

Issei Sugiyama[1], Masahiro Saito[2], Yasuhito Aoki[2], Yuji Otsuka[2], Ryota Shimizu[1,3], Taro Hitosugi[1,3]
(Tohoku Univ.,[1] Toray Research Center[2], Tokyo Inst. Tech.[3])

１．目的

固体電解質は Li イオン電池全固体化の要となる材料である。しかしながら、固体電解質に電圧を印加した際に、Li イオン濃度分布がどのように変化し、どのように Li イオンが輸送されるのか、といった点に関する直接的な測定の報告は極めて少ない。特に、全固体 Li 電池の実用化に向け、固体電解質内に生じる「空間電荷層」の厚みや Li イオン濃度分布について、定量的な実験的報告が強く望まれている。

そこで本研究では、ラザフォード後方散乱(RBS)法と核反応分析法(NRA)を組み合わせた手法を用い、固体電解質内部における Li イオン濃度の組成分布を明らかにした。新規開発したその場電圧印加ホルダーを用いて RBS+NRA 測定を行い、さらに、測定前後の交流インピーダンス測定を併せて行うことで、電気化学測定と Li イオン分布との対応を取ることに成功した。その結果、予想を大きく上回る厚みの空間電荷層の存在が明らかになった。

２．実験

固体電解質には $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_3O_{12}$(LAGP)多結晶体 10 mm×10 mm×0.5 mm の基板を用いた。電圧印加による Li イオン濃度分布変化を定量評価するため、Li を吸蔵しない金属である Ni を電極とした。 LAGP 基板の両面に Ni を 200 nm、DC マグネトロンスパッタ法により成膜した。電圧印加及び交流インピーダンス測定には電気化学測定装置(Biologic SL-150)を用い、電圧掃引速度は 10 mV/sec，最大電圧は±5 V とした。

３．結果および考察

0 V の状態における Li イオン深さ分布と、+5 V を印加しながら得た Li イオン濃度の深さ依存を図 1 に示す。0 V の状態では Li イオンは Ni 電極近傍から LAGP のバルク領域に至るまで均一に分布しているのに対し、入射側の Ni 電極に+5 V を印加すると、Ni 電極/LAGP 界面から LAGP 中深さ 10 m 程度の領域にわたって Li イオン濃度が減少していることがわかる。従来の考え方では、空間電荷層は 10-100 nm と考えられており、従来の常識を覆す結果を得た。また、液体電解質では、Li イオン濃度の変化は数 nm の範囲に収まることから、固体電解質と液体電解質では Li イオン濃度分布に大きな差があることが明らかになった。

次に、H^+イオン入射側の電極に-5 V を印加すると、Li イオン濃度は電極との界面から 5 μm 程度の領域で蓄積していることが明らかになり、Li イオン分布は正負の電圧印加により非対称となっていることが示された。このことは、正極と負極近傍ではそれぞれ異なる Li イオン分布が形成されることを示しており、正極/固体電解質界面と負極/固体電解質界面では全く異なる界面設計が必要になることが示唆される。

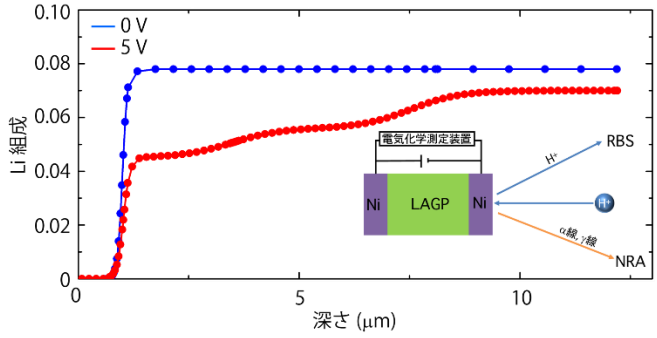


図 1 0 V(青)及び H^+イオン入射側の電極に+5 V(赤)印加時 Li イオンの Ni 電極からの深さ分布。挿入図は電圧印加その場 RBS+NRA 法の模式図を示している。

M 会 場

第 1 日

1M03-1M37

1 M03

分離された正極辺部および負極辺部を設けた５極 Ref 付きリチウムイオン電池セルの電位挙動解析および交流インピーダンス試験

○光田 憲朗，原 聡，竹村 大吾（三菱電機株式会社）

Polarization Study and AC-Impedance Measurement of a Lithium-ion Battery with a Separated Extra Positive-side and a Separated Extra Negative-one Using Five Reference Electrodes.

Kenro Mitsuda, Satoshi Hara and Daigo Takemura (Mitsubishi Electric Corporation)

１．目的

正極張り出し辺および負極張り出し辺の電位挙動と Nyquist プロットへの影響 [1] を調べるため，正極（P），負極（N）とは別の電極（正極辺部（XP）と負極辺部（XN））とし，P-XP 間および N-XN 間を電流計で接続して 5 個の参照電極を配置し，充放電時にこの間に流れる電流（CP,CN）と電位挙動を観測した．

２．実験

Fig.1 に示す構成（正極 $LiCoO_2$，負極黒鉛系）のセルで充放電試験と交流インピーダンス測定（電流制御：I=5mA）を 25℃で行い，電解液には 1.2M $LiPF_6$：EC+DEC を用いた．

３．結果および考察

①充放電に伴ない正極辺部（XP）と正極（P）及び負極辺部（XN）と負極（N）との間に SOC レベルを緩和する向きに電流（CP と CN）が流れることを確認した（Fig.2）．

② CP と XP(R2)-P(R1) 間の電位差とおよび CN と XN(R3)-N(R1)間の電位差との関係の直線近似から，正極辺部と正極との間の反応抵抗が 1.9kΩ で（Fig.3），負極辺部と負極との間の反応抵抗が 230Ω と計算された．

③高周波側を除いて，P-N と P（Rx）＋N（Rx）（x=1～5）の Nyquist プロットの形状が一致した．（Fig.4）．

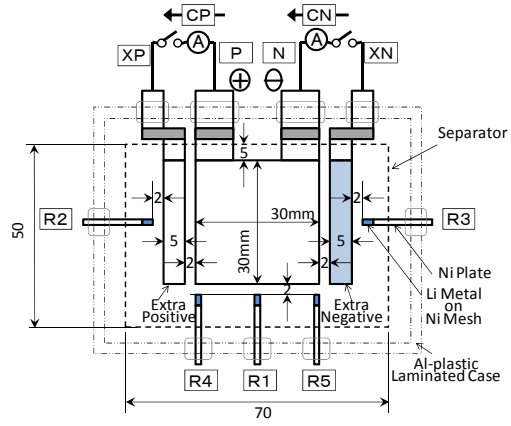


Fig.1 Plane view of the test cell.

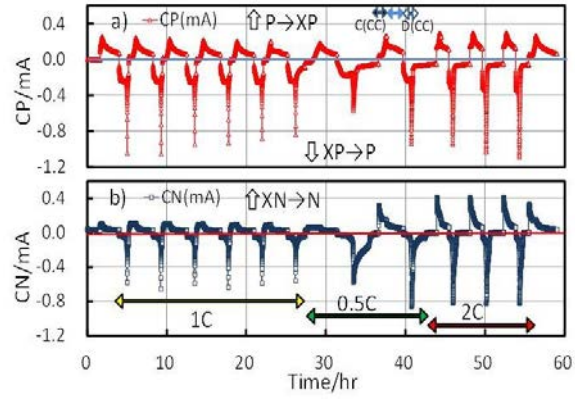


Fig.2 Changes of the CR and CN currents.

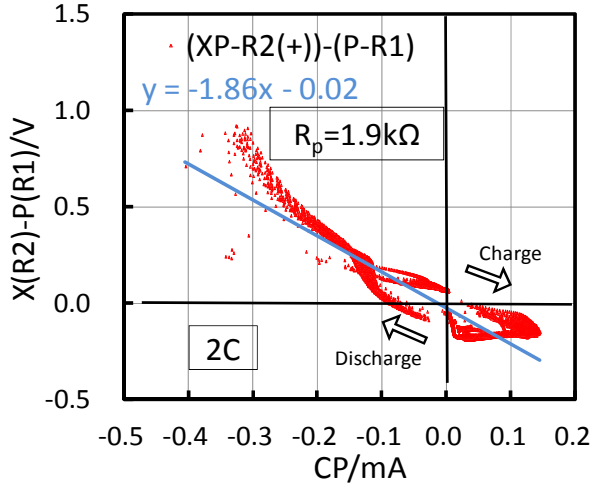


Fig.3 Changes of the XP(R2)-P(R1) voltages with the CP currents (40 times 2C charge and discharge).

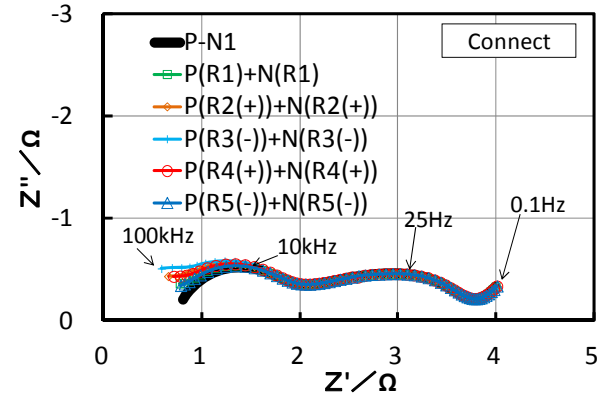


Fig.4 Nyquist plots of P-N and P-(Rx) plus N-(Rx) with connect the ammeters.

1)K.Mitsuda and S.Hara,Electrochemistry,**84**,79 (2016).

1M04

リチウムイオン二次電池負極のインピーダンススペクトルの誘導性半円に対するファラデーインピーダンスによる解析

○堀澤侑平[1]，星芳直[1]，四反田功[1,2]，板垣昌幸[1,2]（東理大[1]，東理大総研院[2]）

Analysis of Inductive loop observed in Electrochemical Impedance of Anode of Lithium Ion Rechargeable Batteries by using Faradaic Impedance

Yuhei Horisawa,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Isao Shitanda,[1,2] and Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science[1], RIST TUS[2])

1．目的

電気化学インピーダンス法（EIS）は，非破壊で電極界面の抵抗や容量を測定することができる電気化学測定法の 1 つで，リチウムイオン二次電池（LIRB）の電極状態や電極反応の解析を行う際に用いられてきた．近年，Li を参照極とした三電極セルを用いた各極のインピーダンス測定が行われ，グラファイト負極のインピーダンススペクトルには，低周波数領域に誘導性半円が出現することが報告されている[1,2]．そこで本研究では，三極セルを用いた *in-situ* マルチ EIS[1] により負極のインピーダンススペクトルを測定し，誘導性半円の出現理由をファラデーインピーダンスにより検討した．

2．実験方法

東洋システム社製の三極セルを用いて，室温 25 ℃で電気化学インピーダンスの測定を行った．正極および負極にはそれぞれ $LiCoO_2$, 天然球状グラファイトを活物質とした面積 0.785 cm^2 の円状電極を用いた．参照極には Li，セパレータには Celgard 2400 (PP)を用いた．測定装置は，電気化学測定システム(HZ – 7000, 北斗電工株式会社)を使用し，*in-situ* インピーダンスを測定した．*In-situ* インピーダンスは，直流電流 0.419 mA の充放電測定を行いながら，交流信号（振幅 200 μA）を重量し連続的に測定した．周波数範囲は 100 kHz - 100 mHz とし，対数掃引一桁 5 点，積分回数 1 回とした．

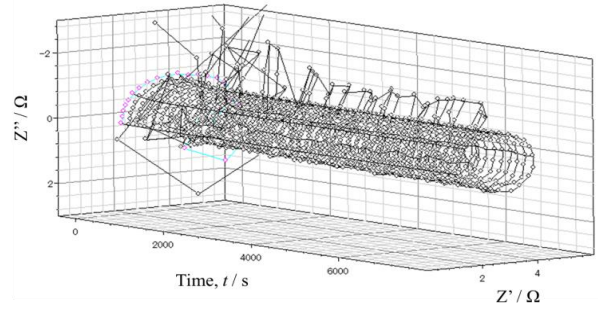


図 1　グラファイト負極の充電時の *in-situ* インピーダンス

3．結果と考察

充電時におけるグラファイト負極の *in-situ* インピーダンスの測定結果を図 1 に示す．*In-situ* インピーダンスを 3D ナイキスト線図に示しているが，三軸はインピーダンスの実軸と虚数成分および時間である．インピーダンスは容量性半円と誘導性半円を示している．充電初期にはインピーダンスは減少し，その後，ほぼ一定の値を示している．負極の電位が約 90mV vs. Li になった時刻における瞬間のインピーダンススペクトルを図 2 に示す．なお，図 1 に示した 3D インピーダンスから，図 2 に示す瞬間のインピーダンスを求める方法については当日説明する．各インピーダンススペクトルには高周波数領域に SEI 被膜に起因すると考えられる容量性半円が観察され，中間周波数領域には，電気化学反応に起因する容量性半円および誘導性半円が観察された．

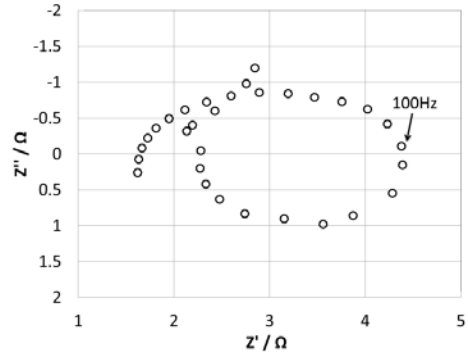


図2　約 90mV vs Li におけるインピーダンススペクトル

測定結果より誘導性半円の出現理由を検討した．グラファイト端面における Li^+ の存在の有無によりグラフェン層の層間距離が変化するため，グラファイト/ SEI 界面での Li^+ の挿入反応速度が異なり，誘導性半円が中間周波数域に出現すると仮定した．この仮定を基にファラデーインピーダンスの導出を行い，インピーダンススペクトルのシミュレーションを行うことで負極の誘導性挙動を考察した．

参考文献

(1) M. Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, I. Shitanda, *J. Electroanal. Chem*., **737**, 78-84 (2015).
(2) J. S. Gnanaraj, R. W. Thompson, S. N. Iaconatti, J. F. DiCarlo, and K. M. Abrahamb, *Electrochem. Solid. St* **8** (2), (2005) A128-A132.

1M05

「れいめい」衛星における長期運用中の軌道上データにもとづく内部状態の解釈

○曽根理嗣[1,2]，渡邊宏弥[3]，田中康平[2]，福田盛介[1,2]，板垣昌幸[4]，小川啓太[5]，浅村和史[1,2]，山﨑　敦[1,3]，永松弘行[1]，福島洋介[1,2]，齋藤宏文[1,3]（宇宙機構[1]，総研大[2]，東大工[3]，東理大工[4]，エイ・イー・エス[5]）

Analysis of the Battery Condition of REIMEI Satellite after the Long-Term Operation in Space.

Yoshitsugu Sone[1,2], Hiromi Watanabe[3], Kohei Tanaka[2], Seisuke Fukuda[1,2], Masayuki Itagaki[4], Keita Ogawa[5], Kazushi Asamura[1,2], Atsushi Yamazaki[1,3], Hiroyuki Nagamatsu[1], Yosuke Fukushima[1,2], Hirofumi Saito[1,3]
(JAXA[1], SOKENDAI[2], Univ. of Tokyo[3], Tokyo Univ. of Science[4], AES[5])

１．目的

「れいめい」衛星は 2005 年 8 月に打ち上げられた人工衛星である。リチウムイオン二次電池が宇宙機に適用された初期の衛星の一つであり、軌道上で 10 年を越える運用が行われ、バッテリの充放電回数は 55,000 サイクルを越えた。オーロラ観測等の科学ミッションは終了しており、工学機器の健全性確認は残る重要なミッションである。

我々は、「れいめい」運用を通じて宇宙環境における電池の劣化傾向について、電気化学的手法を用いて理解することを試みている。特にパルス状負荷変動に対する電流と電圧の過渡応答からインピーダンス情報を求めて電池の健全性確認に繋げる検討を行っている。

２．実験

「れいめい」衛星では 3 Ah 級リチウムイオン二次電池が使用された。正極はスピネルマンガン系を、負極にはグラファイト系炭素が使用されていた。これを 7 セル直列として一系統分のバッテリを構築し、二系統を並列に接続して蓄電系とした。計測データには、7 直列毎に対して±0.136 V/±23 mA の誤差を含んでおり、データ取得間隔は 8 秒周期である。衛星搭載状態でバッテリは 20℃を基調とした温度制御を受けている。

「れいめい」は地球近傍を周回する衛星であり、日照（太陽電池の発電により充電期間）と日陰（バッテリの放電期間）とを繰り返し、この際に 62 分間の充電と 35 分間の放電を行ってきた。充電は定電流（1.5 A）／定電圧（4.1 V）充電を行い、放電電流は通常 1 A 程度であり、科学観測を行う期間は最大で 1.65 A での放電が実施された。

３．結果および考察

これまでの「れいめい」運用では負荷変動から求まるバッテリの DC 抵抗に基づき衛星運用上必要となる下限電圧を下回らないように留意され、運用が継続されてきた。一方、近年には衛星搭載電池の運用末期におけるパッシベーションの必要性が議論されつつある。衛星のデブリ化防止の観点から電池の健全性を確認し、内部短絡等が懸念される場合には先んじて衛星運用を停止させる考え方である。その為にはより詳細な電池内部状態を類推が必要であり、解析技術の向上が望まれる。

このような背景を受け、「れいめい」では運用データから交流インピーダンス情報を求め、電池の健全性確認への活用を試みている。Fig. 1 にはパルス状負荷に対する電流／電位変化から算出された交流インピーダンス成分を示した。軌道上でのデータ取得間隔は 8 秒であり、10 mHz から 100 mHz 近傍のデータが得られる。複数回のパルス変動に対して平均値を求めつつプロットを行った。これを地上保管電池から得られるナイキストプロットと比較することで、電解液抵抗と電荷移動抵抗の総和を求めることが可能になる。

2005 年の打ち上げから今日の交流抵抗の径時変化を取得しているが、一定の上昇傾向が見られており、衛星運用に支障を来す状態には至っていないことが示唆されている。

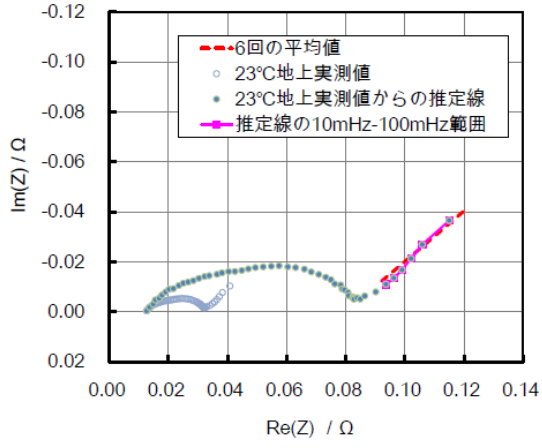


Fig. 1 Speculation of AC impedance after 55,000 cycles.

謝辞

本研究の一部は，経済産業省「革新的エネルギー技術国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施されました。関係各位に深く感謝申し上げます。

1M06

繰り返し充放電によるオリビン型リチウムイオン二次電池の交流インピーダンスの性能変化

○田中康平[1]，曽根理嗣[1,2]，福田盛介[1,2]，Omar S. Mendoza-Hernandez[2]，板垣昌幸[3]
（総研大[1]，宇宙機構[2]，東理大理工[3]）

The Trend of AC Impedance obtained from Olivine Type LIB through the charge and discharge cycling tests.
Kohei Tanaka,[1] Yoshitsugu Sone,[1,2] Seisuke Fukuda,[1,2] Omar Mendoza,[2] and Masayuki Itagaki[3]
(SOKENDAI,[1] JAXA,[2] Tokyo Univ. of Science[3])

１．目的

小型軽量化を強く求められる宇宙機のバッテリでは，エネルギー密度の高いリチウムイオンバッテリを搭載することが多くなっていると同時に，安全管理への要求が高まっている．この対応として，我々は熱暴走を起こしにくい $LiFePO_4$ を正極活物質として使用するオリビン型のリチウムイオン二次電池[1](以下，オリビン電池)が有効であると考えている．しかしながらその劣化メカニズムに対してはまだ未解明な部分が多くある[2]．そこで，我々は将来の宇宙機への搭載性を考慮し，低温と常温にて充放電サイクルを繰り返した．この際に，充放電サイクルを繰り返すことによる状態変化を交流インピーダンス計測によって明らかにし，宇宙機へと搭載する上で留意すべき点などについての知見を得ることを目指している．

２．実験

供試体として，サイクル試験にはソニー社製 18650 型リチウムイオン二次電池を使用した．当該電池は，負極にグラフィタイズドカーボンを，正極に $LiFePO_4$ を用いた電池であり，定格容量は 1.1 Ah である．

本試験は，地球低軌道に投入される宇宙機を想定し，1 C で 30 分放電後，0.5 C で 3.6 V までの CC-CV 充電を 65 分実施して容量回復を図る条件にて行った．充放電試験では，恒温槽を用いて温度を 10℃と 23℃に設定した. そして 80 サイクル毎を目処に容量確認を行った. 容量測定時には 23℃にて, 1 C で 3.6 V まで CC-CV 充電を 2 時間かけて行い，その後に 1 C で 2.0 V までの放電を行った．この容量測定を 2 回繰り返した後に，2 回目に計測されている放電容量をもとに電池の充電状態を 50%まで落とし，10 kHz～10 mHz の周波数領域で，電流振幅 0.1 A での電位応答を計測し，23℃にてナイキストプロットを求めた．

３．結果および考察

Fig.1 に 23℃でサイクル試験を行ったセルにおける交流インピーダンスの変化を示した．充放電を継続する中で，容量確認後に計測した交流インピーダンスの結果を比較している．この時のナイキストプロットにおいて，高周波側でプロットが実軸と交わる部分を R_{sol}，円弧により求まる抵抗成分を R_{ct} とすると，サイクルを繰り返すことによって抵抗成分 R_{ct} は低下した．また，同様の計測を 10℃で実施した場合には，同様に R_{ct} は低下する一方で，R_{sol} の増加が確認された．

このように電荷移動に係るインピーダンスが小さくなる要因としては，正極の活性化や負極活物質へのリチウムイオンの残留などの可能性が挙げられる．ここで，2 回繰り返した容量確認において，1 回目の充電容量に対して，その後に計測された充放電容量が若干に小さいことも分かっており，インピーダンスの変化を合わせて考えると，負極へリチウムイオンが残留している可能性が示唆されると考えている．

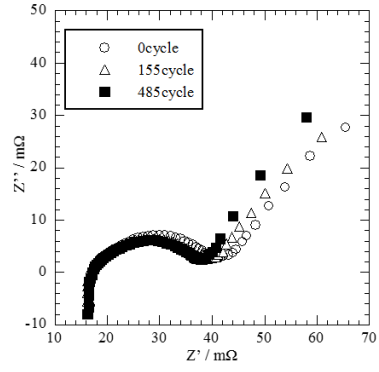


Fig.1 The AC Impedance transition after the cycling test at 23℃

謝辞

本研究においては，ソニーエナジー・デバイス株式会社より供試体の提供を頂いた．また，本試験の一部は，経済産業省「革新的エネルギー技術国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施された．

関係各位に深く感謝申し上げます．

参考文献

(1) B. Kang and G. Ceder, Nature, **458**, 190 (2009).
(2) M. Dubarry, C. Truchor, and B. Y. Liaw, J. Power Sources, **258**, 408 (2014).

1M08

高温保管劣化後 18650 型リチウムイオン二次電池の熱量計測試験

谷口修一[1]，○Omar S. Mendoza-Hernandez[1, 2]，石川洋明[3]，曽根理嗣[2]，梅田実[1, 2]
（長岡技術科学大学[1]，宇宙航空研究開発機構[2]，茨城県工業技術センター[3]）

Calorimetry test of 18650-type lithium-ion secondary cell after high-temperature storages

Shuichi Taniguchi,[1] Omar S. Mendoza-Hernandez,[2] Hiroaki Ishikawa,[3] Yoshitsugu Sone,[2] and Minoru Umeda[1,2]
(Nagaoka Univ. of Technol.,[1] Japan Aerospace Exploration Agency,[2] Industrial Technology Institute of Ibaraki Prefecture[3])

１．目的　リチウムイオン二次電池は高温環境下で使用することもあるため，高温環境下に晒された電池の劣化状態を認識することは電池の劣化解析をする上で重要と考えられる．我々はリチウムイオン二次電池を高温環境下で保管し劣化させ，電池の劣化解析を行ってきた[1]．一方，リチウムイオン二次電池は高温に晒されたとき発熱を起こし，そして，その発熱が停止せず進行し続けると電池は熱暴走を引き起こすという問題を有している．本研究では，リチウムイオン二次電池を高温保管することで劣化させ，その電池を熱量計測試験し，熱的安定性について検討した．

２．実験　使用した 18650 型リチウムイオン二次電池は市販品電池を使用しており，正極材料に $LiCoO_2$ に置換元素を付加したもの，負極材料にカーボンを用いている．これを高温保管劣化させた後に，熱量計測試験をした．

温度を 80℃, SOC=100%で 7 日間, 高温保管により劣化させた．また同じように，SOC=75%で 13 日間，SOC = 50%で 19 日間の条件で高温保管により劣化させた．その後，SOC の調整を行い，電池の熱挙動を測定するために走査型断熱式熱量計 (ARC, Accelerating Rate Calorimeter, 2000TM, Columbia Scientific Industries) を用いて熱量計測試験を行った[1]．なお，比較のため劣化させなかったサンプルの熱量計測試験結果を用いた．

３．結果および考察　熱量計測試験の結果より高温保管した劣化前後の発熱速度を，非発熱領域(0.05℃/min 未満)，自己発熱領域(0.05℃/min 以上，1.0℃/min 未満)，熱暴走領域(1.0℃/min 以上)に分類して Fig. 1 に示した．また横軸にそれぞれのサンプルで熱量計測試験前に調整した SOC を示した．Fig. 1 より，劣化させていない SOC=0%の電池については，発熱速度が小さく熱暴走に至らない．SOC=100, 75, 50%(Fig. 1(b), (c), (d))で高温保管劣化後に SOC=0%に調整した電池については，130℃-140℃付近から自己発熱が始まり，全て熱暴走に至っている．

劣化前後で発熱速度がどのように変化するか知るために Exothermic degree を導入する. Exothermic degree は全てのサンプルの 180℃における発熱速度を，SOC=100%調整した劣化させていないサンプルの 180℃における発熱速度で割った値を表している. その結果を Fig. 2 に示す．Fig. 2 より，SOC=100%においては，劣化させなかった場合に比べ各 SOC で高温保管劣化したサンプル方が高い Exothermic degree を示した．これは電池容量に依存していると考えられる．また，低い SOC(SOC=0, 25%)においては，劣化させていない場合に比べ，高温保管劣化した方が高い Exothermic degree を示した．これは高温保管劣化させたことにより，電池の正極が劣化したためだと考えられる[2].

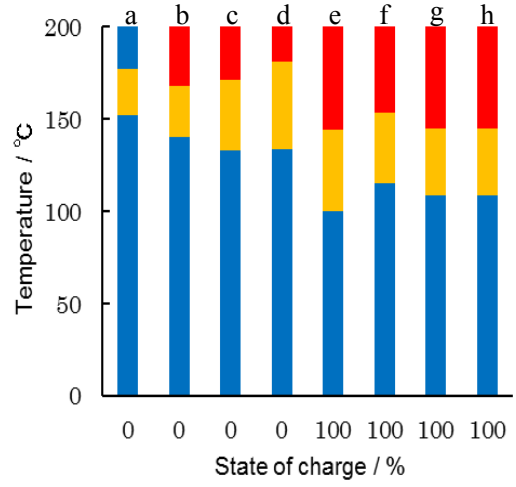


Fig. 1 Thermal mapping of Non-degraded (a, e) and storage degraded Li-ion cells at 80℃, 100% SOC (b, f), 75% SOC (c, g) and 50% SOC (d, h). The blue, yellow and red bars represent non-self-heating, self-heating and thermal runaway regions, respectively.

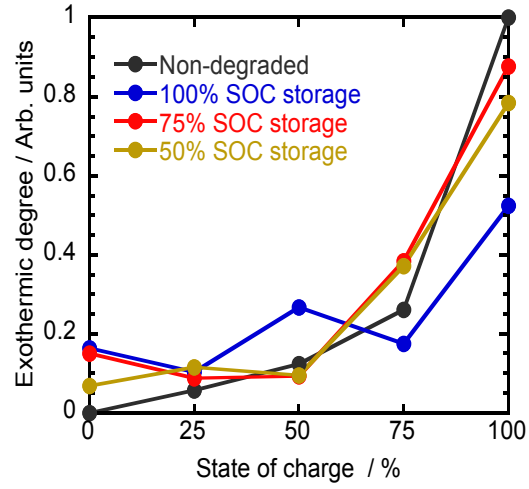


Fig.2 Exothermic degree of non-degraded and degraded Li-ion cells.

(1) H. Ishikawa, O. Mendoza, Y. Sone, M. Umeda, *J. Power Sources.* **198**, 236 (2012).
(2) Y. Cui, C. Du, Y. Gao, J. Yang, L. Zhang, T. Guan, L. Yang, X. Cheng, P. Zuo, Y. Ma, G. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* DOI: 10.1021/acsami.5b10474.

1M09

4.5VLiCoO$_2$-黒鉛系電池の ARC での発熱挙動評価

○喜多房次，永川桂大，加門慶一，西村大，水野悠，田中俊，江田信夫，太田璋（LIBTEC）

ARC Evaluation Results of 4.5V Lithium Ion Battery with LiCoO$_2$ and Graphite

Fusaji Kita Keita Nagakawa, Keiichi Kamon, Dai Nishimura, Yu Mizuno,
Shun Tanaka, Nobuo Eda and Akira Ohta
(Lithium Ion Battery Technology & Evaluation Center (LIBTEC))

１．目的

リチウムイオン電池は、近年ますます高容量化するとともに充電電圧も高電圧化している。コバルト酸リチウムを正極とする電池では、4.1V から 4.2V,4.35V と高電圧化が進み、さらに高電圧の電池も商品化や開発がなされている。商品化の際に必ず満たさなければならない特性が安全性である。LIBTEC では、標準ラミネート電池や小形ラミネート電池を用い、安全性を電池構成のままで評価する評価法を開発し、材料開発段階から適用しようとしている。

ARC(断熱型暴走反応熱量計)を用いた評価は、断熱状態で各温度の電池発熱速度を知ることができる有望な安全性評価法である。LCO 系の電池の ARC 挙動については 4.4V 充電での挙動は報告されている [1]。本発表ではベントを有するアルミ製容器を用い 4.5V 充電した電池の ARC 発熱挙動と試験後の発生ガスを明らかにする。

２．実験

正極は、コバルト酸リチウム（日本化学工業製 C20F）と導電材、バインダ（PVDF）を使用した。負極は、人造黒鉛とバインダ（CMC,SBR）を使用した。これらの電極と PE 系 25μm セパレータを用い捲回し、ラミネート形リチウムイオン電池を作製した。なお電解液には 1MLiPF$_6$/EC:MEC(1:3)+VC2%を用いた。この電池を充電後、ベントを有するアルミ製容器に入れ、Netzsch 製 ARC254 を用い、昇温ステップ 10℃、発熱検出閾値 0.02℃/min. で、電池の熱挙動を測定した。

３．結果および考察

ARC(断熱型暴走反応熱量計)を用いて、コバルト酸リチウム-黒鉛系の電池(4.35Vtype, 4.5Vtype)を充電し ARC での熱挙動を測定した。結果を Figure 1 に示す。

4.35V の電池では 90℃から 0.02℃/min. 以上の発熱が始まり、温度上昇につれて発熱速度も上昇していく挙動となった。一方で 4.5V の電池では 70℃から発熱が始まり、4.35V では見られなかった大きな発熱が 110℃付近に見られることが分かった（下図)。

ARC 測定後に得られたガス分析では、CO$_2$, H$_2$, CO, O$_2$, CH$_4$ が主成分であった。発表では、ARC での発熱と安全性試験の挙動との関係についても報告する。

謝辞　本研究は　NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」の委託を受けて行われたものであり，関係各位に深く感謝いたします。

(1) Shinya Kitano et al., GS Yuasa Technical Report, **2005-12(vo.2)**,18 (2005)..

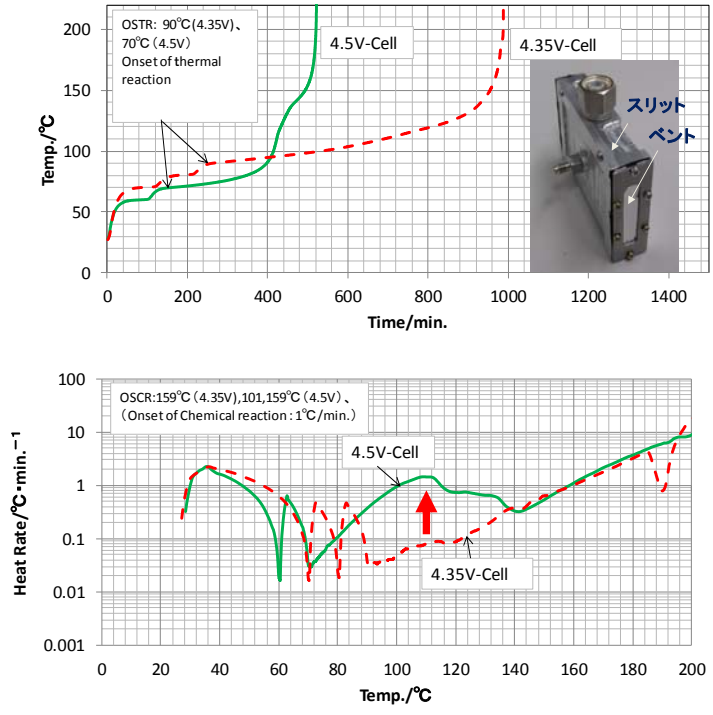


Fig. 1　ARC Results of 4.35V and 4.5V type Lithium Ion Battery with Lithium Cobalt Oxide and Graphite.

1M10

定置用リチウムイオン電池の長期寿命試験における容量変化の定量的評価(2)

○吉田　洋之，三田　裕一，小林　陽，小林　剛，宮代　一（電中研）

Quantitative Evaluation of Capacity Change during Long-term Stability Test of Lithium-ion Battery for Stationary Use (2)

Hiroyuki Yoshida, Yuichi Mita, Yo Kobayashi, Takeshi Kobayashi, and Hajime Miyashiro
(Central Research Institute of Electric Power Industry)

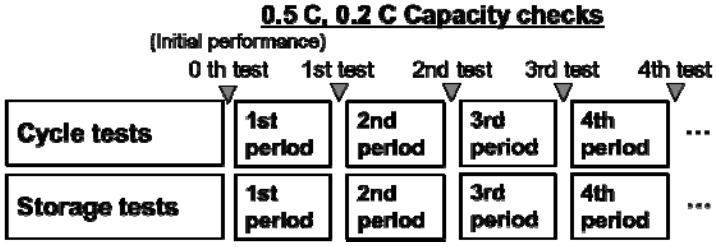
１．目的

短時間に起こる電力需給バランスの変動を抑制する対策の一つとして、近年充放電可能な蓄電池が注目されている。本研究では長期運用を想定した耐用年数把握に重点を置いた寿命試験を実施して寿命を推定し、実用化されたリチウムイオン電池の特性を把握する手法を開発することを目的とした。

去年の本会で、初期からの放電容量変化量を充放電サイクルによる変化（以下通電因子）と保存している間に起こる変化（以下エージング因子）を分離する手法について検討した[1]。本講演では、去年からの試験を継続することにより、長期間のデータを取得し、解析した。また、エージング因子の決定方法を変更した。

２．実験

本研究では、評価するリチウムイオン電池として定格容量 20 Ah の東芝製 SCiB™ を選択した。

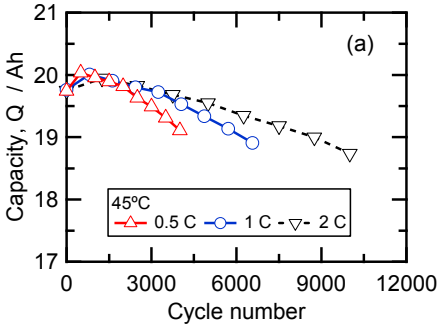


この電池は負極にチタン酸リチウム（LTO）が使用されているのが特徴である。図 1 に示す手順で各試験を実施した。サイクル劣化試験（5℃、25℃、45℃、10%≦SOC≦90%、0.5 C、1 C、2 C）と保存劣化試験（5℃、25℃、45℃、SOC50%、70%、90%、100%）を実施した。定期的に 25℃で容量を確認した。

Fig. 1.　Procedure of cycle tests and storage tests with capacity checks periodically.

３．結果および考察

図 2(a)に、45℃サイクル劣化試験後セルの放電容量変化を示す。前回報告では[1]容量は初期に増加した後、充放電レートによらずサイクル数に比例して容量が減少したが、試験を継続した結果、その後の容量はサイクル数との比例関係から下方に外れ始めた。



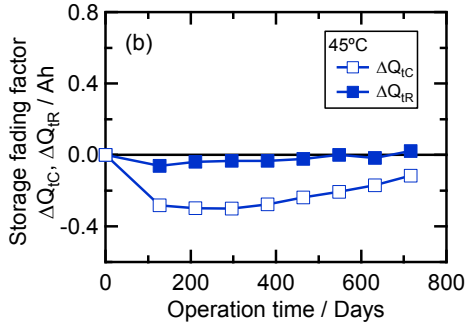


図 2(b)は 70%保存劣化試験後セルの内部抵抗の影響による容量変化ΔQ_{tR}と可逆容量の影響による容量変化ΔQ_{tC}の変化を示す。ΔQ_{tR}は保存劣化試験温度によらずほぼ 0 だった。ΔQ_{tC}は 45℃で保存劣化試験を行ったセルで初期に減少後、ほぼ一定の状態を経て増加に転じた。これらの結果より、エージング因子はほぼ可逆容量の変化によるものであることが分かった。図 2(c)はサイクル劣化試験後の容量変化量通電因子のうち可逆容量の影響による容量変化ΔQ_{eC}のサイクル数依存性を示す。ΔQ_{eC}ははじめの 3000 サイクル程度レートによらずサイクル数に比例したが、その後比例関係から外れた。一方ΔQ_{eR}は前回報告と同様運転時間の 1/2 乗に比例して増加した。

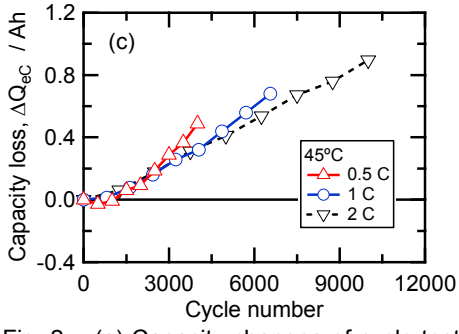


Fig. 2.　(a) Capacity changes of cycle tested cells with cycle numbers, (b) Variations of storage fading factors ΔQ_{tC} and ΔQ_{tR} with operation times, (c) Variations of capacity losses of usable capacity (ΔQ_{eC}) with cycle number.

(1) 吉田洋之，小林　陽，三田裕一，宮代　一，電気化学会第 82 回大会，特 1D27 (2015).

受1M11

ハイブリッド自動車用角型リチウムイオン電池の開発

○河野健次，井口隆明，中村純，佐々木丈，森澄男（株式会社 ＧＳユアサ）

Development of Novel Prismatic LIB for HEV Application

Kenji Kohno, Takaaki Iguchi, Jun Nakamura, Takeshi Sasaki, and Sumio Mori (GS Yuasa International Ltd.,)

１．背景

地球環境の保全やエネルギー制約の高まりを背景に，自動車の二酸化炭素排出抑制や燃費効率の改善に対する社会的な要請は強く，現在，さまざまなカテゴリーの自動車で電動化が進んでいる。中でも実用性が高く，かつ，燃費改善効果の高いハイブリッド自動車の普及は飛躍的に拡大しつつあり，環境やエネルギー問題の改善と同時に，経済の発展に及ぼす影響は大きい．しかし，さらなるハイブリッド自動車の普及を加速するには，従来よりも小型・軽量でありながら高性能であり、かつ、極低温から高温まで，世界中の過酷な使用条件にも耐えうる電池の開発が必要とされていた．



Fig. 1. Newly developed prismatic LIB for HEV application.

２．開発内容および成果

上記の背景を受け，当社では，世界のさまざまな環境下で，長期にわたり，安全・安心に，高い出入力性能を提供するハイブリッド自動車用のリチウムイオン電池を開発することとした．

ハイブリッド自動車は，ポータブル用機器とは異なり，極寒から酷暑に至る厳しい環境下に長期間晒される場合があり，そのような履歴を経た後でも，大電流通電を許容する低抵抗を維持する必要がある．このような高性能なハイブリッド自動車用リチウムイオン電池を実現するための一手段として，新たな正極活物質を開発した．

従来の小型リチウムイオン電池では，主に $LiCoO_2$ や $Li(Ni, Co, Al)O_2$ 等のコバルト系あるいはニッケル系活物質が正極に使用されてきた．しかし，エネルギー密度の向上に開発の重点が置かれたこれらの活物質は，一般的に高抵抗であり，また，車載用の大型リチウムイオン電池に適用するには，$LiCoO_2$ はコバルト原料に由来する高コストが，$Li(Ni, Co, Al)O_2$ は熱安定性の低さが問題となっていた。一方で，一部の大型リチウムイオン電池への適用が検討されていた $LiMn_2O_4$ 等のスピネルマンガン系活物質は，低コストで熱安定性が高いのが利点だが，特に放電容量の低さが問題となっていた．

当社では，これら三つの活物質の長所を組み合わせ，元素比率を調整することで，ハイブリッド自動車用電池に要求される出力性能，耐久性，信頼性をバランスよく両立する新規三成分系 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 正極の開発を 1990 年代の後半から開始し，2000 年代初頭にプロトタイプのハイブリッド自動車用リチウムイオン電池へ適用し，優れた性能を引き出すことに成功した[1, 2]．

三成分系正極の適用など，ハイブリッド自動車用として進化した発電要素に，軽量・コンパクトでありながら，気密性や機械的強度、冷却性能の高い，新開発の角型電池構造体とを組合せ，-40℃～65℃ 環境下での使用，最大 200 A(40 CA)の通電，メモリー効果のない広い SOC 範囲での使用，15 年使用および 15 万 km 走行に相当すると推定されるきわめて優れた耐久性能の実現など，世界のさまざまな環境下で，長期にわたり，安全・安心に，高い出入力性能を発揮するリチウムイオン電池を開発することに成功した．本電池を搭載したバッテリーシステムが，従来のニッケル-水素電池を使用したバッテリーシステムと比較して，出力密度が二倍以上向上したことに，本開発の成果が反映されている[3]．

(1) Y. Naruoka, S. Yoshitake, J. Toriyama, M. Terasaki, M. Mizutani, M. Yamachi, *GS News Technical Report*, **59(2)**, 13 (2000).
(2) T. Iguchi, K. Okamoto, J. Kuratomi, Y. Harada, M. Tsutsumi, K. Kohno, S. Izuchi, and M. Oshitani, *45th Battery Symposium in Japan, Abstr.,* p.520 (2004).
(3) A. Matsuo, *BATTERY JAPAN Technical Conference Keynote Session, Abstr.,* p.1 (2015).

特 1M17

RISING における革新型蓄電池の研究開発

小久見 善八（京大）

R&D on Innovative Rechargeable Batteries in RISING Battery Project

Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

１．はじめに

革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING）の革新電池研究開発は 1 充電でガソリン車並みの走行距離を達成するための高エネルギー密度の蓄電池の開発を目指している。その目標は 500 Wh/kg が見通せる 300 Wh/kg を検証することである。リチウムイオン電池の延長上では 500 Wh/kg の可能性のある蓄電池は難しく、従来の溶解析出を伴うリザーバタイプの蓄電池を開発の対象とした。

図 1 に示すように、5 種類の蓄電池系、すなわち亜鉛-空気電池、硫化物電池、ナノ界面制御電池、多価金属蓄電池、リチウム-空気系蓄電池を開発対象とした。

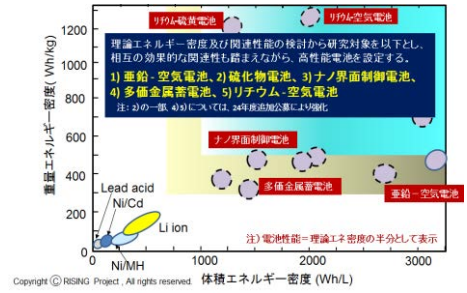


図 1　RISING で対象とした革新型蓄電池

２．亜鉛−空気電池

重量当たりでは Li-Air に劣るものの、体積当たりでは高エネルギー密度が期待できる亜鉛-空気電池を選びその課題の克服を目指した。亜鉛化合物の溶解度が高いことがサイクル劣化、形状変化などの原因と言われてきたが、これを克服するために共溶媒を添加することによって水の活量を下げるという考えの下、親水性の強い propylene glycol（PG）などを添加した結果、図 2 に示すように大幅にサイクル寿命が向上し、また、形状変化も抑制できた。

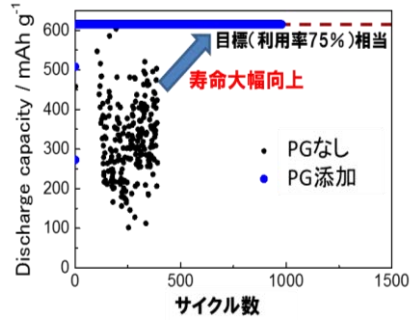


図 2 亜鉛－空気電池のサイクル特性向上を目指した PG 添加の効果

３．硫化物電池

高エネルギー密度の蓄電池として Li-S 電池が研究されている。単体硫黄を正極に用いる電池では硫黄の放電中間体である多硫化物イオンが電解液に溶解してサイクル劣化が著しい。これを抑制するために炭素材料などで硫黄正極を保持する方法が広く研究されている。RISING では図 3 に示すように、非晶質遷移金属多硫化物を正極に用いる可能性を検討した。吸光光度法では多硫化物イオンは溶液中に検出されず、Li-S 系電池の大きな課題の克服の方向性を示した。

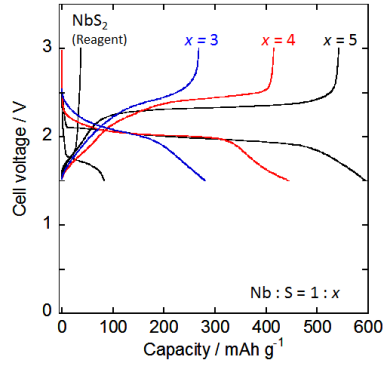


図 3 メカノケミカル法で合成した NbSx の充放電挙動

４．ナノ界面制御電池

コンバージョン反応を用いる蓄電池系は高いエネルギー密度を期待できるが、サイクル特性に大きな課題がある。RISING では Li-$CuCl_2$ 電池系を取り上げ、そのサイクル特性の向上を目指した。この電池系では $CuCl_2$ の高い溶解度が大きな課題であるが、methyl difluoroacetate を溶媒とすることによって $CuCl_2$ の溶解度を飛躍的に低減させてサイクル特性を向上させた。

５．リチウム−空気電池と多価金属電池

溶媒和イオン液体を電解液とする Li-Air 電池を検討し、アニオンの疎水化によって空気中の水分の影響を軽減することができた。また、Mg を負極に用いる電池では、Mg^{2+}導電性の中温型イオン液体を用い、負極に Mg/Sn 合金を適用して Mg 負極の可逆性を向上させた。

謝辞

本研究は、NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING 事業）」において行われたものであり、本研究内容に直接・間接にかかわられた多くの関係各位に深く感謝いたします。

1M19

コンバージョン型 FeF_3 正極をもちいたリチウムイオン二次電池における アニオンレセプター添加効果

○松井啓太郎，熊谷 潔，堀野秀幸，中田明良，岡崎健一，平井敏郎，山木準一，小久見善八（京大・産官学）

Effect of anion receptors on cycling performance of conversion-type FeF_3 cathode for lithium ion battery

Keitaro Matsui, Kiyoshi Kumagae, Hideyuki Horino, Akiyoshi Nakata, Ken-ichi Okazaki, Toshiro Hirai, Jun-ichi Yamaki, and Zempachi Ogumi (Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University)

１．目的

リチウムイオン二次電池用のコンバージョン型正極の一つである FeF_3 は，大きな理論容量 (712 mAh/g) をもち，次世代の高容量電池向け正極材料として注目されている[1]．FeF_3 正極の放電過程は，$FeF_3 + 3Li \rightarrow Fe + 3LiF$ のコンバージョン反応を経て進行するが，生成した LiF は解離しにくいため反応の可逆性が低下し，いまだ十分なサイクル特性はえられていない．一方，ホウ素系化合物がそのルイス酸性により，フッ化物イオンに対して高い補足・配位能を示すアニオンレセプター (AR)となることが知られている．近年，この AR を電解液に添加することで，活物質表面に生成した SEI 内部の LiF 成分を解離・溶解し，リチウムイオン二次電池のサイクル特性が改善することが報告されている[2,3]．そこで本研究では，フッ化物イオンに対する親和性が異なる 2 種類の AR を用いて，LiF の解離促進効果，およびコンバージョン型 FeF_3 の充放電サイクル特性に与える影響を評価した．

２．実験

FeF_3 粉末(70 wt.%)とアセチレンブラック(25 wt.%)とをメカニカルミリング処理した後，PVdF バインダー (5 wt.%)を加え, NMP 溶剤でスラリーにしてアルミ箔上に塗布・乾燥し正極電極を作製した. 電解液は 1M $LiPF_6$ + EC/DMC (vol. 1/1) を基本組成とし，これに AR として tris(pentafluorophenyl) borane (**TPFPB**)，または tris(1H,1H-heptafluorobutyl) borate (**THFBuBO**) を，それぞれ 0.05 M および 0.02 M の濃度で電解液に添加した．サイクル特性は，Li 金属を負極とした 2032 コインセルにより，25℃，4.5～1.0 V， 0.05 C の条件で，FeF_3 正極へのリチウム挿入 (放電) から評価を開始した．また，LiF のフッ化物イオン に対する各 AR の親和性の違いを評価するため，AR と LiF をそれぞれ 0.05 M 相当に混合した EC/DMC (vol. 1/1) 溶液を調製し，交流インピーダンス試験(周波数範囲 100 kHz～1 Hz，25℃)により溶液のイオン伝導度を測定した[4]．

３．結果および考察

FeF_3 の放電容量のサイクル依存性を Fig. 1 に示す．サイクル数が増加するにつれて，AR の添加効果が顕著に確認された．またその効果は，THFBuBO の方が TPFPB よりも高いことがわかった．一方，各 AR を添加した LiF 混合溶液のイオン伝導度は，TPFPB 添加で 1.13×10^{-3} S cm^{-1} と最も高く，次いで THFBuBO 添加で 5.40×10^{-5}，無添加の 7.33×10^{-7} S cm^{-1} という順に低くなった．これより，フッ化物イオンに対する親和性は TPFPB の方が THFBuBO より強いと推測される. しかし，FeF_3 のコンバージョン反応では，TPFPB を添加すると，フッ化物イオンの親和性が強すぎ，補足されたフッ化物イオンが充電時に脱離しにくくなり，サイクル初期の容量低下を生じたと推測される．これに対し，フッ化物イオン親和性が低い THFBuBO を添加した場合，コンバージョン反応の可逆性の向上には最適に働き，良好なサイクル特性を示したと考えている．

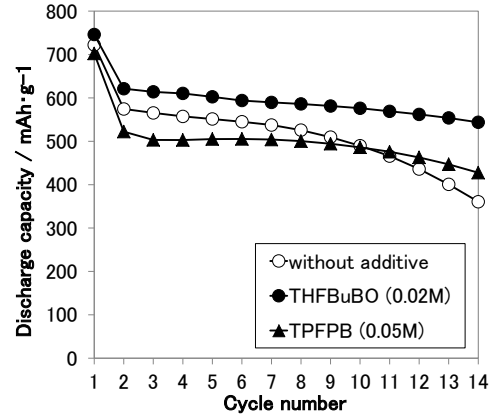


Fig. 1 Specific discharge capacity versus cycle number for FeF_3/Li coin-type cell.

(1) H. Li, P. Balaya, and J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1878 (2004).
(2) X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A355 (2002).
(3) J. Zheng, J. Xiao, M. Gu, P. Zuo, C. Wang, and J. Zheng, *J. Power Sources*, **250**, 313 (2014).
(4) H.S. Lee, X.Q. Yang, C.L. Xiang, J. McBreen, and L.S. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2813 (1998).

謝辞 本研究は，NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 / RISING プロジェクト」において行われたものであり，関係各位に深く感謝いたします．

1M20

$CuCl_2$/Li コンバージョン電池の電解液改良による特性改善

土橋晋作，橋崎克雄，矢久間一，平井敏郎，○山木準一，小久見善八（京大産官学）

Improvement of $CuCl_2$/Li conversion cell by electrolyte

Shinsaku Dobashi, Katsuo Hashizaki, Hajime Yakuma, Toshiro Hirai, Jun-ichi Yamaki, and Zempachi Ogumi
(Kyoto Univ.)

１．目的

インターカーレイション正極を用いるリチウムイオン電池はエネルリー密度の向上の点で限界にあり、金属フッ化物などを放電で金属にまで還元するコンバージョン型リチウム電池の開発が望まれている。このようなコンバージョン型リチウム電池の中で、金属塩化物を正極活物質に用いる研究も行われているが[1]、電解液への溶解が大きい欠点があった。本報告ではこの欠点を解決するため、貧溶媒である Methyl Difluoroacetate (MFA)[2] を用いた $LiPF_6$ 電解液の使用を検討した[3]。MFA は低温作動用および発火を抑制する電解液としても知られている。正極活物質には $CuCl_2$ を用いた。

２．実験

正極に白金網に圧着した $CuCl_2$（70wt%）と AB（25wt%），PTFE（5%）の混合物を用いた。電解液には基本的に $LiPF_6$/MFA を用いた。対極および参照極に Li 金属を用いた 3 極セルにより 25˚C で充放電試験を行った。これらの実験は乾燥アルゴン雰囲気のグローブボックス中で行った。電解液への $CuCl_2$ の溶解度は ICP-MS(7500CX, Agilent Technologies Co. Ltd.)により測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に．充放電(0.01 C (70 μA/cm^2))に伴う放電容量の変化を示した。比較のためにフッ素化エチレンカーボネイト(FEC)とプロプレンカーボネイト電解液を使用した場合を示した。これらの電解液はいずれも 1M $LiPF_6$ 溶液である。FEC や PC 電解液は 3 サイクルでの放電容量がほぼゼロであるのに対して MFA 電解液では 200 mAh g^{-1} 以上の容量を示した。

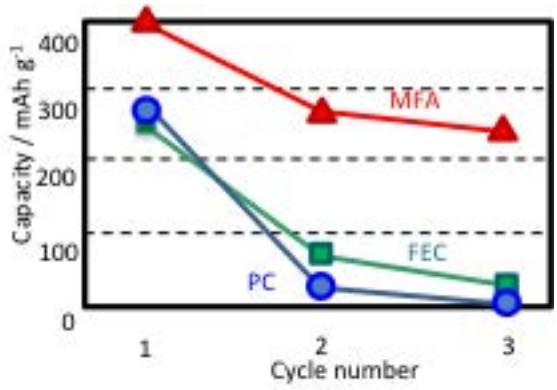


Fig. 1 Capacity change with cycling.

Fig. 2 に Li/2.2 M $LiPF_6$-MFA /$CuCl_2$ の 0.01 C (70 μA/cm^2)定電流充放電曲線を示す。3.4 V付近のプラトーは Cu^{2+}と Cu^{1+}の、2.7V付近のプラトーは Cu^{1+}と Cu^{0+}の反応である。充電のみにみられる3.2V付近のプラトーはCu^{0+}のCu^{2+}の酸化反応である。$CuCl_2$の理論容量は399 mAh/gであり、初回の放電で理論容量が出ている。放電と充電の電位の違いも通常のコンバージョン型リチウム電池より小さい。

自己放電は13%で飽和し小さい。

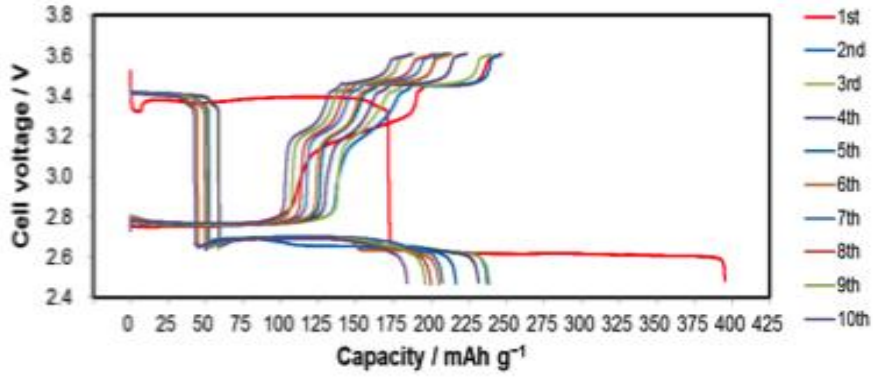


Fig.2 Discharge–charge profiles in 2.2M LiPF6 /MFA electrolyte

(1) J. L. Liu, W. J. Cui, C. X. Wang, and Y. Y Xia, *Electrochem. Commun*., **13**, 269 (2011).
(2) T. Nakajima, K. Dan, and M. Koh, *J. Fluorine Chem.*, **87**, 221 (1997).
(3) S. Dobashi, K. Hashizaki, H. Yakuma, T. Hirai, J. Yamaki, and Z. Ogumi, J. Electrochem. Society, **162 (14)** A2747-A2752 (2015).

1M21

高塩濃度電解液による多価金属塩化物の溶解性調整と充放電反応

○松井 徹，中田 明良，平井 敏郎，山木 準一，小久見 善八（京大）

Charge-discharge of multi-valence metal chlorides with the solubility managed in high salt-concentration electrolytes

Tooru Matsui, Akiyoshi Nakata, Toshiro Hirai, Jun-ichi Yamaki, and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

１．目的

多価金属塩化物である $BiCl_3$(255mAh/g) や $CuCl_2$(399mAh/g)は高容量であるため、次世代蓄電池として期待できる。しかしながら、電解液に溶出しやすく、正極活物質として使用することが困難である。本報告では、その溶出抑制として、溶け出る金属イオンを溶媒和させないという観点から、LiTFSI を高い濃度で溶解した電解液を検討した。塩濃度や、非水溶媒の種類および混合比率を変えて、溶出抑制に対する効果を調べた。

２．実験

電解液：非水溶媒には、PC、THF、tetraglyme(G4)、PEGDME(poly(ethylene glycol) dimethyl ether, Mn=500)を用い、単独溶媒、もしくは、これらの混合溶媒に LiTFSI を溶解して調製した。

電池：金属塩化物、AB、および、PTFE 粉末を混合して圧延し、電極シートを得た。円形に抜き白金網に圧着して正極とした。SUS 製のセル内に、リチウム箔の負極、続いて、電解液で濡らしたガラス濾紙、PP 製の微多孔フィルム、および、正極を重ねた。1C/300～1C/100 の定電流充放電は、25℃で行った。

３．結果および考察

LiTFSI/THF 電解液を用いて $BiCl_3$ 電池を放電したところ、LiTFSI/THF=4/8(モル比)では、11mAh/g(0.13e/$BiCl_3$)の容量しか得られなかった。一方、LiTFSI/THF=4/6 においては、43mAh/g(0.51e/$BiCl_3$)を示し、高塩濃度にすることで放電容量が増加することが明らかになった。しかし、ガラス濾紙や負極は黒く汚れ、$BiCl_3$の溶出を抑えることはできなかった。

さらに高塩濃度である LiTFSI/THF=4/5 の溶液では白濁を生じるが、PEGDME を混合することで透明な電解液を調製することができた。電解液全体に対して PEGDME を 4～30wt%となるように混合比率を検討したところ、8 および 10wt%の PEGDME を含む電解液で、$BiCl_3$ 当たり 3 電子の放電容量を得た(Fig. 1)。また、ガラス濾紙や負極の汚れは少なかった。

LiTFSI/THF=4/8 は、LiTFSI/THF=4/5+THF(12.5wt%)と書くことができる。したがって、同じエーテル系溶媒でも、少量の THF を同量の PEGDME に置き換えることで放電特性を大きく改善できると考えられる。

LiTFSI/THF=4/5+PEGDME(8wt%)の電解液を用いて、$BiCl_3$ 電池の充放電を行ったところ、160mAh/g(1.88e/$BiCl_3$)の容量を得た(Fig. 2)。初回充電での容量損失が大きく、電極作製の見直しなどが必要である。

$CuCl_2$においても、上記の $BiCl_3$ と同じような傾向が見られた。PC をベースとする電解液を用いることで、初回の放電で 383mAh/g(1.92e/$CuCl_2$)、続く充放電で 248mAh/g(1.24e/$CuCl_2$)の容量を得た。

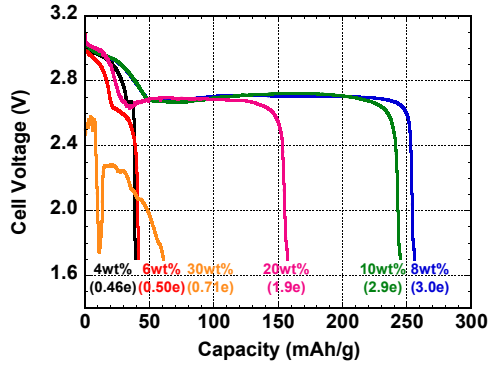


Fig. 1 Discharge curves of $BiCl_3$ cells with different percentage contents of PEGDME in the electrolytes. Each parenthesis shows the electron number of reaction per $BiCl_3$. The rate is 1C/300.

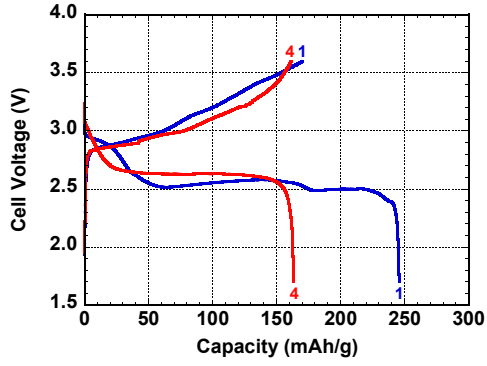


Fig. 2 1st and 4th discharge-charge curves of a $BiCl_3$ cell with PEGDME of 8wt% in the electrolyte. The rete is 1C/100.

謝辞

本研究は、NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING 事業）」において行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

1M22

アルミニウム二次電池用電解液の開発

○矢久間一，平井敏郎，山木準一，小久見善八（京大産官学）

Development of Electrolyte for Aluminum Secondary Battery

Hajime Yakuma, Toshiro Hirai, Jun-ichi Yamaki, and Zempachi Ogumi
(Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto Univ.)

１．目的

電気めっきや二次電池の観点から，室温付近でアルミニウムが析出，溶解する電解液の開発が行われている。これまで，エーテルや芳香族炭化水素を溶媒に用いる電解液や，常温溶融塩などで検討が進められてきた[1]。その中でも，芳香族炭化水素と臭化アルミニウムを用いる電解液について数多く報告されている[2]。臭化アルミニウムは芳香族炭化水素に溶けやすいために（2－3M 程度）調製しやすい。一方，塩化アルミニウムは室温では芳香族炭化水素にほとんど溶解しないため，それを支持塩とする電解液の検討はほとんどなされていない。今回，塩化アルミニウムと塩化リチウムの両方をトルエンに添加することで，それらが著しく溶解することを見出した。また，その電解液でアルミニウムが電気化学的に析出，溶解することに関して報告する。

２．実験

LiCl, $AlCl_3$,トルエンは十分に乾燥，脱水したものを使用し，溶液の調製や電気化学測定はアルゴン雰囲気のグローブボックス内（H_2O, O_2 は 1ppm 以下）で行った。溶質の溶解度については，トルエンに飽和溶解量以上の LiCl, $AlCl_3$ を加えて 24 時間以上撹拌し，そこから採取した上澄みを ICP-MS で測定して Li，Al を定量した。また，溶解した LiCl, $AlCl_3$ の割合が異なる溶液を調製し，ラマン分光法により測定した。次に，3 極式セルを組立て（作用極：Mo など，参照極・対極：Al），サイクリックボルタンメトリー（CV）により測定を行った。また，定電位電解（－1V vs Al）によって生成物が得られ，それを SEM，EDS，XRD により評価した。

３．結果および考察

LiCl, $AlCl_3$ をそれぞれ単独でトルエンに添加した際，それらはほとんど溶解しなかったが，両者を一緒に添加することにより著しく溶解し，$AlCl_3$ 濃度は 1M 程度となった。これは，溶液中でわずかに溶解した LiCl と $AlCl_3$ で錯イオン（$AlCl_4^-$，$Al_2Cl_7^-$）を形成したために溶解量が増加したと考えた。そこで，形成した錯体を確認するためにラマン分光法で測定したところ，報告[3]にあるような $AlCl_4^-$ と $Al_2Cl_7^-$ に由来するピークを確認した。さらに，$Al_2Cl_7^-$ を含む溶液で CV 測定を行ったところ，Al 析出溶解反応と考えられる結果を得た（Fig. 1）。カソード反応による生成物を確認するため，－1V（vs Al）で定電位電解を行ったところ，電極上に白色の生成物を得た。SEM で形状を確認すると，比較的平滑な形状を認め，EDS により Al を含む化合物であることが分かった。さらに，XRD 測定により Al 金属が含まれていることを確かめた。

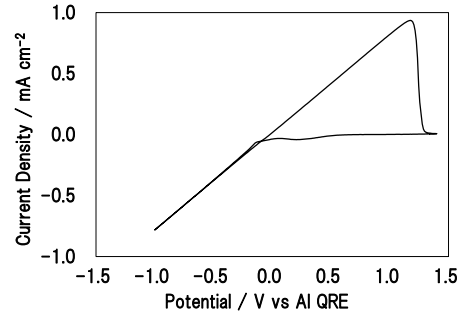


Fig.1. Cyclic voltammogram of Al on Mo electrode in toluene containing LiCl and $AlCl_3$ ($10mV\ sec^{-1}$).

参考文献

(1) Yuguang Zhao and T. J. VanderNoot, *Electrochim. Acta,* **42**, 3 (1997).
(2) E. Peled, A. Mitavski, A. Reger and E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 677 (1977)
(3) S. Takahashi, L. A. Curtiss, D. Gosztola, N. Koura, and Marie-Louise Saboungi, *Inorg. Chem.*, **34**, 2990 (1995)

謝辞

本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業」により行われました。関係各位に深く感謝致します。

1M23

フッ化物塩含有電解液を用いた金属電極の電気化学反応

○中本博文，堀野秀幸，山木準一，安部武志，小久見善八（京大）

Electrochemical Reactions of Metal Electrodes in the Electrolyte Containing Fluoride Salt

Hirofumi Nakamoto, Hideyuki Horino, Jun-ichi Yamaki, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

目的

電気自動車の航続距離の改善などの観点から電池の高エネルギー密度化が期待されている。高エネルギー密度の次世代電池としては金属空気電池、多価イオン電池、ハロゲン化物イオン電池などが挙げられる。ハロゲン化物イオン電池においては近年フッ化物アニオンを用いた系[1,2]が報告されている。固体電解質を用いた電池[1]においては 150℃で充放電することが知られている。一方電解液を用いた室温での検討[2]では BiF_3 の脱フッ化による Bi 生成は確認されているが、再フッ化はしていない。本研究では電解液中での金属電極の電気化学フッ化脱フッ化反応が進行するか検証することを目的とした。

実験

1-Butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide と Tetramethylammonium fluoride(TMAF)からなる電解液を用いた。電気化学測定は作用極に Pb または Pt 金属電極を、対極にフッ化カーボン、導電助剤とバインダーからなる合材電極を、参照極に Ag/Ag^+電極を用いた 3 電極式ディップセルにて実施した。

結果および考察

図 1 に Pb および Pt 電極を用いたサイクリックボルタンメトリー測定(CV)の結果を示す。両電極共に複数の酸化還元ピークが確認された。これらの酸化還元電流ピークは TMAF 添加前には現れないことを確認していることから、フッ化物アニオンに起因する反応であると考えられる。また Pt 電極と比べ Pb 電極では酸化および還元電流ピーク値が増大している。これはフッ化物アニオンと Pb による酸化還元反応の可能性が高い。また $Pb + 2F^- = PbF_2$ の熱力学的に算出した理論電位はおよそ-0.4V vs SHE であることからも観測された酸化還元電流が Pb のフッ化脱フッ化に伴う反応である可能性を示唆している。図 2 は作用極に Pb 電極を用いて -1.05V にてクロノアンペロメトリー測定(CA)した結果(CA_{ox})と、-1.05V で CA した後に-1.3V で CA した結果(CA_{ox+red})の XRD の結果である。酸化反応後の結果(CA_{ox})において PbF_2 のピークが確認できることから、CV にて観測された酸化電流は Pb のフッ化反応に起因すると考えられる。またそれと同時に Pb も検出されたがこれは母材である。酸化還元後の結果(CA_{ox+red})においても CA_{ox} 後に見られた PbF_2 の結晶は確認されるが、CA_{ox} 後の Pb/PbF_2 のピーク強度比と比べて CA_{ox+red} 後の Pb/PbF_2 のピーク強度比は増大していた。このことは還元反応に伴い PbF_2 量が減少していることを意味し、還元時に PbF_2 の脱フッ化反応が進行していることがわかった。これらの結果より電気化学的に金属のフッ化脱フッ化は可能であることが明らかとなった。

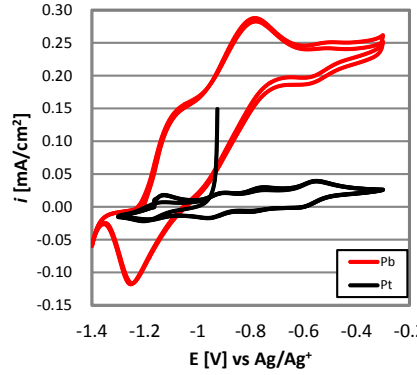


Fig. 1. Cyclic voltammograms for Pb and Pt electrodes.

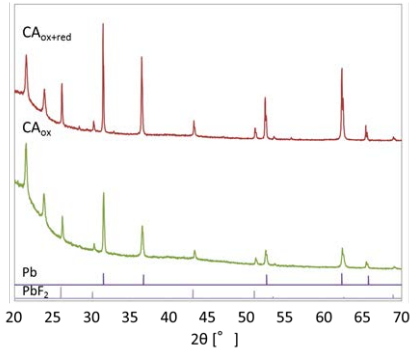


Fig. 2. XRD spectra of Pb electrodes after electrochemical oxidation or oxidation-reduction.

(1) M. A. Reddy, and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* **21**, 17009 (2011).
(2) F. Wschwind, Z. Z. Karger, and M. Fichtner, *J. Mater. Chem. A* **2**, 1214 (2014).

謝辞

本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業」として実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

1M24

フッ化物イオンを含むイオン液体中での金属電極の酸化還元挙動

○岡崎 健一[1]，内本 喜晴[2]，山木 準一[1]，小久見 善八[1]（京大産官学[1]，京大人･環[2]）

Electrochemical behavior of metals in room temperature ionic liquid containing fluoride compounds

Ken-ichi Okazaki, Yoshiharu Uchimoto, Jun-ichi Yamaki, and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

１．目的

二次電池の高エネルギー密度化に向けて，近年，フッ化物イオンや塩化物イオンなどの 1 価のアニオンをキャリアとして多価化合物電極間をシャトルする電池系が注目されている．フッ化物イオンがキャリアとなる電池は，おもに固体電解質を用いて 1970 年代から研究されてきた[1]．一方，液系電解質(電解液)を用いた報告例は極めて少なく[2]，そのいずれも初回の放電反応(正極活物質の脱フッ化反応)が進行するだけで，充電することができない．この電池系の課題として，電解液のフッ化物イオン導電性，電位窓，電極材料の溶解などが挙げられる．本研究では，有機フッ化物塩をイオン液体に溶解した電解液を調製し，このフッ化物イオンを含む電解液における，ビスマス(Bi)および鉛(Pb)のフッ化/脱フッ化反応とその可逆性について検討した．

２．実験

1-methyl-1-propylpiperidinium fluoride (MPPF)，または tetramethylammonium fluoride (TMAF)をイオン液体 *N*,*N*,*N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMPA-TFSA)に溶解することにより電解液を調製した．Pb 板の表面に PbF_2 を電析した Pb|PbF_2 電極を対極および参照極，Bi 棒，Pb 板，白金(Pt)板等を作用極とした三極セルを構築し，アルゴン雰囲気下室温中で，サイクリックボルタンメトリー測定(走査速度 1 mVs^{-1})，定電位保持，および定電流測定を実施した．各電極の酸化および還元生成物は，SEM-EDX，XRD などを用いて評価した．

３．結果および考察

Bi および Pt 電極のサイクルリックボルタモグラム(CV)を図 1 に示す．Pt 電極の結果から，電位掃引範囲において電解液の分解などの副反応がないことが確認された．次に，Bi 電極を用いて正方向へ掃引した場合，0.4 V (vs. Pb|PbF_2)付近から酸化電流が立ち上がった．一方，逆方向へ掃引した場合は，0.4 V 付近からブロードな還元電流が観測された．ギブスエネルギーから求めたビスマスのフッ化反応は 0.4 V であり，CV の結果と良く一致した．次に，0.5 V で定電位保持した後，電極の XRD を測定したところ六方晶 BiF_3 の生成が確認された．同様の酸化処理を行った電極を 0 V で定電位保持した結果，BiF_3 由来のピークは消失し，三方晶 Bi の回折ピークのみが得られた．このことから，この電解液を用いることにより，Bi の可逆的なフッ化/脱フッ化反応が進行することがわかった．

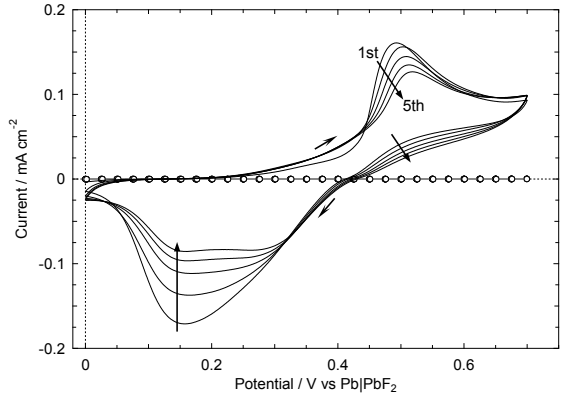


Fig. 1 Cyclic voltammograms of Bi and Pt in MPPF / TMPA-TFSA electrolyte at scan rate of 1.0 mV s^{-1}. Black lines: Bi, gray lines with circles: Pt.

謝辞：本研究は新エネルギー･産業技術総合開発機構(NEDO)「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)」の一環として行われた．

参考文献

(1) Y. Danto *et al.*, *Thin Solid Films* **55**, 347 (1978); M. A. Reddy and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059 (2011).
(2) F. Gschwind, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2**, 1214 (2014); F. Gschwind and J. Bastien, *Ibid.* **3**, 5628 (2015).

1M25

フッ化物イオン二次電池用フッ化ビスマス電極の電気化学反応機構の検討

○小西宏明，湊丈俊，堀野秀幸，井上正志，安部武志，小久見善八（京都大学）

Study on Mechanism of Electrochemical Reaction for Bismuth Fluoride in Fluoride Ion Secondary Battery

Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Hideyuki Horino, Masashi Inoue,
Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

１．目的

当研究グループでは、フッ化物イオンをキャリアとしたフッ化物イオン二次電池の研究開発を進めてきた。本電池は電極材料として金属フッ化物を用い、金属フッ化物からの脱フッ化およびフッ化反応により、電気化学反応が進行する[1, 2]。フッ化物イオン二次電池を動作させるためには、フッ化物イオン伝導性を有する電解液およびフッ化/脱フッ化可能な電極材料が必要である。本研究では、フッ化物イオン伝導性を有する電解液の開発、および本電解液を用いて電極材料の候補の一つであるフッ化ビスマス（理論容量：302 mAh g^{-1}）の充放電特性を検討した結果を報告する。

２．実験

テトラグライムに、フッ化セシウム(CsF; 0.45 M, 0.5 M(飽和))およびジメチルフルオロボラン (DMFB; 0.5 M)を溶解させた液をフッ化物イオン二次電池用電解液として用いた。CsF が 0.5 M の場合は残留物が存在したため、上澄み液を使用した。それぞれの電解液を CsF(0.45)-DMFB(0.5), CsF(s)-DMFB(0.5)と表記する。フッ化ビスマス（BiF_3）、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを 60:25:15（質量比）の比率で混合したスラリーをアルミ箔集電体上に塗布したものを作用極、白金メッシュを対極、アセトニトリルに硝酸銀($AgNO_3$; 0.1 M)と過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP; 0.1 M)を溶解させた液を参照極とした三極式セルを作製し、フッ化ビスマスの充放電試験をした。充放電試験の条件は、電位範囲：-2.0 ~ -0.3 V (vs. Ag/Ag^+)、電流：1/40C 相当とした。

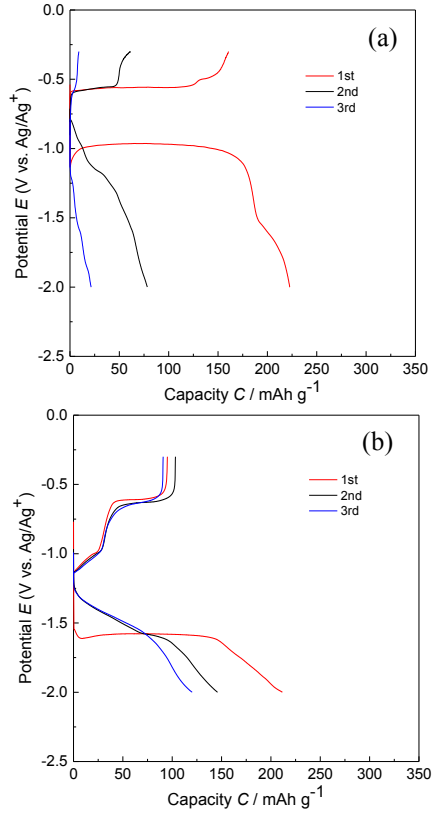


Fig. 1 Charge and discharge curves for BiF_3, (a) electrolyte: CsF(0.45)-DMFB(0.5) and (b) electrolyte: CsF(s)-DMFB(0.5).

３．結果および考察

Fig. 1 に CsF 濃度の異なる二種類の電解液を用いて BiF_3 の充放電試験をした結果を示す。Fig. 1(a)より、CsF 濃度が 0.45 M の電解液を使用した場合、サイクルに伴い容量が大きく低下した。これは、CsF が未飽和の場合、電解液中に過剰に存在する DMFB により、BiF_3 が溶解することがサイクルに伴う容量低下の原因であると考えられる。Fig. 1(b)より、CsF が飽和状態の電解液を使用した場合、サイクルに伴う容量低下を抑制できた。これは、CsF を飽和状態とすることで、BiF_3 の溶解が抑制されたためだと考えられる。講演当日は、BiF_3 をアセチレンブラックと複合化した効果、および充放電過程におけるフッ化ビスマスの結晶構造および酸化状態についても報告する。

謝辞

本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)」において実施されたものであり、関係各位に深く感謝する。

参考文献

(1) M.A. Reddy and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059 (2011).
(2) F. Gschwind and J.Bastien, *J. Mater. Chem. A* **3**, 5628 (2015).

1M26

フッ化物イオン二次電池用フッ化ビスマス電極反応の“その場”AFM 観察

○湊　丈俊、小西宏明、安部武志、小久見善八（京都大学）

In-situ AFM Observation of Electrochemical Reactions on Bismuth Fluoride Electrode for Fluoride Ion Secondary Battery

Taketoshi Minato, Hiroaki Konishi, Takeshi Abe and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

１．目的

フッ化物イオンをキャリアとした二次電池は、高エネルギー密度が期待されることから、我々は新しい二次電池として注目し開発を進めている。これまでに、フッ化ビスマス（BiF_3）を活物質として、電解液中での可逆的な脱フッ化・フッ化反応が観測されることを見出した[1]。本講演では、電解液中での BiF_3 を活物質としたフッ化物イオン二次電池の反応機構を原子間力顕微鏡（AFM）などの *in-situ* 解析によって明らかとすることを目的とした。

２．実験

BiF_3、アセチレンブラック（AB）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を 60:25:15（質量比）で混合したスラリーをアルミ箔集電体上に塗布し作用極とした。対極は白金メッシュ、参照極には銀ワイヤーを用いた。*in-situ* AFM 測定は振幅変調モードで行った。ダイフロン製の三極式セルを用いて、充放電電流は 1/40 C 相当、電位範囲は-2.0 ~ -0.3 V（vs. Ag/Ag^+）として定電流充放電反応が進行している状態での変化を観測した。

３．結果および考察

Fig. 1 に電液中で得られた BiF_3 電極の AFM 像を示す。中央に存在する大きな粒子と、その周辺に小さな構造物が確認できる。走査電子顕微鏡（SEM）を用いたエネルギー分散型 X 線分析（EDX）の結果から、大きな粒子は活物質である BiF_3 粒子、周辺の小さな構造物は AB と PVDF と帰属できる。この電極を用いて、放電反応（脱フッ化反応）を進行させると、BiF_{3-x} 粒子に徐々に亀裂が生成する様子が観測された。この亀裂は、放電反応の進行と共に大きくなり、満放電時には多くの亀裂が観測された。この亀裂生成は、脱フッ化反応中に生成した $BiF_{3-\alpha}$ 相と脱フッ化していない BiF_3 相との格子間距離の違いに由来するものと推察される。その後の充電反応（フッ化反応）の間、放電反応中に生成した BiF_{3-x} 粒子の亀裂はそのまま残存し、満充電時においても BiF_{3-x} 粒子は亀裂を有する状態であった。この結果、１サイクル後は、調製直後の結晶子サイズとは異なる結晶子サイズを持つ BiF_3 粒子において充放電反応が進行することとなる。この結果を踏まえ、異なる電解液を用いた研究も行った。講演では、これらの実験結果から電解液の組成が反応機構に与える効果を議論する。

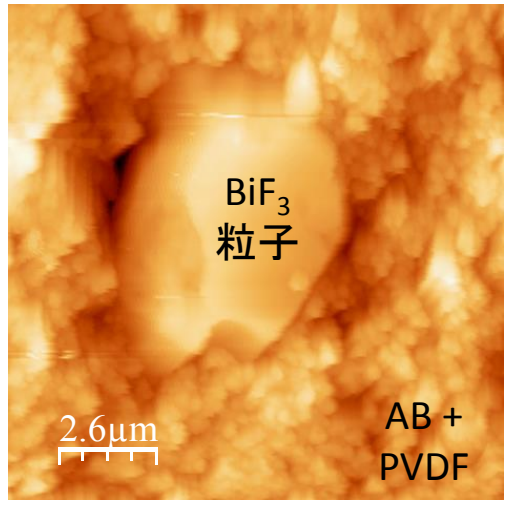


Fig. 1. An AFM image of BiF_3 composite electrode in electrolyte.

謝辞

本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究（RISING）事業」において実施されたものであり、関係者各位に深く感謝する。

参考資料

(1) 小西宏明、湊丈俊、堀野秀幸、井上正志、安部武志、小久見善八、*電気化学会第 83 回大会*（講演番号 1M25）.

1M27

フッ化物イオンシャトル型二次電池の反応解析　１．作動原理実証

○中野広幸，中西康次，森　拓弥，折笠有基，内本喜晴，小久見善八
（京都大）

Analysis of charge/discharge reactions for fluoride-ion shuttle batteries
1. A proof of principle for battery operation

Hiroyuki Nakano, Koji Nakanishi, Takuya Mori, Yuki Orikasa, Yoshiharu Uchimoto, and Zempachi Ogumi
(Kyoto Univ.)

１．目的

多電子移動系の電極反応を利用した電池設計により，二次電池の高エネルギー化が期待できる．現在報告されている多電子移動を利用した二次電池（*ex.* Mg 二次電池）は，電荷キャリアが多価イオン（*ex.* Mg^{2+}）となるため，固相内の導電率低下等の速度論的不利が生じる．一方，電荷キャリアを 1 価のアニオンとすることで，速度論的不利を抑えつつ，多電子移動を利用した電池設計が可能となる [1].

本発表では，新規高エネルギー型二次電池として，正極に Cu，負極に LaF_3 を用いたフッ化物イオンシャトル型二次電池に着目し，その充放電原理の実証を試みた結果について報告する．

２．実験

実験に用いた 3 極式セルを Fig. 1(a)に示す．電解質である単結晶の LaF_3 基板の片面に，RF スパッタで Cu 薄膜(2.3 nm)，Pt 薄膜を成膜し，作用極（正極）とした．作用極と同じ面に Pb，反対側の面に W を成膜し，それぞれ参照極，及び対極（負極）として用いた．なお，本セル構成において，LaF_3 はフッ化物イオン伝導体として機能するのと同時に，W 電極と接している部分は活物質としても機能する．また，電気化学試験は 150 ºC の不活性雰囲気中で行い，測定の前に Pb 参照極の一部を電解酸化させることで，$Pb|PbF_2$ 電極とした．

３．結果および考察

Fig. 1(b)に作製したセルの 150 ºC での充放電曲線を示す. 3.1 V のセル電圧（正負極間の電圧）において，可逆的に充放電可能であることが分かった．正極の放電電位（0.66 V vs. $Pb|PbF_2$）は熱力学的に算出される以下の式(1)の電位（0.651 V vs. $Pb|PbF_2$）とおおよそ一致した．

$$Cu + 2F^- \leftrightarrow CuF_2 + 2e^- \qquad (1)$$

また，正極断面の電子線回折分析により，充電（酸化）後に CuF_2，放電（還元）後に Cu が生成していることが確認され，正極は式(1)に示した 2 電子移動反応により充放電していることが明らかとなった．

また，充放電時の負極の電位は-2.41 V vs. $Pb|PbF_2$ であり．報告されている La/LaF_3 反応の電位と一致した [2]．さらに，負極断面の電子線回折分析により，充電（還元）後に La 金属，放電（酸化）後に LaF_3 が生成していることが確認され，負極の充放電は W 集電体との界面で以下の式(2)に示す 3 電子移動反応により進行していることがわかった．

$$LaF_3 + 3e^- \leftrightarrow La + 3F^- \qquad (2)$$

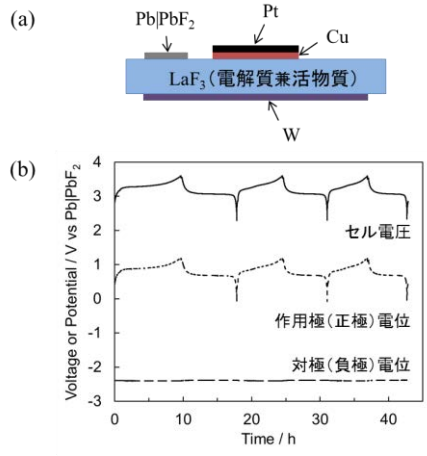


Fig. 1 (a) Schematic illustration of a three-electrode cell and (b) its charge/discharge curves recorded at 150 ºC

以上の結果より，本電池の作動原理が、Cu 正極のフッ化/脱フッ化と LaF_3 負極の脱フッ化/フッ化、及びそれらの反応にともなう正負極間のフッ化物イオンの可逆的な移動によるものであることを実証した．

本研究は，NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING）において実施されたものである．関係各位に感謝致します．

参考文献　(1) M. Fichtner *et al.*, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059 (2011).
(2) M. S. Turaeva *et al.*, *Russ. J. Electrochem.* **41**, 582 (2005).

1M28

フッ化物イオンシャトル型二次電池の反応解析 ２．電荷移動抵抗解析

○中野広幸，森　拓弥，折笠有基，内本喜晴，小久見善八
（京都大）

Analysis of charge/discharge reactions for fluoride-ion shuttle batteries
2. Electrochemical analysis on charge transfer process
Hiroyuki Nakano, Takuya Mori, Yuki Orikasa, Yoshiharu Uchimoto, and Zempachi Ogumi
(Kyoto Univ.)

１．目的

Cu を正極，LaF_3 を負極としたフッ化物イオンシャトル型二次電池は作動温度が 150℃であり [1]，その低温化が課題の 1 つである．作動温度を低下させるには，電池内部の複数の抵抗成分を切り分け，その中から低温化を妨げている成分を抽出し，対策を実施する必要がある．本研究では，電池内部抵抗の 1 つである La/LaF_3 界面反応の電荷移動抵抗を交換電流密度（i_0）として定量化し，作動温度低下指針について議論した．

２．実験

i_0 は単結晶 LaF_3 基板に薄膜電極を成膜した三極式セルを用いて評価した [1]．LaF_3 基板に作用極集電体として W を成膜し，W 電極と同じ面に参照極として Pb，反対側の面に対極として Pb をそれぞれ成膜した．本セル構成において，LaF_3 はフッ化物イオン伝導体として機能するのと同時に，W 電極と接している部分は活物質として機能する．電気化学測定は不活性雰囲気中で行い，測定の前に Pb 参照極を電解酸化させることにより，Pb|PbF_2 電極として用いた．

３．結果および考察

Buttler-Volmer 式を変形して，以下の Allen-Hickling 式(1)が得られる．

$$\ln\left(\frac{i}{1-\exp(nF\eta/RT)}\right) = \ln i_0 - \left(\frac{\alpha nF}{RT}\right)\eta \qquad (1)$$

この式の左辺を過電圧 η に対してプロット（Allen-Hickling プロット）すると直線関係が得られ，その切片から i_0 を見積もることができる [2]．η と左辺中の電流 i の関係はクロノアンペロメトリー（CA）法で測定した．Fig. 1(a)に La/LaF_3 界面反応における Allen-Hickling プロットの一例を示す．過電圧が小さい領域で直線関係が成立し，その切片から i_0 を算出した．Fig. 1(b)に種々の温度で評価した i_0 の Arrhenius プロットを示す．また，室温作動が可能な全固体型 Li 二次電池系と比較するために，Li/ガーネット型固体電解質（LLZ）界面反応についても同様に評価した．La/LaF_3 界面反応の活性化エネルギー（E_a）は 42.9 kJ/mol であり，Li/LLZ 界面反応のそれ（36.2 kJ/mol）と近い値であった．これらの値は，脱溶媒和が律速過程となる炭酸エチレン含有溶媒中での黒鉛へのリチウム挿入反応の E_a（60 kJ/mol 程度）[3] よりも小さかった．このことから，La/LaF_3 界面反応は Li/LLZ 界面反応と同様に，脱溶媒和過程による速度論的制限を受けないことが示唆された．また，La/LaF_3 界面反応の i_0 は Li/LLZ 界面反応と比較して著しく小さく，界面反応速度が小さいことが分かった．このことが低温化妨げの一因となっていることが示唆された．

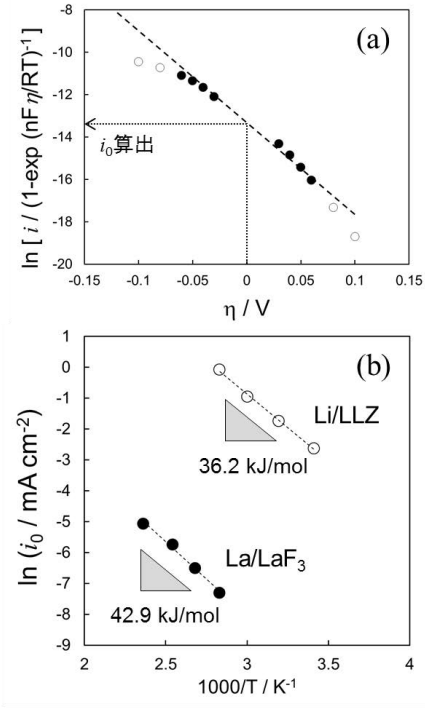


Fig. 1 (a)A typical Allen-Hickling plot for La/LaF_3 reaction and (b) Arrhenius plots of i_0 at La/LaF_3 and Li/LLZ interfaces.

本研究は，NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING）において実施されたものである．関係各位に感謝致します．

参考文献

(1)中野他，*電気化学会第 83 回大会要旨集*, 大阪, 1M27 (2016).
(2) Y. Uchimoto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1966 (2004).
(3) T. Abe *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1120 (2004).

1M29

フッ化物全固体電池用負極の充放電とそのメカニズム解明

○井手一人，中野広幸，森田善幸，内本喜晴，小久見善八（京都大）

Charge/discharge mechanism of an anode for all-solid-state fluoride ion battery

Kazuto Ide, Hiroyuki Nakano, Yoshiyuki Morita, Yoshiharu Uchimoto, and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

１．目的

正極に金属、負極にフッ化物を用い、正負極間を F^-が移動するフッ化物全固体電池は次世代の高エネルギー密度電池として期待される。この負極活物質候補として LaF_3 や CeF_3, MgF_2 などの多価カチオンの酸化還元が利用可能でフッ化/脱フッ化電位が卑な材料が挙げられる[1,2]。しかしこれらの単金属のフッ化物は F^-伝導性が低いため十分な容量が得られなかった。そこで本研究では F^-イオン伝導性の高い材料である固溶体 $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ (LBF)を負極活物質として用いることを検討している。固溶体である LBF は BaF_2 の脱フッ化電位より貴な La/LaF_3 の酸化還元電位で脱フッ化が起こる。そのため充電状態においては金属 La と BaF_2 に分離し、放電時に再度フッ化されると LaF_3 と BaF_2 に分相することが推定される。充放電過程において固溶体の分相が起こる場合にはサイクル劣化の大きな要因となると懸念されるが、固溶体活物質の詳細な充放電メカニズムは明らかでない。今回は固溶体の負極活物質の成立可否を判断することを目的とし，LBF の負極活物質としての充放電挙動を確認およびその充電/放電反応のメカニズムを解析した。

２．実験

負極活物質 LBF, 固体電解質 $Ca_{0.6}Ba_{0.4}F_2$ (CBF)をメカニカルミリングにて合成した。LBF, CBF, アセチレンブラック(AB)を所定の比率で混合し，負極合剤を得た。支持体となる固体電解質 CBF の圧粉体上に負極合剤層を形成した。正極側には Pb 箔を貼り、一軸加圧成型することでフッ化物全固体電池を作製した。作製した電池を不活性雰囲気下で 200 ℃に加熱し，C/10 で充放電測定を行った。LBF の充放電メカニズムを解析するために、初期，充電，放電状態での負極の TEM-EDX 観察を実施した。

３．結果および考察

Fig. 1 に全固体電池の充放電曲線を示す。初期に 261 mAh/g の放電容量が得られ、5 サイクル後も 283 mAh/g の高容量を維持した。初期の数サイクルでは劣化はなく安定した充放電が可能であった。Fig. 2 に初期、充電、放電の各状態における LBF の TEM-EDX 観察結果を示す。EDX マッピングの結果、充電後には数 100 nm 程度の Ba 偏析相の存在が確認された。この Ba 偏析相の組成は元素比で La:Ba=3:1 であり、電子線回折の結果から monoclinic 構造であることがわかった。LBF 合成時の不純物である cubic 構造の $La_xBa_{1-x}F_{2+x}$ とは異なる結晶構造であることから、これは充電によって生成した Ba 偏析相と考えられる。また、この Ba 偏析相以外の部分は La:Ba=9:1 程度の組成で金属 La と同じ結晶構造であった。放電後には観察視野内のほぼ全域において La:Ba=9:1 の Trigonal 構造で、初期状態と同じ組成・結晶構造を取る。以上の結果より、LBF は充電時に少量の Ba 偏析相が生成するが、放電後には元の固溶体とほぼ同じ組成・構造に戻ることが明らかとなった。

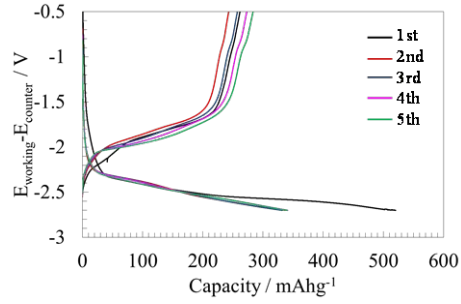


Fig. 1 Charge-Discharge curves of Pb / LBF battery.

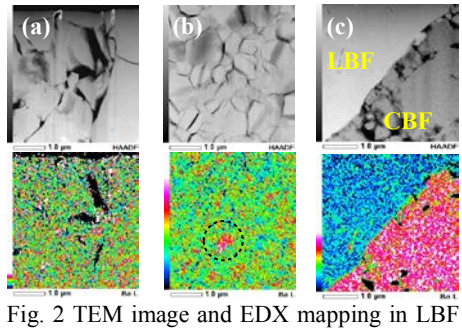


Fig. 2 TEM image and EDX mapping in LBF anode in (a) before charge, (b) after charge, (c) after discharge.

謝辞：本研究は NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)のもとで実施されたものであり、関係者各位に感謝致します。

(1) M. Fichtner et al., *J. Mater. Chem.*, 21, 17059 (2011).
(2) M. Fichtner et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 20861 (2014).

1M30

フッ素 - 黒鉛層間化合物のフッ化物イオン電池正極特性

○松尾吉晃[1]，平田佐恵子[1]，嶺重　温[1]，内本喜晴[2]，山木準一[2]，小久見善八[2]（兵庫県立大[1]，京大[2]）

Cathode properties of fluorine-intercalated graphite for fluoride ion battery

Yoshiaki Matsuo,[1] Saeko Hirata,[1] Atsushi Mineshige[1], Yoshiharu Uchimoto[2], Jun-ichi Yamaki[2] and Zempachi Ogumi[2]
(Univ. Hyogo,[1] Kyoto Univ.[2])

１．目的

近年、リチウム以外のイオンを正負極間でシャトルさせることによって作動する高エネルギー密度の二次電池が種々検討されている。このうちフッ化物イオンをシャトルさせることで作動する電池では、BiF_3, CuF_2 等の金属フッ化物を正極、Ce を負極として用いる全固体電池が高容量を示すと報告され注目されている[1)]。一方、フッ素ー黒鉛層間化合物 C_xF は電子伝導性を示すとともにフッ化物イオン伝導性も有することが報告されている[2)]とともに、フッ素濃度は最大 x=1.2 にまで達する[3)]ことから、高容量な正極として期待される。本研究では、この C_xF のフッ化物イオン電池正極としての特性について調べたので報告する。

２．実験

C_xF（x=2.5）にフッ化物イオン伝導体である $PbSnF_4$ と導電材であるアセチレンブラックを混合して正極合材とした。また、正極中に種々の量の CuF_2 を加えることも試みた。ここで C_xF：$PbSnF_4$：アセチレンブラックの重量比は 8：30：2 とした。この正極を電解質である $PbSnF_4$ と負極である Pb 板とを積層させ、265MPa で加圧成型した 2 電極式のペレット型電池を作製し特性を調べた。下限および上限電圧はそれぞれ、0.3 および 1.8 V とし、50℃において放電 2 mA/g、充電 4 mA/g の定電流充放電を行った。

３．結果および考察

C_xF 単独では、放電時に 0.35V 付近に短いプラトーが見られたが、容量は 15mAh/g と非常に小さかった。Fig.1 に種々の量の CuF_2 を加えた C_xF の充放電カーブを示す。添加量が少ない場合には、放電電圧は低く容量も小さいが、正極中の CuF_2 含有率が 50 %以上になると、電圧は 0.6 V 付近からなだらかに低下するようになり、さらに増加させると 0.58 V と 0.48 V に平坦部が観測されるようになった。放電容量は最大で 240 mAh/g に達した。一方、充電時には CuF_2 添加量が少ない場合には電圧が急激に上昇して 1.6 V 付近でほぼ平坦となるが、多い場合には 0.65 V 付近にも平坦部がみられるようになった。

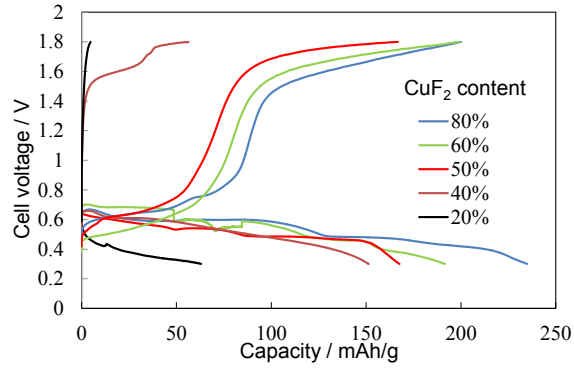


Fig.1 Charge-discharge curves of C_xF containing various amounts of CuF_2.

Fig.2 に放電後および充電後の試料の XPS 結果を示す。放電前に見られていた 287.8eV 付近の C-F 結合によるピークは放電時の 0.5V でも見られたが、0.3V では消失し、充電後に再び現れた。CuF_2 の還元は放電時の 0.5V でも進行していたことから、CuF_2 が還元された後に C_xF の還元が起こったものと考えられた。充電時には Cu が 0.65V 付近でフッ素化されるので、炭素のフッ素化は 1.6V 付近で起こると考えられる。

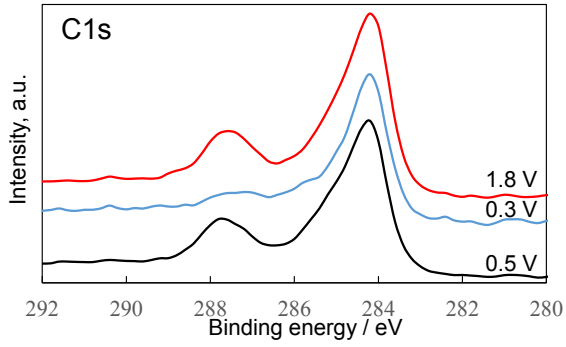


Fig.2 XPS spectra of cathode (CuF_2 content: 80 %) at various discharged (0.5 and 0.3 V) and charged (1.8 V) states.

謝辞　本研究は NEDO の革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING）によって行われた。関係各位に感謝する。また、C_xF は京都大学の萩原理加教授に提供していただいた。

参考文献

(1) M. Anji Reddy, et al, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059-17062 (2011).
(2) S. Suganuma, et al, *Tanso*, **160**, 266-271 (1993).
(3) 中島剛, *炭素*, **215**, 265-273 (2004).

1M31

非晶質 TiS_4 電極の充放電時の構造変化

○作田 敦[1], 竹内 友成[1], 河口 智也[2], 尾原 幸治[2,3], 福田 勝利[2], 中西 康次[2], 荒井 創[2], 内本 喜晴[2], 太田 俊明[4], 小久見 善八[2], 蔭山 博之[1], 鹿野 昌弘[1], 栄部 比夏里[1]
(産総研[1], 京都大学[2], JASRI[3], 立命館大 SR センター[4])

Investigation of Structural Change of Amorphous Titanium Polysulfide Electrode during Charging and Discharging
Atsushi Sakuda,[1] Tomonari Takeuchi[1], Tomoya Kawaguchi[2], Koji Ohara[3], Katsutoshi Fukuda[2], Koji Nakanishi[2], Hajime Arai[2], Yoshiharu Uchimoto[2], Toshiaki Ohta[4], Zempachi Ogumi[2], Hiroyuki Kageyama[1], Masahiro Shikano[1], Hikari Sakaebe[1] (AIST[1], Kyoto Univ.[2], JASRI[3], Ritsumeikan Univ. SR center[4])

１．目的

革新的蓄電池の実現に向けて、我々はチタンやニオブの非晶質多硫化物系電極材料の研究開発を進めている。中でも非晶質 TiS_4 は 2 V 領域で 600 mAh g^{-1} 以上の高容量を有する有望な材料である[1,2]。高出力化・長寿命化などの高性能化を行うためには充放電機構及び劣化機構の解明が重要であるが、非晶質材料の構造解析の難しさから、これまで十分な検討が行えていなかった。

本研究では、X 線全散乱測定、X 線吸収微細構造(XAFS)測定、及び第一原理分子動力学(MD)計算などの分析・解析手法を用いて、非晶質 TiS_4 電極の充放電時の構造変化の解明を試みた。

２．実験

非晶質 TiS_4 と AB をボールミル混合した試料、及びその充放電試料に対して構造解析を行った。X 線全散乱測定及び Ti K 吸収端 XAFS 測定は SPring-8 の BL28XU にて行った。S K 吸収端 XAFS 測定は立命館 SR センターの BL10 にて行った。また、計算コードとして Open MX を用いた第一原理 MD 計算を行い、非晶質構造のモデルを得た。X 線全散乱測定による Pair Distribution Function (PDF, 二体相関関数) 解析及び MD 計算より、充放電時の局所構造変化を明らかにした。

３．結果および考察

非晶質 TiS_4 の充放電試験を行った結果、4 電子反応の充放電においても非晶質構造が保持されることが分かった。図 1 には、X 線全散乱測定より得られた充放電前後の a-TiS_4 の二体相関関数 $g(r)$及び局所構造モデルを示す。充放電前では 2.0 Å、2.5 Å、3.5 Å 付近に特徴的なピークが認められ、これらはそれぞれ、ジスルフィド(S-S)結合、Ti-S 結合、同一のチタンに配位する S-S 相関に由来するピークとして同定できる。放電後の試料では、2.0 Å に確認されるピークの強度が大幅に減少することが分かる。これは、放電時にジスルフィド結合が解離し、新たに Li-S 結合を形成することを示唆している。さらに、Ti-S 結合の近距離化及び 3.5 Å 付近の S-S 相関距離の長距離化が確認された。これらは放電時におけるチタンの配位数の低減を示唆している。XAFS 測定からも放電時のチタンの配位数の減少が確認された。放電前後においてはカチオンとアニオンの比率が大きく異なることからも、チタンの配位数の変化は妥当であると考えられる。充電時には放電時の逆の構造変化が確認され、可逆な構造変化が生じていることが分かった。一方で、充放電における構造変化が生じる順序は必ずしも一致しておらず、放電時と充電時で優先的に生じる構造変化の順序が異なることが示唆された。これが、充放電におけるヒステリシスの要因であると考えられる。第一原理 MD 計算より得られた非晶質モデル構造の解析より、リチウムの挿入・脱離における価数の変化は、チタンよりも硫黄の方が大きいことが分かった。この結果は、チタンにおいて顕著な価数変化が生じていないという XAFS 測定の結果と良い対応を示すものであった。

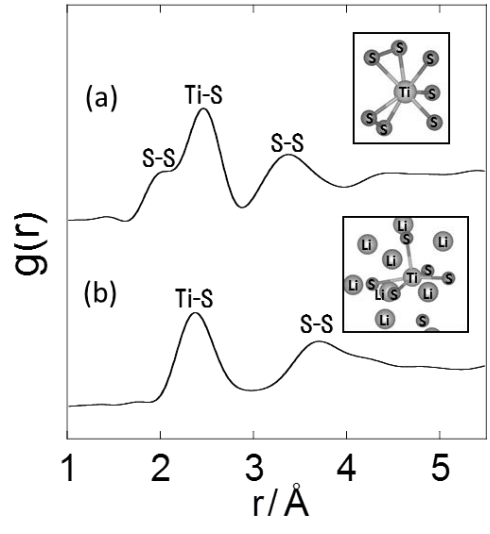


Fig. 1 PDF of (a) As-prepared a-TiS_4 and (b) electrode after 1st discharging [a-Li_xTiS_4 (x = 4)].

非晶質 TiS_4 の充放電機構は、S-S 結合の形成解離、S の価数変化、Ti の配位数の変化が含まれており、これらが連続的かつ協奏的に生じていることが分かった。全体を通しての構造変化は可逆的であるが、充放電時の構造変化の順序が非対称的であることが示された。

謝辞

本研究は、NEDO-RISING プロジェクトにより実施した。

参考文献

(1) T. Matsuyama *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **47** (2012) 6601.
(2) A. Sakuda *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **31** (2013) 71.

1M32

Operando 2D-XAS 測定を用いた Li イオン電池合材正極における反応分布形成要因の解明

○千葉一暉[1]，渡邊俊樹[1]，木村勇太[1]，中村崇司[1]，雨澤浩史[1]，谷田肇[2]，内本喜晴[2]，小久見善八[2]
（東北大学[1]，京都大学[2]）

Investigation of Mechanism of Reaction Distribution Formation in Composite Cathodes for Li Ion Batteries by Using Operando 2D-XAS

Kazuki Chiba[1], Toshiki Watanabe[1], Yuta Kimura[1], Takashi Nakamura[1], Koji Amezawa[1], Hajime Tanida[2], Yoshiharu Uchimoto[2], Zempachi Ogumi[2] (Tohoku University[1], Kyoto University[2])

１．目的

Li イオン電池では、高レート充放電での容量低下が懸念される。この原因の一つとして、合材正極内での不均一反応、すなわち反応分布の形成が考えられる。反応分布の形成は、合材正極内の電解液中のイオン輸送の遅れに依ると考えられる[1]。そこで我々のグループでは、反応分布形成に及ぼすイオン輸送の遅れの影響を評価することを目的とし、Fig. 1 (a)に示したようなモデル合材正極を用い、その正極内に生じる反応分布を二次元 X 線吸収分光法（2D-XAS）により直接評価する手法を確立してきた[2]。モデル合材正極では、合材正極上面がカプトン膜で覆われており、イオンの出入りが合材正極端部に制限されている。それゆえ、イオンの輸送の遅れに起因した反応分布が電極面内方向に形成され、通常の合材電極に比べ、反応分布の観察がより容易となる。本研究では、上記モデル電極、手法を用いて、充放電時に正極内に形成される反応分布の Operando 観察を行い、イオン輸送の遅れが反応分布形成に与える影響を検討した。

２．実験

$LiCoO_2$、アセチレンブラック、PVDF を重量比 80:10:10 で混合し、溶媒として 1-メチル 2-ピロリドンを加えて撹拌し、スラリーを作製した。得られたスラリーを Al シートに塗布し、上面をカプトン膜で覆った後、353 K で、大気中 24 時間、続いて真空中 24 時間乾燥させた。乾燥後、スラリーを 10 × 10 mm に打ち抜き、1.0 kN でロールプレスを施すことで、モデル合材正極を得た。正極にモデル合材正極、負極に Li 金属、電解液に塩濃度 1 mol・l^{-1} の EC-EMC（3:7 v/v%, $LiPF_6$）を用いてラミネートセルを作製し、カットオフ電圧 4.3、3.2 V、電流 120 μA で充放電試験を行った。充放電中にモデル合材正極に生じた反応分布を、2D-XAS を用いて Operando 測定した。$LiCoO_2$ の充電率（SOC）は、リチウムイオンの挿入/脱離に伴うコバルトイオンの酸化還元状態に対応する、Co *K* 吸収端 XAS スペクトルのピークトップエネルギー変化から評価した。今回の 2D-XAS 測定の位置分解、時間分解能は、それぞれ 6.5 × 6.5 μm、1.5 分であった。

３．結果および考察

Fig. 1 (b)に、充放電時にモデル合材正極内に形成された反応分布の経時変化を示す。赤い領域は活物質の SOC がより高い領域を、青い領域は SOC がより低い領域を表している。充電を開始するとともに、合材正極端部から反応が進行した。カットオフ電圧到達時、端部から数百 μm の領域までは反応が進行したものの、内部には未反応の領域が残った。放電においても、反応は合材正極端部から進行した。カットオフ電圧到達時には、充電された領域がほぼ全て放電され、充電開始前の状態に戻った。以上のように、充電、放電のいずれの場合も、反応はイオンの出入りするモデル合材正極端部から始まり、内部に向かって徐々に進行しくことがわかった。このことは、反応分布の形成が合材正極内の電解液中のイオン輸送の遅れに因ることを裏付けている。

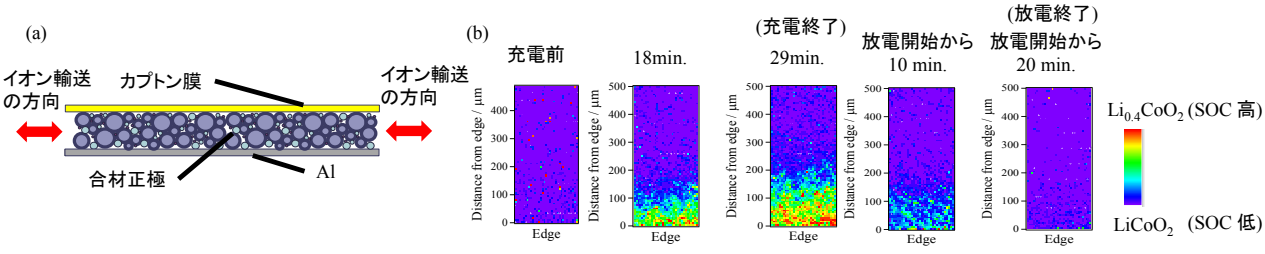


Fig.1. (a)$LiCoO_2$ モデル合材正極の概略図、(b) 120 μA で充放電時にモデル合材正極内部に形成された反応分布の経時変化

謝辞

本研究は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING）」の一環として行われたものであり、関係各位に深く感謝する。

参考文献：(1) J. Liu *et al.*, *J. Chem. Lett.*, **1** (2010) 2120-2123., (2) T. Nakamura *et al.*, *Solid State Ionics*, **262** (2014) 66-69.

1M33

マイクロプローブラマン分光による電池内電解液のイオンの濃度変化のその場観察

○山中俊朗[1]，安部武志[2]，小久見善八[1]（京大産官学[1]，京大工[2]）

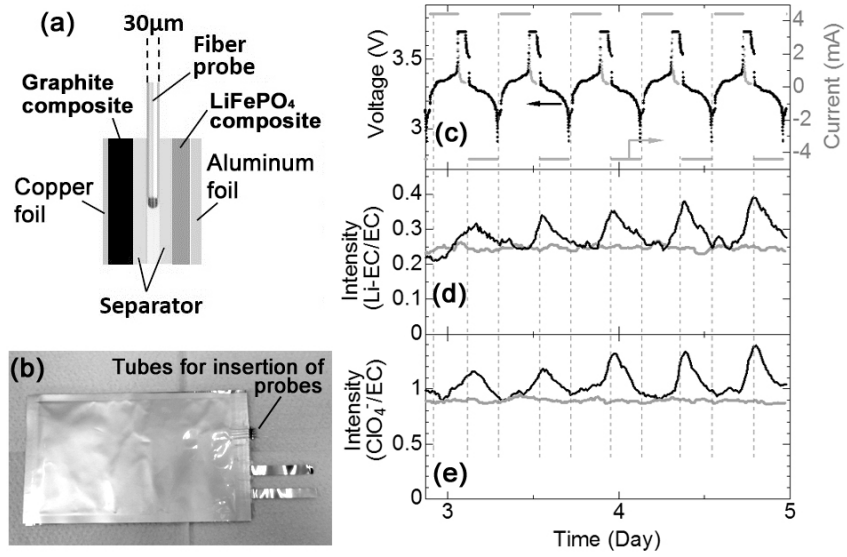
In situ observation of concentration change of ion in electrolyte in batteries by microprobe Raman spectroscopy
Toshiro Yamanaka,[1] Takeshi Abe,[2] and Zempachi Ogumi[1] (Office of Society-Academia Collaboration for Innovation Kyoto Univ,[1] Graduate School of Engineering Kyoto Univ.[2])

１．目的

充放電中のリチウムイオン電池内では、電解液の中をイオンが拡散するが、その濃度や溶媒和がどのように変化するかを実電池に近い条件で実験的に調べた例はほとんどない。その理由は電池内の電解液が、正極と負極の間の数十ミクロンの非常に狭い空間内に閉じ込められているためにその場解析が大変困難だからである。充放電中のイオン濃度変化は、反応の分布、電池内の抵抗の大きさとその分布を反映するため、これを観測することは高性能電池の設計において重要である。電池内の狭小空間に存在する電解液の挙動を調べるためには、ファイバープローブを用いる測定法が考えられるが、例えば、市販のラマン分光用ファイバープローブは直径が 10 mm 程度、空間分解能が数 mm であり大きすぎる。我々は本研究では直径 30 μm、空間分解能が 23 μm のファイバープローブを作製し(1)、これを電池内に導入して、充放電させながらラマン分光測定する技術を開発した。本研究では充放電中のラミネートセルおよびモデルセルの異なる複数の場所におけるイオン濃度のその場同時測定を行い、濃度変化を観測した。

２．実験

露点-50℃以下のドライルーム中でラミネートセルとモデルセルを作製した。正極はオリビン酸リチウムの合剤電極、負極は黒鉛の合剤電極を用いた。正極シートと黒鉛負極シートの間にセパレータとしてポリプロピレン製微多孔膜を二枚挟み、その間に太さ 30 μm のファイバープローブを配置した（図 a,b）。4 本から 10 本のプローブを一つのセル内の異なる場所に配置した。電解液として 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ / EC+DEC (1:1, vol%)を注液した。ドライルーム中でこのセルを充放電させながら、ファイバープローブを通じてセル内に波長 532 nm の励起光を照射して Raman 分光測定を行った。励起光を入れるプローブを繰り返し自動的に切り替えて複数の場所の同時測定を行った。



３．結果および考察

ラミネートセル内の電解液中のイオン濃度は充放電に伴い変化し、その挙動は場所によって異なり、反応の不均一性を示唆した。図 c は充放電中の電圧と電流、図 d と図 e の黒線は電極の間(図 a)の Li^+と ClO_4^-の濃度変化(溶媒和 EC のピーク強度および ClO_4^-のピーク強度を EC のピーク強度で割った値)を示す。充放電を繰り返すと、多くの場合に図 d,e 黒線の様にアニオンとカチオンの濃度が充電中に上昇し放電中に減少する挙動を示した。図 d,e の灰色線はラミネートセルの隅の部分、電極の端から外側に 2mm ほどはずれた場所の濃度を示す。ここでは長時間において Li^+と ClO_4^-の濃度がほぼ一定であった。濃度変化の原因について検討中である。

(1) T. Yamanaka, H. Nakagawa, M. Ochida, S. Tsubouchi, Y. Domi, T. Doi, T. Abe, and Z. Ogumi, J. Phys. Chem. C **120**, 2585−2591 (2016).

謝辞 本研究は，NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING 事業）」において行われたものであり，関係各位に深く感謝いたします。

1M34

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いたリチウムイオン二次電池電極表面の形状観察

○小笠原航汰[1]，熊谷明哉[2]，高橋康史[3]，猪又宏貴[1]，井田大貴[1]，高松大郊[4]，山際清史[5]，久保田圭[5]，珠玖仁[1]，駒場慎一[5]，末永智一[1,2]（東北大学[1]，東北大学 AIMR[2]，金沢大学[3]，日立製作所[4]，東京理科大[5]）
Surface Morphology on Electrodes in Lithium-ion Batteries Using by Scanning Ion Conductance Microscopy
Kouta Ogasawara[1], Akichika Kumatani[2], Yasufumi Takahashi[3], Hirotaka Inomata[1], Hiroki Ida[1], Daiko Takamatsu[4], Kiyofumi Yamagiwa[5], Kei Kubota[5], Hitoshi Shiku[1], Shinichi Komaba[5], Tomokazu Matsue[1,2]
(Tohoku Univ[1], AIMR, Tohoku Univ.[2], Kanazawa Univ[3], Hitachi Ltd[4], Tokyo Univ. of Sci.[5])

１．目的

リチウムイオン二次電池の合剤電極内で起こる体積膨張・収縮は、集電箔からの合剤層の剥離による伝導経路の遮断や電極表面への活物質の析出による不均一な反応場を形成させる。これらが要因で、電池の安定動作は阻害されると考えられている。これらの現象は、μm スケールで起こるため、電極表面におけるイオンの脱挿入に起因する電流応答の不均一性や形状変化を捉える計測技術が必要となる。本研究では、充放電前後における電極表面の形状変化とイオン濃度の変化を同時に測定することで電池の安定動作に関わる要因の特定を狙い、走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）による正極及び負極表面の形状観察を行った。

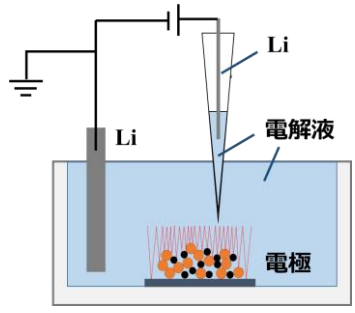


Fig. 1 SICM 概略図

２．実験

SICM は、電解液を充填したガラスピペットをプローブとし、先端のイオン流の空間的阻害を利用して、電極表面形状を測定する（Fig. 1）。測定には、開口径：約 100 nm のガラスピペットに有機電解液（1 M $LiClO_4$ in EC：DEC = 1：1）を充填し、作用極としてリチウムを挿入したものをプローブとして用いた。本実験は、すべてアルゴンガス雰囲気下で行った。正極の測定には、$Li_{1.2}Ni_{0.54}Co_{0.13}Mn_{0.13}O_2$（Li-rich NMC）を含む合剤電極（Li-rich NMC：アセチレンブラック：PVdF = 8：1：1）を用いた[1]。また、負極の測定には、シリコン－グラファイト複合体を含む合剤電極（Si：C：アセチレンブラック：$PAH_{0.2}Na_{0.8}$ = 3：5：1：1)を用いた[2]。測定対象の電極と参照極：Li を、プローブと同様の電解液に浸した。イオン電流を発生するために電位：0.3 V（vs Li/Li^+）を作用極－参照極間に印加し、電極表面の形状を観察した。また、測定試料－参照極間に定電流をかけ、充電した後の形状変化の観察も行った。

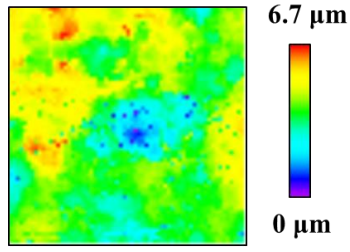


Fig. 2 Li-rich NMC
合剤電極の形状像
(20×20 μm)
印加電位：0.3 V (vs. Li/Li^+)

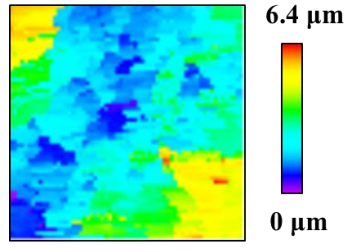


Fig. 3 Si-C 合剤電極の
形状像 (20×20 μm)
印加電位：0.3 V (vs. Li/Li^+)

３．結果および考察

取得した形状像を Fig.2（NMC 正極合剤電極）及び Fig.3（Si-C 負極合剤電極）にそれぞれ示す。得られた形状像を SEM 像と比較したところ、活物質粒径がほぼ一致したことから、形状観察に成功した。今後は、充放電や時間経過に伴う形状変化を捉えるため、更なる測定環境の改善を試みる。

参考文献：

[1] N. Yabuuchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 4404 (2011).
[2] N. Yabuuchi *et al.*, *Adv. Ener. Mater.* 1, 759 (2011).

1M35

軟 X 線発光分光用電極チップの開発による Li イオン電池電極活物質のオペランド測定

○細野英司[1]、朝倉大輔[1]、丹羽秀治[2]、木内久雄[2]、宮脇淳[2]、難波優輔[1]、大久保將史[1]、松田弘文[1]、尾嶋正治[2]、原田慈久[2] (産総研[1]、 東大[2])

Operando measurement for electrode active materials of Li-ion batteries by the development of electrode chips for soft X-ray emission spectroscopy

Eiji Hosono,[1] Daisuke Asakura,[1] Hideharu Niwa[2] Hisao Kiuchi[2], Jun Miyawaki[2], Yusuke Nanba[1], Masashi Okubo[1], Hirofumi Matsuda[1], Masaharu Oshima[2], Yoshihisa Harada[2] (AIST[1] , The Tokyo Univ.[2])

１．目的

高性能二次電池を開発するために充放電反応に係わる詳細理解が必要であり、近年、放射光を用いた種々の解析が行われている。その中でも Li の脱挿入によっておこるホスト材料の酸化還元反応において、重要な役割を果たす、遷移金属 3*d* 軌道や酸素等の 2*p* 軌道を詳細に解析するには、軟 X 線を用いた測定が必要であり、その新規測定手法の開発に注目が集まっている。軟 X 線吸収分光が一般に行われる中、我々は、更に詳細な情報を得る手法として軟 X 線発光分光に注目して研究を行ってきた。また、超高真空下で電解液を利用する Li イオン電池において、電極活物質をオペランド（電位制御下）にて測定する手法は、望まれながらも、その測定系の構築の困難さから実現されていなかった。我々は、特殊電極チップの開発と測定系の構築によりオペランド発光分光測定を可能としたので、その手法を報告する。[1]

２．実験

表面を Si_3N_4 コートした Si ウェハをカットし、Si_3N_4 上に Al_2O_3/Ti/Au の順にスパッタおよび電子ビーム蒸着により集電体薄膜を作製した。正極活物質として $LiMn_2O_4$ を作製する際には、無水酢酸リチウム、酢酸マンガン四水和物、2-メトキシエタノールおよびモノエタノールアミンの混合溶液を作製し、前駆体溶液とした。その他の正極および負極薄膜を作製する場合には、それぞれの前駆体溶液を作製した。前駆体溶液を集電体膜上にスピンコートして成膜した後に焼成し、活物質薄膜電極を得た。裏面の Si_3N_4 膜の一部を除去することで Si を露出させ、その後、集電体および活物質薄膜電極等を樹脂等で保護し、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液を用いて Si の異方性エッチングをすることで、放射光軟 X 線が透過可能な Si_3N_4 窓を有する特殊電極チップを得た(Fig.1)。発光分光測定には、SPring-8 東京大学ビームライン BL07LSU の超高分解能発光分光装置 HORNET [2]を利用することから、この装置に適したセルおよび、作製した電極チップと Li 対極、1M $LiClO_4$/EC-DEC 電解液を用いてオペランドセルを作製した。

３．結果および考察

正極材料および負極材料の電極チップを用いたオペランドセルを用いて、CV を 1 サイクル実施することによって Li の脱挿入を確認した後、オペランド測定を行った。

発表では、詳細な特殊電極チップの作製手法と Li イオン電池の正極および負極材料のオペランド（電位制御下）測定下での軟 X 線発光分光測定についても報告する。

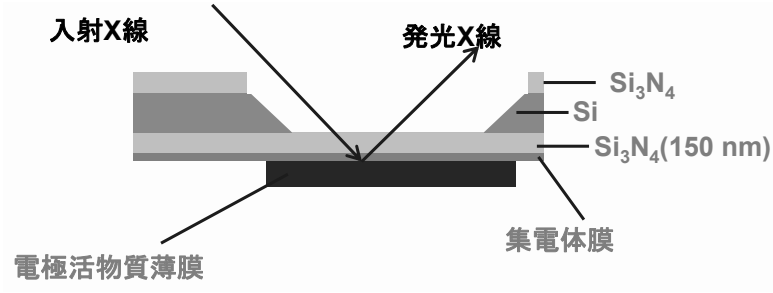


Fig.1 Image of a thin-film electrode chip for an *operando* soft X-ray emission spectroscopy.

参考文献

1) D. Asakura, E. Hosono, *et al.*, Electrochem. Comm. 50 (2015) 93.
2) Y. Harada *et al*., Rev. Sci. Instrum. 83 (2012) 013116.

1M36

コンバージョン反応を伴う Fe_2O_3 負極のオペランド軟 X 線発光分光

○朝倉大輔[1]，細野英司[1]，丹羽秀治[2]，木内久雄[2]，宮脇淳[2]，難波優輔[1]，大久保將史[1]，松田弘文[1]，
尾嶋正治[2]，原田慈久[2]（産総研[1]，東大[2]）

Operando Soft X-ray Emission Spectroscopy of Fe_2O_3 anode with conversion reaction
Daisuke Asakura,[1] Eiji Hosono,[1] Hideharu Niwa,[2] Hisao Kiuchi,[2] Jun Miyawaki,[2] Yusuke Nanba,[1] Masashi Okubo,[1]
Hirofumi Matsuda,[1] Masaharu Oshima,[2] and Yoshihisa Harada[2] (AIST,[1] The Univ. of Tokyo[2])

１．目的

リチウムイオン電池に代表される二次電池の高性能化に向けた材料設計指針を得るために、電極材料の充放電反応を電子論的な観点から解明することが不可欠となっている。特に、多くの電極材料に含まれる遷移金属 3*d* 軌道の情報を直接的に抽出できる軟 X 線分光を用いた研究の重要性が増している。我々は、特殊な薄膜電極と有機電解液、Li 対極から成るオペランドセルを開発することによって、$LiMn_2O_4$ 正極の充放電動作下オペランド軟 X 線発光分光（Soft X-ray Emission Spectroscopy: XES）測定[1]を達成した。今回も同様の手法を用いて、コンバージョン反応を伴う Fe_2O_3 負極[2]に対して、Li 脱挿入に伴う Fe の酸化還元反応や配位状態の変化等を詳しく調べるべく、オペランド XES を行った。

２．実験

特殊電極チップは、$LiMn_2O_4$ の場合[1]と同様に、Si_3N_4 薄膜上に Al_2O_3/Ti/Au の順にスパッタおよび電子ビーム蒸着により集電体薄膜を作製した後に、ゾル-ゲル法を用いて Fe_2O_3 薄膜を Au 上に直接形成する方法によって作製した。この特殊電極チップと、Li 対極、1M $LiClO_4$/EC-DEC 電解液から成るオペランドセルを作製した。XES 測定は、SPring-8 東京大学ビームライン BL07LSU の超高分解能発光分光装置 HORNET[3] にて実施した。サイクリックボルタンメトリーによって充放電を行い、オペランド Fe 2*p* XES 測定は第 2 充放電サイクルにて行った。

３．結果および考察

Fig. 1 にオペランド Fe 2*p* XES の結果を示す。電解液浸漬前の初期状態においては、既報の Fe_2O_3 粉末試料[4]に近いスペクトル形状を示した。一方で、第 1 サイクル後の開放端電位状態（第 2 サイクルの充電前）では、スペクトル形状が大きく変わった。これは第 1 サイクルにおいて、Li 挿入に伴うコンバージョン反応（$Fe_2O_3 + 6Li^+ \rightarrow 3Li_2O + 2Fe$）[2]を経るため、Li 脱離過程で Fe-O 間の結合と電子状態が完全には元に戻らないことを示している。第 2 サイクルの充電時には、金属鉄のスペクトルに類似した形状[4]となり、コンバージョン反応を確認できた。放電時では、開放端電位状態にある程度近い形状が観測された。このように、オペランド XES を用いて、一部の酸化物系負極材料に特有のコンバージョン反応を捉えることができた。

講演では電荷移動多重項計算[5]を用いた解析結果についても紹介し、充放電に伴う電子状態変化や Fe-O 結合の変化について詳しく議論する。

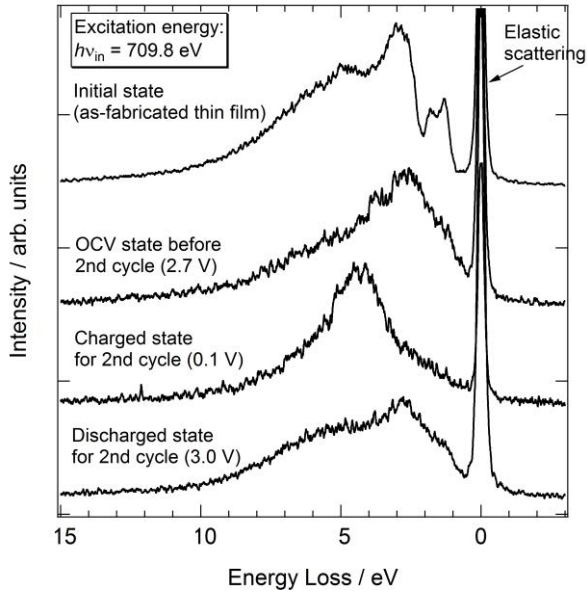


Fig.1 *Operando* Fe 2*p* XES for Fe_2O_3.

(1) D. Asakura, E. Hosono *et al*., *Electrochem. Commun.* **50**, 93 (2015).
(2) D. Larcher *et al*. and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1643 (2003).
(3) Y. Harada *et al*., *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 013116 (2012).
(4) W. L. Yang *et al*., *Phys. Rev. B* **80**, 014508 (2009).
(5) D. Asakura *et al*., *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 4008 (2014).

1M37

キトサン由来窒素ドープカーボンを用いたガス拡散型電極の酸素還元活性

○中野皓太[1]，奥田龍之介[1]，湯浅雅賀[2]，西堀麻衣子[1]，島ノ江憲剛[1]（九州大学[1]，近畿大学[2]）
Oxygen Reduction Activity in Strong Alkali Media for GDE Using Nitrogen-doped Carbon Originated from Chitosan
Kota Nakano,[1] Ryunosuke Okuda,[1] Masayoshi Yuasa,[2] Maiko Nishibori,[1]and Kengo Shimanoe[1]
(Kyushu Univ.[1], Kinki Univ.[2])

１．目的

当研究室では、ガス拡散型酸素還元の電極触媒として、ペロブスカイト型酸化物触媒のナノ粒子について研究を行い、そのナノ粒子をカーボン上に微細に分散担持することで、高い酸素還元活性を示すことを報告している(1)。その一方で、最近、窒素をドープしたカーボンが高い酸素還元活性を示すことが報告されている(2)。もし、そのような高活性な窒素ドープカーボンに触媒を微細に分散担持できればさらなる電極の高性能化が期待できる。そこで本研究では、窒素基を骨格内に含むキトサン（Fig.1）を由来とする窒素ドープカーボンについてその調製と酸素還元特性を検討した。

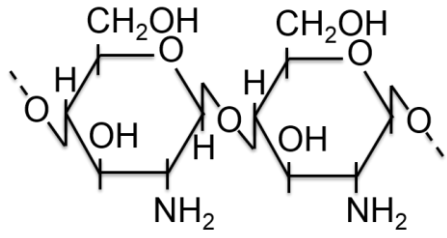


Fig.1 The structural formula of chitosan.

２．実験

キトサン（CS）と賦活触媒 $ZnCl_2$ を HCl 水溶液に混合し、窒素流通下で管状炉にて焼成後、HCl 水溶液にて洗浄した。その後、Na_2CO_3 水溶液を用いて中和、濾過することでキトサン由来窒素ドープカーボン（CSC）を得た。このようにして得られた CS に、PTFE（15wt.%）を添加することで電極反応層粉末とした。また、疎水性カーボンに PTFE（30wt.%）を添加することでガス拡散層用粉末を調製した。二つの粉末を Ni メッシュに積層し、ホットプレスを行うことでガス拡散型電極を作製した。この電極をテフロンセルに固定し、80℃の 9M-NaOH 水溶液中で、Hg/HgO 電極を参照極として、純酸素を電極背面に供給しながら分極測定を行った。

３．結果および考察

調製した CSC の分極測定結果を Fig.2 に示す。なお、試料名にはそれぞれのカーボン材料に焼成温度を加えて表記した。まず、CSC 調製時の焼成温度について比較すると、Fig.2 と BET 法による比表面積の測定結果から、焼成温度を上昇させることで電極電位と浸漬電位が貴な電位にシフトし、比表面積も増加していることがわかった。さらに、高電流密度領域では CSC-975 が、低電流密度領域では CSC-950 が最も貴な電位を示し、ケッチェンブラック（KB）と比較して、これらの CSC はかなり高い酸素還元活性を有することがわかった。比表面積がほぼ同じである KB と CSC-800 を比較すると電流密度 200mAcm^{-2} 以下において CSC-800 がより貴な電位を示すことから、電極活性の上昇は単に比表面積の増大のみによるものではなく、カーボン表面の窒素基に関係すると考えられる。そこで、導入された窒素基について XPS 測定を行ったところ、カーボンに窒素基が 2.2%ドープされていることがわかった。しかし、焼成温度を上げると窒素基の含有量は減少する傾向にあったことから、カーボン表面の特定の窒素基が反応の活性点となっていると考えられる。また、このような特定の窒素基が浸漬電位の上昇にも関与していると推測される。

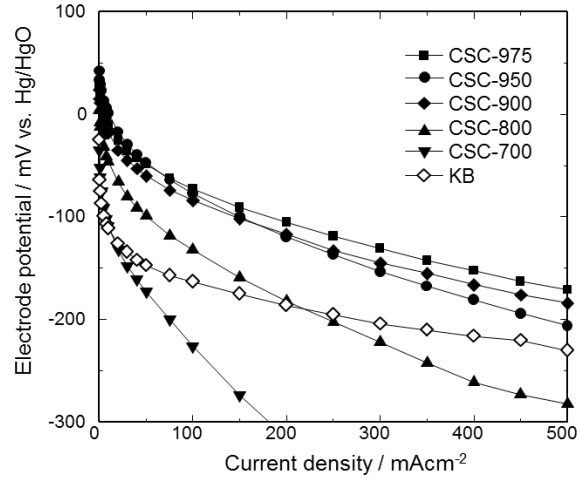


Fig.2 Polarization curves under an oxygen flowing for GDEs using Nitrogen-doped carbons prepared from chitosan (CSC).

(1) Masayoshi Yuasa, Naoki Tachibana, and Kengo Shimanoe, *Chem.Mater.*, **25** (2013) 3072−3079.
(2) T. X. Wu, G. Z. Wang, X. Zhang, C. Chen, Y. X. Zhang and H. J. Zhao, Chem. Commun., **51** (2015) 1334—1337.

M　会　場

第　2　日

2M01-受2M11

2M01

NMR 緩和測定による濃厚電解質水溶液を媒体とする高濃度分散系におけるダイナミクス

○牧 秀志，十川 廉，水畑 穣（神戸大）

Molecular Dynamics in Solid-liquid Dispersion Systems of High Concentration Electrolytic Solution by NMR Relaxation Measurement.

Hideshi Maki, Ren Sogawa, Minoru Mizuhata (Kobe University)

１．目的

水を電解質溶媒とする濃厚電解質溶液系二次電池は、水の活量を極限まで低減させることで電極反応を化学平衡および反応速度の両面から偏倚させ、過電圧を大きくすることによって高出力を実現しているが、濃厚電解質溶液中の溶媒和については不明な点が多く、特に動的挙動はほとんど体系化されていない。本研究はシリカナノ粒子と濃厚電解質水溶液からなる固液分散系をモデル合剤電極とし、NMR 磁気緩和測定およびラマン分光分析によってその動的挙動を明らかにし、水和構造や運動性が固液界面から受ける影響を報告する。

２．実験

所定量の親水性 fumed silica（平均一次粒子径 12 nm、比表面積 200 m^2 g^{-1}、日本アエロジル社製）に所定濃度の 0.5～4.5 mol/L の LiCl、NaCl、KCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$、そして $LiClO_4$ 水溶液を加えて十分に混練したものを試料とし、Varian Unity INOVA 400 で ^{1}H NMR スペクトル測定を行った。液相分率は、90～100 vol%の範囲で変化させた。さらに ^{1}H 核磁気緩和観測用の Xigo nanotools 社製 Acorn area を用いた T_1, T_2 緩和時間測定およびラマン分光分析を行なった。

３．結果および考察

^{1}H NMR スペクトル観測の結果、全てのシグナルは、電解質の種類や濃度に依らず液相分率の減少に伴って高磁場シフトすることが確認された。これは含水率の減少に伴い fumed silica 表面-溶媒分子間の相互作用が増大したために fumed silica 表面の負電荷によって溶媒分子の ^{1}H 核近傍の電子密度が増加したことによる。Fig. 1 に 3 mol/L の LiCl, NaCl, KCl 水溶液を用いた場合の T_2 緩和時間の液相分率依存性を示した。0.5%程度の固相分率（液相厚み 30 nm 程度）でも顕著な T_2 の減少が確認され、微量の固相の存在が溶媒の運動性を著しく低下させていることが分かる。LiCl 水溶液系では、特に短い T_2 が観測された。これは Li イオンのイオン半径が小さく安定した水和殻を形成すると共に、Li イオンの水和圏に取り込まれた水分子が fumed silica 表面の負電荷と他の Na, K イオンの場合よりも強く相互作用していることを示している。さらに電解質濃度が 4 mol/L 以上になると、水分子の運動性の上昇によって T_2 が増大することが明らかとなった。これは陰陽両イオンによる接触イオン対の形成により水和構造が破壊され、さらにそれによって相対的に固相の影響が緩和されたことに起因すると考えられる。Fig. 2 に固相が存在しない溶液系において、定量 NMR 法[1]によって実際に検出された水分子の物質量の電解質濃度依存性を示した。どの電解質溶液系でも水分子の検出量は理論値を下回ることが明らかとなった。これはイオンに強力に束縛された第一水和圏などの水分子が ^{1}H NMR 測定では検出不可能であることを示している（図中の点線は、第一水和圏の水分子が全く検出できない場合の理論値を示す）。また実際の LiCl 水溶液では、特に 3.5 mol/L 付近において水分子の検出量が一旦上昇することが分かった。これは接触イオン対の形成による第一水和圏からの水分子の解放のため、検出不能な水分子の量が減少したことによるものである。Fig. 3 に固液共存系における水分子の検出率を示す。固相分率の増大に伴って、固相表面からの水分子の束縛が顕著となり、水分子の運動性が加速度的に低下する様子が観測された。

本研究は CREST-JST プロジェクトの助成の元に行われた。

[1] S. K. Bharti, R. Roy, *Trends Anal. Chem.*, **2012**, *35*, 5-26.

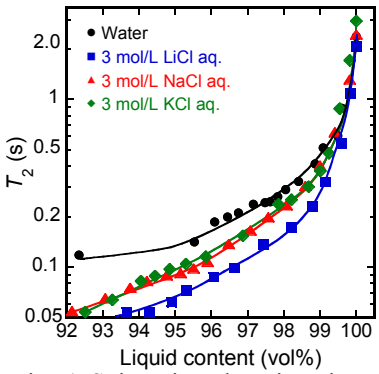


Fig. 1 Spin-spin relaxation time, T_2 of 3 mol/L of various alkali metal chloride aqueous solutions/fumed silica systems.

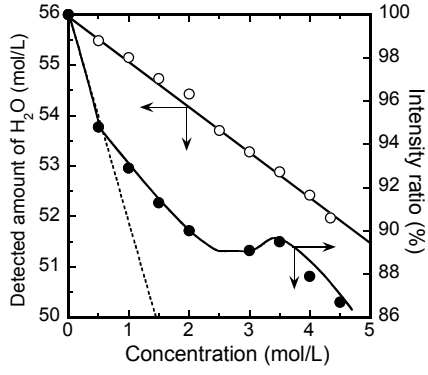


Fig. 2 Detected amount of H_2O by ^{1}H qNMR for LiCl aq.

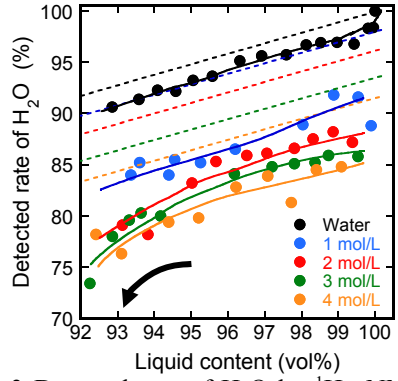


Fig. 3 Detected rate of H_2O by ^{1}H qNMR for LiCl aq./fumed silica coexisting system. Dashed lines show theoretical values.

2M02

シリカナノ粒子分散系における非水系電解液の粘弾性とイオン伝導

○北野　浩生，牧　秀志，水畑　穣（神戸大）

Ionic conductivity and viscous elasticity of non-aqueous electrolyte in nano-silica particles dispersed system

Hiroki Kitano, Hideshi Maki, and Minoru Mizuhata (Kobe Univ.)

１．目的

電解質溶液に酸化物ナノ粒子を高分散状態で混合することによりゲル状電解質が生成し，擬固体電解質として取り扱うことが可能となる.このような固液共存系では固相表面近傍の液相は固相からの影響を受け，バルクとは異なる挙動を示すことが知られている[1]. これまで様々な共存系における物性測定が行われているが，ナノ粒子分散系におけるチクソトロピックな現象と関連させた非水電解液との共存系におけるイオン伝導に関する研究は行われていない．本研究では固相にアモルファスシリカのナノ粒子であるフュームドシリカ(FS)と過塩素酸リチウム($LiClO_4$)-炭酸プロピレン(PC)溶液を用いて，ヒットルフセルによる輸率及び電気伝導度測定を行い，レオメータにより得られた動的粘弾性性との相関に注目し，高分散固液共存系における電解質中のイオン伝導に関する検討を行った.

２．実験

0.1 および 1.0 mol L^{-1} $LiClO_4$/PC 溶液に FS（比表面積 200 ±25 m^2 g^{-1}）を所定の液相体積分率となるよう混合したものを試料とした．なお，試料の調製および，混合は Ar 雰囲気のグローブボックス内で行った．分析方法として伝導度は定電流による電位測定，輸率は Hittorf 法により測定し，活性化エネルギーΔE_a は VTF 式より算出した．また，各試料の 25 ˚C における動的粘弾性測定をアントンパール製レオメーターMCR301 によりを行った.

３．結果および考察

25 ˚C における 1.0 mol L^{-1} の各固液試料における一定周波数下での貯蔵弾性率(G')，及び損失弾性率(G'')の経時変化の結果から，30nm を下回る液相平均厚みに相当する液相分率 95 vol%以下の試料でチクソトロピーを有することが確認された(Fig. 1). また，経時変化の測定後に測定した一定ひずみ下における各試料の G', G'' の周波数応答の結果から液相体積分率 95 vol%以下ではゲル化していることが確認され，FS のネットワーク構造が液相 95 vol%以下から強くなっていることが明らかとなった(Fig. 2).

次に 25 ˚C における 1.0 mol L^{-1} の試料の伝導度はゲル化している 95 vol%付近から減少し，活性化エネルギーはゲル化している 95 vol%以下から増加し始めることが確認された(Fig. 3). これらのことから粒子間相互作用によりネットワーク構造が発現することによるチクソトロピー性の発現とイオン移動における活性化エネルギーの上昇について相互に影響していると考えられる。

本研究は CREST-JST プロジェクトの助成の元に行われた。

(1) M. Mizuhata et al., *J. Power Sources*, **146**, 365 (2005)

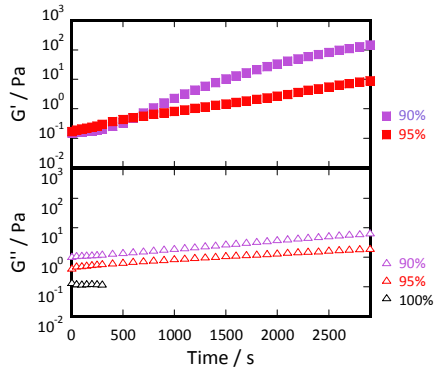


Fig.1 Variation with time of storage elastic modulus(■) and loss elastic modulus(△) in 1.0 mol L^{-1} $LiClO_4$/PC + FS at 25 ˚C.

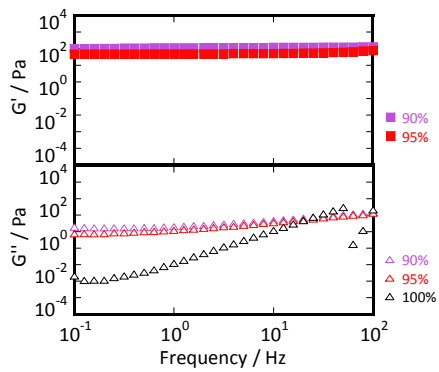


Fig.2 Frequency response of storage elastic modulus(■) and loss elastic modulus(△) in 1.0 mol L^{-1} $LiClO_4$/PC + FS at 25 ˚C.

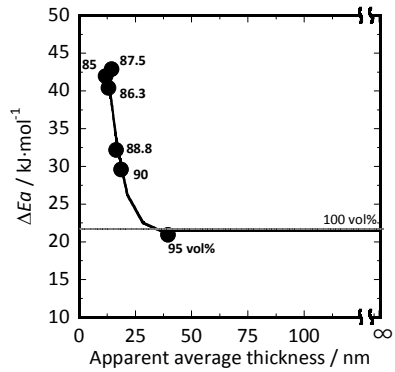


Fig.3 Variation of activation energy ΔEa for appearent average thickness in 1.0 mol L^{-1} $LiClO_4$/PC + FS at 25˚C.

2M03

イミダゾリウム系 FSA イオン液体のリチウム二次電池用電解質としての物性と電気化学特性

○西脇絵里沙，細川誉史，松本一彦，野平俊之，萩原理加（京都大）

Physical and electrochemical properties of imidazolium ionic liquids based on FSA anion as electrolytes for lithium secondary batteries

Erisa Nishiwaki, Takafumi Hosokawa, Kazuhiko Matsumoto, Toshiyuki Nohira, and Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

１．目的

リチウム二次電池の安全性向上のためには有機溶媒系に代わる新たな電解液の開発が求められており、その候補として難揮発性・難燃性のイオン液体が注目されている。中でもイミダゾリウムカチオンと FSA^-アニオン（FSA^- = bis(fluorosulfonyl)amide）からなるイオン液体は、高いイオン伝導率や電気化学的安定性を示し、そのイオン液体中におけるグラファイト負極や $LiCoO_2$ 正極が良好な充放電特性を示すことが報告されている[1,2]。我々は、これまでに組成を変化させた際の熱挙動や物性が詳しく報告されていない Li[FSA]−[C_2C_1im][FSA]二元系イオン液体($C_2C_1im^+$ = 1-ethyl-3-methylimidazolium)に注目し、まず、熱分析によって状態図を作成することで電解質として利用可能な組成・温度範囲について調べ、Li[FSA]のモル分率 x(Li[FSA]) = 0 – 0.4 の範囲において室温を含む広い液相温度領域を持つことを明らかにした[3]。今回は種々の組成における、密度・粘性率・イオン伝導率の温度依存性を測定した。さらに、これらの結果をもとに有望と思われる組成について電気化学窓の測定など詳細な電気化学的特性を調べた。

２．実験

これまでの研究で室温において液体である組成について粘性率・イオン伝導率を最大 258 – 388 K の温度範囲で測定した。さらに、x(Li[FSA]) = 0.3 のイオン液体について、作用極に Cu(卑な電位領域)もしくは Al、グラッシーカーボン(貴な電位領域)、対極・参照極に金属リチウムを使用した三電極式セルを用いて、サイクリックボルタンメトリーにより、電気化学窓を決定した。

３．結果および考察

広い温度領域で安定な液相状態を持つ x(Li[FSA]) = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 の５つの組成に対して得られた粘性率およびイオン伝導率のアレニウスプロットを Fig.1 および Fig.2 に示す。温度が上昇するほど、あるいは x(Li[FSA])が小さくなるほど、粘性率は低く、イオン伝導率は高くなる。また、これらのアレニウスプロットは、どちらも VTF 式により良くフィッティングされた。モル分率が x(Li[FSA]) = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 の時の 298 K におけるイオン伝導率とモル濃度を Table 1 に示す。この結果から、2 mol L^{-1} 以上という高いリチウムイオン濃度においても電池用電解液として充分なイオン伝導率を示すことが分かった。

モル分率 x(Li[FSA]) = 0.3 のイオン液体中、298 K においてサイクリックボルタンメトリーを行った。Cu 電極を用いて卑な方向に走査を行うと、0 V vs. Li^+/Li から還元電流が流れ始め、走査方向を折り返すとそれに対応する酸化電流が観測された。これは金属リチウムの可逆な析出/溶解に伴う電流であると考えられる。また、グラッシーカーボン電極を用いて貴な方向に電位走査をすると、5.1 V vs. Li^+/Li 付近から酸化電流が観測された。これは FSA アニオンの不可逆な分解に起因すると考えられる。以上より、このイオン液体の電位窓は 5.1 V であることが分かった。当日は Li イオン輸率や Al 集電体の腐食挙動などについても報告する。

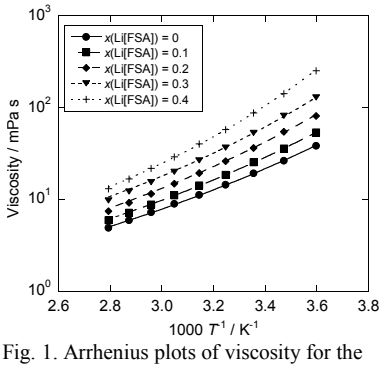


Fig. 1. Arrhenius plots of viscosity for the Li[FSA]–[C_2C_1im][FSA] ionic liquids.

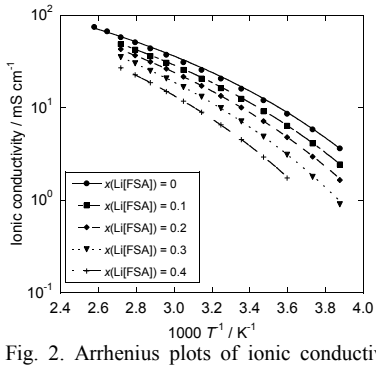


Fig. 2. Arrhenius plots of ionic conductivity for the Li[FSA]–[C_2C_1im][FSA] ionic liquids.

Table 1. Ionic conductivities and molar concentrations of the Li[FSA]–[C_2C_1im][FSA] ionic liquids at 298 K.

x(Li[FSA])	Ionic conductivity / mS cm^{-1}	Molar concentration of Li[FSA] / mol L^{-1}
0.0	16.1	0
0.1	12.6	0.52
0.2	10.1	1.11
0.3	7.2	1.77
0.4	4.6	2.53

[1] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources,* **162** (2006) 658-662.
[2] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources,* **160** (2006) 1308-1313.
[3] 西脇絵里沙，細川誉史，松本一彦，野平俊之，萩原理加，第 6 回イオン液体討論会要旨集 (2015) 166.

2M04

大気雰囲気でのハーフセル充放電

○松本　一[1]，赤井尚人[1]（産総研 電池技術研究部門[1]）

Charge and Discharge of $LiFePO_4$ Half Cell under Atmosphere

Hajime Matsumoto,[1] Naoto Akai,[1] (AIST RIECEN[1])

１．目的

TFSA アニオン（=$[(CF_3SO_2)_2N]^-$）からなるイオン液体は 100℃以上では大気雰囲気中でも水分量が 500 ppm 以下となることが報告されている。[1] これまで TFSA イオン液体を用いた 125℃での高温での $LiFePO_4$ 合剤正極と Li 金属からなるハーフセルの安定作動について以前報告してきたが、[2] 本報告ではさらにイオン液体のユニークな特徴を見出すべく、穴あきセルによる大気暴露下での充放電ついて検討したので報告する。

２．実験

イオン液体として DEME[TFSA]に Li[TFSA]を 1.0 mol L^{-1} 溶解させたものを用いた。集電体に Al を用いた直径 11 mm のディスク状 $LiFePO_4$ 合剤正極（$LiFePO_4$: acetylene black (HS100) : polyimide binder (IST) = 86:8:8 wt%、プレス後の合剤厚み 35μm）、Li 箔(直径 14mm)、シリカナノ粒子含有ポリオレフィンセパレータ（直径 16mm, 040A2）からなるコインセルをドライチャンバー内で調製後、所定の温度に調節した ESPEC 恒温槽に設置し、直ちにポテンショスタット(bio-logic VMP3)を用いて 0.2C 充放電を 5 サイクル、その後 1.0C にて連続充放電を行った。なお正極缶には空気電池用のメッシュ付（宝泉, 開口率 51%）を用い、外気がコイン内部に通じるようにした。恒温槽内の湿度はデジタル湿度計（rotronic HP-22）で随時測定した。

３．結果および考察

イオン液体は正極に真空含浸させてセル調製後、充放電開始前に通常 12 時間程度待機するが、今回は水分や酸素による Li 負極の劣化の影響を考慮し、待機せずに充放電サイクル試験をおこなった。図１に放電容量のサイクル依存性を示す。恒温槽の温度が 125℃の場合、0.2C 充放電５サイクルの間に容量が増加し、1C 充放電サイクルに移行後はほぼ放電容量が安定するのに対し、より温度が低くなるにつれて放電容量およびクーロン効率ともに著しく低下した。相対湿度から算出した絶対湿度は 4~6 [g m^{-3}]と大きな変化がなかったことから、すでに報告されているように電解液として用いたイオン液体中への水分の混入が高温になるほど抑制され[1]、$LiFePO_4$ 正極および Li 負極の水による劣化が抑制されているものと考えられる。

充電時の交流インピーダンス測定から得られる Cole-Cole plot には、数 kHz および数 10Hz に頂点を示す２つの円弧が観測されたが、高温ほど電極の劣化に起因する形状変化が見らなかったのに対し、溶液抵抗や集電体などの接触抵抗に由来する高周波末端(200kHz)の抵抗はサイクルとともに増加傾向にあり、また低周波(100mHz)末端には腐食に由来すると思われるループ状の応答が見られたことから、イオン液体の分解および TFSA アニオンによる Al 集電体の腐食による劣化が進行していることが示唆された。当日は他の異なるカチオンからなる TFSA イオン液体の結果も合わせて報告する。

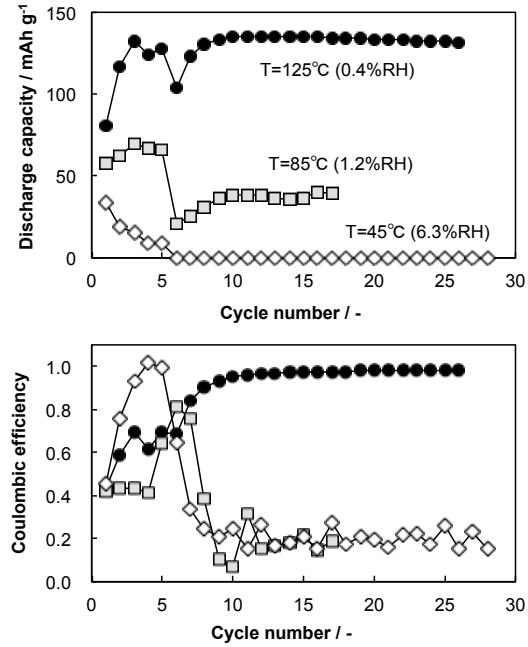


Fig. 1 Discharge capacity (upper) and coulombic efficiency (lower) during charge/ discharge of Li/$LiFePO_4$ under atmosphere. Rate:0.2C (≦5 cycle), 1.0C (>5cycle).

謝辞　本研究は JST ALCA-SPRING の助成を受けて行いました。関係各位にこの場を借りて御礼申し上げます。

(1) T. Katasea, S. Imashuku, K. Murase, T. Hirao, Y. Awakura , *Sci. Tech. Adc. Mater.* **7**, 502 (2006).
(2) H. Matsumoto, K. Kubota, *ECS Transactions*, **64**(4), 325 (2014).

2M05

高い酸化電位を有する新規リチウムイオン電池電解質の調製と機能評価

○細川拓也，田中康隆（静岡大工）

Preparation and Electrochemical Property of Novel Electrolytes possessing High Oxidation Potential for Lithium ion Batteries

Takuya Hosokawa, Yasutaka Tanaka (Shizuoka Univ.,)

１．目的

リチウムイオン二次電池は現在、さらなる小型化・軽量化が求められている。小ささと軽さの指標は電池の容量と作動電圧の積で表されるエネルギー密度であり、より高い電位で作動する高電位型の電池は小型・軽量と言える。現在の電解質溶媒である炭酸エステル類、例えばエチレンカーボネート EC やエチルメチルカーボネート EMC は、約 4.5 V で酸化分解するため高電位では使用できない。そのため、高電位で使用可能な耐酸化性の高い電解質の開発が求められている。我々は、耐酸化性に優れたニトリル化合物を炭酸エステルと混合させて、高い酸化電位を有する電解質の検討を行った。添加剤として主に用いられる F-EC を高電位電解質溶媒として用いた場合の挙動も同じく調査を行った。

２．実験

Figure 1 に今回用いた電解質溶媒の化学式と HOMO 値を示す。電解質溶媒として用いた 2-メチルグルタロニトリル（**1**）は、複数回減圧蒸留を行い精製して使用した。比較のため高電位電解質溶媒として F-EC を用いた。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、電解質溶媒として、EC/EMC/高電位電解質溶媒の混合溶媒に $LiPF_6$ を加え、マグネティックスターラーを用いて室温で撹拌することにより均一な電解質を調製した。塩濃度は 1.0 mol/kg $LiPF_6$ に固定し、各溶媒の重量比を変えることにより複数種類調整した。電解質の酸化電位評価は、リニアスイープボルタンメトリー（LSV）測定により行った。測定用セルには、密閉二電極セルを使用した。電解質はセパレータに含浸させ、作用極に白金、参照極にリチウム金属を用いた。掃引速度は 0.1 mV/s とした。酸化分解電位は、電流ピークの立ち上がりの電位と定義した。充放電試験には密閉二電極セルを用い、正極に $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、負極にリチウム金属を用いて、走査速度 0.2 C、カットオフ電位は 3.0-4.5 V とした。測定の前にセルを 30℃の恒温槽に一時間静置した。



Figure 1 Chemical structures and HOMO revels of electrolyte solvents molecules

３．結果および考察

Figure 2 に **1** を電解質溶媒として用いた場合の LSV 測定の結果を示した。比較のために **1** を含まない電解質の測定結果も同時に示した。**1** を電解質溶媒に含む電解質では、いずれの比でも酸化分解電位が 5 V を超えており、大幅に酸化分解電位が上昇していることが分かる。EC、EMC、**1** の三種類の分子には、分子間相互作用が存在すると考えられる。EC、EMC 分子上の電子は、相互作用を通して強い電子求引基であるニトリル基を 2 つ有する **1** に引かれることで、溶媒全体の HOMO エネルギーが低下したために、酸化分解電位が上昇したと推測される。

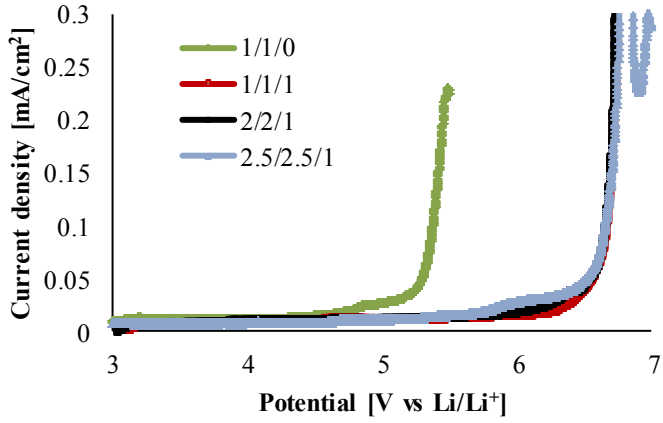


Figure 2 Linear sweep voltammograms of 1.0 mol/kg $LiPF_6$ in EC/EMC/**1** weight.

2M06

リチウムイオン電池電解質添加剤としての含ケイ素環状ホウ酸エステル類

○山内祐輝[1]，田中康隆[1]，橘勇樹[2]，小峰重樹[2]（静岡大[1]，株式会社デンソー[2]）

A Cyclic Borate Containing Silicon as an Electrolyte Additive for Li-ion Batteries

Yuki Yamauchi,[1] Yasutaka Tanaka,[1] Yuki Tachibana,[2] and Shigeki Komine[2] (Shizuoka Univ.,[1] DENSO CORP.[2])

１．目的

リチウムイオン電池の電解質は充放電の過程において電極上で分解を起こし，電極上に被膜（SEI）を形成する．この SEI 形成は電解質の消耗だけでなく内部抵抗の増大にもつながり，電池のサイクル特性を低下させる原因となる．このような問題を解決する手段として電解質への添加剤の導入がある．電解質に導入された添加剤は，電極上で電解質より優先して分解し，電極上に安定な SEI を与える．安定な SEI は電極界面を不動態化し，電解質の分解および内部抵抗の増大を抑制する機能を果たす．

含ケイ素ホウ酸エステル[1]や環状ホウ酸エステル[2]など，現在までに種々の化合物が有効な添加剤として報告されてきた．本研究では電解質添加剤として含ケイ素環状ホウ酸エステルであるトリス（トリメチルシロキシ）ボロキシン（TMSBx, **Fig. 1**）に着目し，その添加効果を評価した．

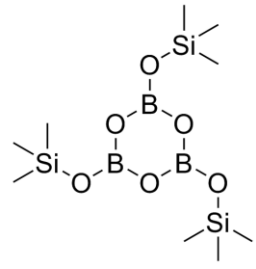


Fig. 1　Structure of TMSBx

２．実験

密度汎関数法（DFT）を用いた理論化学計算により，TMSBx および電解質溶媒分子の HOMO/LUMO エネルギーレベルを算出した．汎関数には B3LYP，基底関数には 6-311+G(d, p)を用いた．1.0 mol/kg $LiPF_6$ in Ethylene Carbonate (EC) / Ethyl Methyl Carbonate (EMC) (= 1/2, v/v) を本研究における標準電解質（STD）とし，そこへ 1.5 wt%相当の TMSBx を加え含添加剤電解質（AD）を得た．サイクル試験には密閉型二極式セルを用い，$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を正極，Li 金属を負極とし，セパレーターには Celgard 3501 を用いた．測定条件はカットオフ電圧を 3.0 - 4.3 V，充放電レートを 0.2 C とした．

３．結果および考察

理論化学計算の結果を **Table 1** に示す．TMSBx は EC, EMC よりも高い HOMO レベル，あるいは低い LUMO レベルを有していることから，電解質に先行して正負極上で酸化あるいは還元分解を起こすことが期待される．STD または AD を用いたセルのサイクル試験の結果を **Fig. 2** に示す．STD と比較して，AD では容量低下が効果的に抑えられていることがわかる．このことから TMSBx が電極界面に安定な SEI を形成したこと、それにより電解質の分解進行が抑制されたことが示唆される。以上のことから，TMSBx の添加がサイクル特性向上に有効であることが明らかとなった．

Table 1　HOMO/LUMO energy levels of TMSBx, EC and EMC

	HOMO [eV]	LUMO [eV]
TMSBx	-8.0261	-0.4438
EC	-8.4680	-0.2838
EMC	-8.1325	0.0664

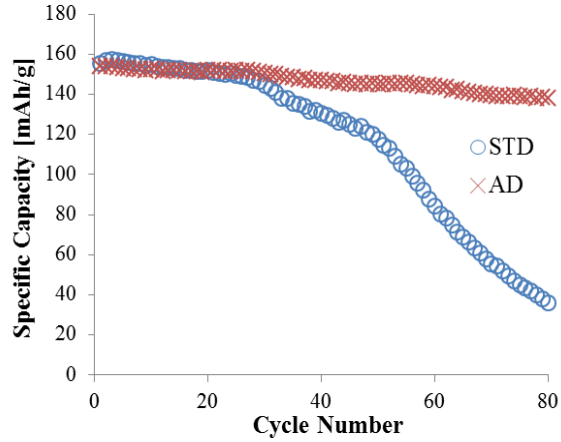


Fig. 2　Cycle performance of cells with STD or AD

(1) X. Zuo, C. Fan, J. Liu, X. Xiao, J. Wu, and J. Nan, *J. Power Sources* **229**, 308 (2013)
(2) T. Horino, H. Tamada, A. Kishimoto, J. Kaneko, Y. Iriyama, Y. Tanaka, and T. Fujinami, *J. Electrochem. Soc.* **157**, 681 (2010)

2M07

窒素界面修飾による $LiFePO_4$-$FePO_4$ 二相反応の高速化

○加藤愛梨，吉成崇宏，森　拓弥，折笠有基，中西康次，内本喜晴（京大）

Two-Phase Reaction Kinetics of $LiFePO_4$-$FePO_4$ by Nitrogen Interface Modification

Eri Kato, Takahiro Yoshinari, Takuya Mori, Yuki Orikasa, Koji Nakanishi, Yoshiharu Uchimoto (Kyoto Univ.)

１．目的

$LiFePO_4$ は高速充放電可能なリチウム電池正極材料として期待されており、その充放電反応は Li-rich(LFP)相と Li-poor(FP)相の二相に分かれて進行することが知られている [1]。この系の相変化では、相境界移動速度は比較的速く、電極/電解質界面での核生成が律速過程であることが提唱されている [2]。近年 Park らは $LiFePO_4$ 表面を窒素修飾することによりレート特性が向上することを報告しているが [3]、そのメカニズムは十分に解明されていない。相変化挙動の解析はこれまでに電気化学測定や時分割 XRD による報告がなされているが [4]、通常用いられる合剤電極では活物質・導電助剤・バインダーからなる複雑な三次元構造を有するため、電極/電解質界面の解析が困難である。本研究では界面反応を顕在化するために $LiFePO_4$ 薄膜モデル電極を用い、表面窒素修飾効果を全反射蛍光 X 線吸収分光法（TRF-XAS）にて評価した。

２．実験

$LiFePO_4$ 薄膜電極を Au 基板上に Pulsed Laser Deposition 法により作製した。表面窒素修飾は NH_3 ガス雰囲気で 600ºC、10 分間処理した。電気化学セルは作用極に作製した薄膜電極、対極・参照極にリチウム金属、電解液に 1 M $LiClO_4$/PC を用いた。定電流充放電測定を 1 C から 100 C の範囲で行った。また、N-*K* 端および O-*K* 端の軟 XAS 測定を SPring-8 BL27SU にて、Fe-*K* 端の TRF-XAS 測定を同 BL37XU にて行った。

３．結果および考察

作製した $LiFePO_4$ 薄膜電極は多結晶体で膜厚が 60 nm であり、サイクリックボルタモグラムから粉末試料と同様の Fe^{2+}/Fe^{3+} に由来する二相共存反応のピークを確認した。窒素修飾薄膜では N-*K* 端吸収スペクトルから修飾窒素の存在を確認した。Fig. 1 は修飾、未修飾試料のレート特性を示している。窒素修飾によりレート特性の向上を確認した。Fig. 2 は薄膜最表面の電子構造を反映した Fe-*K* 端の XANES スペクトルである。窒素修飾により、吸収端が高エネルギー側へシフトしており、$LiFePO_4$ 電極表面が Fe^{2+} より酸化状態にあることが分かった。

$LiFePO_4$ 表面に窒素修飾を行うことで $LiFePO_4$ 相と $FePO_4$ 相の中間的な格子体積を有する相が生成し、核生成反応時の格子歪が抑制され、反応速度が向上したと考えられる。

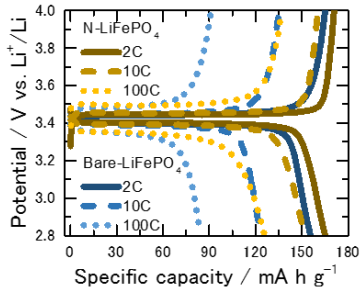


Fig. 1. Charge/discharge profiles of N-doped and undoped $LiFePO_4$ thin film model electrodes.

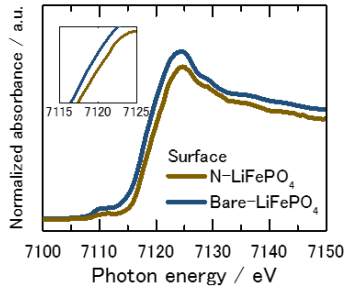


Fig. 2. Fe *K*-edge TRF-XAS spectra of N-doped and undoped $LiFePO_4$.

(1) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188-1194 (1997).
(2) Delmas, C.; Maccario, M.; Croguennec, L.; Le Cras, F.; Weill, F. *Nat. Mater.*, **7**, 665-671 (2008).
(3) Park, K. S.; Xiao, P. H.; Kim, S. Y.; Dylla, A.; Choi, Y. M.; Henkelman, G.; Stevenson, K. J.; Goodenough, J. B. *Chem. Mater.*, **24**, 3212-3218 (2012).
(4) Orikasa, Y.; Maeda, T.; Koyama, Y.; Murayama, H.; Fukuda, K.; Tanida, H.; Arai, H.; Matsubara, E.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5497-5550 (2013).

謝辞
本研究の一部は JSPS 科研費 25249141 の助成を受けて実施された。

2M08

$LiFe_xMn_{1-x}PO_4$ の電気化学特性の単粒子測定評価

○大村智洋[1]，山田悠登[1]，野田祐作[1]，宮本祥平[1]，棟方裕一[1]，
大平 耕司[2]，吉田周平[2]，柴田大輔[2]，金村聖志[1]
（首都大院都市環境[1]，デンソー[2]）

Evaluation of electrochemical properties of $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$ by single particle measurement

Tomohiro Omura[1], Yuto Yamada[1], Yusaku Noda[1], Shohei Miyamoto[1], Hirokazu Munakata[1], Koji Ohira[2], Syuuhei Yoshida[2], Daisuke Shibata[2], Kiyoshi Kanamura[1] (Tokyo Metropolitan Univ.[1] DENSO CORP.[2])

１．目的

電極活物質の特性を正確に把握することは、リチウム二次電池の電極設計を適切に行う上で不可欠である。電極活物質の特性評価には通常、複合電極が用いられるが、その電気化学応答は混合する部材や電極構造の影響を受けるため、活物質本来の特性を正確に評価することは難しい。そこで、我々は活物質粒子単体あるいは複合電極の一部を取り出して得た複合電極粒子を用いた単粒子測定を行い、電気化学応答に対する電極構造の影響を低減して活物質のみに近い状態を評価してきた(1)。リン酸塩系正極材料は熱的安定性に優れるため、大型の電池用の有望な電極活物質として期待されている。本研究では、$LiMnPO_4$ の Mn を一部 Fe で置換し粒子に炭素被覆を施した $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$/C を合成し、単粒子測定法を用いて Fe 置換量が電気化学特性に及ぼす効果を調べた。

２．実験

Mn 源に $MnSO_4$•$5H_2O$、Fe 源に $FeSO_4$•$7H_2O$、Li 源に Li_2SO_4、P 源に $(NH_4)_2HPO_4$、炭素被覆源に carboxymethyl cellulose(CMC)を用い、水熱法により $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$/C を合成した。x の値を変え(x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1) 5 種類の $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$/C を作製した。水熱処理条件を 200 ºC、3 時間とした。水熱合成後の試料を、遊星ボールミル（400 rpm、1 時間×10 回）で微粒子化、Ar (97 %)+H_2 (3 %)雰囲気において 700 ºC で 1 時間熱処理を行い、$LiFe_xMn_{1-x}PO_4$/C を得た。$LiFe_xMn_{1-x}PO_4$/C : AB : PVdF = 85 : 10 : 5 の重量比で塗工電極を作製し、その一部を切り出すことで単粒子測定に用いる複合電極粒子(20～30 μm)を作製した。比較のため同じ塗工電極を用いて 2032 型コインセルを作製し評価した。光学顕微鏡で粒子を観察しながら、マニピュレーターを操作し集電プローブの先端を $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$/C 複合電極粒子に接触させた。Li 金属を対極に、1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC : EMC(= 3 : 7 in vol.)を電解液として用いて、Ar 雰囲気のグローブボックス内で電気化学測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に合成した試料の XRD パターンを示す。リートベルト解析より各試料において $LiMnPO_4$ に Fe がドープさていることを確認した。

$LiFe_xMn_{1-x}PO_4$/C 複合電極粒子（大きさ 30 μm 程度の複合単粒子）の約 1.5 C での放電容量に対する約 15 C（1 C は 1 時間で放電が完了する電流値に相当）での容量維持率を Fig. 2 に示す。この結果から、Fe 置換によりレート特性が向上することが分かった。各複合電極粒子の放電カーブの比較から、Fe 置換量の増加に伴い、4V 付近に現れる Mn 由来の電位プラトーの過電圧が低減したことで、レート特性が向上したと考えられる。この結果は、既存の研究報告と一致している(2)。コインセルを用いた場合と比較するため、放電深度(DOD)を横軸として充放電曲線を描いた結果を Fig. 3 に示す。コインセルを用いた系では、放電電流値の増加に伴う分極の増大がより顕著に確認された。しかし、複合電極粒子を用いた系では、分極の増大が非常に小さいことが分かった。このことから、数十 μm 程度の厚みを有する実用電極においては電極中の電子およびイオン移動が問題となることが分かった。電極構造の最適化が必要である。

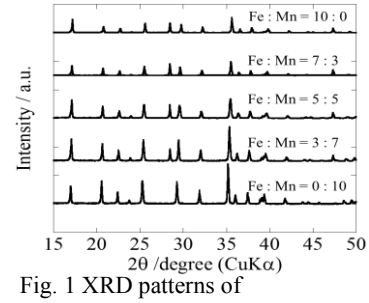


Fig. 1 XRD patterns of $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$ (x=0, 0.3 0.5, 0.7, 1).

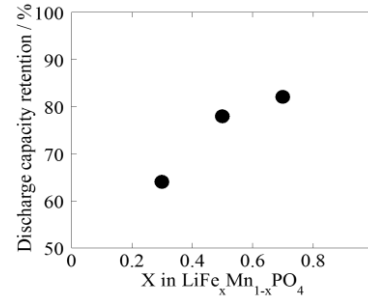


Fig. 2. Discharge capacity retention of $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$ /C composite particle at 15 C rate.

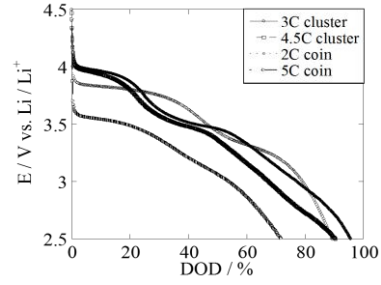


Fig. 3. Discharge curves of $LiFe_xMn_{1-x}PO_4$/C composite particle and coin cell at x = 0.3.

(1) 棟方, 安中, 金村, 第 81 回電気化学会要旨集, p. 343(2Q01).
(2) Seung-Min Oh et al , *J. Power Sources* **196** (2011) 6924-6928.

2M09

金属置換高電位正極 $LiCoPO_4$ の水熱法による合成

（首都大院都市環境）○宮本祥平・野田祐作・棟方裕一・金村聖志
（デンソー）大平耕司・吉田周平・柴田大輔

Hydrothermal Synthesis of Metal-substituted $LiCoPO_4$ for High Voltage Cathode Material / Shohei Miyamoto, Yusaku Noda, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan University), Koji Ohhira, Shuhei Yoshida, Daisuke Shibata (DENSO CORPORATION) / Carbon-coated metal-substituted $LiCo_{0.9}M_{0.1}PO_4$ (M=Co,Fe,Ni) was synthesized by hydrothermal method. The BET surface area of LCP was decreased from 8.75 g m^{-2} to 1.00 g m^{-2} by Fe-doping. In charge and discharge test, Fe-doped LCP showed the largest first discharge capacity of 148 mA h g^{-1} with lower capacity fading in the following cycles than pristine and Ni-doped LCPs. 問合先：kanamura@tmu.ac.jp

【緒言】リチウムイオン電池の大型化に伴い、安価で安全性の高い正極材料の開発が求められている。$LiCoPO_4$ は熱的に安定であり、他の正極材料と比較してより高い電位で作動するため、大型デバイス向けの正極材料として注目されている。電子伝導性が低いという問題があるが、粒子表面にカーボンコートを施すことでこの問題を解決できることがこれまでの研究で明らかにされている。しかし、高電位で作動するために、電解液の分解反応が起こりやすく、充放電特性のより詳細な検討が求められている。本研究では、水熱法により粒子を合成し、特に粗大な粒子を用いることで電解液との接触面積を小さくし、電解液の分解反応を最小限に抑えることを試みた。また、さらなる特性向上を目的に $LiCoPO_4$ の Co を Fe または Ni で部分置換した $LiCo_{0.9}M_{0.1}PO_4$ (M=Fe, Ni) [1]を合成し、充放電サイクル特性を調べた。

【実験】$LiCo_{0.9}M_{0.1}PO_4$ (M=Fe, Ni)を Li_3PO_4, $CoSO_4・7H_2O$, $FeSO_4・7H_2O$ および $NiSO_4・5H_2O$ を用い、水熱法により合成した。Li_3PO_4 : $CoSO_4・7H_2O$: $FeSO_4・7H_2O$ ($NiSO_4・5H_2O$) = 1 : 0.9 : 0.1 のモル比で混合し水溶液とした後、オートクレーブ中で、溶液を撹拌しながら 200 ℃ で 48 時間加熱し、自然冷却を行った。水熱処理後の試料中の不純物を取り除くため、遠心分離処理と蒸留水による水洗を数回繰り返し、水分を除くために凍結乾燥処理を行った。得られた $LiCo_{0.9}M_{0.1}PO_4$ とスクロースを混合し、3 %の H_2 を含む Ar ガス雰囲気中で 700 ℃ で 1 時間熱処理し、カーボンコート処理された $LiCo_{0.9}M_{0.1}PO_4$/ C を得た。$LiCo_{0.9}M_{0.1}PO_4$/ C の結晶構造および粒子形状については、X 線回折装置(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて調べた。粒子の組成を誘導結合型プラズマ発光分光分析装置(ICP)により調査した。また、粒子の表面積を BET 法により見積もった。Raman 分光測定により、$LiCo_{0.9}M_{0.1}PO_4$ にカーボンコート処理が施されていることを確認した。電気化学測定用に、$LiCo_{0.9}M_{0.1}PO_4$/ C : Acetylene Black : PVDF＝75 : 15 : 10 の重量比の電極スラリーをアルミニウム箔に塗布・乾燥した塗工電極を作製した。これを正極として用いた 2032 型コインセルにて 30 ℃ の環境下で電気化学測定を行った。

【結果および考察】 Fig. 1 に各サンプルの XRD 測定の結果を示す。どのサンプルにおいても $LiCoPO_4$ 由来の回折パターンが確認された。また、Fe ドープによる低角度側へのピークシフト、Ni ドープによる高角度側へのピークシフトが確認され、各金属元素の $LiCoPO_4$ へのドープを示唆する結果が得られた。ICP 測定からもそれぞれのサンプルが金属置換されていることが確認された。Raman 分光法により、粒子表面を分析した結果、どのサンプルもカーボンコートされていることが示唆された。しかし、PO_4^{3-}由来のピークが確認され、カーボンが粒子表面に点在している可能性が示唆された。BET 法から比表面積を測定した結果、$LiCoPO_4$ は 8.75 m^2 g^{-1}、 $LiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ は 1.00 m^2 g^{-1}、$LiCo_{0.9}Ni_{0.1}PO_4$ は 5.4 m^2 g^{-1} と金属置換をしたサンプルは $LiCoPO_4$ よりも表面積が小さいことが確認された。$LiCoPO_4$ および $LiCo_{0.9}M_{0.1}PO_4$ の充放電サイクル特性を Fig. 2 に示す。$LiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ の初期放電容量は 148 mAh g^{-1} と最も大きい値を示した。サイクル特性に関しても $LiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ が最も優れた特性を示した。$LiCoPO_4$ の初期サイクルの不可逆容量は約 196 mAh g^{-1} であったが、$LiCo_{0.9}Ni_{0.1}PO_4$ では 112 mAh g^{-1}、$LiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ では 76 mAh g^{-1} と低減された。これは粒子の粗大化により電解液との接触面積が減り、充電時の電解液の分解が低減されたためと考えられる。さらに、Fe ドープは $LiCoPO_4$ の Li 伝導性および電子伝導性を向上させることが報告されており [2]、その効果もサイクル特性の改善に寄与しているものと考えられる。

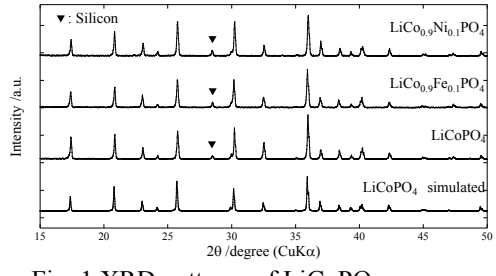


Fig. 1 XRD patterns of $LiCoPO_4$, $LiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ and $LiCo_{0.9}Ni_{0.1}PO_4$.

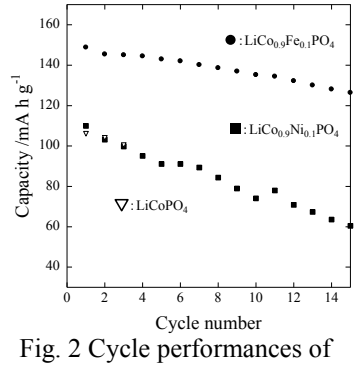


Fig. 2 Cycle performances of $LiCoPO_4$, $LiCo_{0.9}Fe_{0.1}PO_4$ and $LiCo_{0.9}Ni_{0.1}PO_4$.

【参考文献】

1) J. L. Allen, T. R. Jow, J. Wolfenstine, *J Power sources*, **196** (2011) 8656-8661.
2) Y. M. Kang, *Energy Environ. Sci*, **4** (2011) 4978-4983

2M10

$LiCoPO_4$ の水熱合成におけるカーボン源が電気化学特性に及ぼす影響

○前吉雄太，宮本祥平，野田祐作，棟方裕一，金村聖志（首都大院都市環境）

Effect of Carbon Source on Electrochemical Property of Carbon-coated $LiCoPO_4$ by Hydrothermal Method

Yuta Maeyoshi, Shohei Miyamoto, Yusaku Noda, Hirokazu Munakata, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

オリビン型リン酸コバルトリチウム ($LiCoPO_4$) は強固な P-O 結合により優れた熱的安定性を持ち、高い作動電位 (4.8 V vs. Li / Li^+) と良好な理論容量 (167 mA h g^{-1}) を有するため、リチウムイオン二次電池用高電位正極材料として注目されている [1]。しかし、$LiCoPO_4$ は電子およびリチウムイオン伝導性が低いため、微粒子化や粒子表面のカーボンコートによる電気化学特性の向上が必要である [2]。また、高電位において電池部材の分解が起こり、サイクル特性が低いことも問題である。本研究では、結晶性の高い微粒子合成に適した水熱法を用い、カーボンコートされた $LiCoPO_4$ ($LiCoPO_4$/C)を合成した。$LiCoPO_4$ の特性向上を目指し、カーボン源が粒子サイズ、カーボンコート状態および電気化学特性へ与える影響について検討した。

２．実験

$LiCoPO_4$/C の合成出発物質として、Li, P 源に Li_3PO_4, Co 源に $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, カーボン源に carboxymethylcellulose sodium salt (CMC), glucose または ascorbic acid を用いた。N_2 雰囲気下において、出発物質と蒸留水をガラス内筒中で混合した。Li : Co : P のモル比を 3 : 1 : 1、Co イオン濃度を 3 mol dm^{-3} とした。比較のために、カーボン源を用いない場合についても検討した。前駆体が入ったガラス内筒をオートクレーブに入れ、攪拌しながら 200°C で 24 時間水熱処理を施した。生成した沈殿物を遠心分離と凍結乾燥により単離し、97% Ar + 3% H_2 雰囲気下、700°C で 1 時間熱処理を行うことで $LiCoPO_4$/C を得た。X 線回折 (XRD) やラマン分光法、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、得られた $LiCoPO_4$/C の結晶構造や表面状態の分析、粒子形状の観察を行った。$LiCoPO_4$/C : acetylene black : polyvinylidene fluoride = 75 : 15 : 10 (w/w/w) で作製したスラリーをアルミニウム集電体に塗布した電極を用いて、2032 型コインセルを作製し、電気化学特性を評価した。負極に Li 金属、電解液に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / ethylene carbonate : diethyl carbonate = 1 : 2 (v/v) を用いた。

３．結果および考察

生成物の XRD パターンは $LiCoPO_4$ に帰属されるシャープなピークを示し、結晶性の高い単相を得られたことが示唆された。生成物の SEM 像より、カーボン源の添加による粒子サイズの減少を確認した。特に、CMC を用いた場合、粒径 1 μm 以下の微粒子が得られた。前駆体溶液中で CMC 分子鎖同士がネットワークを形成し、結晶成長が抑制されたことで微粒子化したと考えられる [3]。熱処理後の $LiCoPO_4$/C のラマンスペクトルには、カーボンの G-band と D-band 由来のピークが存在しており、粒子表面がカーボンコートされていることが確認された。G-band の PO_4^{3-} ピークに対する強度比はカーボン源に CMC を用いた生成物で最も大きく、カーボンコートがより均一であることが示唆された。定電流充放電試験により得られた初期放電容量は、カーボン源に CMC を用いた生成物で最大であり、0.1 C において理論容量の 87%に相当する 146 mA h g^{-1} が得られた (Fig. 1)。水熱法による微粒子化とカーボンコートにより、$LiCoPO_4$ の電気化学特性の向上に成功した。カーボン源に CMC を用いた生成物は微粒子であるにもかかわらず、サイクルを通して最も高いクーロン効率を示した。これはより均一なカーボンコートと微粒子化により、充電時の過電圧が低くなり電解液の分解が低減されたためだと推察される。

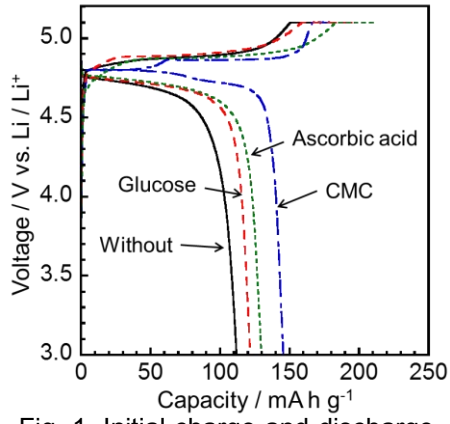


Fig. 1. Initial charge and discharge curves at 0.1 C of $LiCoPO_4$ and $LiCoPO_4$/C prepared with different carbon sources after heat treatment at 700°C.

(1) K. Amine, H. Yasuda, and M. Yamauchi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 178 (2000).
(2) T. N. L. Doan and I. Taniguchi, *J. Power Sources*, **196**, 5679 (2011).
(3) C. K. Nguyen, H. G. Cha, and Y. S. Kang, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 3947 (2011) .

受 2M11

２次電池材料の開発と反応機構に関する体系的研究

山田淳夫（東大院工）

Systematic Research on Materials Development and Reaction Mechanism for Rechargeable Batteries

Atsuo Yamada (The University of Tokyo)

１．諸言

２次電池機能を発現する為の材料開発、物性評価、最適化､デバイス化のそれぞれの段階において極めて多様な選択岐が存在し、大きな研究分野を形成している。その中で我々が推進してきた新材料開発と多角的反応機構解明に関する研究をまとめて紹介する。

２．新材料開発

２次電池の電極材料の研究開発においては、機能性が既に実証されている材料の化学修飾や形態制御による改良が主流である。これに対し、特性の飛躍的向上に向けては材料ベースでの抜本的革新が不可欠との判断のもと、埋没している有望材料の実用性の提示と新規材料探索を行い、データベース更新に繋がる新物質を含む多くの機能材料を発見し、未知構造決定と機能提示、反応機構解明を一貫して進めた。[1-4]

３．物性開拓

２次電池の電極反応の可逆性を実現する基本は、酸化還元を伴う固体物質へのインターカレーション機構であり、温度、圧力に加え、骨格構造を保持したままでのゲストイオンの大きな組成変化が影響因子として加わることが特徴である。ゲスト組成により変化する熱力学特性、構造、電子状態、輸送特性などの材料固有の物性に関する統合的理解が重要である。このような視点から、 分離と混合が競合する電極反応における影響因子の整理[5,6]、イオン輸送経路の視覚化[7]、相図と電荷輸送現象の相互相関提示[8]等を行ってきた。

４．展望

上記の研究成果をベースに現在は、(i)構成元素固有の機能を極限まで引き出すための電極材料設計[9,10]、(ii)自発界面形成を保持しつつ特異電解質機能を発揮する濃厚溶液科学と新規デバイス開発[11]、(iii)実験科学と理論計算科学のリアルタイム融合による現象理解の深化[12]、に展開している。２次電池技術は低炭素化社会に向けた適用範囲が極めて広いため、数値上・概念上の可能性のみならず、コストや環境適合性、技術的現実性、毒性、安全性、資源戦略等を含めた社会受容性と実現可能性に対する視点が不可欠である。本質的阻害因子に対する真摯な感受性を失うことなく、基礎から応用にいたる様々な題材に関わる優秀な若手研究者の飛躍を支えつつ、この重要技術の発展に微力ながら貢献していきたいと考えている。

謝辞

多大な協力を頂いた同僚、学生諸氏、国内外の共同研究者の皆様に深く感謝致します。

(1) S. Nishimura, S. Hayase, et al., A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13212 (2008)
(2) A. Yamada, N. Iwane, Y. Harada, S. Nishimura, Y. Koyama, I. Tanaka, *Adv. Mater.*, **22**, 3583 (2010)
(3) **S**. Nishimura, M. Nakamura, R. Natsui, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13596 (2010)
(4) S. W. Lee, at al., N. Yoshida, Y. Yamada, S. Noda, A. Yamada, Y. Shao-Horn, *Energy&Env. Sci.*, **5**, 5437 (2012)
(5) A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, et al., Y. Kobayashi, *Nature Mater.*, **5**, 357 (2006)
(6) G. Kobayashi, S. Nishimura, R. Kanno, M. Yamashita, T. Ida, A. Yamada*, Adv. Func. Mater.*, **18**, 395 (2009)
(7) S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Nature Mater.*, **7**, 707 (2008)
(8) S. Nishimura, R. Natsui, A. Yamada, *Angew, Chem. Int. Ed.*, **54**, 8939 (2015)
(9) P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S. C. Chung, A. Yamada, *Nature Comm.*, **5**, 4358 (2014)
(10) X. Wang, S. Kajiyama, H. Iinuma, W. Hosono, S. Oro, I. Moriguchi, M. Okubo, A. Yamada, *Nature Comm.*, **6**, 6544 (2015)
(11) Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014)
(12) 山田淳夫、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌, **26**, 212 (2015)

M 会 場

第 3 日

3M01-3M29

3M01

規則性カーボン多孔体を空気極担体に用いたリチウム空気二次電池の電気化学特性

○由井悠基[1,2]，阪本周平[1]，野原正也[1]，林　政彦[1]，中村二朗[2]
鈴木耕太[2]，平山雅章[2]，菅野了次[2]，小松武志[1]（NTT 先デ研[1]，東工大[2]）

Highly-Ordered Porous Carbon Support Materials for Air Electrode of Li-Air Secondary Batteries
Yuhki Yui,[1,2] Shuhei Sakamoto,[1] Masaya Nohara,[1] Masahiko Hayashi,[1] Jiro Nakamura,[2]
Kota Suzuki,[2] Masaaki Hirayama,[2] Ryoji Kanno,[2]and Takeshi Komatsu[1]
(NTT Device Technology Labs, NTT Corporation,[1] Tokyo Institution of Technology[2])

１．目的

リチウム空気二次電池（LAB）は高い理論エネルギー密度を有するため，活発に研究が行われている．しかし，LAB は，多数回のサイクルが困難であることが報告されている．その理由の一つとして放電生成物である Li_2O_2 が絶縁性を有し，空気極上にマイクロオーダーサイズの Li_2O_2 が成長することで，充電時に分解しづらくサイクル特性の劣化・充放電容量の低下が示唆されている[1]．そこで本研究ではナノオーダーの細孔が規則的に配列したカーボンを担体として用い，放電生成物のサイズ及び形状を制御することによって電気化学特性の向上を試みた．具体的には，カーボン多孔体として，LIS 電池電極として報告のある細孔が 2 次元に配列した CMK-3[2] と，3 次元配列したカーボンレプリカ（CR）[3] を用いた．

２．実験

CMK-3 及び CR の合成は，既報を参考に行った[2,3]．CMK-3 については，0.5 wt%シュウ酸/フリフリルアルコール溶液をメソポーラスシリカ SBA-15 にコートした．その後，Ar 雰囲気で 1 時間熱処理し，フリフリルアルコールを炭化させた．次に，フッ酸でシリカを除去後に，蒸留水とエタノールで洗浄することによって合成した．CR は 14 nm のシリカナノ球を鋳型とし，上記と同様に炭化させ，フッ酸でシリカを除去することによって合成した．得られた二種のカーボン多孔体に既報[4]と同様に $Pt_{10}Ru_{90}$ を触媒として担持した．空気極（正極）は，反応層材料としてカーボン多孔体：$Pt_{10}Ru_{90}$：PVdF＝80：10：10（wt%）となるように三種の粉末を NMP 溶媒に分散させスラリー化し，集電体であるチタンメッシュ上に塗布し，乾燥させることで作製した．測定用セルは EL-CELL 社製 ECC-Air セルを使用した．電解液として 1 mol/l LiTFSA /TEGDME を，負極として Li 箔を用いた．測定は室温の乾燥空気中で行った．充放電容量は反応層重量で規格化した．

３．結果および考察

Fig. 1 に $Pt_{10}Ru_{90}$ 触媒を担持した CMK-3, 及び, CR の TEM 像を示す．Fig. 1(a)より，CMK-3 は約 6 nm のロッド状のカーボンが規則的に配列しており，その周囲に 1 nm 程度の粒径の触媒が高分散に担持されていることがわかる．Fig. 1(b)より，CR は約 10 nm 程度のメソ孔を有した構造をしており，そのフレームワーク上に 1 nm 程度の粒径の触媒が高分散に担持されていることがわかる．

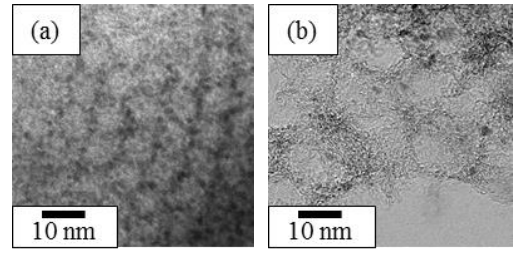


Fig. 1. TEM images for (a) CMK-3/$Pt_{10}Ru_{90}$, (b) CR/$Pt_{10}Ru_{90}$.

Fig. 2 に，$Pt_{10}Ru_{90}$/CMK-3 及び $Pt_{10}Ru_{90}$/CR を空気極反応層材料として用いた LAB の初回充放電曲線を示す．図より、これらの電池の初回放電容量はそれぞれ 103，1000 mAh/g であり、大きな差がみられた．これは、CR の比表面積が 1135 m^2/g と CMK-3(361 m^2/g）に比べて大きく，CR の放電生成物析出サイトが多いためと考えられる．また，$Pt_{10}Ru_{90}$/CR を用いた電池の方が過電圧が小さく，空隙のサイズが触媒活性が関係しているものと考えられる．

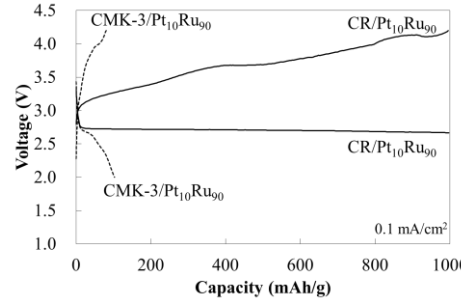


Fig. 2. First discharge-charge curves of lithium air batteries incorporating highly-ordered porous carbon.

(1) S. Meini *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **161(9)**, A1306 (2014).
(2) M. Nagao *et al.*, *J. Power Sources*, **222**, 237 (2013).
(3) T. Yokoi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13664 (2006).
(4) 由井ら，第 56 回電池討論会 3G04, (2015).

3M02

リチウム-空気二次電池用炭素電極の細孔と放電生成物の関係性について

竹口竜弥[1,2]，○松橋　望[1,2]，松友愛香莉[1,2]，小島三由紀[1,2]，門磨義浩[1,2]，宇井幸一[1]
(岩手大学[1], ALCA-SPRING, JST[2])

Relationship between Pore and Discharge product of Carbon electrode for Lithium-air Secondary Battery

Tatsuya Takeguchi[1,2], Nozomi Matsuhashi[1,2], Yoshihiro Kadoma[1,2], Akari Matsutomo[1,2], Miyuki Kojima[1,2], and Koichi Ui[1] (Iwate Univ.,[1] ALCA-SPRING.[2])

１．目的

近年、プラグインハイブリットカーや電気自動車の本格的普及に向け、大容量な次世代二次電池の開発が必要とされている。そこで、金属-空気二次電池は現在実用化されている電池系よりもはるかに高い理論容量を有し、その中でもリチウム-空気二次電池は単位重量あたりのエネルギー密度が 5200 Wh $(kg\text{-}Li_2O_2)^{-1}$ と最も高く[1]、注目されている。しかし、放電時において、リチウムイオンが大気中の酸素と反応してリチウム化合物が生成し、正極の空気拡散路が閉塞するため、容量が制限される問題がある。近年、正極に用いられる炭素材料が電気化学特性に影響を及ぼすことが報告されている[2]。そこで本研究では、正極材料に 4 種類の炭素材料(ケッチェンブラック(KB)、アセチレンブラック(AB)、Valcan XC-72R(XC-72R)、および硝酸処理 Valcan XC-72R(XC-72R 硝酸処理))を用いた炭素電極を作製し、放電時に生成したリチウム化合物を解析し、電気化学(放充電)特性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

各炭素材料(KB、AB、XC-72R、および硝酸処理 XC-72R) : PVdF = 93 : 7(wt. %)の比率で混練したものを集電体であるカーボンペーパーに塗布し(担持量約 1 mg、電極面積 2.0 cm^2)、80 ºC で一晩減圧乾燥し、炭素電極を作製した。正極に作製した炭素電極、負極に金属 Li 箔、セパレータにワットマンガラスフィルターGF/A、および電解質に 1 mol dm^{-3} $LiCF_3SO_3$/TEGDME を用い、CR2032 コインタイプセルを作製した。試料の観察および物性評価には、FE-SEM、EDX、XRD、および窒素吸着測定を用いた。電気化学測定として、25 ºC の乾燥空気下において、電流値 100 μA、電圧範囲 2.0-4.5 V の条件で定電流放充電試験を行った。

３．結果および考察

初回 6 h 放電を行った結果、KB 電極の放電電圧は他の電極に比べ最も高く、30 サイクル目も安定した放電特性を示した。また、放電後、炭素電極表面に、球状の生成物が生成した。Fig. 1 に 6 h 放電後の各炭素電極の EDX 結果を示す。球状の生成物と酸素の分布が一致していることから、この生成物は酸化物であると考えられる。XRD より、初回放電後に Li_2O_2 に帰属されるピークが検出されたため、球状の生成物は Li_2O_2 であることがわかる。Fig. 2 に代表して、放電前後の KB 電極を粉砕し、窒素吸着測定の結果を示す。1-10 nm および 20-200 nm の範囲に細孔が分布している。さらに、放電に伴い、1-10 nm の細孔は一定の容積になると減少は止まるが、20-200 nm の細孔は減少し続ける。以上より、放電生成物は Li_2O_2 であり、電池性能の向上のためには、20-200 nm の細孔容積を保持する必要があると示唆された。

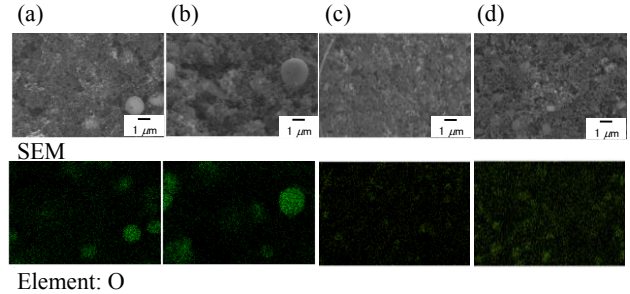


Fig. 1. FE-SEM images and EDX mappings of (a)KB, (b)AB, (c)XC-72R, and (d)XC-72R nitric acid treatment electrodes after the 1st discharge.

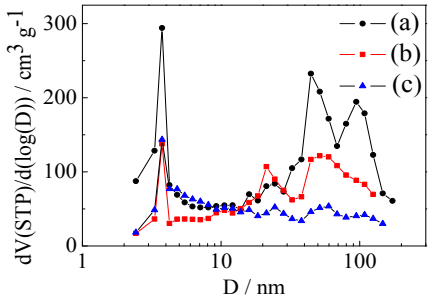


Fig. 2. Pore size distributions of the KB electrode (a)before and after the (b)6 h and (c)27 h discharge.

(1) Y. Gao, *et al., Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 12725 (2012).
(2) T. Cetinkaya, *et al., J. Power Sources*, **267**, 140 (2014).

謝辞
本研究の一部は、ALCA-SPRING の助成を受けて行われました。関係各位に深く感謝致します。

3M03

正極用炭素材料の細孔構造がリチウム-空気二次電池の放充電特性に及ぼす影響

竹口竜弥[1,2]，○坂本　俊[1,2]，松友愛香莉[1,2]，小島三由紀[1,2]，門磨義浩[1,2]，宇井幸一[1]
（岩手大学[1]，ALCA-SPRING, JST[2]）

Influence of Pore Structure of Carbon Materials on Discharge-charge Characteristics for Lithium-air Secondary Battery

Tatsuya Takeguchi[1,2], Shun Sakamoto[1,2], Akari Matsutomo[1,2], Miyuki Kojima[1,2], Yoshihiro Kadoma[1,2], and Koichi Ui[1]
(Iwate Univ. , [1] ALCA-SPRING, JST[2])

１．目的

リチウム-空気二次電池は高いエネルギー密度を有するため、次世代二次電池として期待されている。しかし、放電時に正極において、反応生成物(Li_2O_2)が堆積し、電極上で目詰まりを引き起こすため、放電反応の停止や低いサイクル安定性等の問題がある。炭素材料は安価で電気伝導性が高く、比表面積が大きいことからリチウム-空気二次電池用正極材料として高い放電容量に期待できる。これまでに正極では、炭素材料の細孔にLi_2O_2が堆積するため、炭素材料の細孔構造が電気化学(放充電)特性に影響を及ぼすと考えられてきたが、その詳細は明らかになっていない[1,2]。そこで本研究では、細孔径分布の異なる 4 種類の炭素材料(ケッチェンブラック(ECP600JD および ECP)、Vulcan XC-72R(XC-72R)、およびアセチレンブラック(AB))を用いた炭素電極を作製し、その細孔構造が放充電特性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

各炭素材料(ECP600JD、ECP、XC-72R、および AB) : ポリフッ化ビニリデン ＝93 : 7 wt. %の混合比率で混練し、集電体であるカーボンペーパーに塗布後(担持量: 0.5 mg cm^{-2}、電極面積: 2.0 cm^2)、80 ºC で一晩減圧乾燥を行って、各炭素電極を得た。試験用セルとして、正極に炭素電極、負極に金属リチウム箔、セパレータにワットマンガラスフィルターGF/A、電解質に 1 mol dm^{-3} $LiCF_3SO_3$/TEGDME を用いて、CR2032 コインタイプセルを作製した。炭素材料の表面観察および物性評価には、窒素吸着測定および FE-SEM を用いた。電気化学測定として、25 ºC の乾燥空気雰囲気下、電圧範囲 2.0-4.5 V、電流密度 100 mA g^{-1} の条件で定電流放充電試験、周波数範囲 1×10^{-2}-1×10^{5} Hz、AC 振幅 10 mV の条件で電気化学インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

窒素吸着測定より、メソ孔容積は ECP600JD が最も大きく、次いで、ECP、XC-72R、AB の順となった。Fig. 1 に電流密度 100 mA g^{-1} における各炭素電極の初回放電曲線を示す。ECP600JD 電極の初回放電容量が 4018 mAh g^{-1} と最も高く、次いで、ECP(3633 mAh g^{-1})、XC-72R(3258 mAh g^{-1})、AB(2236 mAh g^{-1})の順である。各炭素材料のメソ孔容積と初回放電電圧の関係から、メソ孔容積の大きい炭素材料ほど、初回放電容量が高く、放電初期の過電圧が小さい傾向がみられた。放電後の FE-SEM 像から、いずれの炭素電極においても電極表面にLi_2O_2が析出していたが、析出状態にやや違いがみられた。また、電気化学インピーダンス測定より、メソ孔容積の大きい炭素材料ほど電荷移動抵抗が小さくなる傾向がみられた。したがって、電荷移動抵抗が放電時の過電圧に影響を及ぼしていると考えられた。以上の結果より、メソ孔容積の大きい炭素材料を用いた正極では過電圧が小さくなるので、良好な初回放電特性を示したと考えられた。

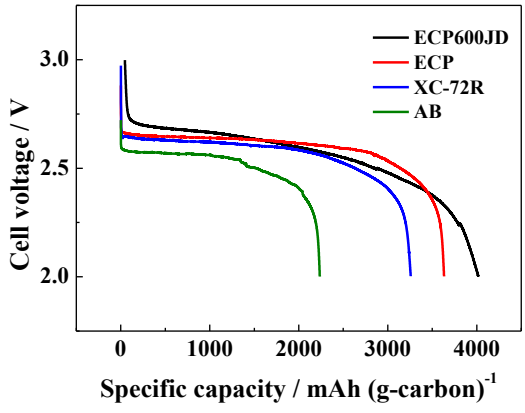


Fig. 1. First discharge carves of various carbon electrodes at 298 K; voltage range: 2.0-4.5 V, loading density: 0.5 mg cm^{-2}, current density: 100 mA g^{-1}.

(1) J. Xiao, *et al*., *J. Electrochem. Soc*., **157**, A487 (2010).
(2) Y. Li, *et al*., *Carbon*, **64**, 170 (2013).

謝辞
本研究の一部は、ALCA-SPRING の助成を受けて行われました。関係各位に深く感謝致します。

3M04

バクテリアセルロース由来カーボンを空気極担体に用いたリチウム空気二次電池の電気化学特性

○野原正也，由井悠基，阪本周平，林　政彦，小松武志
（日本電信電話株式会社　NTT 先端集積デバイス研究所）

Electrochemical Properties of Lithium Air Secondary Batteries with Carbon Support Material Fabricated from Bacterial Cellulose

Masaya Nohara, Yuhki Yui, Shuhei Sakamoto, Masahiko Hayashi and Takeshi Komatsu
(NTT Device Technology Labs, NTT Corporation)

１．目的

ポストリチウムイオン電池として期待されるリチウム空気二次電池の主要な電池性能(放電容量，サイクル性能，充放電エネルギー効率など)の改善のためには，空気極の材料設計指針の確立が必須である．空気極の担体材料には，カーボン粉末が広く用いられているが [1]，充放電サイクルを繰り返すことによって空気極の強度が低下し，電気的な抵抗上昇を引き起こすため，電池性能低下の一要因と考えられている [2]．その対策として，粉末形状でないカーボン材料であるカーボンモノリス多孔体 [2] やカーボンナノチューブ [3] が空気極担体として検討されている．我々は，より低コストで放電生成物の析出・分解に伴う大きな体積変化に柔軟に対応できる膨張収縮が可能で，バインダーフリーな空気極を作製できるバクテリアセルロース(BC)由来カーボンに着目し，空気極担体として使用することを試みた．本報告では BC 由来カーボンの合成条件を検討するとともに，空気極担体材料として用いたリチウム空気二次電池の電気化学特性を評価した．

２．実験

BC 由来カーボンは，ナタデココ(フジッコ株式会社製)を-40°C で凍結し，真空乾燥を行うプロセス(凍結乾燥)を含む従来法 [4] で作成した．凍結乾燥されたナタデココは，N_2 雰囲気下，1200°C で熱処理することで，カーボン化し，バインダーフリーな空気極担体とし，触媒未添加空気極として用いた．リチウム空気二次電池は既報 [5] に従い作製した．電解液は 1 mol/l LiTFSA / TEGDME を用い，電池の充放電試験は，室温の酸素雰囲気下で行い，充放電容量は空気極(BC 由来カーボン)重量で規格化した．

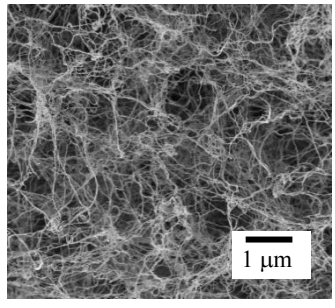


Fig. 1.　SEM image of carbon fabricated from bacterial cellulose.

３．結果および考察

Fig. 1 に，作成した BC 由来カーボンの SEM 像を示す．図から，数 nm 程度の線径の繊維が三次元にランダムに成長したネットワーク構造を有していることが分かった．また、BET 比表面積測定を行った結果，507m^2/g と高い値を示した。従って，空気極上での多数の反応サイト形成に有利であると考えている．

Fig. 2 に，本カーボンを空気極担体に用いた空気電池の初回充放電曲線を示す．図より，本電池は、20000 mAh/g の大きな放電容量を示し，空気電池として作動することを確認した．この結果は，BC 由来カーボンが担体(電極材料)として機能することを示している．また，我々の以前の報告(PC 系電解液)[1] では，1270m^2/g と BC 由来カーボンよりも高い比表面積を有するケッチェンブラック EC600JD 粉末を空気極(バインダー使用)に用いたにも関わらず，放電容量は約 1000mAh/g と本報告よりもかなり小さい値しか得られてない．これは，BC 由来カーボンを用いた空気極が，従来のカーボン粉末を用いた空気極よりも高い伸縮性を有し，さらにバインダーを使用しないことで，より多くの放電生成物を空気極上に析出・保持できるためだと考えられる．一方，充電に関しては，平均充電電圧が 4.3V と非常に高く，放電容量に対して十分な充電容量が得られていない．これは，カーボンのみでは酸素発生活性が低く，さらに空気極に触媒が担持されていないため，大きな充電過電圧が生じたためと想定している．今後は，充放電特性の向上に向け，触媒の担持手法の検討を行うと伴にサイクル特性の評価を行う予定である．

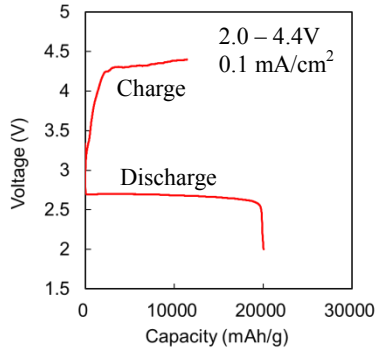


Fig. 2.　First discharge/charge curves of lithium air cells incorporating carbon support material fabricated from bacterial cellulose in 1 mol/l LiTESA/TEGDME.

４．参考文献

(1) M. Hayashi *et al.*, *Electrochemistry*, **78**, 325 (2010).
(2) 野原ら，第 55 回電池討論会, 1B18 (2014).
(3) 野村ら，第 56 回電池討論会, 3G19 (2015).
(4) H. W. Liang *et al.*, *NPG Asia Materials*, **4**, e19 (2012).
(5) 野原ら，電気化学会第 82 回大会, 3K18 (2014).

3M05

Li-空気電池の空気極としての単層カーボンナノチューブ

○張一讚，石原 達己（九州大院工）

Single wall carbon nanotube as an air electrode for rechargeable Li-O_2 batteries

Il-Chan Jang, Tatsumi Ishihara (Kyushu University)

1. Introduction

Li-O_2 batteries, due to their much larger energy density than that of conventional battery, have a big potential for the application of future electrochemical power sources. However, rechargeable Li-O_2 batteries are still facing many challenges including large overpotential, low round trip efficiency, low power capability, and poor cycle stability. All these poor electrochemical performances are related with sluggish kinetic reaction on air electrode, which can be improved by employing sophisticated and active cathode[1]. A CNT has high chemical and thermal stability, high tensile strength and excellent electrical conductivity resulting from their unique structures. In this study, representative carbon nanotubes of single walled (SWCNT) and multi walled (MWCNT) carbon nanotube have been compared as cathode candidates in Li-O_2 batteries.

2. Experimental

Electrochemical characterization was measured using Swagelok-type cells. Single walled CNT (single-walled/double-walled, 90%, STREM) and multi-walled CNT (10-30 nm, WAKO) were used without any treatment. Slurry was prepared by mixing 90 wt% carbon nanotubes and 10 wt% PVDF in an appropriate amount of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent. The slurry was pressed onto the stainless steel mesh and dried at 120 °C for overnight in vacuum chamber before cell fabrication. Tetraethylene glycol dimethylether (TEGDME, Kishida Chemical Co. Ltd.) containing dissolved lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI; 1 M) were used as the electrolyte. Electrochemical measurements were performed over the voltage range of 4.5–2.0 V.

3. Results and discussion

Figure 1 shows first charge-discharge curves of Li-O_2 battery using multi walled and single walled carbon nanotubes. Under the same measurement condition including current density, huge difference in capacity was observed. SWCNT showed five times higher capacity than MWCNT showing 2300 mAh/g. For MWCNT, 100 mV higher overpotential during charge results in poor cycle stability in Li-O_2 batteries. Air electrode property of these two samples was investigated. Furthermore, highly active catalysts added on SWCNT were loaded for increasing cycle stability as well as reduced charge overpotential. It was found that loading MnO_2-Cr_2O_3 is effective for increasing cycle stability.

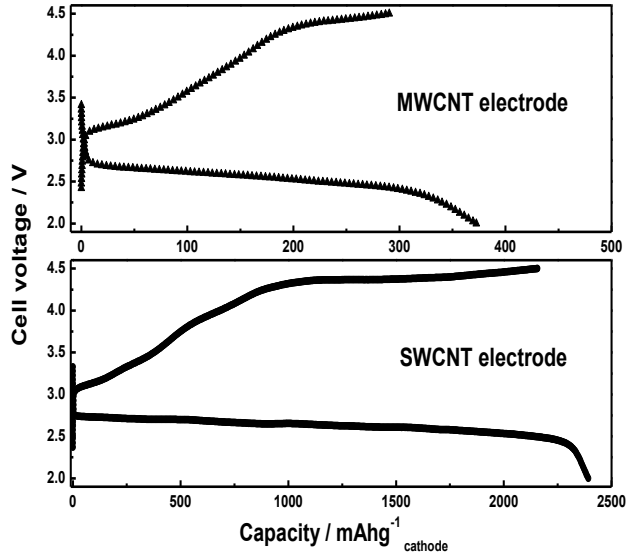


Fig.1 First CD curves of Li-O_2 batteries using multi walled and single walled carbon nanotubes.

(1) Z. Ma, X. Yuan, L. Li, Z.F. Ma, D. P. Wilkinson, Li.Zhang, J. Zhang, **8**, 2044 (2015).

3M06

リチウム−空気２次電池のためのポリアニリンで被覆した MnO_2 空気極

○江口雅人[1]，Jang Il-Chan[1]，伊田進太郎[1,2],石原達己[1,2]（九大工[1]，ICER[2]）

conductive polymer coated MnO_2 as an air electrode for Li-O_2 rechargeable battery

Masato Eguchi,[1] Jang Il-Chan,[1] Shintaro Ida[1,2] ,and Tatsumi Isihara[1,2](Kyushu Univ.,[1] I[2]CNER[2])

１．目的

近年、地球温暖化の原因となっている二酸化炭素の排出量の削減を目的に、自動車のエネルギー源の電気への転換が求められている。電気自動車の普及、実用化のためには電池容量の増大や低コスト化が課題となっている。空気電池は大きなエネルギー密度から注目されており、特にリチウム空気電池は Li のエネルギー密度が非常に大きいことから注目されている。リチウム空気電池では、現在、繰り返し特性の向上が求められている。Li イオン電池ではカーボネート系電解液が用いられてきたが、従来の研究により、エーテルとカーボネートの混合電解液の安定性が高いことが分かった。そこで、本研究では、TEGDME-EC 電解液を用いるセルにおいて、空気極への導電性高分子、とくにポリアニリンで被覆した MnO_2 の応用を検討した。

２．実験

電解液として溶媒に tetraglyme(TEGDME)と ethylene carbonate(EC)などのエーテル及びカーボネート系溶媒の混合液を用い、これに支持塩として Lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide (LiTFSI)を溶解させセルを作製した。空気極には、ケッチェンブラック(ECP-600JD, KB)、ポリアニリンでコーティングした MnO_2、Pd 及び polytetrafluoroethylene (PTFE)を混合して作製した。負極には金属 Li を用いてセルを作製し、酸化剤として市販の O_2 ガスを使用した。電池特性は 0.1mA/cm^2 の定電流充放電試験によって評価した。また、電極の分析として SEM、XRD などの分析を行った。

３．結果および考察

ポリアニリンコート MnO_2 の合成はアニリン及び MnO_2 を出発原料として用い、酸性溶液と有機溶媒の混合液中で冷却することで行った。得られたサンプルは SEM 観察を行った結果、MnO_2 の周囲に多くの析出物が観測されたことからポリアニリンが生成していることが確認できた。また TG 測定により、300~500℃に重量減少を生じ、重量減少より、ポリアニリンは 25wt%生成していることがわかった。BET 表面積測定を行ったところ、比表面積は 176m^{2}g^{-1} と大きく、得られたポリアニリンコート MnO_2 は大きな比表面積を有することが分かった。

空気極に KB/ポリアニリンコート MnO_2/Pd/PTFE を用いたセルについて充放電特性を検討した。電解液に 1M LiTFSI TEGDME/EC(3/1)を用いたところ、メソポーラス β-MnO_2 に比べ、初回放電容量は 857mAh/g と低下した。一方、Fig.2 には繰り返し特性充放電特性を示した。初回容量は低いものの 1000mAh/g 程度の容量を 8 サイクルにわたって示したことから空気極として安定性が向上したことが分かる。充放電前の空気極の SEM 観察を行ったところ、MnO2 の露出が減り、MnO2 との導電助剤との混合性が向上したことが推定された。

以上よりポリアニリンで被覆した MnO_2 は Li-空気二次電池の空気極触媒として優れた特性を示すことが分かった。

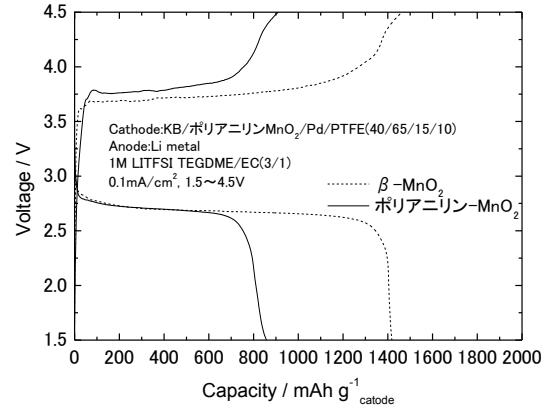


Fig.1 ポリアニリンコート MnO_2 の充放電カーブ

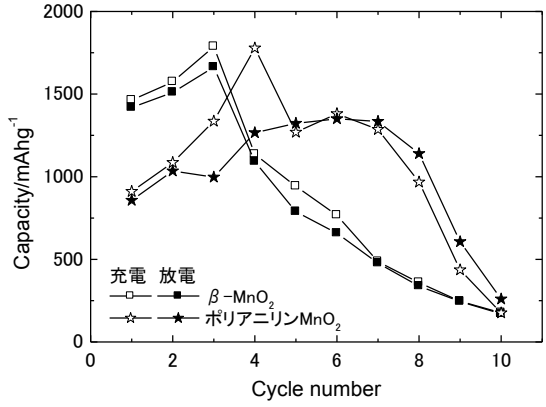


Fig.2 ポリアニリンコート MnO_2 のサイクル特性

3M07

Bi, Ru パイロクロア型金属酸化物の作製と酸素電極反応の評価

○江藤　誠[1]，衣本太郎[2]，小野晃平[1]，津村朋樹[2]，豊田昌宏[2]（大分大院工[1]，大分大工[2]）

Preparation and Oxygen Electrode Reaction Behavior of Pyrochlore Type Oxide Containing Bi and Ru
Makoto Eto, Taro Kinumoto, Kohei Ono, Tomoki Tsumura and Masahiro Toyoda (Oita Univ.)

１．目的

発表者らは水素吸蔵合金を用いる水素／空気二次電池の研究を進めている．この電池においても他の空気二次電池と同様に，正極での酸素電極反応(ORR, OER)の過電圧が大きいという課題がある．そこで正極触媒として Bi, Ru パイロクロア型金属酸化物($Bi_2Ru_2O_7$)に注目し，その酸素電極反応に対する触媒活性について調べてきた[1)]．本発表では，作製時の焼成温度と触媒性の関係について発表する．

２．実験

硝酸ビスマスと塩化ルテニウムを用いて共沈法により Bi, Ru パイロクロア型金属酸化物を作製した[1)]．その後，空気雰囲気下，500, 600, 700ºC で 3 時間焼成して生成物(500, 600, 700)を得た．放射光 XRD で同定を行い，XANES で電子状態を調べ，形態を FE-SEM で観察した．生成物の ORR と OER の活性は回転リングディスク電極法(RRDE)により 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で測定した[1)]．生成物をグラッシーカーボン円板上に担持後，陰イオン交換イオノマー(AS-4)を用いて固定化した．リング電位を 1.2 V *vs.* RHE とし，ORR の中間生成物である HO_2^-を検出した．OER についても同様の方法で，リング電位を酸素が還元される 0.4 V *vs.* RHE に設定し，ディスクで発生した酸素の還元電流が流れ始める電位を OER 開始電位と考えた．

３．結果および考察

Figure 1 に生成物の放射光 XRD パターンを示す．焼成温度 500ºC の生成物では $Bi_2Ru_2O_7$ に帰属される回折ピークが観察され，格子定数もほぼ一致したため定比の $Bi_2Ru_2O_7$ の生成が，600 ºC では不定比の酸化物が，700 ºC では Ru 化合物と考えられる副相が生成したと考えられた．

XANES から 500ºC と 600ºC では Ru の価数が異なることがわかり，600 ºC は酸素欠陥型の酸化物であると推察された．

Figure 2 に生成物の焼成温度と酸素欠陥比，ORR と OER の Tafel slope との相関図を示す．焼成温度が高くなるにつれ，酸素欠陥が増加するとともに Tafel slope が減少することがわかった．このことから，熱処理にともなう酸素欠陥の生成と触媒性に関係があり，また反応の律速段階が異なることが考えられた．

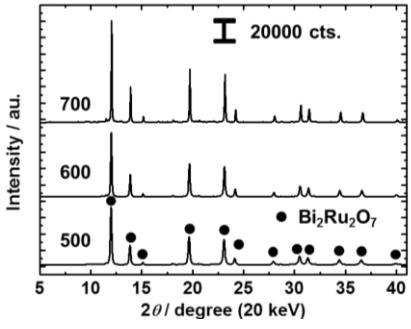


Fig. 1 XRD patterns of 500, 600 and 700.

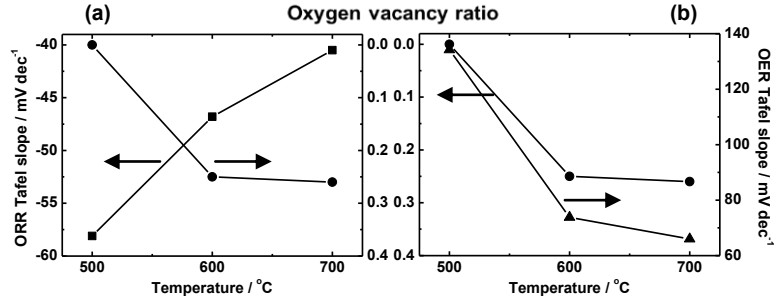


Fig. 2 Tafel slopes [(a) ORR and (b) OER] and oxygen vacancy ratio as a function of the calcination temperature.

謝辞

本研究は国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発 (ALCA)，水素／空気二次電池の開発によって実施された．また，AS-4 は(株)トクヤマからご提供頂いた．関係各位に感謝申し上げます．

参考文献

1) 小野ら，第 56 回電池討論会, 1G07 (2015).

3M08

鉄-空気二次電池の充放電過程における $LaSr_3Fe_3O_{10}$ 正極の反応挙動

○松田基史，室田忠俊（株式会社三徳）

Study of behavior of $LaSr_3Fe_3O_{10}$ as cathode catalyst during charge-discharge process of iron-air batteries

Motofumi Matsuda, Tadatoshi Murota (SANTOKU CORPORATION)

１．目的

Ruddlesden-Popper-type ペロブスカイト構造を有する $LaSr_3Fe_3O_{10}$ (LSFO)は，酸素還元反応(ORR) / 酸素発生反応(OER)の過電圧がほとんどなく，金属空気二次電池用触媒として注目されている．その高い活性の理由は, LSFO の酸化還元が起こりやすいためと報告されている [1]. 本検討では LSFO を用いて空気電池を作製し，充放電過程における LSFO の反応挙動を調査した．負極には充放電サイクルが比較的容易な鉄を用いた．

２．実験

LSFO と Carbon black(CB)と PVDF の重量比が 2 : 0.05 : 0.1 となるよう混合しスラリーを作製した．発泡ニッケルをスラリーに浸漬塗布し，乾燥後，64 MPa でプレスし正極触媒層を得た．負極材としてカルボニル鉄（BASF 社製）2.0 g と CB 0.13 g と 5M KOH 水溶液 0.3 ml を混練して負極合剤として，2032 型負極ケースに充填した．Ar 雰囲気中で負極，セパレータ(濾紙)，触媒層を積層させてセルを作製した. セルは 5 mA で充電または放電した後，XRD を用いて触媒層の構造を確認した．同様に，正極に空気孔付きケースを用いて負極材には Fe_3O_4 を用いて鉄–空気電池を作製し，正極を封止して放電することで前処理とした．前処理後，封止を取り除き 25 °C 飽和加湿下にて充電レートは 19.5 mA cm^{-2} で 1h，放電レートは 6.5 mA cm^{-2} でサイクル試験を実施した．

３．結果および考察

Fig. 1.に Ar 雰囲気中でセルを組み立て，充電または放電した後の LSFO 触媒層の XRD 測定結果を示す. 放電後には 2θ = 5, 10° 付近に $LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}{\cdot}H_2O$ と一致する回折ピークが確認された. この相は酸素欠陥を有する LSFO に水または OH^-がインターカレートした相であり，OH^-伝導性を有することが知られている [1]．本試験では，放電時に LSFO の酸素が使用されて酸素欠陥が生じ，次いで電解液がインターカレートしたと考えられる．この現象は空気孔付き正極ケースを使用した場合は見られないことから, 酸素が不足した場合に生じると考えられる. Fig. 2. に正極に LSFO と空気孔付きケースを用いて負極材には Fe_3O_4 を用いた鉄-空気二次電池の充放電曲線を示す．正極封止および放電の前処理を行ったセルでは，前処理なしのセルよりも放電容量が減少した．触媒活性面積が減少したことで電池反応よりも鉄の自己放電が生じやすくなったと推測される．また前処理を導入したセルでは初期放電電圧が向上した．前処理により OH^-伝導性を有する相が生じたことで，触媒–電解液界面の抵抗が低下した可能性がある．本研究の遂行にあたり，岩手大学 竹口竜弥教授，京都大学 内本喜晴教授，折笠有基助教に多大な助言をいただきました．深く感謝致します．

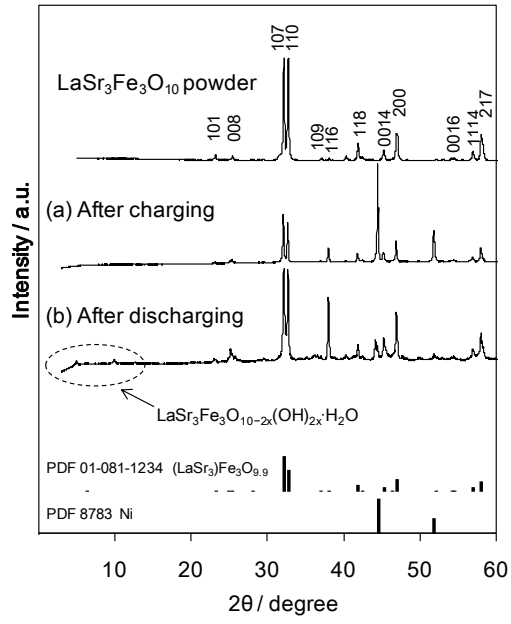


Fig. 1. XRD patterns of $LaSr_3Fe_3O_{10}$ cathode after charging or discharging.

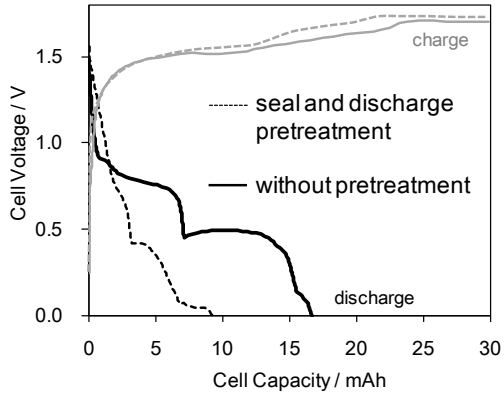


Fig. 2. Charge-discharge curves of the iron-air cells using $LaSr_3Fe_3O_{10}$ with (dotted line) or without (solid line) pretreatment

(1) Tatsuya Takeguchi et al. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11125 (2013).

3M09

Decorating polymer-wrapped pristine multi-wall carbon nanotubes with MCo_2O_4 (M=Ni, Mn, and Co) nanoparticles for oxygen reduction-evolution reactions

Jun Yang,[1] Tomohiro Shiraki,[1] Tsuyohiko Fujigaya,[1,2,3] and Naotoshi Nakashima[1,2] (Department of Applied Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan,[1] WPI-I2CNER, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan,[2] PRESTO, JST, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan[3])

1. Introduction

In recent years, metal-air batteries have been attracting intensive interests because of their low cost and high theoretical energy densities. One of the main challenges is to develop low cost air electrode efficient for both of oxygen reduction and oxidation reactions. Transition metal oxide spinels have been widely studied as promising bifunctional electrocatalysts [1]. On the other hand, novel nanocarbon materials with high specific surface area and electrical conductivity, including carbon nanotube, graphene, mesoporous carbon, etc., have been demonstrated to be good support materials for metal or metal oxide-containing electrocatalysts [2]. In this work, we in-situ synthesized MCo_2O_4 (M=Ni, Mn, and Co) nanoparticles (3~6 nm) on polymer-wrapped pristine multi-wall carbon nanotubes (MWNT) based on a facile solvothermal method. The electrocatalytic activities of these hybrid catalysts for oxygen reduction-oxidation reactions were investigated.

2. Experimental

45 mg MWNT and 18 mg pyridine-containing polybenzimidazole (PyPBI) were dissolved in 60 mL N,N-Dimethylacetamide (DMAc). The suspension was sonicated for 3 h and then filtered and washed by 120 mL methanol to form PyPBI-wrapped MWNT (MWNT/PyPBI). 30 wt% of Co_3O_4, $NiCo_2O_4$, and $MnCo_2O_4$ were in-situ synthesized on 10 mg MWNT/PyPBI by mixing MWNT/PyPBI with corresponding metal acetylacetonates in 37.5 mL ethanol, 0.6 mL $NH_3 \cdot H_2O$, and 1.9 mL H_2O and subsequently heated in a 50 mL PTFE autoclave at 150 °C for 3 h. The resultant samples are designated as MWNT/PyPBI/Co, MWNT/PyPBI/CoNi, and MWNT/PyPBI/CoMn, respectively. The samples were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Each sample was mixed with 25 wt% nafion in 2-propanol and casted on the glassy carbon electrode of rotating disk electrode (ϕ4 mm). The catalyst loading was 0.3 mg cm^{-2}. The electrochemical performance for oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR) in O_2-saturated 0.1 M KOH solution was evaluated by linear sweep voltammetry at 10 mV s^{-1} within the range of 0.7~0.4 V and 0.1~–0.7 V at room temperature, respectively. The rotating rate was 1600 rpm. An Ag/AgCl electrode in saturated KCl solution and a Pt wire were used as the reference and counter electrodes, respectively. In addition, commercial 39 wt% Pt/C powder was used for comparison.

3. Results and discussion

The spinel structure of Co_3O_4, $NiCo_2O_4$, and $MnCo_2O_4$ in the hybrid catalysts was confirmed by XRD analysis. Moreover, XPS results revealed that both of the compositions of Co^{2+} to Co^{3+}, Ni to Co, and Mn to Co for the three oxides were close to 1:2, demonstrating that the expected spinel oxides were successfully obtained. Fig. 1 shows that all the three catalysts exhibited much higher OER activity (Fig. 1a) but poorer ORR activity (Fig. 1b) compared with Pt/C. The electrocatalytic activity for both OER and ORR increased following the order: Co_3O_4, $MnCo_2O_4$, and $NiCo_2O_4$. These results demonstrated that efficient bifunctional hybrid catalysts of MWNT and spinel oxides can be easily fabricated by a simple method described in this study.

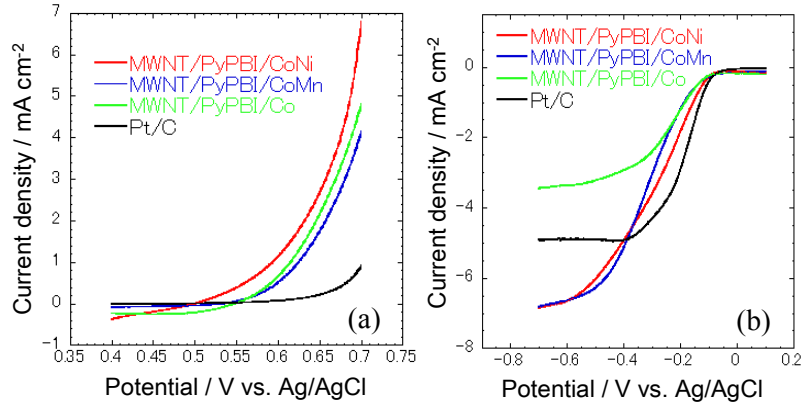


Fig. 1 Linear sweep voltammograms of MWNT/PyPBI/Co, MWNT/PyPBI/CoNi, MWNT/PyPBI/CoMn, and Pt/C measured at 10 mV s^{-1} in O_2-saturated 0.1 M KOH solution within the range of (a) 0.7~0.4 V and (b) 0.1~–0.7 V; temperature: 25 °C; rotating rate: 1600 rpm; reference electrode: Ag/AgCl in saturated KCl solution.

(1) Y. Li and H. Dai, *Chem. Soc. Rev.* 43, 5143, 2014.
(2) Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, and H. Dai, *Nat. Mater.* 10, 780, 2011.

3M10

ペロブスカイト型酸化物の酸素電極反応活性における酸素不定性比の影響

○宮原雄人，宮崎晃平，福塚友和，安部武志（京大院工）

Influence of Surface Oxygen Non-stoichiometry on Oxygen Electrochemical Properties of Perovskite-type Oxides

Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

近年、金属－空気二次電池やアニオン交換膜形燃料電池などのアルカリ電解質を使用した電気化学エネルギーデバイスが注目を集めている．その特徴として電極触媒に幅広い選択が可能である点が挙げられ、酸素電極における活性化過電圧のさらなる低減が期待されている．特に、低コストかつ高活性な酸化物触媒としてペロブスカイト型酸化物が知られている [1,2].

我々はこれまでに同酸化物単結晶を導電助剤フリーなモデル電極として使用した酸素電極反応活性評価を行っており、表面酸素空孔の増加が過酸化水素還元反応活性を低下させる要因となっていることを明らかにしている [3]．本研究では、ペロブスカイト粉末と炭素粉末からなる合剤電極に関して、酸素還元反応および過酸化水素還元反応の活性変化と表面酸素不定性比との相関性を X 線光電子分光法（XPS） を利用して調べることを目的とした．

２．実験

ペロブスカイト粉末は固相法およびリンゴ酸を使用した液相法 [4] により調製した． ペロブスカイト粉末と炭素粉末（Vulcan XC-72）、アニオン交換溶液（AS-4）からなる触媒層をグラッシーカーボン回転ディスク電極上に形成した合剤電極を作用極、白金線を対極、可逆水素電極（RHE）を参照極として三極式セルを構築した．酸素還元反応および酸素発生活性測定には 1 mol dm^{-3} KOH 水溶液（酸素飽和）、過酸化水素還元活性測定には *ca.* 5 mmol dm^{-3} H_2O_2 を添加した 1 mol dm^{-3} KOH 水溶液（アルゴン飽和）を使用し、種々の電位における定電位試験前後の XPS O1s スペクトルを測定した．

３．結果および考察

固相法で作製した $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ 合剤電極について、過酸化水素添加電解液中での定電位保持前後のサイクリックボルタモグラムを右図に示す（定電位試験前後での過酸化水素濃度変化は Pt(40wt%)/Vulcan 電極によって測定した）．酸素空孔の生成がほとんど起きないと考えられる電位（0.75 V）で保持した場合は過酸化水素還元活性が大きく変化しなかったのに対し、酸素空孔の生成が進行すると考えられる電位（0.45 V）で保持した場合は活性が大きく低下した．過酸化水素未添加の電解液で定電位保持を行った場合も、保持電位に依存した活性変化が見られたことから、過酸化水素イオンは過酸化水素還元活性の変化に直接関係していないことが分かった．

詳細な保持電位依存性と XPS 結果との相関性および他の組成での結果については当日報告する予定である．

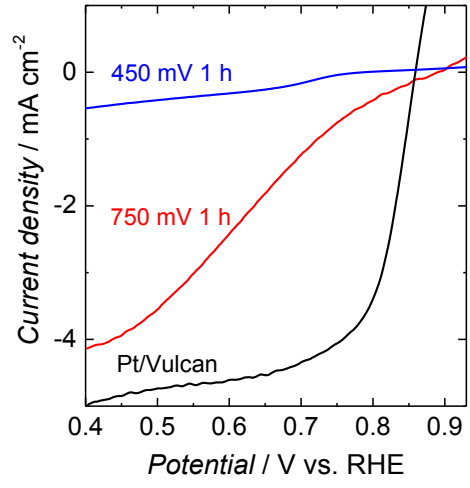


Fig. Polarization curves of hydrogen peroxide reduction reaction on $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ composite electrode after potential holding (red) at 750 mV (vs.RHE) for 1 h, and (blue) at 450 mV for 1 h. (black) Polarization curves for Pt/Vulcan composite electrode were also obtained after the potential holding of perovskite composite electrode.

(1) J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J.B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.*, **3**, 546 (2011).
(2) J. Suntivich, K.J. May, H.A. Gasteiger, J.B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383 (2011).
(3) Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, *2015 年電気化学秋季大会*, 1D07 (2015).
(4) Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, and S. Kagawa, *J. Alloys Compd.*, **193**, 70 (1993).

受3M11

原子・ナノスケール構造に着目した機能性金属酸化物の創製と クリーンエネルギー変換技術への応用

○辻 悦司（鳥大工，北大工）

Investigation of Atomic or Nano-scale controlled Metal Oxides for Clean Energy Conversion Technologies

Etsushi Tsuji (Tottori Univ., Hokkaido Univ.)

１．はじめに

TiO_2 などの機能性酸化物は、光触媒や電極触媒、透明導電性膜、触媒担体など様々な場面で利用されている。本研究では、これら機能性酸化物の原子、あるいはナノスケールでの構造に着目し、それらを制御することで発現する特性について、最近の筆者の研究例を紹介する。

２．原子スケールでの表面・バルク構造に着目した高活性酸素発生/酸素還元用金属酸化物触媒の探索

TiO_2 は最も代表的な光触媒であり、光水分解による酸素発生反応（OER）触媒として古くから利用されている。筆者らの最近の研究では、数原子層の表面構造の乱れにより、光 OER 活性が大きく向上することや[1]、OER 触媒として用いられる RuO_2 についても、アモルファスにすることで結晶に比べ活性が向上することを明らかにしてきた[2]。このような表面構造の乱れやアモルファス構造には、酸素欠損が大きく関与していると考えられる。そこで、これら酸素欠損構造に着目した新規高活性 OER 触媒の探索を行った。OER 触媒としては、ペロブスカイト型遷移金属酸化物が安価で比較的高活性であることが知られている。そこで、酸素欠損を有するペロブスカイト類似構造に着目したところ、Ca_2FeCoO_5 が貴金属触媒をも凌ぐ触媒活性を示すことを見出した。また Fe/Co 比の違いにより各遷移金属の占有サイトの割合が変化し、これにより活性が大きく異なることを明らかにした。一方、OER の逆反応である酸素還元反応（ORR）についても、酸素欠損を有するダブルペロブスカイト型 $BaLnMn_2O_{5+\delta}$（*Ln*: 希土類）において、酸素欠損が重要な役割を担うことを見出した。*Ln* サイトにイオン半径が大きなカチオンを入れることで、酸素欠損サイトの空間サイズを大きくすることができ、ORR 活性が向上することを見出した。高活性 OER 触媒は、水電解などのクリーン水素生成技術への利用はもちろん、高活性 ORR 触媒と組み合わすことで、次世代型高容量蓄電池の 1 つである金属-空気二次電池の正極触媒としての利用も期待される。

３．ナノポーラス金属酸化物薄膜の合成とその応用

TiO_2 は上述した光水分解などの光触媒に加え、色素増感太陽電池（DSSC）など様々な分野への応用がなされている。その性能の向上には、高表面積、高結晶性が必要とされる。筆者らは最近、従来のフッ化物を用いる系とは異なり、リン酸塩を用いることで 160ºC でのアノード酸化において、1. ポア径 10 nm 程度のメソポーラス構造を有し、従来 TiO_2 ナノチューブ薄膜の 3～6 倍もの高表面積を示す、2. 高温での大気焼成なしに膜が結晶化している、TiO_2 メソポーラス（TMP）薄膜の合成に成功した[3]。この膜はアノード酸化時の電解液の塩基性を上げることで、ポア形態の規則性の向上、及びポア径分布の均一化が起こり、この規則性 TMP 薄膜を用いることで、TiO_2 微粒子では困難であった分子サイズ選択性を付加することも可能である [4]。また、これらは ITO コートガラス基板上へスパッタ成膜した Ti 薄膜に対しても、類似の TMP 薄膜の合成が可能であることを見出した。高温での大気焼成が不要であることから ITO の熱劣化を防ぐことで DSSC の変換効率の向上を確認し[5]、プラスチック基板を用いたフレキシブル DSSC への応用が期待できる。

最後に、本研究の多くは北海道大学大学院工学研究院界面電子化学研究室で行われたものであり、同研究室の幅崎浩樹教授、青木芳尚准教授、並びに学生の皆様、共同研究でご協力、ご助言を頂きました神奈川大学本橋輝樹教授、京都大学深見一弘准教授に深く感謝申し上げます。また学生時代にご指導頂きました大阪大学中戸義禮名誉教授、福井賢一教授、今西哲士准教授、中西周次教授、理化学研究所横田泰之博士に感謝申し上げます。

[1] E. Tsuji et. al., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5406-5413. [2] E. Tsuji et. al., *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2009-2016. [3] Y. Taguchi et. al., *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 9810-9815. [4] E. Tsuji et. al., *Appl. Sruf. Sci.* **2014**, *301*, 500-507. [5] E. Tsuji et. al., *Mater. Lett.* **2013**, *91*, 39-41.

3M17

溶媒和イオン液体を電解質とするリチウム空気電池の充電過電圧の低減

○仲西梓，權會旻，小林祐貴，小田佳輝，多々良涼一，Morgan L. Thomas，獨古薫，渡邉正義
（横浜国大院工）

Decreasing Charge Overpotential of Li-Air Battery Using Solvate Ionic Liquid as Eletcrolyte
Azusa Nakanishi, Hoi-Min Kwon, Yuki Kobayashi, Yoshiki Oda, Ryoichi Tatara, Morgan L. Thomas, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe (Graduate School of Engineering, Yokohama National Univ.)

１．目的

リチウム空気電池は非常に高い理論エネルギー密度を有しており、リチウムイオン電池に代わる大容量二次電池として注目を集めている。一方、反応中間体である O_2^-ラジカルによる汎用有機電解液の分解、開放系である正極からの電解液の揮発、充電時の非常に大きな過電圧などの問題を有しており、リチウム空気電池に適する電解液が求められている。本研究グループでは、ある種のリチウム塩とグライム類の等モル混合物(溶媒和イオン液体)（**Fig. 1**）が難揮発性や高い電気化学的安定性などの性質を示し[1]、リチウム空気電池の電解液として適用可能であることを報告してきた[2]。しかしながら、充電時の過電圧が極めて大きく、繰り返し安定した充放電挙動が得られていない。一方で、正極に用いる炭素担体の表面積や細孔体積が放電容量や充放電時の過電圧に影響を与えるという報告がある[3,4]。そこで本研究では、10 nm のメソ孔を選択的に有しており、ケッチェンブラック(KB)と比べ、大きな表面積・細孔体積を有する多孔質炭素クノーベル(CNovel P(3)010, 東洋炭素製）(CNovel10)を用いた検討を行ったので報告する。

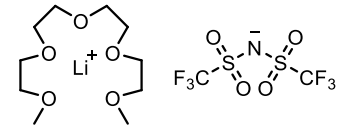


Fig. 1 Chemical structure of [Li(G4)][TFSA].

Table 1 BET surface area and pore volume of KB and CNovel10.

	BET surface area ($m^2\ g^{-1}$)	Pore volume ($cm^3\ g^{-1}$)
KB	1330	2.97
CNovel10	1890	3.63

２．実験

Ar 雰囲気グローブボックス中で Li[TFSA]と Tetraglyme(G4)を等モル比で混合することで、[Li(G4)][TFSA]を調製し、電解質とした。窒素吸脱着測定を行い、用いた炭素の BET 比表面積および細孔体積を評価した。炭素と PTFE を 4:1 の重量比で混錬し、NMP に分散させスラリーを調製した後、カーボンペーパーに塗布し、真空乾燥させることで正極を作製した。Li 金属｜電解液｜空気極の構成でコインセルを作製し、電流密度を 50 μA/cm^2、放電容量を 1000 mAh g^{-1} で規制して、30 ℃ で定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

窒素吸脱着測定より、CNovel10 は KB と比べ、大きな比表面積、細孔体積を有することを確認した（**Table 1**）。**Fig. 2** に初期サイクルの充放電試験の結果を示す。KB よりも、CNovel10 を用いた方が放電時、充電時の双方において過電圧が低減した。特に、充電過電圧が著しく低下し、CNovel10 の大きな比表面積と細孔体積による効果であると考えられる。しかし、**Fig. 3** に示すように、充放電サイクルを重ねるにつれてセルの充電過電圧は増大した。これは、充電時に分解できずに残った放電生成物や副生成物が、正極に蓄積されたためと考えられる。当日はこれらに加えて、更なる過電圧の低減とサイクル特性の向上のために、レドックスメディエーターを電解質に加えた検討も報告する予定である。

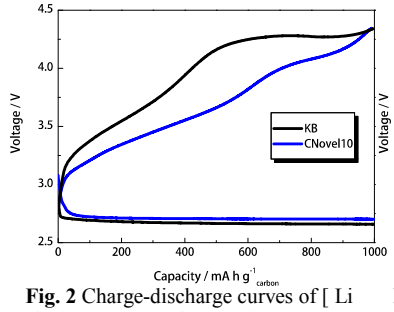


Fig. 2 Charge-discharge curves of [Li ||[Li(G4)][TFSA]| CNovel10 or KB/O_2] cell at 30 °C (1st cycle).

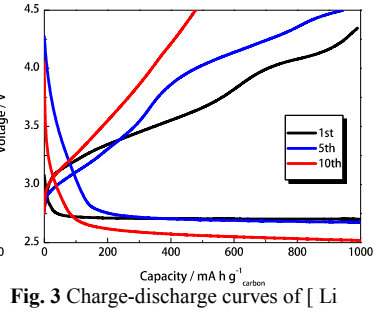


Fig. 3 Charge-discharge curves of [Li ||[Li(G4)][TFSA]| CNovel10/O_2] cell at 30 °C (1st, 5th, and 10th cycles).

参考文献　1) T. Tamura *et al., Chem. Lett.* **39**, 753 (2010). 2) R. Tatara *et al., Chem. Lett.* **42**, 1053 (2013). 3) J. Xiao, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **157**, A487 (2010). 4) J. Ming *et al.*, *Solid State Ionics*, **278,** 133 (2015).

謝辞　本研究は、NEDO-RISING プロジェクトの支援を受けて実施した。関係各位に謝意を表す。

3M18

Li-O_2 電池の放電生成物に電解質のアニオンが及ぼす影響

○權 會旻(D2)，多々良 涼一，小田 佳輝，小林 祐貴，仲西 梓，Morgan L. Thomas，獨古 薫，渡邉 正義
（横浜国大院工）

Anionic Effect on Discharge Product of Li-O_2 battery

Hoi-Min Kwon, Ryoichi Tatara, Yoshiki Oda, Yuki Kobayashi, Azusa Nakanishi, Morgan L. Thomas, Kaoru Dokko and Masayoshi Watanabe (Yokohama National University)

１．目的

リチウム空気(Li-O_2)電池は非常に高い理論的エネルギー密度から近年注目を集めている。Li-O_2 電池では、正極（酸素極）の反応中間体の O_2^-・が電解液を分解するなどの課題があり、電解質設計に従来のリチウムイオン二次電池とは異なる指針が要求される。電解質のアニオンは。Li-O_2 電池の性能に大きな影響を及ぼすと考えられるが、アニオンが正極および負極の電気化学反応過程に及ぼす影響は不明な点が多い。これまで、Li-O_2 電池では酸素極の反応中間体の溶解度がその充放電挙動に大きく影響を与えることが報告されている[(1)]。本研究では、回転リングディスク電極法(RRDE)を用いて、電解質のアニオン選択が酸素極の反応中間体の溶解度に及ぼす影響を検討した。また、電子顕微鏡により酸素極の放電生成物の形状を観察し、放電生成物の析出にアニオンが及ぼす影響を検討したので報告する。

２．実験

酸素還元反応の反応中間体の溶解度を調べるため、RRDE を用いて検討を行った。リングディスク電極にはグラッシーカーボン、参照極には 1M Li[TFSA] / トリグライム溶液に浸漬させたリチウム金属、対極には白金コイルを用いた。電解液にはグライム(triglyme (G3) もしくは tetraglyme (G4))にリチウム塩(Li[BETI], Li[TFSA], $LiClO_4$, Li[OTf], $LiNO_3$)を任意の濃度に溶解させたものを用い、酸素雰囲気下、回転角速度 1000 rpm、温度 30 °C にて測定を行った。ディスク電極は、掃引速度 100 mV s^{-1} で電位掃引し、リング電極の電位は 3.3 V に保持した。

３．結果および考察

Figure 1 に RRDE のリング電極とディスク電極の電流比(*N*)を示す。ディスク電極における酸素還元反応の反応中間体が電解液に溶出する場合、リング電極において酸化電流が観測される。いずれの電解液でも Li 塩濃度が高くなるに従って電流比 *N* が減少し、高濃度電解液中では反応中間体の溶出が抑制されていることが分かる。また、アニオン種に依存して電流比 *N* が変化しており、アニオンのルイス塩基性が強くなるに従って電流比 *N* が大きくなる傾向があることから、アニオンのルイス塩基性が反応中間体の溶解過程に影響を及ぼしていることが示唆された。発表では、Li-O_2 電池の酸素極放電生成物(Li_2O_2)の形状を電子顕微鏡で観察し、電解液組成が Li_2O_2 の形状に及ぼす影響を検討した結果も報告する。

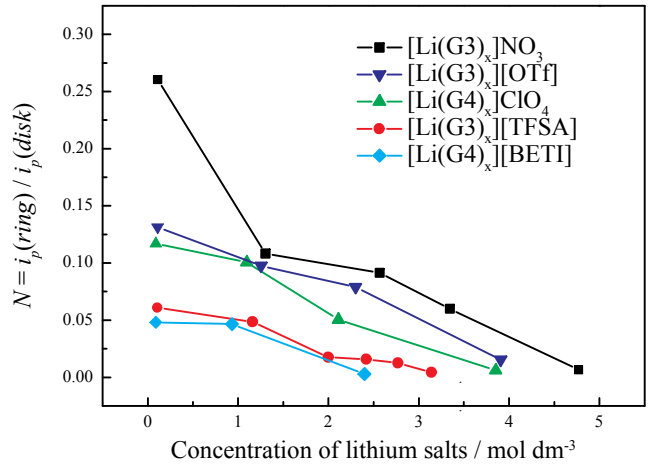


Figure 1. Dependencies of peak current ratio (*N*) of ring and disk electrodes of RRDE on Li salts concentration. RRDE measurements were conducted under O_2 atmosphere at 30 ºC (Rotation speed: 1000 rpm, scan rate : 100 mV/s).

参考文献 (1) Johnson, L. et al., Nat. Chem. 6, 1091–9 (2014).

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(NEDO-RISING Project)の支援を受けて実施いたしました。関係各位に謝意を表します。

3M19

放射光利用によるグライム系リチウム空気二次電池の反応解析

○与儀千尋[1]，高尾直樹[1]，渡辺剛[2]，久保渕啓[1]，松本匡史[1]，今井英人[1]
（株式会社日産アーク[1]，公益財団法人高輝度光科学研究センター[2]）

Reaction Mechanisms of Glyme-Based Li-O_2 Batteries Analyzed by Syncrotron Radation Techniques
Chihiro Yogi,[1] Naoki Takao,[1] Tsuyoshi Watanabe,[2] Kei Kubobuchi,[1] Masashi Matsumoto,[1] Hideto Imai[1]
(Nissan Arc Ltd.,[1] JASRI[2])

１．目的

リチウム空気二次電池の理論容量は、現行リチウムイオン二次電池の 10 倍を超え、これを搭載した電気自動車の 1 回充電当たりの走行距離は、実際のエンジニアリングロスを含めても 500 km 程度になるとみられている。これは、ガソリン車や燃料電池自動車の走行距離に匹敵するものであり、実用化が可能になれば、次世代環境車の有力なオプションのひとつになりうる。しかしながら、実用化に向けた課題も多く、その一つに大きな充電過電圧に伴うエネルギー効率の低下がある。この一つの要因としては、放電時に生成する Li_2O_2 粒子表面の電子伝導性が悪いため、充電時の電解液への溶解反応抵抗が増大してしまうためであると考えられているが、電解液や電極の分解といった副反応の影響も否定できない。こういったリチウム空気二次電池の主たる反応である Li_2O_2 の生成･溶解反応と電解液や電極等との副反応との関連を明らかにすることを目的として、本研究では、グライム系溶媒を電解液として用い、主反応である Li_2O_2 の生成溶解挙動の把握を放射光 *in-situ* XRD 分析、副反応生成物種の定性・定量分析を硬 X 線 XPS（HAXPES）および軟 X 線 XAFS を用いて行った。

２．実験

リチウム空気二次電池は正極にカーボン（アセチレンブラック、ケッチェンブラック）、負極にリチウム金属、セパレータにガラスファイバーシートを用い、電解液にはリチウムビストリフルオロスルフォニルイミド（LiTFSI）/テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）を用いた。これらをコイン型セルに組み込み、O_2 ガスをフローした。充放電試験は 2.2 – 4.7 V vs. Li/Li^+の範囲で行い、電流値は 50 mA/g とした。放射光 *in-situ* XRD 測定は開発した専用セルを用いて SPring-8 BL19B2 で行った。最大 8 個のコインセルを配置することが可能で、種々条件下の *in situ* 計測を効率的に実施できる。HAXPES 測定は SPring-8 BL46XU、O *K* 端 XAFS 測定は立命館 SR センターBL11、S *K* 端 XAFS 測定はあいち SR センターBL6N1 で行った。これら *ex-situ* 分析では、所定の充放電深度まで充放電を行ったセルを解体し、得られた電極を洗浄・乾燥したものを測定試料とした。

３．結果および考察

図 1(a)に初回充放電時の *in-situ* XRD 測定の結果を示す。充放電に伴い Li_2O_2 (100)に帰属される $2\theta = 21.12^o$ のピーク強度の増減が確認された。また、Li_2O (111)に帰属される $2\theta = 21.44^o$ のピーク強度変化も確認されており、副反応として Li_2O の生成分解も確認された。図 1(b)にこれら回折ピークから見積もられたピーク面積の変化を示す。Li_2O_2 および Li_2O の生成分解反応は、ともにリニアに進行していることが見て取れるが、反応速度に相当する勾配が放電と充電過程で異なっている。放電時の方が充電時よりも勾配は小さく、放電時の副反応が起こっている可能性が示唆される。講演では、副反応の詳細について、HAXPES、軟 X 線 XAFS の結果も合わせて議論する。

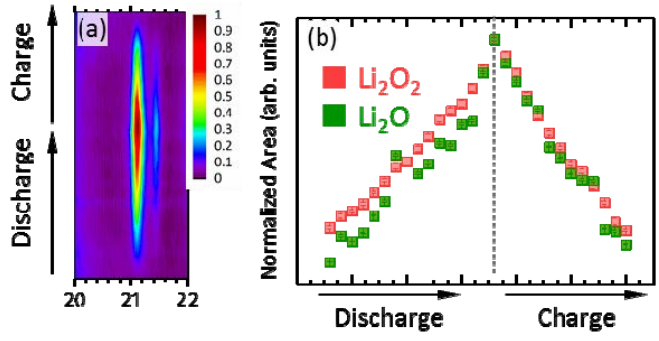


図1. 充放電に伴うXRDパターンの変化(a)およびピーク面積の変化(b)。

3M20

DME 溶媒中における酸素還元反応の研究

○周瑩瑩，喬羽，叶 深（北海道大学・触媒科学研究所）

Electrochemical Reduction of Oxygen in DME for Li-O_2 Battery

Yingying Zhou, Yu Qiao, and Shen Ye (Institute for Catalysis, Hokkaido University)

1. 目的

Rechargeable Li-air battery has attracted much attention due to its extremely high theoretical specific energy in comparison to the conventional Li-ion batteries.[1] However, there are still many technical obstacles, such as low reversibility and poor stability, significantly limit its application. In the present study, oxygen reduction and evolution reaction (ORR/OER) in a dimethoxyethane (DME)-based electrolyte solution has been evaluated by the galvanostatic polarization method in corporation with *in-situ* Raman and infrared vibrational spectroscopy. The influence of water content in the DME on the ORR/OER behaviors was investigated.

２．実験

A gold thin-film was used as a working electrode. DME containing 1.0 M lithium trifluoromethanesulfonate (LiTFS) saturated by O_2 was employed as the electrolyte solution. The electrochemical behaviors were characterized in a three-electrode system controlled by a potentiostat of TOHO 2020. The *in-situ* Raman observations were carried out using a Renishaw InVia Raman Microscope in a homemade cell. The infrared absorption spectra were recorded by a PerkinElmer Frontier spectrometer with an ATR accessary in a glove box.

3. 結果および考察

Figure 1a shows the galvanostatic ORR/OER cycles of a gold electrode in a DME-based solution with different amounts of water (40 ~ 1500 ppm) at 100 μA/cm^2. In the DME with low water content, an ORR plateau was observed around 2.3 V and the OER potential quickly increased to 4.7 V at the end of the OER. With increasing water concentration in the DME, the ORR capacity increased while ORR overpotential decreased. On the other hand, a small OER plateau was observed around 3.8 V in the initial stage and a new plateau was found around 4.4 V (Fig. 1a). These results indicate that the water molecules may be involved in the ORR/OER process in the DME-based solution as a promoter.[2] Figure 1b compares Raman spectra (650~900 cm^{-1}) observed on the gold electrode surface at end of the ORR. A Raman peak appeared at 789 cm^{-1} except that before ORR, which can be assigned to the O-O stretching mode of Li_2O_2, as one of the ORR products.[3] With increasing water concentration, the Raman peak intensity of the Li_2O_2 first increased and then decreased (Fug. 1b). At the same time, LiOH species can be detected by the infrared spectroscopy as another ORR product.

Detailed results and discussion will be given in the presentation.

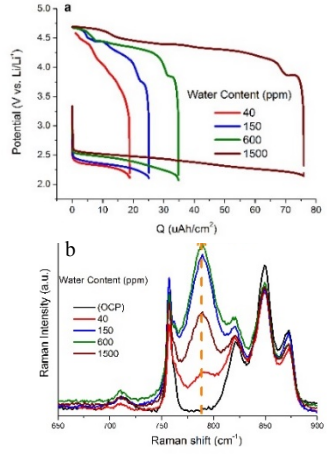


Figure 1. (a) Galvanostatic ORR/OER cycles in DME with different amounts of water; (b) Typical Raman spectra at the end of the ORR on a gold electrode in the DME solutions.

Reference

(1). Luntz, A. C.; McCloskey, B. D. *Chem. Rev.* **2014,** *114*, 11721−11750;

(2). Aetukuri, N. B.; McCloskey, B. D.; et al. *Nat. Chem.* **2014**, *7*, 50−56.

(3). Qiao, Y.; Ye, S. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12236–12250.

3M21

リチウムイオン空気電池の可逆性向上へ向けた高濃度電解液への添加剤効果

○田丸奏[1]，恒川肇[1]，棚田浩[1]，Fujun Li[2]，周豪慎[2]，山田裕貴[3]，山田淳夫[3]
（三菱自動車工業[1]，産総研[2]，東大院工[3]）

Effect of electrolyte additive to super concentrated electrolyte for improving reversibility of lithium-ion air battery

Mao Tamaru[1], Hajime Tsunekawa[1], Hiroshi Tanada[1], Fujun Li[2], Haoshen Zhou[2], Yuki Yamada[3], Atsuo Yamada[3]
(Mitsubishi Motors Co.[1], AIST[2], Univ. of Tokyo[3])

１．目的

二次電池の高エネルギー密度化を狙い，非水系リチウム空気電池のリチウム金属負極を黒鉛電極に置換したリチウムイオン空気電池[1]の研究を行っている。この電池を動作させるには O_2^-ラジカル耐性及び黒鉛電極反応を両立させた電解液が必要であり，ジメチルスルホキシド（DMSO）溶媒に LiTFSA 電解質を過剰溶解させた高濃度電解液を用いる[2]。しかしながら 3.2 mol dm^{-3} LiTFSA / DMSO 電解液を用いた場合，黒鉛電極反応において不可逆容量が見られ，充放電サイクルでの容量劣化が起こる。そこで本研究では，電解液添加剤による黒鉛電極反応のクーロン効率向上を目的とした。

２．実験

グローブボックス内において市販の LiTFSA と DMSO を混合し，3.2 mol dm^{-3} LiTFSA / DMSO 電解液を調整した。そこへ FEC 添加剤を重量比で 5 wt%加えて混合撹拌した。黒鉛電極には天然黒鉛と PVDF を 90 : 10 wt% で混合し銅箔に塗布したものを用い，グローブボックス内でリチウム金属対極の 2032 型コイン電池を試作し，0.2C レートで充放電試験を行った。

３．結果および考察

黒鉛ハーフセルにおける初回充電曲線を Fig.1 に示す。FEC 添加剤を加えた場合には 1.4 V (vs. Li) 付近に還元電流が見られ，充電後の黒鉛電極表面を XPS 分析したところ炭酸塩系の成分が確認されたことから，FEC 添加剤による SEI 被膜生成が起きたものと思われる。

Fig.2 には充放電クーロン効率の推移を示す。FEC 添加剤を加えることで初回クーロン効率は 20%程度向上しており，また 2 サイクル目以降は 98%以上の高いクーロン効率を示した。初回充電時の発生ガスを GC/MS 分析したところ，DMSO 溶媒の還元生成物であるジメチルスルフィド(DMS)の発生が抑えられていることを確認した。このことから，該当組成においては残存しているフリーな DMSO 溶媒の分解が，添加剤由来の SEI 被膜により抑制されることで，充電時の不可逆反応が抑えられたものと考えられる。添加剤由来の SEI 被膜による抵抗増加に関しては，充放電レート測定により影響が無いことを確認した。

黒鉛電極可逆作動のための高濃度電解液設計においては，フリー溶媒分子の除去に加えて，添加剤による SEI 被膜形成も有効であることが分かった。

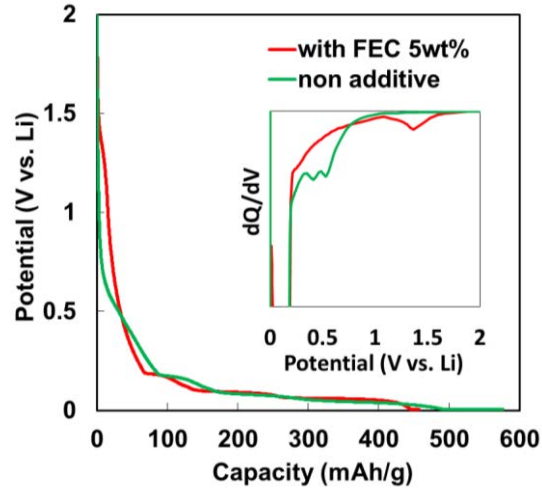


Fig. 1 First charge curves of graphite half cell using 3.2 mol dm^{-3} LiTFSA /DMSO electrolyte with / without FEC additive.

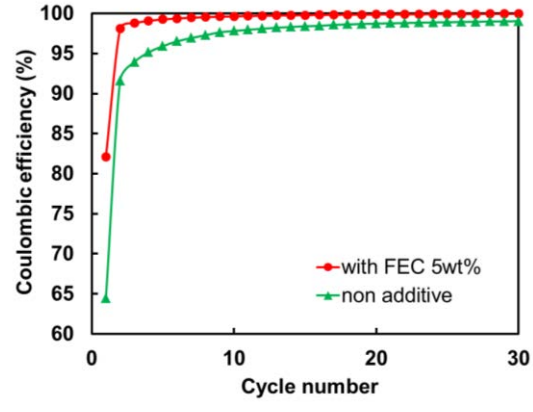


Fig. 2 Coulombic efficiency of graphite half cell using 3.2 mol dm^{-3} LiTFSA /DMSO electrolyte with / without FEC additive.

(1) 田丸奏他，*電気化学秋季大会要旨集*，2R09 (2014)
(2) Y. Yamada, K. Usui, C. H. Chiang, K. Kikuchi, K. Furukawa, A. Yamada, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(14), 10892 (2014)

3M22

Li 空気電池の負極材料と有機溶媒の反応による SEI 膜成長に関する量子分子動力学シミュレーション

○渡辺敬太，大谷優介，西松毅，樋口祐次，尾澤伸樹，久保百司（東北大）

Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulation of Growth of SEI Film Generated by Chemical Reaction between Anode Material and Organic Solvent in Li-air Battery

Keita Watanabe,[1] Yusuke Ootani,[1] Takeshi Nishimatsu,[1] Yuji Higuchi,[1] Nobuki Ozawa,[1] and Momoji Kubo[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

Liイオン電池をしのぐ高いエネルギー密度を持った革新的な電池としてLi空気電池が広く研究されている．非水系 Li 空気電池の電解液にはエチレンカーボネート(EC)などの有機炭酸塩に Li 塩を溶解させたものが用いられる．Li 金属負極は電解液と化学反応を起こし，負極/電解液界面に solid electrolyte interface (SEI)膜を生成することが知られている [1]．負極活物質である Li は充放電過程において SEI 膜中を拡散する．このため高 Li 伝導率を持った SEI 膜の設計が必要であり，原子レベルでの成長プロセスおよび構造の解明が必要となる．しかし，実験的に原子レベルで化学反応ダイナミクスの解析を行うことは困難である．そこで本研究では，SEI 膜中の Li の拡散について調べるため，化学反応ダイナミクスを扱うことができる Tight-binding 量子分子動力学法を用いて Li 負極と EC の化学反応と SEI 膜の成長プロセスおよび構造について解析を行った．

２．計算手法

本研究では Li 表面と EC の化学反応ダイナミクスを解析するため，Tight-Binding 量子分子動力学プログラム Colors を使用した．Li(100)面上に EC を配置して，温度 300 K，0.1 fs/step の条件下で量子分子動力学シミュレーションを行った．

３．結果および考察

Li(100)面と EC の化学反応を調べるため Li(100)面に単体の EC を配置しシミュレーションを行った．EC は Li(100)面に吸着した後に CO_3 と C_2H_4 に分解した(図 1(a)，(b))．EC の分解によって生成した C_2H_4 を電解液に拡散したと仮定して除去し，緩和計算を行った後に EC を 1 分子ずつ追加した．4 分子目の EC が分解した後に，複数の Li と CO_3 からなる生成物が観察された(図 1(c))．さらに EC を 24 分子目まで追加していくと，厚みのある被膜が観察された(図 1(d))．ここで生成した被膜は実験的に観測されている Li_2CO_3 膜だと考えられる [2]．生成した SEI 膜の構造について解析するため，4 分子目から 24 分子目の EC 分解後の各 SEI 膜の組成比を調べた．2 本以上の O-Li 結合を持つ Li と，CO_3 からなる生成物を SEI 膜と判別して原子数の比を求めた．図 2 に SEI 膜中における C 原子 1 個あたりの Li 原子数を示す．図 2 から，成長する SEI 膜中の Li 欠陥は減少していくが，15 分子目以降はほぼ横ばいになった．SEI 膜中における C 原子 1 個あたりの Li 原子数は最大でも 1.90 個であった．このことから，成長する SEI 膜は組成比が $Li_{1.90}CO_3$ となり，Li の欠陥が残り続けることが予測される．以上より，複数の EC と Li 負極の化学反応によって生成する SEI 膜中の Li 欠陥を定量的に評価した．Li 欠陥が存在することで Li の拡散が促進される可能性があることを示唆した．

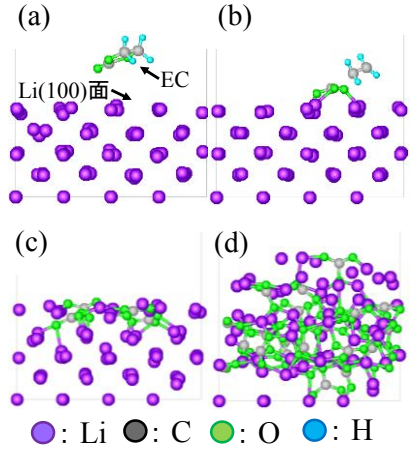


Fig. 1 EC と Li(100)面の化学反応と SEI 膜の成長.
(a) 1 分子目の EC 配置後,
(b) 1 分子目の EC 分解後,
(c) 4 分子目の EC 分解後,
(d) 24 分子目の EC 分解後.

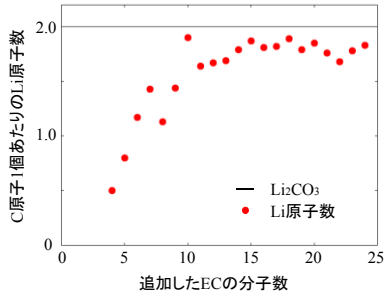


Fig. 2 SEI 膜中における C 原子 1 個あたりの Li 原子数

(1) R. Younesi, M. Hahlin, M. Roberts, and K. Edström, *J. Power Sources* **225**, 40 (2012).
(2) K. Kanamura, S. Shiraishi, H. Tamura, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2379 (1994).

3M23

全固体リチウム-空気電池の充放電特性に対する水分の影響

○佐久間　翔丸[1]，鈴木　洋介[2]，今西　誠之[1]（三重大[1]，株式会社デンソー[2]）

Effect of moisture of oxygen gas on all solid state lithium-air batteries

Shoma Sakuma,[1] Yosuke Suzuki,[2] and Nobuyuki Imanishi[1] (Mie Univ.,[1] DENSO CORP.[2])

１．目的

固体電解質を用いた全固体リチウム-空気電池は、正極の空気極と負極のリチウムによる高いエネルギー密度と不燃性固体電解質による高い安全性が期待される。しかし、固体材料のみで構築した空気電池は、液系の空気電池に比べて反応面積が少ないために、取り出せる電流値が小さく、得られる出力も十分なものではない。

本研究では、全固体リチウム-空気電池の出力向上を目的として、空気極の反応機構の検討を行った。特に空気極活物質である大気を利用する際に含まれる水分の影響に着目し、供給酸素中の湿度を制御した環境で充放電特性を評価した。

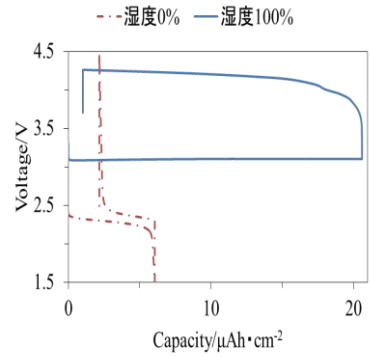


Fig.1湿度別充放電特性

２．実験

固体電解質には、株式会社オハラの導電性ガラスセラミックス（以下 LATP と記す）を用い、その上にスパッタリング装置で形成した厚み 50nm の Pt 層をフォトリソグラフィにより、Pt と下地の LATP が交互に幅 100 μm の間隔になるように加工し、櫛形配置の空気極を形成した。供試電極における Pt/LATP/空気（酸素）の三相界面長は 1 m であった。

Li 金属への直接接触により還元される LATP 固体電解質を保護するために、PEO 電解質層を Li と LATP の間に挿入し、Li/PEO 系保護層/LATP 系固体電解質/空気極(Pt)のラミネートセルを作製した。作成したセルを測定用チャンバーに入れ反応雰囲気を変更し、恒温槽内 60℃にて測定した。

供給ガス中の相対湿度の制御は、湿度 0%と 100%の場合は、チャンバー内にそれぞれ、モレキュラーシーブ、酸素バブリング水の入ったサンプル瓶を一緒に入れた後に全体を純酸素で満たし、目的の湿度環境を作った。その他の湿度は、純酸素をチャンバーに流す途中で 60℃よりも低い温度に設定した蒸留水中をバブリングさせることで制御した。チャンバーの測定温度を 60℃に固定し、チャンバー内の相対湿度をパラメータとして、充放電特性を測定した。

測定前後の空気極の表面状態の差異は、走査型電子顕微鏡(SEM)、または光学顕微鏡で観察した。さらに、析出物の分析には、X 線回折やX線光電子分光(XPS)法を用いた。

３．結果および考察

Fig.1 に電流密度 10 μA/cm^2、充放電電圧範囲 1.5-4.5 V で放電容量規制 20 μAh/cm^2 の条件において、供給酸素の湿度のみを変えた充放電特性を示す。湿度 100%の場合、20 μAh/cm^2 までの可逆な放充電反応が観測された。一方、湿度 0%の場合、放電容量は 6 μAh/cm^2 ほどで下限電圧に達し、充電反応は、3 μAh/cm^2 ほどで上限電圧に達した。供給酸素中の水分により電池の容量と電圧が大きく向上したことが分かる。

本電池の放電生成物は、放電後の OCV の値が 3.2 V であること、および XPS 測定の結果より Li_2O_2 であると推測される。また、充電において約 4.0 V と 4.3 V の電位に平坦部が観察され、異なる二つの物質が充電に関与していることが示唆されている。

当日は、上記の内容とともに他の相対湿度における充放電特性についても報告する。

3M24

全固体型 Li-O_2 電池用空気極への $Li_xAl_yGe_{2-y}(PO_4)_3$ ガラスセラミック電解質の適用

○北浦弘和，周　豪慎（産総研）

Application of $Li_xAl_yGe_{2-y}(PO_4)_3$ glass-ceramic electrolyte to air electrode for all-solid-state Li-O_2 battery

Hirokazu Kitaura, Haoshen Zhou (AIST)

１．目的

我々はこれまで、全固体型の Li / $Li_xAl_yGe_{2-y}(PO_4)_3$ (LAGP) / LAGP-CNT セルを構築し、空気中や純酸素中における電気化学特性を報告してきた[1,2]。LAGP-CNT 空気極は、空気極内のリチウムイオン電導度を確保するために焼結プロセスが必要である。LAGP 結晶の最適焼成温度は 900℃付近であるが、CNT の分解を防ぐため 700℃で焼成を行っている。そのため、LAGP 粒子同士の焼結が十分行われておらず、リチウムイオン電導度は 1 桁程度低くなっており、電池抵抗低減のためには改善が必要である。そこで、空気極内のイオン電導度を向上させるために、LAGP ガラスセラミックの適用について検討することとした。LAGP ガラスセラミックはガラスを結晶化させたものである。LAGP ガラスは 500℃付近でガラス転移現象を示し、600℃付近で結晶化が起きることがわかっている[3]。この特徴から、ガラス転移点で軟化させ、良好な粒子界面を形成させたのちに結晶化させることで、700℃の焼成でも良好な粒子界面を有する空気極を作製できると考えた。本研究では LAGP ガラスの電気的特性や空気極における電気化学特性について調べた。

２．実験

LAGP 結晶電解質は固相法により作製した。また、LAGP ガラス電解質を溶融急冷法により作製した。LAGP 粉末とカーボンナノチューブ（CNT）粉末を混合したものをエタノール中に分散し、LAGP ペレット上にドロップキャストした。室温乾燥後、Ar 雰囲気下、700℃、10 分の熱処理を行うことで、固体電解質上に空気極を作製した。Li / LAGP / air electrode 積層体を作製し、Li 極をアルミラミネートフィルムによって封止することで電池を構築した。作製した電池を純酸素フロー下で、定電流充放電測定により評価した。

３．結果および考察

ガラス電解質ペレットを空気極焼成温度である 700℃で焼成し、その導電率を調べたところ、900℃焼成時と同等である 5×10^{-4} S/cm の導電率を示した。このことから、狙い通りガラス転移温度で軟化することで、粒界抵抗が低減され、700℃の低温焼成においても高い導電率を示すことがわかった。

図 1 には結晶電解質およびガラス電解質を空気極に用いた電池の充放電曲線を示す。結晶電解質を用いた場合では 1450mAh/g の放電容量が得られた。一方、ガラス電解質を用いた場合では 120mAh/g の放電容量しか得られなかった。空気極断面の SEM 観察を行ったところ、結晶電解質を用いた場合に比べ、ガラス電解質を用いた空気極断面では空孔体積が減少していることがわかった。これはガラス電解質が軟化し、焼結性が向上したことが原因であると考えられる。また、用いたガラス電解質粉末の粒子径が結晶電解質粉末に比べて大きいことも要因の 1 つとして考えられ、ガラス電解質微粉末の作製が必要であると考えられる。以上の結果から、導電率の向上のための焼結と空孔保持のバランスが重要であることがわかった。そこで、ガラス電解質を結晶電解質のつなぎとして利用することで、空孔を保持しつつ導電率を向上させることを試みた。結晶電解質とガラス電解質の複合電解質のペレット導電率は 2.3×10^{-4} S/cm となり、結晶電解質の 5.7×10^{-5} S/cm に比べて半桁高い導電率を示した。また、図 1 に示すように、容量も改善できることがわかった。

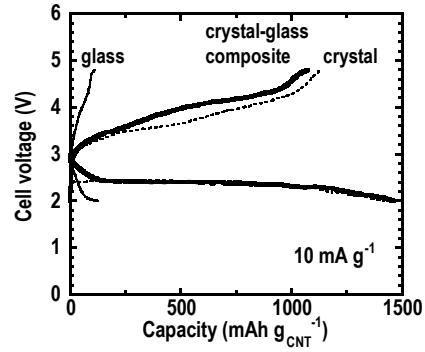


Fig. 1 First discharge-charge curves of the all-solid-state Li-O_2 cells using crystal (dashed line), glass (solid line) or crystal-glass composite electrolytes (heavy line).

謝辞

本研究は公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の支援により実施した。

(1) H. Kitaura and H. Zhou, *Advanced Energy Materials*, **2**, 889 (2012).
(2) H. Kitaura and H. Zhou, *Scientific Reports*, **5**, 13271 (2015).
(3) X. Xu *et al*., *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 2802 (2007).

3M25

酸化カーボン - 空気燃料電池型バッテリーの充放電特性と高容量化

○長尾征洋，小林和代，日比野高士（名古屋大学）

Charge-discharge Property and Capacity Enlargement of a Fuel-cell type Battery Using Porous Oxygenated Carbon and Air Electrodes

Masahiro Nagao, Kazuyo Kobayashi, and Takashi Hibino (Nagoya Univ.)

１．目的

新規な蓄電デバイスとして，リチャージブル燃料電池を提案している．本デバイスは，燃料電池の作動温度で水素の貯蔵・放出を利用し，特に充電過程で電気エネルギーのみを利用してエネルギー貯蔵ができることが特徴である．充電過程で電力以外に外部ソースを必要としないため，システム全体としての軽量化や簡素化が可能になると期待できる．これまでに高比表面積を有し，多孔質なカーボンの表面にカルボニル基（-C=O）を生成するような酸化処理を行い，充放電特性を評価したところ，0－1.5V の範囲で安定して充放電を行えることを報告した [1,2]．カルボニル基が充放電に寄与すると考えられるため，カルボニル基の量，付与位置，電気導電性などが充放電容量に影響を与えることが考えられる．そこで本研究では，提案するリチャージブル燃料電池の高容量化を目的として，カーボン表面のカルボニル基の生成量最適化を行い，各種電気化学測定により，その充放電特性を明らかにする．

２．実験

官能基化されたカーボンの合成：高比表面積を持つカーボンを硝酸水溶液に分散させ，温度，時間を変化させながら攪拌した．吸引ろ過により複数回洗浄・ろ過を行い，ろ液の pH が中性になることを確認した．得られたカーボン粉末に高導電性のナノカーボンを少量添加し，混合した．

評価セル：セルの構成はついては，上記で得られた官能基化カーボンに少量のリン酸（105%）アイオノマーを添加・含浸させることで負極（水素貯蔵極）とした．正極には酸化ルテニウムを用い，負極と同様の処理を行った．電解質膜には，$Sn_{0.9}In_{0.1}H_{0.1}P_2O_7$–PTFE 複合膜を用いた．

電気化学測定：充放電試験は 0－1.5V の範囲で定電流試験を行った．CV やインピーダンス測定により，電気化学反応の開始電位や電極反応抵抗などの解析を行った．

３．結果および考察

充放電容量がカルボニル基の生成量に依存するという知見をもとに，放電容量の変化を確認したところ，過度に酸化したカーボンサンプルでは，充放電容量の低下が観察された．このとき，インピーダンス測定の結果から，オーム抵抗，反応抵抗ともに増加していることが分かった．これは，カルボニル基とともに生成したカルボキシル基が増加し，これが電気抵抗として働いたためであると考えられる．次に，過度に酸化したカーボンに電気導電性を付与するためにナノカーボンをコートしたところ，電気抵抗の低下し，充放電容量の増加が確認できた．これにより， 300mAh g^{-1} を超える電気容量を得ることができた．

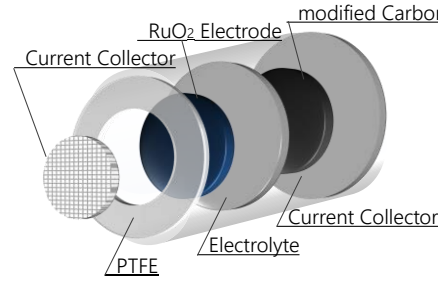


Figure 1　Cell structure of FCB

次に，正極における ORR および OER 活性を改善するために，微粒子化した酸化ルテニウム触媒の合成を行った．これを用いて充放電試験を行ったところ，作動温度 75℃，0－1.5V の過酷な条件でも高い充放電特性を示し，300 回のサイクル後においても大きな容量劣化は見られなかった．

さらに，エネルギー密度を高めるために，膜材料の軽量化などの検討を行った結果，エネルギー密度を最大 47Wh kg^{-1} まで高めることができた．

参考文献

(1) K. Kobayashi, M. Nagao, Y. Yamamoto, P. Heo, T. Hibino, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F868-F877.
(2) 長尾征洋，小林和代，日比野高士，リチャージブル PEM 燃料電池 2: 官能基化ポーラスカーボンを水素貯蔵媒体とした充放電特性，電気化学会第 82 回大会，2015，3H30.

3M26

リチウム空気電池への適用を志向した過酸化リチウムの電子伝導性制御

○松田翔一[1], 久保佳実[1], 魚崎浩平[1], 橋本和仁[2], 中西周次[3]（物質・材料研究機構[1]，東京大学[2]，大阪大学[3]）

Control of electric conductivity of lithium peroxide toward aprotic Li air batteries

Shoichi Matsuda,[1] Yoshimi Kubo,[1] Kohei Uosaki,[1] Kazuhito Hashimoto,[2]and Shuji Nakanishi[3]
(National Institute of Material Science,[1] The University of Tokyo, [2] Osaka University.[3])

１．目的

非水系リチウム空気電池は、高い還元力を持つ金属リチウムと大気中の酸素を活物質として用いることから、既存のリチウムイオン電池の２～５倍以上の理論エネルギー密度を有し、次世代蓄電池の有力候補の一つである[1]。しかしながら、特に正極における低い反応特性が原因となり、現状の非水系リチウム空気電池のエネルギー密度およびエネルギー効率は実用的なレベルに達していない。非水系リチウム空気電池の正極においては、放電時に酸素還元反応(ORR)を伴って過酸化リチウム（Li_2O_2）が還元的に生成し、多孔質カーボン基板上に堆積する。ここで、生成する Li_2O_2 結晶の電子伝導性が低いことが、上述した低い正極反応特性の主要因となっている[2]。こうした背景をふまえ、本研究では、異元素ドーピングを介した Li_2O_2 結晶の電子伝導性制御という着想に基づき、リチウム空気電池のエネルギー密度の向上を試みた。

２．実験

電気化学測定においては、グラッシーカーボン電極を作用極、金属リチウムを対極、参照極、0.1 M $LiClO_4$ DME を電解液として採用した電気化学セルを用いた。

３．結果および考察

ドーピング元素として種々のハロゲン元素の放電容量に対する効果を検証した結果、塩化物イオンを含んだ電解液を使用した場合に、放電容量が大きく向上することが確認された。Figure 1 には、20 mM の塩化物イオン存在下および非存在下で得られた Chronopotentiometry(CP)測定の結果を対比して示す（このとき、ORR に伴い Li_2O_2 が電極上に生成・堆積する）。塩化物イオンを添加していない系においては、100 mC 付近で正極電位が大きく低下していることが分かる。一方、塩化物イオンを添加した系においては、700 mC 付近まで正極電位が低下しなかった。また、他のハロゲン元素を添加した場合には、このような放電容量の向上は見られなかった。CP 測定後の生成物の ICP-MS 測定の結果から、塩化物イオンを添加した系においては、Li_2O_2 中に塩化物イオンが含まれていることが明らかとなった(Figure 2)。さらに、反応後の電極生成物を含んだ電気化学セルにおいて、conductive AFM 測定を行った結果、塩化物イオンを添加した系において電子伝導性のより高い放電生成物が正極上に堆積していることが明らかとなった。以上の結果は、塩素の Li_2O_2 結晶へのドーピングにより電子伝導性が変化したことを示唆するものである。

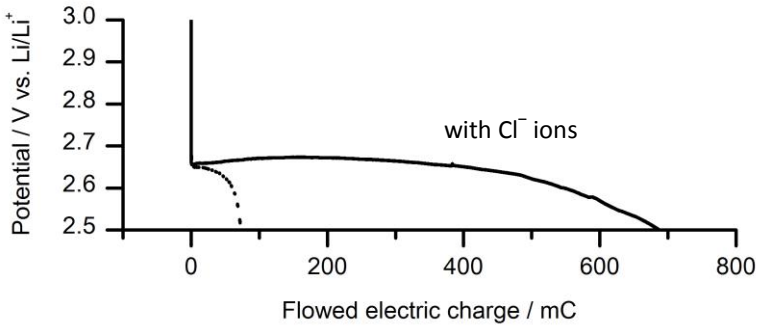


Figure 1. Chronoamperometric curves obtained in the three-electrode system in the absence (dashed) and presence (solid) of 20 mM LiCl

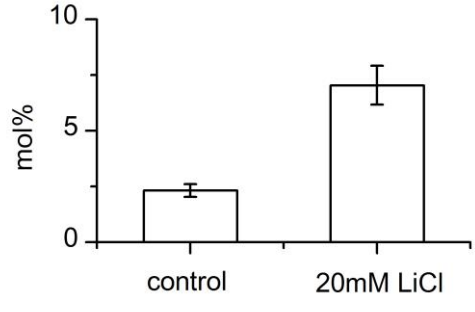


Figure 2. The amount (mol%) of chloride against lithium in the discharge products

参考文献
(1) Y. C. Lu et al. *Energy Environ. Sci.* **6**, 750 (2013). (2) V. Viswanathan et al. *J. Chem. Phys.* **135**, 214704 (2011).

3M27

原子間力顕微鏡(AFM)測定によるリチウム空気電池のカソード電極表面のその場評価

○刘 灿，乔 羽，叶 深（北海道大学，触媒科学研究所）

In-situ AFM Observations of Oxygen Reduction Reaction on the Cathode Surface of the Li-O_2 Battery

Can LIU, Yu QIAO, and Shen YE (Institute for Catalysis, Hokkaido University)

１．目的

Li-O_2 battery is a promising "beyond Li-ion" battery with a high specific energy density but suffers from poor charge efficiency and low cyclability, which are mainly attributed to the oxygen reduction and oxygen evolution reactions (ORR/OER) on the cathode surface.[1] The dynamic process and side reactions on the cathodes in the Li-O_2 battery are yet far from clear. Dimethylsulfoxide (DMSO) shows an excellent stability to superoxides, and is considered a promising candidate of electrolyte solvent. Based on the *in situ* surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and UV-Vis spectroscopy observations, Li_2O_2 and solvated LiO_2 were detected as the ORR products on a gold electrode in DMSO solution.[2] Since the ORR/OER kinetics are related to the Li_2O_2 deposition on the electrode surface, morphology observation on the electrode surface is deemed necessary to reveal the details of the reaction mechanism. In the present study, the electrochemical atomic force microscope (EC-AFM) was utilized to investigate the dynamic processes of the ORR/OER on a gold electrode in a DMSO-based electrolyte.

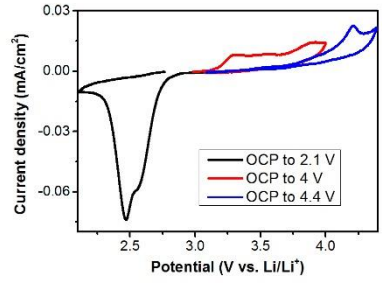


Figure 1. CVs for ORR/OER on a gold electrode at 5 mV/s. See texts for details.

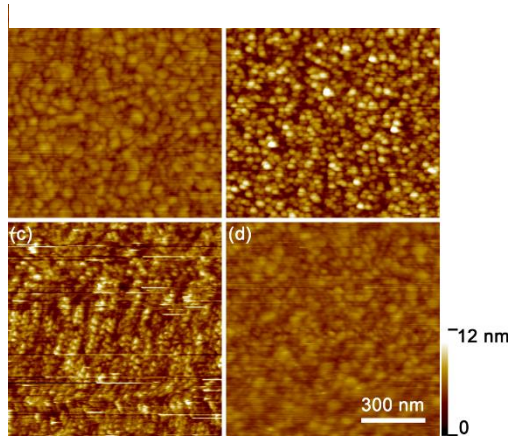


Figure 2. EC-AFM images obtained at (a) 3.2 V, (b) 2.1 V, (c) 4.0 V, and (d) 4.4 V.

２．実験

A three electrode assembly was constructed for EC-AFM experiment. A gold film deposited on a mica surface by helicon sputtering was used as working electrode, and Li wires as counter and reference electrodes. The electrolyte was 0.1 M $LiClO_4$-DMSO saturated by O_2. The EC-AFM measurements were carried out in an environment of dry air. The morphology of the electrode surface was imaged by an AFM (Agilent 5500) with tapping mode under electrochemical potential control. The IR measurements were carried out in glove box for product identification.

３．結果および考察

Figure 1 shows the first CVs (black and red traces) between 2.1 and 4.0 V from open circuit potential (OCP), and a subsequent oxidation process (blue trace) from OCP to 4.4 V at 5 mV/s. Based on our previous studies, the cathodic peaks at 2.6 and 2.4 V in the negative-going sweep are attributed to the successive formation of LiO_2 and Li_2O_2.[2] The anodic peaks around 3.3 V and 3.6 V in the positive-going sweep correspond to the oxidative decomposition of Li_2O_2 and LiO_2.[2]

Figure 2a shows an AFM image of the gold electrode at the initial OCP (ca. 3.2 V), exhibiting a flat surface with a roughness of 0.7 nm. When the potential was swept to 2.1 V, a film composed of nanoparticles was uniformly coated on the electrode surface (Fig. 2b). As the potential was swept back to 4.0 V, at which Li_2O_2 is expected to be fully oxidized, the deposited film was only partly decomposed (Fig. 2c). The *ex situ* IR spectroscopy identified that the ORR deposits on the electrode surface was Li_2O_2, which still partly remained on the electrode surface after being charged to 4 V. A complete decomposition of the residuals was observed only when the potential becomes more positive, i.e. at 4.4 V (Fig. 2d). On the other hand, the water molecules in the DMSO solution seem to affect morphology of the ORR products from a condensed film to the aggregates of nanoplates while the similar decomposition potential higher than 4.0 V was observed. Nevertheless, the charge efficiency could be effectively improved by adding a redox mediator tetrathiafulvalene.[3]

Detailed results and discussions will be given in the presentation.

(1) A. C. Luntz and B. D. McCloskey, *Chem. Rev.* **114**, 11721 (2014).
(2) Q. Yu, S. Ye, *J. Phys. Chem. C* 119, 12236 (2015).
(3) Q. Yu and S. Ye, *J. Phys. Chem. C* DOI: DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11692

3M28

モデル電極を用いた金属—空気二次電池空気極三相界面の局所反応解析（2）

○池澤篤憲，宮崎晃平，福塚友和，安部武志（京大院工）

Current distribution in triple-phase boundary regions of bifunctional air electrodes for metal-air secondary batteries using model electrodes (2)

Atsunori Ikezawa, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

金属—空気二次電池空気極の電極反応は電解質、酸素、電極触媒が出会う三相界面でのみ起こることが知られており、空気極の高出力化のためには三相界面の挙動を調べることが重要となる。しかし、複雑な構造を有するガス拡散電極では、三相界面の挙動を調べることは容易ではない。そこで、三相界面の挙動を調べるために構造が単純な部分浸漬電極をモデル電極として用いた例が過去に報告されている[1]。部分浸漬電極は、平滑な電極触媒を電解液に浸漬させ、垂直方向に引き上げることによって電極触媒上にメニスカスを成長させた電極である。我々はこれまで、モデル電極触媒として白金担持ガラス状炭素電極（Pt/GC）を用いた部分浸漬電極を構築し、金属—空気二次電池空気極三相界面の局所反応解析を行ってきた[2]。本研究では、三相界面における物質輸送プロセスをより詳細に解析することを目的として、領域分割白金電極をモデル電極触媒として用い、メニスカス内の電流や抵抗の分布を測定した。

２．実験

領域分割白金電極の白金担持部（10 mm）を電解液に完全浸漬させ、白金担持部の下端が液面となる高さまでマイクロメーターを用いて引き上げることで部分浸漬電極を構築した。作用極に部分浸漬電極、対極に白金線、参照極に水銀—酸化水銀電極（Hg/HgO）を用いた三極式セル、および作用極、対極に白金セグメントを用いた二極式セルを構築した。電解液には酸素およびアルゴンを飽和させた KOH 水溶液を用い、同一組成の混合ガスをセル内にフローしながら電気化学測定を行った。

３．結果および考察

定電位分極測定を行ったところ、液膜内下部のセグメントでは高過電圧条件下で限界電流が認められたが、その値はフィックの拡散方程式から算出される値よりも低く、酸素分圧との比例関係も認められなかった。この理由としては以下の三点が考えられる。一点目は液膜内の KOH 濃度の上昇、二点目は液膜の厚みの変化、三点目は液膜への酸素の溶解抵抗の寄与である。これらのうち、一点目と二点目を検討するため交流インピーダンス測定により、電極電位及び液膜内の直流イオン電流による液膜のイオン抵抗変化を測定した。電極電位による変化はほとんど認められなかったが、イオン電流が大きくなるにつれて、液膜のイオン抵抗が減少する挙動が認められた（Fig. 1）。イオン抵抗の減少に対する KOH 濃度変化の影響を見積もるため、Bennion らによるイオン輸送式を用いて液膜内の KOH 濃度勾配を計算し、イオン抵抗の変化を求めた[3]。イオン電流が 20 μA 以下の条件では計算値と実測値に良い一致が認められた（Fig. 1）。これは、イオン抵抗の減少が液膜内の KOH 濃度の増加によるものであることを示している。一方、20 μA 以上の条件では計算値は実測値よりも小さな値となったが、これはイオン輸送に伴い液膜の厚みが減少したためであると考えられる。三つ目の理由の検討するために、低酸素濃度（1081 ppm）において定電位分極測定を行った。高過電圧条件下では液膜内の全セグメントにおいて限界電流が認められ、その値はフィックの拡散方程式から算出される値と同程度であった。このことから、本実験系では液膜への酸素溶解抵抗は十分小さいことが明らかとなった。

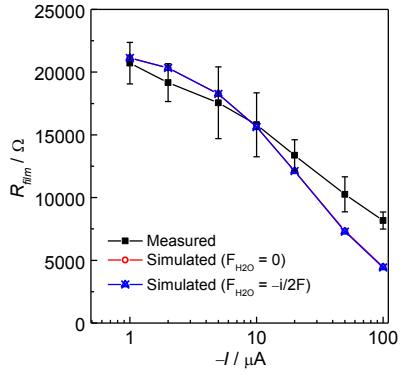


Fig. 1. Measured and calculated R_{film} plotted against applied DC-ion current in 0.1 mol dm^{-3} KOH solutions saturated with O_2.

(1) F. G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 145 (1963).
(2) A. Ikezawa *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1646 (2015).
(3) J. Newman *et al.*, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **69**, 608 (1965).

3M29

流路-マクロ構造を有する金属酸化物触媒の空孔率が酸素還元反応活性に及ぼす影響

竹口竜弥，○小林　良，門磨義浩，宇井幸一（岩手大学）

Effect of Porosity on Oxygen Reduction Reaction Activity of the Metal Oxide Catalyst having Gas Flow Channel and Macropores

Tatsuya Takeguchi, Ryo Kobayashi, Yoshihiro Kadoma, and Koichi Ui
(Iwate Univ.)

１．目的

亜鉛-空気電池は高い理論エネルギー密度をもち、次世代型大型電池として期待されている。しかし、充放電に伴い、空気極のカーボンが腐食劣化することが知られており、カーボンフリーの空気極が必要である。そこで、安価かつ導電性の高い金属酸化物触媒が注目されており、その中でも高い酸素還元反応(ORR)活性を有するペロブスカイト型酸化物である $LaSr_3Fe_3O_{10}$(LSFO)が有望視されている [1]。また、空気極において、ガス拡散用の流路を制御することで性能が向上することが報告されている [2]。そこで本研究では、カーボンフリーの空気極として、LSFO ペレットを作製した。さらに、炭化水素や炭素繊維などを鋳型として用いて多孔質性の LSFO ペレットを作製し、ペレット内部の空孔率が ORR 活性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

触媒として LSFO 粉末(三徳製)を用いた。LSFO 粉末に鋳型として炭化水素および炭素繊維を質量比が LSFO : 炭化水素 : 炭素繊維 = 100 : x : 2 (x = 20, 25, 30, 35, 40)となるように加え、プレス(15 MPa, 10 min)し、ペレット(錠剤状)に成形した。その後、焼成(900 ºC, 10 h)して炭化水素および炭素繊維を除去し、多孔質性 LSFO ペレットを作製した。焼成過程で炭化水素および炭素繊維が除去されていることを確認した。多孔質性 LSFO ペレットの断面観察には FE-SEM を用いた。空気極に多孔質性 LSFO ペレット、対極に白金、参照極に酸化水銀参照電極、電解質に 4.0 mol dm^{-3}-KOH を用いて、H 型セルを作製した。ORR 活性の評価として、電圧範囲 −0.1 – 0.0 (V *vs*. Hg/HgO)、走査速度 10 mV s^{-1}、測定温度 25 ºC の条件で CV を行った。

３．結果および考察

電極の断面 FE-SEM 像より、炭化水素のみもしくは炭化水素および炭素繊維を鋳型として用いた多孔質性 LSFO ペレットでは、直径約十数 μm の空孔がみられた。CV の結果より、炭化水素および炭素繊維を添加した多孔質性 LSFO ペレットの方が、炭化水素のみを添加したペレットよりも大きな電流値を示した。炭素繊維を混合することにより、多孔質性 LSFO ペレット内の空孔がネットワーク化し、酸素の供給と ORR の反応場が増加したため、電流値が向上したと考えられた。

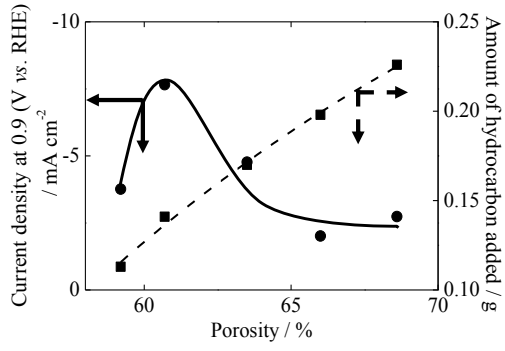


Fig. 1. Current density at 0.9 (V *vs*. RHE) and porosity of porous LSFO pellet electrodes with various amounts of hydrocarbon added.

また、空孔率が ORR 活性に及ぼす影響を検討するため、炭化水素の添加量を変化させて多孔質性 LSFO ペレットを作製した。いずれの多孔質性 LSFO ペレットにおいても、多孔質性 LSFO ペレットの空孔率に違いがみられた。これより、空孔率のペレット内部の空孔率に影響を及ぼすと考えられた。Fig. 1 に各多孔質性 LSFO ペレットの空孔率、炭化水素の添加量、および 0.9 V *vs*. RHE での電流密度の関係を示す。炭化水素の添加量の増加に伴い、空孔率は増加する。また、LSFO : 炭化水素 : 炭素繊維 = 100 : 25 : 2 (空孔率 60.7%)の多孔質性 LSFO ペレットが最も大きな電流密度を示すことがわかる。

以上より、カーボンフリー多孔質性 LSFO ペレットは、空気極として良好な特性を示し、ペレット内部の空孔率を制御することで、ORR 活性を向上できることを見出した。

(1) T. Takeguchi, *et al*., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11125 (2013).
(2) N. Fujiwara, *et al*., *J. Power Sources*, **196**, 809 (2011).

謝辞
本研究の一部は、NEDO-RISING プロジェクトの支援を受けて行いました。関係各位に感謝致します。

N 会 場

第 1 日

1N05-1N32

1N05

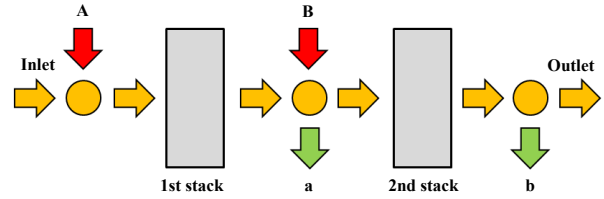
プロセス解析による燃料電池システム設計の性能への影響の定量化

○立川雄也[1]，松崎良雄[2,3]，染川貴亮[2.5]，谷口俊輔[1,3,4]，佐々木一成[1,3,4,5,6]
（九大共進化拠点[1]，東京ガス[2]，九大 NEXT-FC[3]，九大水素センター[4]，九大工[5]，九大 WPI-I^{2}CNER[6]）

Performance Improvement by Fuel Cell System Modification Evaluated by Process Analysis
Yuya Tachikawa,[1] Yoshio Matsuzaki,[2,3] Takaaki Somekawa,[2,5] Shunsuke Taniguchi,[1,3,4] and Kazunari Sasaki[1,3,4,5,6]
(COI CESS Kyushu Univ.,[1] Tokyo Gas,[2] NEXT-FC Kyushu Univ.,[3] International Research Center for Hydrogen Energy Kyushu Univ.,[4] Faculty of Engineering Kyushu Univ.,[5] WPI-I^{2}CNER Kyushu Univ.[6])

1．目的

燃料電池の電極材料の抵抗低減や触媒活性を向上させることで電気化学的なエネルギー変換効率の向上が期待できる．それらの課題解決に加えて，実際のシステムを構築した際に課題となるのは，投入した燃料のうち燃料電池での発電にどの程度利用できたかの比率である燃料利用率(Fuel utilization, Uf)の向上である．Uf を向上させる手法として多段酸化[1]などが考えられるが，本研究では多段酸化に燃料の回収機構を組合せたシステムを提案し[2]，高効率化への効果やバイオマス燃料の適用性，炭素析出の影響を評価した．



Case	Offgas outlet port	Offgas inlet port
No recycle	-	-
a-A	a	A
b-A	b	A
b-B	b	B

Fig.1 Concept image of multi-stage fuel-recycled fuel cell system and fuel recycle patterns.

2．プロセス解析

Fig.1 に多段酸化と燃料回収を組み合わせたモデルの概要図を示す．燃料電池ユニットの前段と後段のサイズ比や回収比率，回収方法をパラメータとして解析を行うことで，それぞれの性能への影響とそれらの複合的な効果について検討する．ここで，例えば Case a-A は 1st stack 出口（a）で燃料の一部を回収して 1st stack 入口（A）に戻すことを意味している。回収率は 50%とした。また，バイオマスのような CO_2 が多く含まれる通常の都市ガス燃料とは異なる燃料を用いる場合は，条件により炭素析出の起こりやすい状況となるため，ガス組成の変化を検証し，炭素析出と運転条件の関係をプロセス解析により評価した．

3．結果および考察

Fig.1 に示したモデルのシステム全体の燃料利用率 Uf_{total} を 75%に，システムへの供給燃料を 16kW に固定し，前段:後段の反応量比を 2:1 と固定した場合の，各段入口の燃料あたりの各段の燃料利用率 Uf_1, Uf_2 と電気出力を Table 1 に示す．燃料回収により前段が過加湿にならないように酸素/炭素比が一定となるよう入口の水蒸気量を変更した．この条件では燃料回収の効果が電気出力に現れていないが Uf_1, Uf_2 が低く抑えられている．そのため，これらの Uf_1, Uf_2 を高く設定（高 Uf_{total}）とすることで電気出力の向上が期待できる．

Table 1. Fuel utilizations and electric power outputs on 1st stack, 2nd stack, and total system in each case.

Case	Uf_{total}	Uf_1	Uf_2	Electric Power Output (kW)		
				1st stack	2nd stack	Total
No recycle	75%	50%	50%	6.76	3.2	9.96
a-A		33.3%	50%	6.84	3.27	10.11
b-A		40%	33.3%	6.81	3.27	10.08
b-B		50%	33.3%	6.76	3.16	9.92
Single-stage		-	-	-	-	9.91

【謝辞】本研究の一部は，国立研究開発法人科学技術振興機構の研究成果展開事業ｾﾝﾀｰ・ｵﾌﾞ・ｲﾉﾍﾞｰｼｮﾝ(COI)ﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑ及び JSPS 科研費若手研究(B)15K18327 により，助成を受けたものである．

(1) Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, T. Somekawa, T. Hatae, H. Matsumoto, S. Taniguchi, and K. Sasaki, *Scientific Reports* 5, 12640 (2015).
(2) Y. Tachikawa, Y. Matsuzaki, T. Hatae, S. Taniguchi, and K. Sasaki, *Proceedings of The 4th International Conference on Microgeneration and Related Technologies*, 96 (2015).

1N06

Comparison of Theoretical Reaction Parameters by Micro-kinetic Modeling for Patterned Anode in Solid Oxide Fuel Cell

Shixue Liu,[1] Takayoshi Ishimoto,[1] and Michihisa Koyama [1] (Kyushu Univ.[1])

1. Objective

The I-V characteristic of micro-kinetic model for patterned solid oxide fuel cell (SOFC) is essentially depending on the reaction parameters of the elementary reaction. We tested several sets of parameters and compared the I-V curves with reported experimental results under series of different partial pressure condition. Our objective is to find parameters which match the experimental dependence of I-V on the partial pressure.

2. Method

In the kinetic model of pattered anode, we put three reactions on the YSZ surface, five reactions on the Ni surface and three charge transfer reactions (CT) on the TPB site. In our previous report, H migration and O migration mechanisms were coupled into one model[1] based on reaction parameters given by Vogler *et al.*[2] In this work the reaction parameters were modified based on the reaction barrier, reaction energy and vibrational frequencies got from first-principles calculations. [3-7]

3. Results and discussion

The theoretical I-V curves were compared with experimental results[8] in Fig. 1. The parameters of Ni surface reactions are from Blaylock *et al.*[3] and Wang *et al.*[4], and the parameters of YSZ surface reactions is from Gorski *et al.*[5] The results in Figs. 1(a) and (b) are based on barriers of charge transfer reactions (H migration and O migration) from Ammal *et al.*[6] The oxygen migration contribution to the current density is much higher than H migration, and the current is about 3 orders of magnitude higher than the experimental results. In Figs. 1(c) and (d), we used H migration barrier from Ammal *et al.*[6] and O migration barrier from Liu *et al.*[7] Under this setting, the dominant path of charge transfer reaction is H migration from Ni to YSZ at anodic condition, while at lower overpotential (less than -0.2 V) the O migration became the dominant. Theoretical results showed the current density in cathodic side increased and anodic side almost same with the increasing of partial pressure of H_2O, and the influence of H_2 is opposite in cathodic and anodic sides when the pressure of H_2 varied from 10^3 to 10^4 Pa.

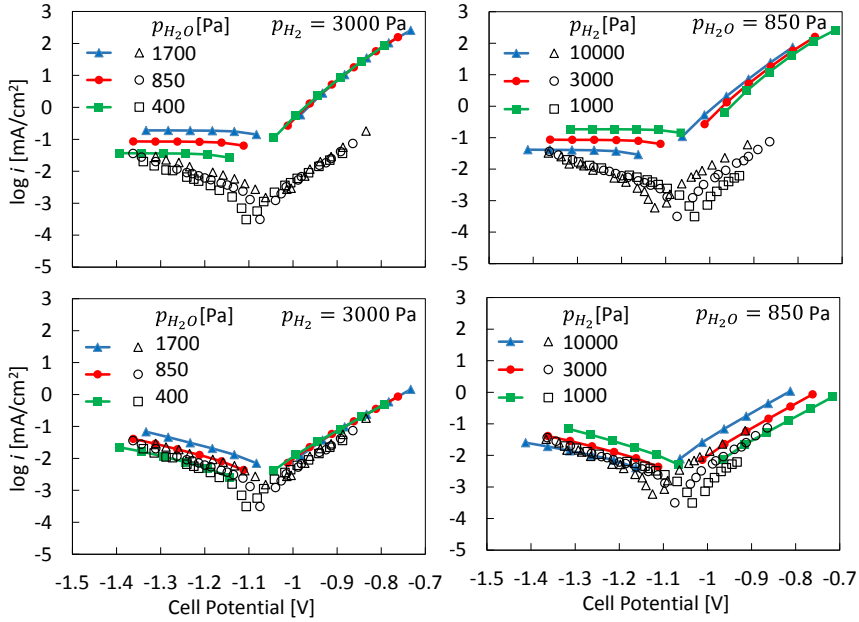


Fig. 1. Dependence of I-V curve on the partial pressure of (a) H_2O and (b) H_2 based on CT parameters from Ammal *et al.* (c) H_2O and (d) H_2 based on mixed parameters from Ammal *et al.* and Liu *et al.* The open points are from Mizusaki *et al.*[8]

Acknowledgement

This work was supported by CREST, JST. Activities of INAMORI Frontier Research Center are supported by KYOCERA Corporation.

References

(1) H. Kohno, S. Liu, T. Ogura, T. Ishimoto, D. S. Monder, K. Karan and M. Koyama, *ECS Trans.* **57(1)**, 2821 (2013).
(2) M. Vogler, A. Bieberle-Hütter, L. Gauckler, J. Warnatz and W. G. Bessler, *J. Electrochem. Soc.* **156**, B663 (2009).
(3) D. W. Blaylock, T. Ogura, W. H. Green and G. J. O. Beran, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4898 (2009).
(4) G. C. Wang, S. X. Tao and X. H. Bu, *J. Catal.* **244**, 10 (2006).
(5) A. Gorski, V. Yurkiv, D. Starukhin and H-R. Volpp, *J. Power Sources* **196**, 7188 (2011).
(6) S. C. Ammal and A. Heyden, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2767 (2012).
(7) S. Liu, T. Ishimoto and M. Koyama, *J. Phys. Chem. C* **119**, 27603 (2015).
(8) J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito and T. Yamamura, *Solid State Ionics* **70/71**, 52 (1994).

1N07

分子動力学法を用いた固体酸化物形燃料電池における水蒸気が Ni 粒子シンタリングに及ぼす効果

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

Effect of Water Vapor on the Sintering of Ni Nanoparticles in the Anode of Solid Oxide Fuel Cell via Molecular Dynamics Method

Jingxiang Xu,[1] Yuji Higuchi,[1] Nobuki Ozawa,[1] and Momoji Kubo[1] (Tohoku Univ.,[1])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の燃料極である Ni/YSZ は，作動中における Ni 粒子のシンタリングにより，電極構造が変化し劣化する．また，作動中において，燃料中の水蒸気の量によって劣化の程度が異なることが実験で示されている[1]．SOFC の性能を向上させるために，水蒸気環境中の Ni 粒子のシンタリングのメカニズムの解明が重要である．しかし，そのメカニズムはまだ解明されていない．そこで，本研究では分子動力学法を用い，水蒸気環境における Ni 粒子のシンタリングシミュレーションを行い，水蒸気が Ni 粒子のシンタリングプロセスに与える効果を検討した．

２．実験

本研究では，水蒸気がシンタリングに与える影響を解明するために，分子動力学法を用い，真空及び水蒸気雰囲気における Ni 粒子のシンタリングシミュレーションを行った．水蒸気と Ni の化学反応がシンタリングに与える影響を考慮するため，化学反応を扱える ReaxFF ポテンシャルを用いた．二つの Ni 粒子を 6 Å離して配置し，400 個の H_2O 分子を Ni 粒子の周りに配置した．

３．結果および考察

水蒸気が Ni 粒子のシンタリングに与える影響を調べるために，水蒸気環境中と真空中における Ni 粒子のシンタリングシミュレーションを行った．水蒸気環境中の計算結果を Fig. 1 に示す．0 ps の水蒸気環境中（Fig. 1a）において，二つの Ni 粒子は 6 Å離れている．10.50 ps で H_2O 分子は Ni 粒子の表面に吸着し，H_2O と Ni 粒子の化学反応によって，Ni-OH，Ni-H の結合が生成した（Fig. 1b）．その後，二つの粒子は互いに接近し，34.75 ps でシンタリングが始まった（Fig. 1c）．二つの Ni 粒子が接する領域が増加し一個の大きい Ni 粒子に成長した（Fig. 1d）．一方で，真空中における二つの Ni 粒子は 200 ps 経過後でもシンタリングは見られなかった．この結果から，水蒸気がシンタリングを促進することが分かった．次に，Ni 粒子のシンタリングの促進メカニズムを検討する．Fig. 1a に示すように二つの Ni 粒子の x，y，z 方向のサイズの変化を計算した．Fig. 2 はシンタリングが始まった 34.75 ps まで二つの Ni 粒子の三方向の平均サイズの時間変化を示す．0 ps から 12 ps の間に Ni 粒子のサイズが増加し，Ni 粒子が膨張していることが分かった．これは，H_2O の Ni 表面への吸着・解離反応によって生成した H の Ni 粒子中への拡散や OH の表面 Ni 原子間への侵入が原因である．Ni 粒子の膨張によって，Ni 粒子の距離が近づき，シンタリングが促進されたと考えられる．以上の結果より，H_2O 環境中の Ni 粒子表面の水和によってシンタリングが促進されるプロセスを解明した．

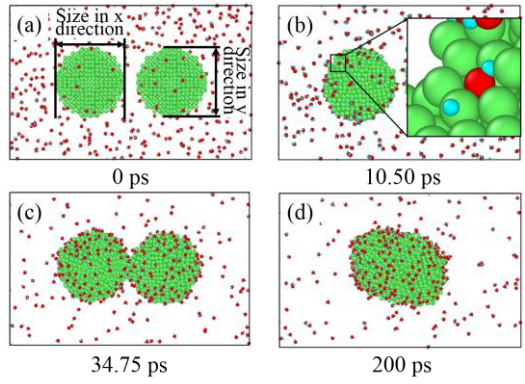


Fig. 1 Snapshots of sintering in water vapor. （light blue：H，red：O，green：Ni）

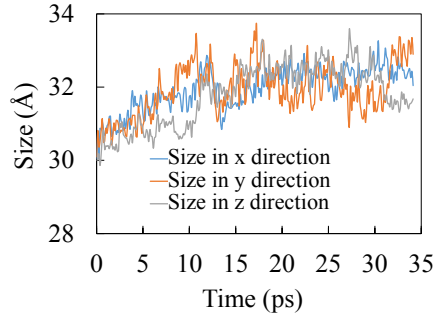


Fig. 2 Time evolution of size of Ni nanoparticles in x, y, and z directions.

(1) T. Matsui, R. Kishida, J. Y. Kim, H. Maroyama, K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc*., **155**, B776 (2010).

1N08

SOFC の燃料リン不純物による劣化現象に関する研究

○菊池　勇大，砂田　恭平，松田　潤子，白鳥　祐介，谷口　俊輔，佐々木　一成（九州大）

Degradation of SOFCs by phosphorus fuel impurities

Yuhdai Kikuchi, Kyohei Sunada, Junko Matsuda, Yusuke Shiratori, Shunsuke Taniguchi, Kazunari Sasaki
(Kyushu Univ.)

１．目的

近年の環境問題，エネルギー問題から，石炭ガスを使って固体酸化物形燃料電池（SOFC）で発電を行い，その出口ガスを用いガスタービンや蒸気タービンを動かすトリプルコンバインドサイクル(IGFC ； Integrated coal Gasification Fuel Cell combined cycle)により，資源的な制約の少ない石炭を活用する超高効率発電に期待が高まっている．しかし，石炭ガスには不純物成分として硫黄やホウ素，リンなどが含まれており，燃料電池に悪影響を及ぼすことが知られている．そこで，本研究ではリンに焦点を当てて，SOFC の不純物に対する影響を交流インピーダンス測定をはじめとする電気化学測定と各種電子顕微鏡によるミクロ，ナノレベルでの観察を行って解明することを目的とする．

２．実験

実験に用いるセルとして，ScSZ(ScSZ:10mol% Sc_2O_3-1mol% CeO_2-ZrO_2)を電解質とした電解質支持型セルを用いた．アノードには，NiO-ScSZ サーメットを，カソードには LSM (LSM:$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_3$)と LSM-ScSZ 複合材料を用いた．被毒試験は 1000℃でアノード側に加湿水素（100ml min^{-1}, 3%H_2O）を，カソード側に乾燥空気(150ml min^{-1})を供給してアノードの還元処理を行った後，燃料中に不純物成分を混入させることで被毒を始め，交流インピーダンス測定を行った．インピーダンス測定時以外は無負荷状態(OCV)とした．また，P_2O_5 粉末の熱重量変化を TG-DTA であらかじめ把握したうえで，SOFC の手前に設置した P_2O_5 粉末を所定の温度に昇温させ，燃料中の PH_3 濃度が 2ppm になるように設定し，これをリン被毒試験とした．また燃料としては 33%加湿水素を用いた．実験装置の模式図を Fig.1 に示す．またインピーダンス測定結果については DRT 解析 [1] によって，抵抗の増大要因を分離し，実験後のセルについては SEM-WDX などの電子顕微鏡によって各種解析を行いアノードの構造変化や組成変化を調べた．

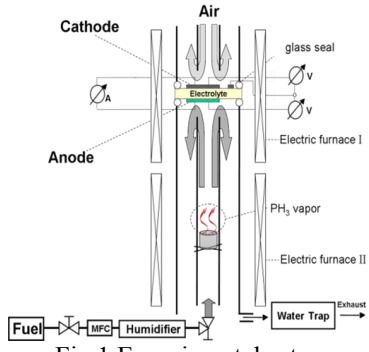


Fig.1 Experimental setup

３．結果および考察

インピーダンス測定の結果を測定開始から 1h, 50h, 100h に分けて測定した結果のナイキストプロットを Fig.2 に，DRT 解析結果を Fig.3 に示す．時間経過とともにインピーダンスが増加し DRT ピークが表れるのがわかる．また DRT ピークのうち 10^{-1}~10^{-2} sec のピークはアノードの燃料の拡散についてのピークであることが知られている [2].また実験後のセルについて SEM-WDX 観察を行った．得られた Ni と P のマッピングを Fig.3 に示す．リン被毒によってアノード表面の Ni が凝縮し Ni-P 化合物の生成が確認出来た．これらのことから，リン被毒によって，アノード表面の Ni の組成や構造が変化，ガスの拡散を阻害することで，セルの性能が低下することがわかった．

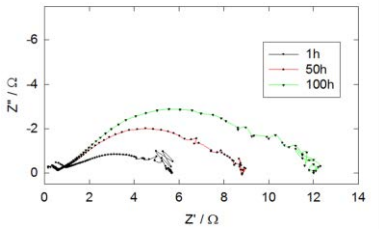


Fig.2 Impedance spectra

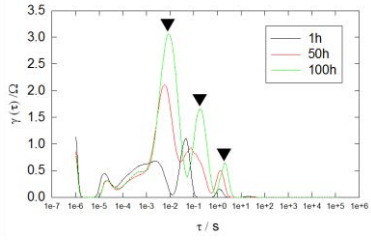


Fig.3 DRT analysis result

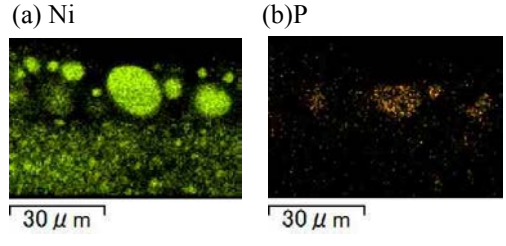


Fig.4 SEM-WDX mapping (a)Ni, (b)P

４．謝辞

本研究の一部は，JST・COI プログラムの委託を受けて実施されました．関係各位に深く感謝いたします．

(1) A. Leonide et al. Journal of The Electrochemical Society,155(1)　B36-B41(2008)
(2) T.H. Wan et al. Electrochimica Acta, 184 (2015) 483-499.

1N09

高燃料利用率発電用 SOFC アノード材料に関する研究

○二村聖太郎，沈　雪松，立川雄也，白鳥祐介，谷口俊輔，佐々木一成（九州大）

Alternative SOFC Anode Materials for Higher Fuel Utilization

Shotaro Futamura, Xuesong Shen, Yuya Tachikawa, Yusuke Shiratori, Shunsuke Taniguchi, and Kazunari Sasaki
(Kyushu Univ.)

1．研究目的

SOFC は，燃料から電気を高効率に取り出すことができる．しかし，現在広くアノードで用いられている Ni とイオン伝導体との複合材料（Ni-YSZ サーメット）では，高燃料利用率において金属 Ni が NiO まで酸化され [1]，燃料を最後まで使い切ることが困難になるという課題がある [1]．そこで本研究では，イオン伝導体（$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$，以下 GDC）と電子伝導体（$Sr_{0.9}La_{0.1}TiO_3$，以下 LST）の両方を安定な導電性の電極骨格としたアノードを作製し，Ni を電極触媒としてのみ用いることを検討した．研究コンセプトを Fig. 1 に示す．発電性能や電極過電圧などの電気化学特性を評価し，高燃料利用率や酸化還元サイクルでの耐久性試験を行い，燃料を使い切れるアノード材料の開発を目指した．



Fig. 1. Schematic diagram describing the concept of this study.

2．実験

電解質にスカンジア安定化ジルコニア（ScSZ, 10mol%Sc_2O_3-1mol%CeO_2-89mol%ZrO_2），アノードには LST，GDC の 2 種類の粉末を混合し（1 : 1 in vol. %）作製したペーストを印刷・焼成し，触媒 Ni 粒子の高分散化が期待される含浸により，電解質支持型ボタンセルを作製した．触媒 Ni 担持量を変えて作製した各電池セルの，作動温度 800℃における IV 特性の測定や試験後セルの微細構造観察，酸化還元サイクル耐久試験などを通して，触媒 Ni 担持量を最適化した．

3．結果および考察

含浸セルの最適な Ni 担持量は IV 特性からは判断できなかったため，酸化還元サイクル試験によって，Ni 凝集の起こりにくい触媒 Ni 担持量の最適化を行った．そのアノードの STEM-EDX 画像を Fig. 2 に示す．電極骨格粒子の LST と GDC の表面上に，触媒 Ni 微粒子が高分散したアノードが得られた．またサイクル耐久性試験の結果，Ni 含浸セルは，従来の Ni サーメットに比べて初期性能は劣るものの，アノード側の IR 損失，過電圧ともに，酸化還元に対する劣化が大幅に小さくなった．

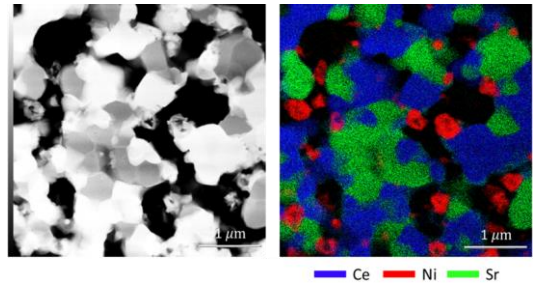


Fig. 2. STEM micrograph and EDX elemental mapping of the LST-GDC anode.

この結果から考察した酸化劣化メカニズムについて，Fig. 3 にまとめる．従来の典型的な Ni サーメットアノードは，酸化還元によって Ni 粒子の凝集が起こり，電子伝導パスが破断され，セル性能の劣化に至る [2]．その一方で，LST-GDC を電極骨格とし，含浸によって触媒 Ni 微粒子を最適量加えて作製したアノードは，一定距離を保って Ni 微粒子が高分散化しているため，酸化還元に伴う Ni 酸化凝集による構造破壊が起こらず，安定な電極骨格を有する劣化しないアノードとなった．

(1) Q. Fang et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 1128-1136 (2015).
(2) M. Hanasaki et al., *J. Electrochem. Soc.*, **161**(9), F850-860 (2014).

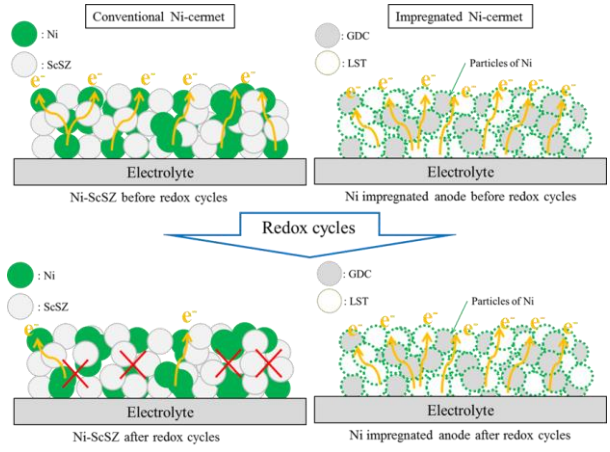


Fig. 3. Anode degradation mechanisms during the redox cycle durability test with/without impregnation.

謝辞：本研究は JST-COI プログラムの支援を受けて実施された．

1N10

Ni 多孔体の低温酸化による構造変化

○趙飛，八代圭司，橋本真一，川田達也（東北大）

Microstructural changes of porous nickel during low temperature oxidation

F. Zhao, K. Yashiro, S. Hashimoto, T. Kawada (Tohoku Univ.)

１．目的

Morphological stability of Ni-YSZ cermet is an important requirement for the reliability of an anode-supported solid oxide fuel cell. The purpose of this study is to clarify the mechanism of the unusual contraction phenomenon of a porous nickel, and build the model by observing its microstructural changes during low-temperature oxidation.

２．実験

Sample preparation: Several specimens with different porosity were used in this experiment. To prepare the specimens having different volume ratio of Ni and pores, pore forming agent (Sekisui plastics, Tech-polymer, SSX-102(2μm)) and NiO powder were mixed for 4 hours by a planetary ball mill in different volume ratio (10%, 20%, 30%, 40% and 50% of tech-polymer's volume ratio). Cold isostatic press was exerted to shape the powder into a small pellet (ϕ 20mm× t2mm). A green pellet was sintered at 1400°Cfor 5 hours, and reduced in 1%H_2-Ar for 10 hours at 1000°C. Finally, the sample was cut into small pieces (5×2.5×2 mm^3).

Previous study clarified that Ni contracted during oxidation in a temperature range of 350-600°C. Therefore, low oxidation procedure was performed at 400°C for 10 hours. SEM observation and XRD analysis were done before and after each oxidation procedure. Contraction ratio was determined from SEM images before and after oxidation. Weight changes of specimens were also measured to analyze the degree of oxidation.

３．結果および考察

Table 1 shows that degree of oxidation is highly related to porosity and oxidation time. A limited part of nickel was oxidized during the low temperature oxidation (less than 6%). XRD couldn't confirm the peaks of NiO. Thus we think this low temperature oxidation may only happened on the surface of Ni specimen.

Table. 1. Specimens' state after each oxidation procedure

	10 vol% pore former	*20 vol%*	*30 vol%*	*40 vol%*	*50 vol%*
Contraction ratio after 1st oxidation	0.08%	18.3%	-9.0%	-0.74%	4.6%
Contraction ratio after 2nd	-1.8%	5.2%	-1.7%	ー	ー
Contraction ratio after 3rd	0.34%	7.26%	4.64%	ー	ー
Degree of oxidation after 1st oxidation	2.1%	2.7%	3.8%	2.7%	5.4%
Degree of oxidation after 2nd oxidation	2.6%	3.2%	4.5%	ー	ー
Degree of oxidation after 3rd oxidation	2.6%	3.9%	5.6%	ー	ー

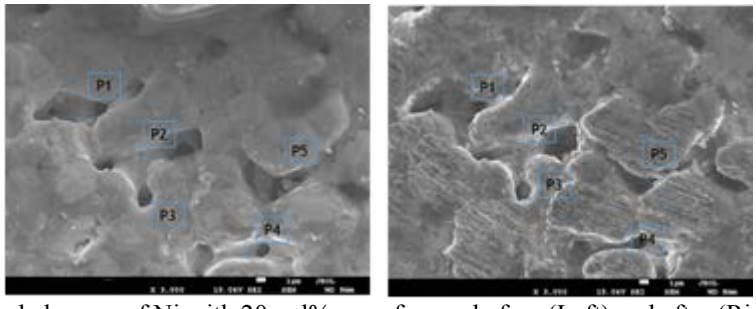


Fig. 1. Microstructural changes of Ni with 20 vol% pore-former before (Left) and after (Right) the 1st oxidation procedure, gap between grains at P1, P2, P3, P4, P5 were measured to determine the contraction ratio.

1N11

SOFC における緊急停止・再起動操作が Ni–GDC 燃料極の微構造変化と性能変化に与える影響

○白井　敬介，岡西　岳太，室山　広樹，松井　敏明，江口　浩一（京大院工）

Microstructural evolution and change in performance of Ni–GDC anode upon emergency shutdown-restart operation in SOFCs

Keisuke Shirai, Takeou Okanishi, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)が緊急停止すると、セルの温度が急激に低下したりガスの供給が停止したりする可能性がある。緊急停止状態を経て再起動する場合、燃料極は温度変化を伴う酸化−還元サイクルに曝されることになる。このような条件下では、セル性能は電極微構造変化の影響を大きく受けることが知られている[1]。本研究では燃料極の酸化物成分に gadolinium–doped ceria (GDC)を用いた、Ni−GDC に対して昇降温を伴う酸化−還元処理を繰り返し施し、緊急停止・再起動操作が電極性能変化と微構造変化に与える影響を調査した。

２．実験

燃料極に Ni–$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC10) (Ni:GDC10 = 60:40 vol%)、電解質に 8 mol% Y_2O_3–ZrO_2 (8YSZ)、空気極に$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.97}MnO_3$ (LSM)–8YSZ (LSM:8YSZ = 50:50 wt%)、参照極に Pt wire を用いた単セルを作製した。作動温度は 1000 ºC とし、昇降温操作は 1000 ºC–500 ºC の間で行った。燃料極には降温時に 100% O_2 を、昇温時に 100% H_2 を供給した。5 サイクル目までの各サイクルにおいて燃料極–参照極間の交流インピーダンス測定を行うことで性能を評価した。ただし、交流インピーダンス測定時には燃料極に 97% H_2–3% H_2O を、空気極に 100% O_2 をそれぞれ供給した。また、サイクル処理後の燃料極を集束イオンビーム–走査型電子顕微鏡(FIB–SEM)により解析し、Ni 粒子の表面積や三相界面長さなどの構造パラメータを算出した。

３．結果および考察

Figure 1 に昇降温速度を 2.5 ºC min^{-1} とした酸化−還元サイクル処理を行った際の交流インピーダンス測定結果を示す。サイクルに伴い、オーム抵抗と分極抵抗が増大する傾向を示した。また、昇降温速度を様々に変更した処理を行った結果、降温速度が遅く昇温速度が速いサイクル処理では 5 サイクル目まで性能低下が認められなかった。

Table 1 に、昇降温速度を 2.5 ºC min^{-1} とした酸化−還元サイクル処理後の燃料極の FIB–SEM 解析結果を示す。サイクル処理後に Ni 表面積が減少しており、Ni 粒子の凝集の進行を示唆している。凝集の進行により導電パスが減少し、オーム抵抗が増大したと考えられる。また、三相界面(TPB)長さが減少しており、分極抵抗増大の一因となったと考えられる。

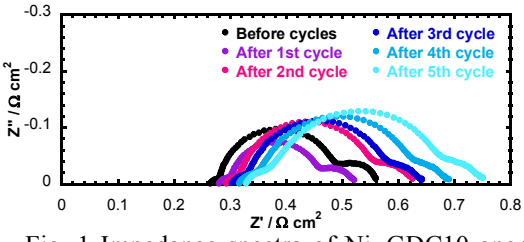


Fig. 1 Impedance spectra of Ni−GDC10 anode under the open circuit condition before and after thermal–redox cycles (Heating and cooling rate: 2.5 ºC min^{-1}).

Table 1 Surface area of Ni particles and TPB length for Ni−GDC10 anode before and after 5th thermal–redox cycle (Heating and cooling rate: 2.5 ºC min^{-1})

Sample	Before cycles	After 5th cycle
Surface area of Ni ($\mu m^2/\mu m^3$)*	5.34	3.06
Total TPB length ($\mu m/\mu m^3$)**	3.62	1.93

*表面積は Ni 粒子の体積で割った値

**三相界面長さは解析範囲の体積で割った値

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成を受けて実施されたものです。関係各位に厚く謝意を表します。

[1] M. Kubota, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F380, 2014.

1N17

炭化水素含有ガス中の Ni-YSZ サーメットにおける 炭素析出および変形に及ぼす温度の影響

○四宮由貴[1]，大村信亮[1]，中村崇司[1]，工藤孝夫[2]，松岡孝司[2]，八代圭司[1]，川田達也[1]，雨澤浩史[1]
（東北大[1]，JX エネルギー[2]）

Temperature Dependence of Carbon Deposition and Expansion in Ni-YSZ Cermet under Hydrocarbon-Containing Atmospheres

Yuki Shinomiya[1], Nobuaki Ohmura[1], Takashi Nakamura[1], Takao Kudo[2], Koji Matsuoka[2], Keiji Yashiro[1], Tatsuya Kawada[1], Koji Amezawa[1] (Tohoku Univ.[1], JX Nippon Oil & Energy Co.[2])

１．目的

SOFC の耐久性・信頼性を損なう原因の 1 つとして，燃料極での炭素析出が挙げられる．燃料極サーメットでの炭素析出は，導電性や触媒活性の低下，膨張・破壊を引き起こす．特にサーメットの膨張・破壊は，燃料極支持が現在の SOFC の主流であることを考えれば，セルの深刻な破損につながる，重要な問題である．Ni-YSZ サーメットは，触媒活性，熱力学的安定性，耐久性およびコスト面の優位性から，多くの SOFC で燃料極として採用されている．当グループではこれまでに，低濃度炭化水素雰囲気下において，炭化水素燃料種，S/C が Ni-YSZ サーメットでの炭素析出および膨張に与える影響について検討してきた[1]．本研究では更に，Ni-YSZ サーメットでの炭素析出および膨張に及ぼす温度の影響について検討した．

２．実験

多孔質 NiO-YSZ サーメットは，NiO（NiO-FP, 住友金属鉱山），8 mol% YSZ（TZ8YS, 東ソー），造孔剤ポリメタクリル酸メチル（PMMA, SSX-102, 積水化成）を用いて，NiO と YSZ が Ni:YSZ = 40:60 vol%となるように作製した．1673 K で 3 時間焼結後，2×2×2 あるいは 2×2×10 mm に切りだし，NiO-YSZ 試験片を得た．これを 1073 K の純 H_2 中で還元させた．Ni-YSZ 試験片の空隙率は約 35%であった．

熱天秤（2000S，MAC-Science Co. Ltd.）を用いて，炭化水素ガス暴露時の Ni-YSZ サーメット試験片の重量変化を測定した．873-1173 K の各温度まで乾燥 5%H_2-N_2 で昇温後，湿潤 10%CH_4-N_2（S/C=0.1）を導入し，温度を保持しながら測定を行った．ガス・温度操作手順を同様にして，熱膨張計（TD5010SA-TH23, NETZSCH Japan）を用いて，炭化水素ガス暴露時の Ni-YSZ サーメット試験片のマクロな寸法変化を測定した．暴露後試験片の断面に対し SEM 観察および EDX 元素マッピングを行い，炭素の析出形態・分布を調査した．

３．結果および考察

各温度における重量測定と膨張測定の結果から，Ni-YSZ サーメットの重量変化量に対して膨張量をプロットしたところ，Fig.1 を得た．同じ重量の炭素が析出した場合，低温の方が膨張しやすい傾向であった．一方，973，1173 K において，同じ重量変化量（21 wt%）まで重量測定を行った試験片断面の SEM 画像およびその赤枠線内領域に対して行なった C-*K*α 線 EDX 元素マッピング結果を Fig.2 に示す．炭素は，973 K では試験片断面全体に分布しているのに対し，1173 K では試験片断面中心部分にはほとんど析出していない．つまり，炭素の析出分布は温度によって異なり，これが低温の膨張しやすさに影響を与える一つの要因である可能性が示唆された．

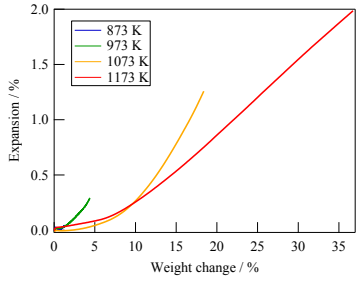


Fig.1. Relationship between weight change and expansion of Ni -YSZ cermet during exposure to wet 10%CH_4-N_2 with S/C = 0.1 at various temperatures.

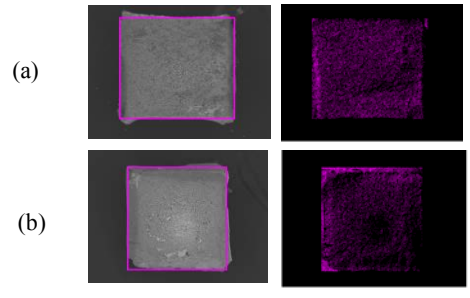


Fig.2. SEM images (left) and EDX intensity profiles of C-*K*α (right) in the cross section of Ni-YSZ cermet specimens after exposure to wet 10%CH_4-N_2 with S/C = 0.1 at 973 K (a) and 1173 K (b).

参考文献：[1] 大村信亮他，電気化学会第 81 大会要旨集，1G05 (2014).

1N18

ドライプロパンを燃料とする $LaGaO_3$ 電解質を用いる SOFC のための $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ アノード

○アウデイ マジダン カマルル バハライン[1]，伊田進太郎[1]，石原達己[1]（九州大学[1]）

Doped $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ as Oxide Anode for SOFC using $LaGaO_3$ Electrolyte using Dry Propane for Fuel
Audi Majdan Kamarul Bahrain,[1] Shintaro Ida,[1] and Tatsumi Ishihara[1] (Kyushu University)

1．Introduction

Direct use of hydrocarbon for fuel of solid oxide fuel cells (SOFCs) is highly interesting subjects from high energy conversion efficiency. $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (LSM) was previously studied as an active oxide anode for SOFCs using $LaGaO_3$-based oxide electrolyte. [1] However, the partial decomposition of $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ to La_2MnO_4 and Sr_2MnO_4 was observed. In this study, we investigated the effects of dopant in Mn site of $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-x}M_XCo_xO_3$ on anodic performance as well as stability under reducing atmosphere. Among the dopant, it was found that substitution of Al is effective for increasing stability of $LaMnO_3$ oxide even under dry C_3H_8 atmosphere.

2．Experimental

$LaGaO_3$-based oxide electrolyte $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ (LSGM) and $Sr_{0.5}Sm_{0.5}CoO_3$ (SSC) cathode were prepared by conventional solid-state reaction method while the $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.9-x}Al_{0.1}Co_xO_3$ (LSMAC) compounds were synthesized by using sol-gel combustion method. The electrolyte-supporting single cell using LSGM (ca. 0.3 mm thickness) was prepared. Both anodes and cathodes were painted on each surface of the LSGM disc at 5 mm diameter by screen printing method. A 5x5 mm Pt mesh was lightly pressed on top of the anode as current collector, and Pt electrode set close to cathode was used for reference electrode. Power generating property of the cell was measured with the four-probe method with humidified H_2 or dry C_3H_8 (100 mL/min) as the fuel. Internal resistance was estimated with current interruption and impedance method.

3．Results and Discussion

Among the various dopant, it was found that phase decomposition of $LaMnO_3$ was became slightly prevented by doping Al, although anodic overpotential was slightly increased. Therefore, optimization of Al in Mn site of $LaMnO_3$ was further studied and $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.9}Al_{0.1}O_3$ (LSMA) shows the smallest overpotential among the examined composition. Effects of second dopant for Mn site was also studied and it was found that the maximum power density could be much increased by doping Co. Figure 1 shows I-V, I-P curves of the cell using 2.8vol%H_2O-H_2 for fuel. Obviously, doping Co is effective for increasing power density and at 20 mol% Co doped LSMA shows the theoretical OCV and the maximum power density is comparable to that of non doped LSM.

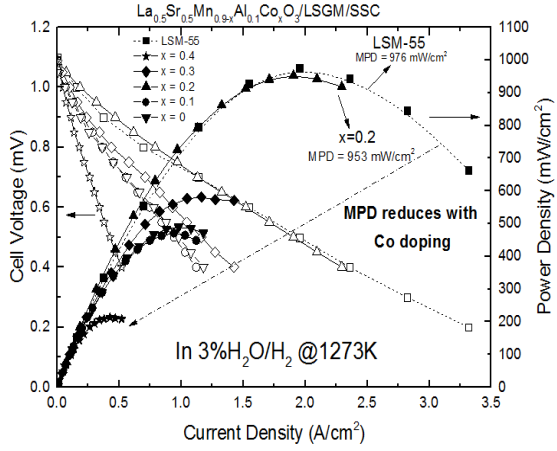


Figure 1 I-V/P curve of the $La_{0.5}Sr_{0.5}Al_{0.1}Mn_{0.9-x}Co_xO_3$ compounds using humidified H_2

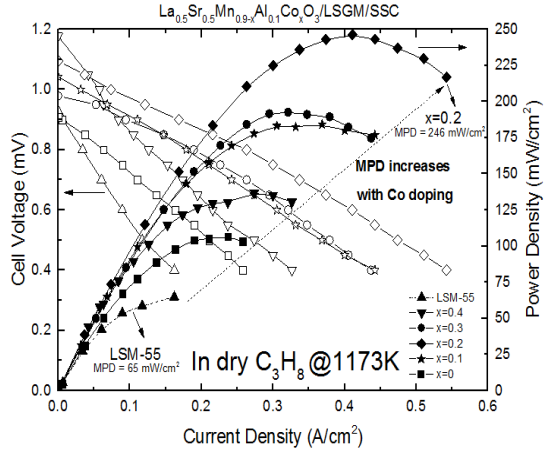


Figure 2 I-V/P curve of the $La_{0.5}Sr_{0.5}Al_{0.1}Mn_{0.9-x}Co_xO_3$ compounds using dry C_3H_8

Figure 2 shows I-V, I-P curves of the cell using dry C_3H_8 for fuel. OCV increases with increasing amount of Co and at x=0.4, OCV achieved to a potential as high as 1.2V, however, MPD is the largest at x=0.2 and it achieved to 0.25 W/cm^2 at 1173K. This is 5 times larger power density than that of LSM. In addition, there is no coke formation observed. Therefore, this study revealed that LSMA doped with 20 mol% Co is promising as anode for SOFC using dry C_3H_8 for fuel.

(1) T. Ishihara, S. Fukui, M. Enoki, and H. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.* **153 (11)**, A2085 (2006).

1N19

(La,Sr)CoO_3 表面での Sr 偏析と安定性に関する理論解析

○石元孝佳 [1]，佐藤賢治 [1]，古山通久 [1]（九州大 [1]）

Theoretical Study of Sr Segregation and Stability on (La,Sr)CoO_3 Surface

Takayoshi Ishimoto,[1] Kenji Sato,[1] and Michihisa Koyama [1] (Kyushu Univ. [1])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)におけるカソード電極性能を決定する要因の一つとして、カソード材料として用いられるドープ型 $LaCoO_3$ 系酸化物の電子状態の影響が考えられる。電子状態制御によりカソード材料表面での酸素の吸着・解離・取り込みを促進することが出来れば高効率電極材料設計指針を得ることが期待される。ところが SOFC 動作環境下における $LaCoO_3$ 系酸化物表面は Co イオンのスピン状態変化 [1]、ドープした Sr などの偏析 [2]、酸素空孔の分布などが構造や電子状態に影響を及ぼしあっており、理想的な表面構造の解析のみでは実現象を理解することは難しい。そこで本研究では、Sr ドープ型の(La,Sr)CoO_3 の表面構造モデルを用いて Sr の偏析による安定性および酸素空孔形成エネルギーについて密度汎関数理論(DFT)を用いて解析した。また(La,Sr)CoO_3 表面モデル上での酸素吸着･解離エネルギーを算出した。

２．計算方法

本研究では、立方晶の $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$結晶構造から LaO 面で終端した(001)面を作成し、図 1 に示すような 5 層からなるユニットセルとして取り上げた。Sr が LaO 層に 2 原子ずつ 3 層に均一に分布した構造を基準とし、Sr が不均一に分布したモデル構造を作成した。安定構造およびエネルギーの計算は交換相関汎関数に GGA-PBE、PAW 法を使用し、k-point を 2x2x1、エネルギーカットオフを 600eV として実行した。DFT 計算には VASP プログラムを使用し、電子相関の補正として＋U パラメータを設定した。

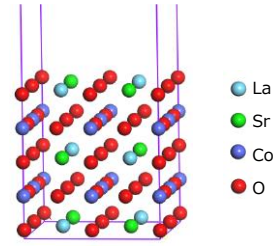


Fig. 1 Surface model of LaO-terminated $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(001).

３．結果および考察

まず Sr が偏析したモデルを 6 種類作成し、Sr が均質に分布したモデル構造とのエネルギーを比較した(表 1)。ここで 3 つの数字は左から 1、3、5 層目の Sr の数に対応しており、例えば 312 モデルの場合、1 層目(表面)に 3 個、3 層目に 1 個、5 層目に 2 個の Sr が分布していることを意味している。表 1 には各 Sr 偏析モデルにおいて最も安定な Sr の分布モデルの結果を示している。Sr の均質分布モデル(222)に比べ、Sr の表面に偏析したモデル(312, 321, 402, 411)は負の値を示しておりより安定な構造であることがわかる。逆に Sr の偏析が極端に進んだモデル(330, 420)は不安的な構造となった。

Table 1 Relative energy of Sr segregated models.

Model	ΔE (eV)
222	0.00
312	-1.95
321	-1.20
330	0.57
402	-0.95
411	-1.16
420	0.91

続いてこれらのモデルを用いて 1、2、3 層目に対する酸素空孔の形成エネルギーを算出した。Sr の均質に分布したモデル(222)に比べて、Sr 偏析モデルは酸素空孔形成エネルギーが大きくなっていた。これは Sr が表面に偏析した場合、酸素空孔の形成が阻害される可能性を示唆している。Sr の偏析が酸素の吸着・解離に与える影響については当日報告する。

【謝辞】

九州大学稲盛フロンティア研究センターの研究活動は京セラ(株)の支援により行われた。また本研究は JST-CREST の支援により行われた。加えて本研究は九州大学情報基盤研究開発センターの高性能アプリケーションサーバ(HA8000-tc/HT210)を用いて行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

(1) T. Ishimoto, Y. Ito, T. Tada, R. Oike, T. Nakamura, K. Amezawa, and M. Koyama, *Solid State Ionics*, **285**, 195 (2016).

(2) M. Kubicek, G. M. Rupp, S. Huber, A. Penn, A. K. Opitz, J. Bernardi, M. Støger-Pollach, H. Hutter, and J. Fleig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 2715 (2014).

1N20

燃料電池カソード材料 $La(Ni_{1-x}Fe_x)O_{3-\delta}$ の $x \leq 0.4$ における導電率の再評価

○足立 善信[1]，畑田 直行[1]，廣田 健[2]，加藤 将樹[2]，宇田 哲也[1]，（京都大学[1]，同志社大学[2]）

Re-evaluation of the electrical conductivity of SOFC cathode material, $La(Ni_{1-x}Fe_x)O_{3-\delta}$ at $x \leq 0.4$

Yoshinobu Adachi[1], Naoyuki Hatada[1], Ken Hirota[2], Masaki Kato[2], and Tetsuya Uda[1] (Kyoto Univ.,[1] Doshisha Univ.[2])

1．目的

ペロブスカイト型酸化物である $LaNiO_3$ と $LaFeO_3$ の固溶体, $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (LNF) はクロム被毒に強いカソード材料として注目されている[1]。LNF の導電率は Fe 濃度 (x) に依存し、x=0.4 において極大を取る可能性が示されている[2]。そのため、x=0.4 の LNF の物性が多くの研究者により調査されてきた。

しかし、x が小さい場合には LNF は高温で還元分解しやすく、特に $x \leq 0.3$ の場合、大気中では 1000-1150 °C 以下でのみ安定となる[3]。従って、x が小さい場合には高温焼結による緻密化が難しく、焼結密度の低さや試料の還元分解により導電率が過小評価されていた可能性がある。そこで、大気中や真空中での焼結により x=0, 0.2, 0.4 の緻密体を作製し、試料の還元分解が起こった場合には熱間等方加圧法 (HIP) により高酸素分圧下で再酸化した。そして、得られた LNF 緻密体を用いて導電率の組成依存性を再調査した。

2．実験

x=0 の試料は硝酸塩溶液の凍結乾燥により作製した粉末を 800 °C の Ar 中で熱処理し、x=0.2, 0.4 の試料は酸化物原料を混合し大気中の 1100 °C で熱処理した。その後、それらを 50 時間ボールミルし 200MPa で一軸成型した。成型体は真空中または大気中の 1225-1300 °C で焼結した。これを Ar-20%O_2 ガスを用いて、総圧 153-196 MPa, 温度 1250 °C で 3-5 時間 HIP 処理した。ペレットの一部を粉砕して XRD 分析を行った後、直流四端子法にて導電率を測定した。

3．結果および考察

x=0.4 のペレットは大気中の 1300 °C 焼結で還元分解が生じなかったため HIP 処理は行わなかった。x=0, 0.2 のペレットは HIP を用いた再酸化によりペロブスカイト型構造のほぼ単相となった (Fig.1)。また、各ペレットの相対密度はいずれも 97% 以上であった。

導電率はペレットの相対密度に大きく依存するため、相対密度 90% 以上の LNF の導電率を Fe 濃度 (x) に対してまとめると Fig.2 のようになる。この結果から、LNF の導電率は $LaNiO_3$ が最大で Fe 濃度と共に単調に減少し極値を持たないことが分かった。

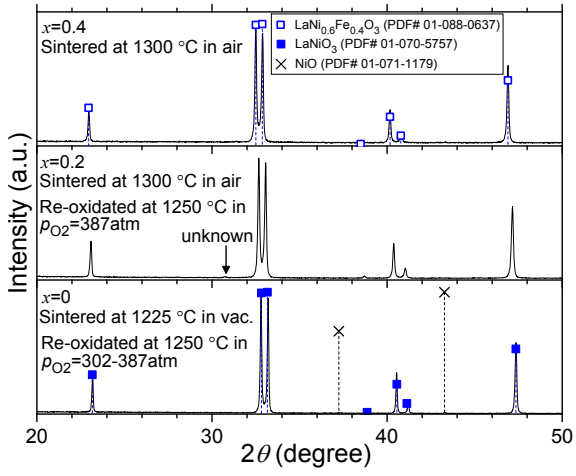


Fig.1. Powder X-ray diffraction patterns of $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ dense bodies.

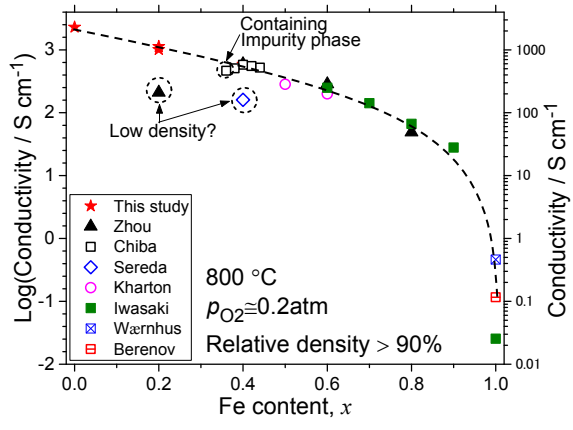


Fig.2. Fe content dependence of the electrical conductivity of $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ at 800 °C. (The relative densities ≥ 90%)

(1) T. Komatsu *et al.*, *J. Power Sources*, **176**, 132 (2008).
(2) R. Chiba *et al.*, *SSI*, **124**, 281 (1999).
(3) E.A. Kiselev and V.A. Cherepanov, *J. Solid State Chem.*, **183**, 1992 (2010).
(4) X.-D. Zhou *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, J133 (2006).
(5) V.V. Sereda *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 6028 (2015).
(6) V.V. Kharton *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1311 (1999).
(7) K. Iwasaki *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **430**, 297 (2007).
(8) I. Wærnhus *et al.*, *SSI*, **176**, 2609 (2005).
(9) A. Berenov *et al.*, *SSI*, **179**, 1090 (2008).

1N21

$Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$空気極と電解質界面の安定性

○千葉玲一，石井寛人，近藤友貴，苫米地彰人，小形武美，小林巧征　（日本大学工学部）

Interface compatibility between $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ air electrode and ceria electrolytes

Reiichi Chiba, Hiroto Ishii, Tomoki Kondou, Akito Tomabechi, Takemi Ogata, Yoshiki Kobayashi (Nihon University)

１．目的

$Pr_2NiO_{4+\delta}$ は，混合伝導体であり [1]，空気極材料として優れた特性を持つ [2]．しかし，GDC などセリア系電解質と接すると相互拡散により，比較的低温でも $Pr_2NiO_{4+\delta}$相が破壊される [3]．そこで $Pr_2NiO_{4+\delta}$の A サイトを Sr で置換する事で結晶構造を安定化し，セリア系電解質,およびジルコニア系電解質との界面安定性の向上を試みた．

２．実験

空気極材料となる $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (x=0, 0.25, 0.5) 粉末を固相反応法(1300°C)により合成し，ボールミルにより微細化(約 1μm)した．空気極と電解質(8YSZ または $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$)の粉末を(A サイト原子と Ce(Gd)或いは, Zr(Y)が 1:1 となるモル比で)混合し 700°C～1300°C，2 時間で焼成した．これらの粉末試料において生成された相の同定を粉末 X 線法により行い，リートベルト法で各相の焼成後の残存相の重量比を求める事で,電解質材料との界面安定性を評価した．

３．結果および考察

Fig.1 に $Pr_2NiO_{4+\delta}$と $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$(CGO)，**Fig.2** にジルコニア(8YSZ)との混合物を 1100℃ 2 時間焼成後の X 線回折パターンを示す．CGO と $Pr_2NiO_{4+\delta}$との組み合わせでは，蛍石相($Ce(Pr)O_{2-\delta}$)と NiO 相のみのピークが強く現れ，元の空気極の $Pr(Sr)NiO_{4+\delta}$相はほとんど残っていない．しかし Pr を Sr で 0.25 置換した試料では $Pr(Sr)NiO_{4+\delta}$相(PDF-086-0870)が約 50%残っており，Sr で 0.5 置換した試料では，$Pr(Sr)NiO_{4+\delta}$相が約 80%残っていた．この様に Sr 置換により $Pr(Sr)NiO_{4+\delta}$相と GDC との界面が安定化することが分かった．より高温の焼成でも GDC との反応量が減り，GDC との界面が安定化されていた．

一方，YSZ との界面は **Fig.2** に示す様に，Sr の置換量を増やす事により，YSZ と反応し易くなり $SrZrO_3$ 相が生成され，この結果 $Pr(Sr)NiO_{4+\delta}$相の量が減少した。以上，$Pr_2NiO_{4+\delta}$の A サイトを Sr で置換する事はセリアとの界面を安定化させるが，ジルコニアとの界面では, Sr 原子のジルコニア側への拡散により $SrZrO_3$ が生成される為，不安定化した．

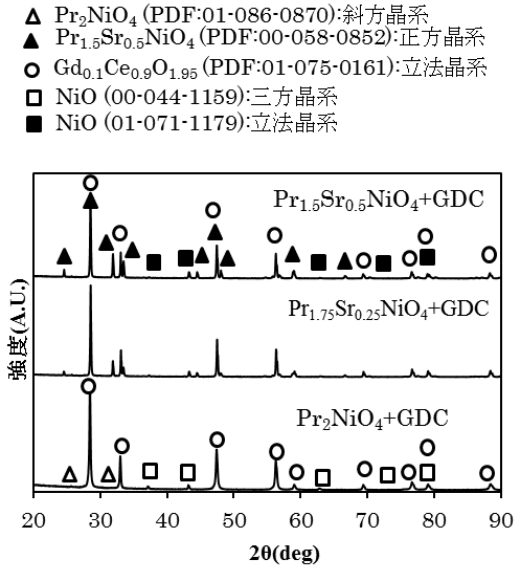


Fig.1. XRD patterns for $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (x=0, 0.25, 0.5) and GDC powders fired at 1100°C for 2 hours.

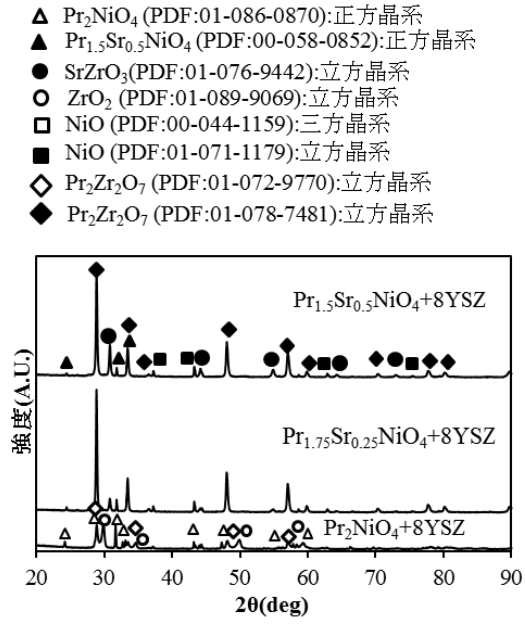


Fig.2. XRD patterns for $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ (x=0, 0.25, 0.5) and YSZ powders fired at 1100°C for 2 hours.

参考文献

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

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

(3)千葉玲一,石井寛人,五老海伸行,七尾 祐基,菅野浩紀, 折笠大樹，*電気化学会第82回大会講演要旨集,1C07(2015)*.

1N22

パターン緻密膜電極を用いた SOFC 空気極における Cr 析出現象の解析

○進藤勇佑，藤巻義信，中村崇司，八代圭司，井口史匡，湯上浩雄，川田達也，雨澤浩史
（東北大）

Investigation of Cr-deposition in SOFC cathode
by using the patterned thin film electrode

Yusuke Shindo, Yoshinobu Fujimaki, Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Fumitada Iguchi,
Hiroo Yugami, Tatsuya Kawada, Koji Amezawa (Tohoku Univ.)

１．目的

SOFC システム部材から揮発した六価 Cr 含有ガスが空気極に到達し、Cr 化合物が析出することで性能劣化を引き起こす問題は、Cr 被毒として知られている。Cr 被毒の最もよく知られた形態は $SrCrO_4$ の析出である。この析出は、Cr の価数変化を伴わない、Cr 含有ガスと電極中の Sr との化学反応である。一方この他にも、Cr_2O_3 など、Cr の還元を伴う Cr 化合物の析出も想定される。この反応は、電荷の授受を要することから、空気極における酸素還元反応により促進されると考えられる。空気極での酸素還元反応は、一般に、多孔体電極内部の電極／電解質界面近傍の数～数十μm 内で分布を持ちながら進行する [1, 2]。そのため、上述のように機構の異なる複数の Cr 被毒モードが存在する場合、それらを分離して評価することは難しい。また、多孔体電極の場合、Cr 含有ガスの濃度が電極表面と電極／電解質界面とで大きく異なるケースも想定され、そのような場合、Cr 被毒現象の正確な理解はさらに難しくなる。

本研究では、当グループで提案されたパターン緻密膜電極 [3] を使用することで、Cr 被毒の定量評価、機構解明を試みた。パターン緻密膜電極では、電極反応に伴う電流は、ゲート部と呼ばれる電解質と電極の接触部を起点として分布する。また、電極表面に到達する Cr 含有ガスの濃度も、電極部位に依らず、理想的には均質と見なせる。本研究では、$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$（LSC）をモデル空気極材料として用いた。

２．実験方法

フォトリソグラフィーとパルスレーザー堆積法を用い、$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$（GDC）焼結体上に $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$（LSC）パターン緻密膜電極（膜厚 800 nm、作用極）を作製した。電極／電解質間に、300 μm 間隔で 1 μm 幅のゲートを設けた Al_2O_3 薄膜を挿入し、ゲート部においてのみ電極と電解質が接する構造とした。GDC の周囲に参照極として Pt 多孔体を、裏面に対極として LSC と Pt の混合物を塗布し、焼結した。Cr 被毒実験は 973 K、$p(O_2)$=1 bar、$p(H_2O)$=0.019 bar で行った。まず、湿潤 O_2 ガス中において、電極過電圧にして-210 mV に相当する電圧を作用極に印加した。電極特性が比較的安定するのを待った後、電圧を印加したまま、973 K に保持した Cr_2O_3 粉末カラムに通した湿潤 O_2 ガスを導入した。試験中は交流インピーダンス測定を繰り返し、電極反応抵抗の経時変化を評価した。Cr 被毒試験後、取り出した電極に対し、SEM/EDS、SIMS、STEM/EDS、EPMA による形態観察および元素分析を行った。

３．結果および考察

ゲート部付近に多くの析出物が見られた部位に対し、SIMS による元素ラインスキャン分析を行った。^{52}Cr についての結果を Fig. 1 に示す。この結果から、少なくともこの部位においては、ゲートを中心として Cr が析出していることが分かった。オペランドマイクロ XAS 測定、交流インピーダンス測定を用いた以前の研究より、厚み 400 nm の LSC パターン緻密膜電極では、Cr 蒸気を含まない同様の温度、酸素分圧条件において、ゲート部から約 30 μm 以内の領域で電極反応が起きていることが報告されている [3]。この結果より、膜厚の違いを考慮すると [1]、今回測定に用いた膜厚 800 nm のパターン緻密膜電極ではゲート部から約 40 μm 以内の領域において電極反応が進行していたと考えられる。この領域は、Fig. 1 において Cr 析出が観測された領域と一致する。以上から、Fig. 1 で観察された部位では、電極反応が進行している領域において優先的に Cr が析出する Cr 被毒モードが存在することが示唆された。

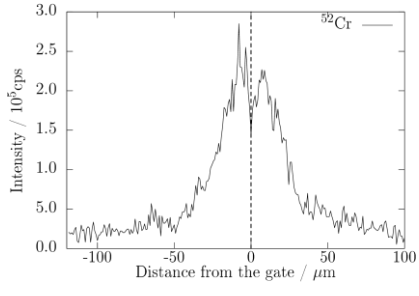


Fig. 1. SIMS line profile of ^{52}Cr obtained over the gate of the LSC patterned thin film electrode after the Cr-poisoning test.

参考文献

1. Y. Lu, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (4) B513-B525 (2009).
2. Y. Fujimaki, *et al.*, *Electrochem. Soc. Trans.*, **57** (1), 1925-1932 (2013).
3. K. Amezawa, *et al.*, *Electrochem. Soc. Trans.*, **66** (2), 129-135 (2015).

1N23

低濃度 Cr 含有蒸気による LSCF 空気極の被毒現象解明:通電の効果

○石山　智大[1]，趙　度衡[1]，岸本　治夫[1]，Katherine Develos-Bagarinao[1]，
山地　克彦[1]，堀田　照久[1]，横川　晴美[1,2]
（産業技術総合研究所[1]，東京大学[2]）

Reaction mechanism of LSCF cathode with chromium containing vapor in current applying condition.

T. Ishiyama,[1] D.H. Cho,1 H. Kishimoto,[1] K. Develos-Bagarinao,[1] K. Yamaji,[1] T. Horita[1] and H. Yokokawa [1,2]
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [1], The University of Tokyo [2])

１．目的 固体酸化物形燃料電池（SOFC）の出力低下につながる劣化要因の一つに空気極の Cr 被毒現象が挙げられる。不純物成分の Cr は、SOFC スタックのインターコネクタやガス配管などの金属材料が高温にさらされることで供給ガスと共に $CrO_2(OH)_2$ および CrO_3 として空気極に到達する[1]。我々は SOFC の長期信頼性確保に資する知見を得るため、コイン型セルを用いた $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)空気極の Cr 被毒挙動について加速試験法の検討を進めている。これまでに、実機 SOFC スタックにより近い状況となる低濃度の Cr 含有蒸気を供給して、通電下で起きた被毒現象など報告している[2,3]。本研究では、700℃において通電の有無で LSCF 空気極の Cr 被毒挙動の違いを調べた。電極内部の Cr および生成不純物の分布を比較し、通電による電気化学ポテンシャルの変化などの影響と Cr の被毒現象との相関を研究した。

２．実験 電解質に $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$(信越化学工業)、空気極に $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(ノリタケ)、対極に Pt ペースト電極を用いた電解質支持型のコインセル(Φ20mm, t=1.0mm, 電極面積 0.785cm^2)を作製した。セルの外周部に Pt 線を巻き付け参照電極とした。LSCF 空気極には 1%H_2O を含む加湿空気、対極には乾燥空気を供給した。700℃で 0.3A(0.382 A/cm^2)の一定電流を印加し、セル性能の安定化(100 時間程度)を待機した後、供給ガスの上流に設置した Cr_2O_3 をあらかじめ形成させた Cr 金属を 650℃に加熱した電気炉内に挿入することで Cr 含有蒸気(約 1.5×10^{-10}atm)の供給を開始した。開回路（OCV）条件での測定時には同様にセル性能を安定化した後に通電を停止し、Cr 蒸気の供給を開始した。LSCF 空気極のハーフセルインピーダンス測定をセル安定化後の通電の有無で行った。被毒実験後の LSCF 空気極での Cr 種の分布および微構造変化について SEM/EDX および WDS,SIMS で分析した。

３．結果および考察 Cr 被毒試験後に Cr の蓄積が顕著に観察されたガス供給口付近の LSCF 空気極の最表面側と空気極/電解質界面近傍の微構造および Cr 分布の分析結果を Fig.1 に示す。Cr 被毒試験後のセル内での Cr 成分の蓄積は OCV 条件、電流印加条件ともに空気極/電解質界面近傍と電極表面側の両方の領域で確認された。OCV 条件での被毒試験では、表面側と空気極/電解質界面で Cr は均一に分散して蓄積していることがわかった。他方、電流印加時のセルでは、空気極の最表面の領域に多量の Cr 成分の蓄積が確認された。すべての場所で、Cr の蓄積とほぼ同じ場所に Sr の濃集を確認できたことから、$SrCrO_4$ が生成していると推察される。Cr 源となる $CrO_2(OH)_2$ 蒸気中の Cr の価数は 6 価（Cr^{6+}）であり、$SrCrO_4$ 中の Cr の価数と等しく、電気化学的な酸化還元反応によらず LSCF 空気極と反応したことが示唆される。高濃度 Cr 蒸気を用いた既報の中で、通電により GDC/LSCF 界面から LSCF 中の Sr が $Sr(OH)_2$ として揮発する[4]ことで Sr と Cr の反応性が高くなる反応モデルを提案している[5]。今回の結果においても同様な現象で電極表面側に Sr 成分が供給されることでより顕著に $SrCrO_4$ が生成したと推察した。

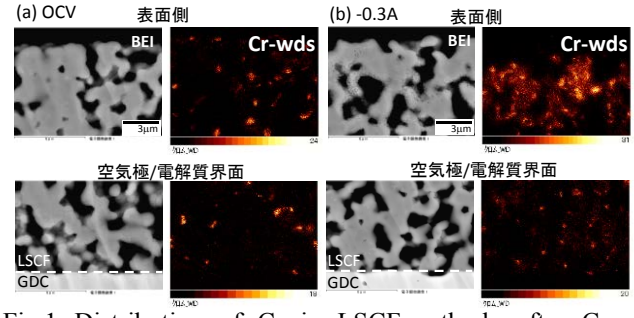


Fig.1 Distribution of Cr in LSCF cathode after Cr poisoning test (a) after open circuit condition and (b) current applied condition.

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

参考文献：(1) C. Gindorf *et. al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2005) 384–387.
(2) 趙ら、第 24 回 SOFC 研究発表会 24-211B (2015 年 12 月), (3) D.H. Cho *et. al.*, *ECS Trans.* **68** (2015) 1039.
(4) A. Mai *et. al.*, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1965. (5) D.H. Cho *et. al.*, *ECS Trans.* **50** (2013) 125.

1N24

LSCF-SDC 酸素極の可逆作動特性に対する SDC 中間層の影響

○志村和樹[1]，西野華子[2]，柿沼克良[2]，Manuel E. Brito[3]，内田裕之[2,3]（山梨大学・大学院医学工学総合教育部[1]，燃料電池ナノ材料研究センター[2]，クリーンエネルギー研究センター[3]）

Effect of SDC interlayer on performances of LSCF-SDC oxygen electrode under reversible operation
Kazuki Shimura[1], Hanako Nishino[2], Katsuyoshi Kakinuma[2], Manuel E.Brito[3], and Hiroyuki Uchida[2,3]
(Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering[1], Fuel Cell Nanomaterials Center[2], Clean Energy Research Center, University of Yamanashi[3].)

１．目的

固体酸化物形電解セル(Solid Oxide Electrolysis Cell：SOEC)は原理的に最も高い効率で水蒸気から純水素を製造できる。また、逆作動させると固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell：SOFC)として高効率発電が可能であるため、活発に研究が進められている。我々は、これまでに $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)にサマリアドープセリア ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$, SDC)を混合することにより、可逆作動セル用酸素極として高い性能を示すことを報告した [1)]。また、LSCF と 8 mol%イットリア安定化ジルコニア(YSZ)電解質との固相反応による $SrZrO_3$ のような高抵抗層の生成を抑制するために SDC 中間層を用いると、アノードとして約 5000 時間安定に作動することも見出した [1)]。これまでに、電極材料の前処理や調製方法を見直すことにより性能の大幅な向上が得られている [2)]。本研究では、YSZ 電解質両面に 2 種類の方法で SDC 中間層を焼き付け、その上に LSCF-SDC 酸素極を取り付けた対称型セルを調製し、SDC 中間層が電極性能に与える影響を検討した。

２．実験

YSZ ディスク(直径 13 mm、厚さ 1 mm)電解質上の両面に、オクチル酸 Ce, Sm 混合溶液をスピンコーティング法により塗布・熱分解を数回繰り返し最終的に 1050 °C、2 h 焼成した(o-中間層と略記)。他方、Ce, Sm の硝酸塩水溶液を YSZ 電解質上の両面にスクリーンプリント法により塗布・熱分解を数回繰り返し、最終的に 1150 °C、4 h 焼成した(n-中間層と略記)。両方の中間層の厚さは約 1.5 μm であった。LSCF 粉末と SDC 粉末(体積比 60：40)、増孔剤、バインダーを混合したペーストを SDC 中間層上にテープキャストし、1050 °C で 1 h 焼成して対称型セル(LSCF-SDC/SDC 中間層/YSZ/SDC 中間層/LSCF-SDC)を作製した。YSZ ディスクの周囲に Pt 線を巻き付けて空気参照極とした。両電極室に 30 cm^3 min^{-1} の流速で純酸素を供給し、カレントインタラプタ法によりオーム損を除去した分極を測定した。

３．結果および考察

LSCF-SDC 対称型セルでのカソード及びアノード分極曲線を Fig. 1 に示す。900 °C においては両セルの性能に大きな差異は見られなかった。運転温度を 800 °C に下げると、o-中間層を用いたセルの方が n-中間層を用いたセルよりも性能が高くなった。前者のセルの方が交換電流密度 j_0 の値が大きく、三相界面の増大が示唆された。さらに高電流密度域で性能の差がより大きくなっていた。電極層の厚さ約 30 μm と気孔率 60 %は両セルで等しいことから、SDC 中間層を経ての伝導パスが異なる可能性を考え、SEM-EDX で断面を観察した。n-中間層は部分的に亀裂があり、厚さに不均一な部分も観察された。他方、o-中間層は厚さが均一で緻密であった。これらの結果より、o-中間層を用いた酸素極では、作用面積全体にわたって均一で充分な酸化物イオン伝導パスが確保され、高電流密度域まで高い性能を示したと考えられる。LSCF-SDC 電極層と SDC 中間層のイオン伝導率が十分高い 900°C ではこの効果は小さいが、低温作動になるほど均一で平坦な中間層が耐久性向上ばかりでなく性能向上に重要になることがわかった。

本研究は JST-ALCA により行われた。関係者各位に感謝する。

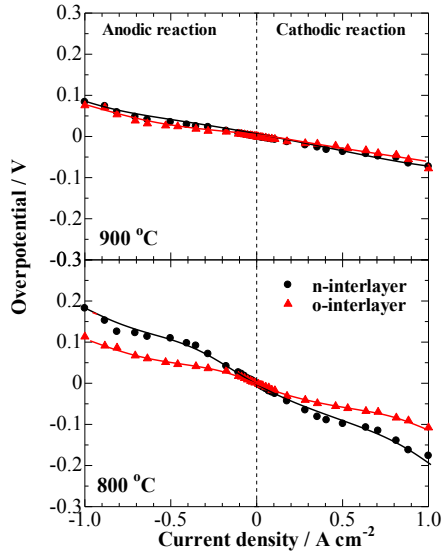


Fig. 1 IR-free polarization curves of LSCF-SDC composite electrode on o-interlayer and n-interlayer measured under anodic operation (SOFC) and cathodic operation (SOEC) with dry O_2 gas.

1) Y. Tao, H. Nishino, S. Ashidate, H. Kokubo, M. Watanabe, and H. Uchida, *Electrochim. Acta*, **54**, 3309 (2009).
2) K. Shimura, H. Nishino K. Kakinuma, M. E. Brito, M. Watanabe and H. Uchida, *81st Annual meeting of The Electrochemical Society of Japan*, 1G17 (2014).

1N25

Microstructural changes in PLD-grown GDC interlayer and its influence on electrochemical properties of LSCF/GDC/YSZ triplets

Jeffrey C. De Vero[1], ○Katherine Develos-Bagarinao[1], Do-Hyung Cho[1], Haruo Kishimoto[1]
Tomohiro Ishiyama[1], Katsuhiko Yamaji[1], Teruhisa Horita[1], Harumi Yokokawa[1,2]
[1]Research Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki, Japan
[2]Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo, Japan

1. Introduction

Evaluation of microstructural changes in gadolinia-doped CeO_2 (GDC) barrier layer and their influence on the electrochemical properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)/GDC/8 mol % yttria-stabilized zirconia (YSZ) triplets is critical in the understanding of the degradation mechanism affecting cell performance. In this work, we fabricated the GDC interlayers by pulsed laser deposition (PLD) technique which allows for a dense reaction barrier between LSCF and YSZ. We then performed open-circuit voltage electrochemical impedance spectroscopy allowing evaluation of polarization and ohmic resistance losses and correlated it with the changes in the microstructure of GDC.

2. Experimental

We prepared the GDC interlayers with a thickness of about 2.5 µm using PLD with the following conditions: 200 mJ laser energy per pulse, 10Hz repetition rate, 5 Pa oxygen partial pressure, and 750ºC deposition temperature. The GDC/YSZ couples were fired using a multi-step annealing in air consisting of 1400ºC for 1.5 hr followed by 1000ºC for 10 hr. This heat treatment results in a relatively dense GDC interlayer with minimal cracks and pores. The porous LSCF cathode layer with 12.0 µm-thickness and 10 mm diameter was then screen-printed on top of GDC surface and fired at 1080ºC for 3.5 hr in air. Platinum (Pt) paste printed on the other side of the YSZ was used as the counter electrode, and Pt wire wound around YSZ as the reference electrode. The LSCF/GDC/YSZ/Pt was fired at 1000ºC for 2 hr in air. The impedance spectra were measured in open-circuit voltage (OCV) condition at 800ºC in 50mL/min airflow for 300 hr. The microstructure, composition and cation diffusion behavior of LSCF/GDC/YSZ triplets were comprehensively investigated using a variety of characterization techniques including SEM-EDS, XRD, and SIMS.

3. Results and Discussion

Fig. 1 (a) and (b) show the SEM backscattered electron images of LSCF/GDC/YSZ triplets before and after OCV at 800ºC in air. The GDC interlayer showed a high density of pores and grain boundaries (*gb*) particularly in the vicinity of the YSZ electrolyte as compared to the as-prepared triplets. These features of GDC interlayer after OCV may have a strong effect on the electrochemical properties of the triplets. We also observed $SrZrO_3$ (SZO) formed at the LSCF/GDC interface after the test. Fig. 1(c) shows the evaluated low-frequency polarization (R_p), ohmic (R_o) and area-specific (*ASR*) resistances as a function of time derived from the equivalent circuits of the impedance spectra measured at 800ºC in OCV. We find a significant increase in the polarization resistance, R_p and *ASR* values after OCV. These increase in resistances is consistent with the microstructural changes in GDC interlayer as well as the formation of SZO at the LSCF/GDC interface after OCV. Further details including SIMS analysis and characterization results for the samples before and after cell test will be discussed during the presentation.

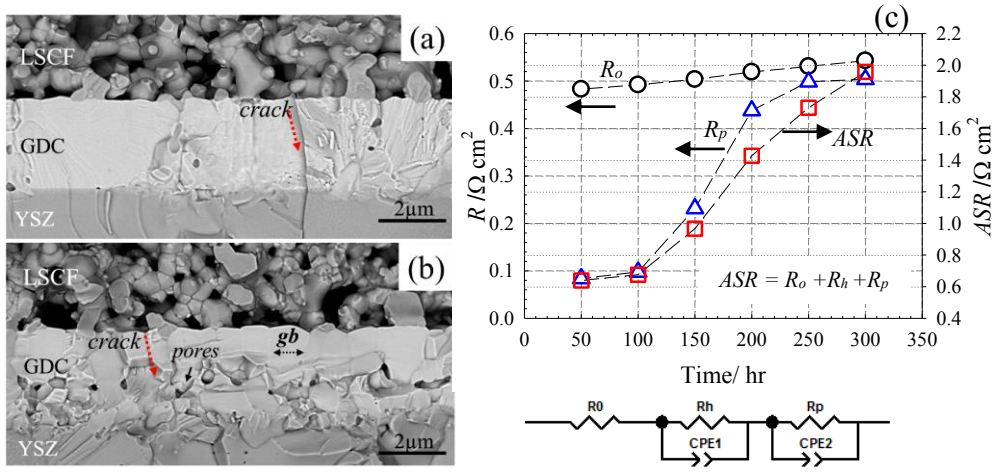


Fig. 1 SEM backscattered electron images of (a) as-prepared and (b) tested at 800ºC in OCV for 300 hr in air. Fig. 1(c) Low-frequency polarization resistance (R_p), ohmic resistance (R_o), and *ASR* (sum of R_o, R_p and high-frequency polarization resistance R_h) as a function of operating time. Equivalent circuit used is shown in the figure.

1N26

中低温域駆動型 SOFC 用(La,Sr)(Co,Ni)O_3 薄膜電極の組成が電気特性に及ぼす影響

○永原和聡[1]，塩田　忠[1]，西山昭雄[1]，脇谷尚樹[2]，Cross Jeffrey Scott[1]，櫻井　修[1]，篠崎和夫[1]
（東京工業大学[1]，静岡大学[2]）

The Effect of Composition of (La,Sr)(Co,Ni)O_3 thin film Electrodes on Electrical Property for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells

Kazuto Nagahara,[1] Tadashi Shiota,[1] Akio Nishiyama,[1] Naoki Wakiya,[2] Jeffrey Scott Cross,[1] Osamu Sakurai,[1] and Kazuo Shinozaki[1] (Tokyo Tech.,[1] Shizuoka Univ.[2])

１．背景と目的

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は発電効率に優れている一方，700 ºC 以上での使用が一般的であるため，耐久性の向上や使用場所の拡大などの観点から駆動温度の低温化が望まれている．その実現には，中低温域において，固体電解質の酸化物イオン伝導抵抗の低減と，酸素交換反応を十分に引き起こす電極の両方が必要である．中低温域で使用する電極には，これまで Pt が多く使われてきた．しかし，コスト削減のためにはより安価な電極材料が求められている．我々は，酸化物イオン-電子混合導電体の(La,Sr)(Co,Ni)O_3 (LSCN)に着目し，既往の研究[1]で，$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.98}Ni_{0.02}O_{3-\delta}$ 電極を用いた YSZ 酸素センサが 200 ºC でも駆動することを示した．このように，LSCN は中低温域動作に優れた電極材料であることが期待される．しかし，電極性能を左右すると考えられる組成について詳細な検討は行っていなかった．そこで本研究では，LSCN 薄膜電極の Ni 添加量の変化が電気特性に及ぼす影響を調査した．

２．実験

パルスレーザー堆積(PLD)法により，2 端子櫛形形状の $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.48)薄膜電極を，モデル電解質の YSZ(100)単結晶基板上に製膜した．電極の膜厚は 250±5 nm であった．比較用試料として同形状の膜厚 113nm の Pt 薄膜電極を DC スパッタリング法により製膜し，製膜後に 500 ºC, 1 h，大気中でのアニールした．作製した LSCN/YSZ 及び Pt/YSZ の面内方向電気特性を直流・交流測定により評価した．直流測定では 1 V の電圧を印加し，10 min 経過時の抵抗値 R_{total} を求めた．交流測定は 1 V_{rms}，10 Hz - 10M Hz の条件で行い，インピーダンスプロットの等価回路フィッティングから YSZ 電解質抵抗 R_{YSZ} を求めた．各測定を大気圧下，200 - 400 ºC の範囲で 50 ºC ごとに行った．測定結果から，電極抵抗 $R_{electrode}$ (= R_{total} - R_{YSZ})を算出し，各抵抗値のアレニウスプロットから，活性化エネルギーを算出した．また，室温，大気圧下での LSCN 薄膜自身の抵抗 R_{LSCN} を 2 端子法により求めた．

３．結果および考察

R_{YSZ} の活性化エネルギーが全ての試料で 1.3 eV 程度であったため，R_{YSZ} が YSZ 電解質抵抗を表すことを確認した．250 ºC での Ni 添加量 x に対する LSCN 電極抵抗 $R_{electrode}$ のグラフを Fig.1 に示す．x = 0.1 のときに $R_{electrode}$ は最小値を示すことがわかり，この傾向は 200 ºC から 400 ºC においても同様であった．LSCN 薄膜自身の抵抗 R_{LSCN} もまた，上記全ての温度域で x = 0.1 のときに最小値を示した．混合導電体である LSCN の電気伝導は，電子伝導と酸化物イオン伝導の和となるが，その割合は電子伝導が圧倒的に大きい．そのためこの結果は，LSCN 薄膜電極の電子伝導が，電極での中低温域における酸素交換反応に影響を及ぼすことを示唆している．250 ºC での Pt 電極抵抗は 18.05 MΩ であった．更に，200 ºC から 400 ºC 全域で x = 0.1 の $R_{electrode}$ は Pt 電極抵抗よりも低くなったことから，$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ が中低温域で Pt に代わる電極材料として使用できる可能性があると考えられる．

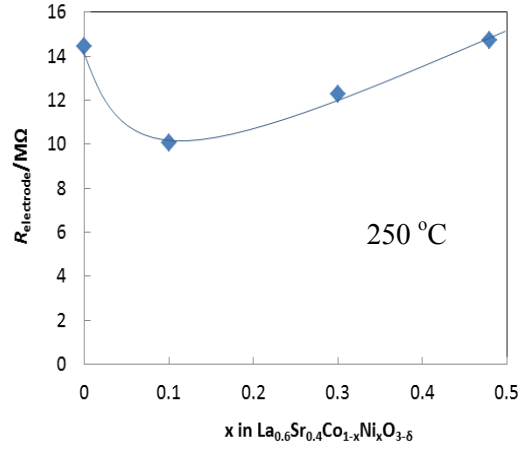


Fig.1. x in $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ dependence of $R_{electrode}$ of LSCN at 250 ºC. $R_{electrode}$ of Pt is 18.05 MΩ.

1) K. Nagahara, Master's thesis, Tokyo Institute of Technology (2014)

1N27

ランタンシリケート系電解質の正極界面抵抗の評価

○小林 美緒[1], 嶺重 温[1], 斉藤 篤史[1], 丹下 実香[1], 矢澤 哲夫[1], 吉岡 秀樹[2]
（兵庫県立大・工[1], 兵庫県工技セ[2]）

Evaluation of Cathode/Electrolyte Interfacial Resistance in Lanthanum Silicate-Based Electrolyte Cells

Mio Kobayashi,[1] Atsushi Mineshige,[1] Atsushi Saito,[1] Mika Tange,[1] Tetsuo Yazawa,[1] and Hideki Yoshioka[2]
(University of Graduate School Hyogo of Engineering,[1] Hyogo Prefectural Institute of Technology[2])

１．目的

現在、地球環境問題を背景に高効率で環境調和性に優れたエネルギー変換デバイスの開発が期待されており、我々はエネルギー変換効率の高い固体酸化物形燃料電池（SOFC）に注目している。中山ら[1]によって発見された酸素過剰型酸化物、ランタンシリケート ($La_{9.33+x}Si_6O_{26+1.5x}$: LSO) は良好な酸化物イオン (O^{2-}) 導電体であり、導電率の温度依存性が低いため、SOFC 用の新規固体電解質材料として期待されている。しかし問題点として、LSO を電解質としたときの正極／電解質界面の抵抗が高く、燃料電池の性能が十分に発揮されていないことが挙げられる。そこで本研究では、最適な正極と電解質の組み合わせを決定し、正極／電解質界面の抵抗を低減させること、また、種々の条件で作製した LSO 電解質セルについて、交流インピーダンス法によって界面抵抗の支配因子を明らかにすることを目指した。

２．実験

組成が $0.92(La_{10}(Si_{5.8}Al_{0.2})O_{26.9})$-$0.08FeO_\gamma$ (ALSO)、$La_{9.8}(Si_{5.7}Mg_{0.3})O_{26.4}$ (MDLS) である 2 組成の LSO 電解質（直径 18 mm、厚さ約 2 mm）を固相法によって合成した。この電解質の両面に、正極材料として $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ (LSCF-6428)または$(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ (LSCF-6482)をスクリーン印刷し、900°C で 1 時間焼き付けて対称セルを作製した。正極／電解質界面抵抗の評価には二端子交流インピーダンス法を用い、得られる界面抵抗を面積比抵抗（ASR [Ωcm^2]）で表現し、検討を行った。界面構造の評価には SEM-EDX 分析を用いた。

３．結果および考察

種々の正極／電解質の組み合わせについて交流インピーダンス測定を行った結果、電解質には MDLS、正極材料には LSCF-6482 を使用した対称セルの界面抵抗が最も低いことがわかった。LSCF-6482/MDLS 対称セルの 600～800°C における界面抵抗の温度依存性を Fig. 1 に示す。界面抵抗は 600°C で 2.5 Ωcm^2 と大きな値であった。EDX によって界面の元素分布を調べると、電解質側から電極側へ元素拡散が起こっていることが確認されたことから、これが大きな界面抵抗の要因となっていると考えられる。そこで、この元素拡散を抑制するため、正極／電解質間に中間層として $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}$ (GDC) を導入した LSCF-6482/GDC/MDLS 対称セルを作製した。このセルの界面抵抗は、600°C で 0.53 Ωcm^2 となり大幅に改善した。これは中間層の存在により元素拡散が抑制され、正極反応が促進されたこと、また、正極と電解質の密着性が向上し、界面状態が改善されたことによるものだと考えられる。以上より、高効率な正極／電解質の界面が構築できた。

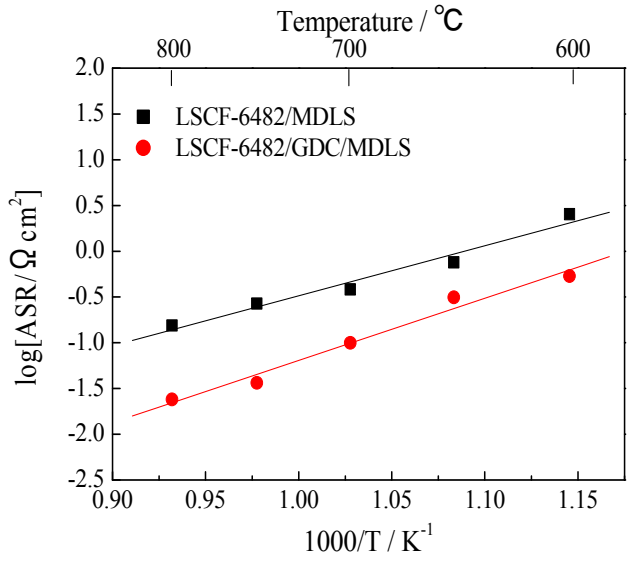


Fig. 1 Arrhenius plots of area specific interfacial resistance (ASR) of LSCF-6482/MDLS (■), and LSCF-6482/GDC/MDLS (●).

参考文献 (1) S. Nakayama, et al, *Chem. Lett*. 24, 431 (1995).

1N28

ランタンシリケート系電解質の粒界構造観察

○早川 光[1], 嶺重 温[1], 西本 琢磨[1], 平郡 章絵[1], 矢澤 哲夫[1], 篭島 靖[2,3], 高野 秀和[4],
竹田 晋吾[3,5], 吉岡 秀樹[6] （兵庫県大･工[1], 兵庫県大･物質理[2], 兵庫県大･放射光[3],
東北大･多元研[4], スプリングエイトサービス(株)[5], 兵庫県工技セ[6]）

Observation of Grain Boundary Structure for Lanthanum Silicate-Based Electrolytes

Hikaru Hayakawa,[1] Atsushi Mineshige,[1] Takuma Nishimoto,[1] Akie Heguri,[1] Tetsuo Yazawa,[1] Yasushi Kagoshima,[2,3]
Hidekazu Takano,[4] Shingo Takeda,[3,5] and Hideki Yoshioka[6] (Univ. Hyogo, Grad. School Eng.,[1]
Univ. Hyogo, Grad. School Mater. Sci.,[2] Univ. Hyogo, Synchrotron Rad. Nanotech. Center,[3]
Tohoku Univ. IMRAM,[4] SPring-8 Service Co., Ltd.,[5] Hyogo Pref. Inst.Tech.[6])

１．目的

近年、燃料電池の中でも、最も発電効率の高い固体酸化物形燃料電池（SOFC）が注目されている。しかし、作動温度が 750～1000˚C と高いため、起動停止の遅さや構成材料の狭い選択性などの問題点を抱えている。そこで、作動温度の低温化が望まれており、中温領域（500~600˚C）において既存材料である YSZ よりも高い導電率を示す電解質として、中山ら[1]によって発見されたアパタイト型ランタンシリケート（$La_{9.33+x}Si_6O_{26+1.5x}$: LSO）に着目している。LSO の導電率は x の値の増加により増加するが、導電性の高い x = 0.67 の高 La 量組成では、粒界に存在する La_2O_3 相が大気中の水等と反応し、試料が粉末状に自己崩壊する問題がある。これまでに我々は、鉄を添加することで LSO の安定性が劇的に向上することを見出している。本研究では、高 La 量の鉄添加型 LSO における化学的安定性向上機構を解明し、電解質の最適組成を決定することを目的とした。

２．実験

試料組成を $La_{10}(Si_{6-y}Fe_y)O_{27-0.5y}$ (y = 0.2 0.5 1.0)とし、合成は固相反応法により行った。出発原料に La_2O_3、SiO_2 及び Fe_2O_3 を用いて仮焼 1400℃、本焼 1700℃で焼成した。X 線回折測定(XRD)、ラマン分光法を用いて、結晶相を、直流四端子法により全導電率を評価した。また、SPring-8、兵庫県ビームライン BL24XU において 1 または 10 μm サイズの放射光マイクロビームによる透過 X 線回折法を用いた微細領域の結晶構造評価を実施した。測定試料は 50～100 μm に薄片化し、測定条件はエネルギー15 keV、波長 0.826 Å とした。

３．結果および考察

Fig. 1 に LSO への鉄添加量と導電率の関係を示す。y = 0.5 で導電率が最も高く、また安定性も高かった。ラボの XRD およびラマン分光測定では y = 0.5 の組成は LSO の単相であると判断されたが、放射光マイクロビーム測定結果から、y = 0.5 組成の粒界には不純物相がわずかに存在することが確認された。この相については La_3FeO_6 相が候補として挙げられた。つまり、粒界の La_2O_3 が鉄と反応し、La_3FeO_6 を生成することで粒界を安定化している可能性が高いことが本研究によりはじめて明らかとなった。以上より、鉄添加は粒界安定化に寄与しており、それによって、高い導電性と化学的安定性を備えた電解質の作製に成功したということが明らかとなった。

放射光マイクロビーム測定は SPring-8/BL24XU において実施されました。関係各位に感謝いたします。

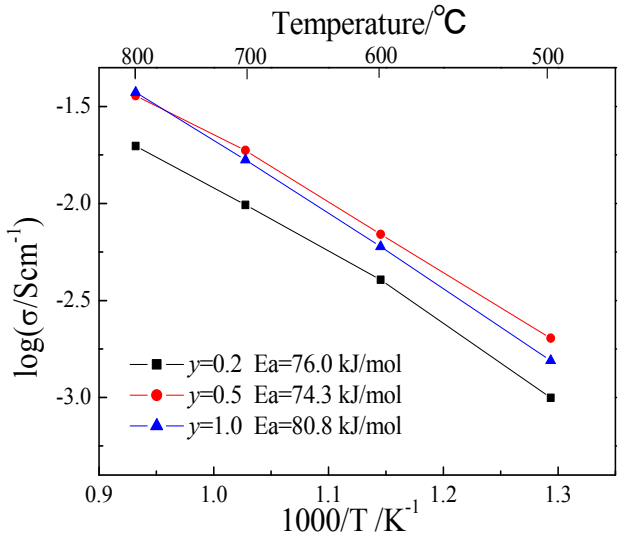


Fig. 1 Temperature dependency of total electrical conductivity of $La_{10}(Si_{6-y}Fe_y)O_{27-0.5y}$ measured in air.

参考文献 (1) S. Nakayama, H. Aono and Y. Sadaoka, *Chem. Lett.* **24**, 431 (1995) .

1N29

ドーパントが ZrO_2 系電解質のイオン伝導度に及ぼす影響

○李　思斉，岡西岳太，室山広樹，松井敏明，江口浩一（京大院工）

Influence of dopant species on ionic conductivity of ZrO_2-based electrolytes

SIQI LI, Takeou Okanishi, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）は作動温度が高く、化石燃料による発電方法で最も高い効率が達成されると期待されている。現在、実用化されているセルでは、$(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ 空気極と Y_2O_3–ZrO_2 電解質の固相反応を抑制する目的で、セリア系酸化物(Gd- or Sm-doped CeO_2)が反応防止層として使用されている。しかし、このような対策にもかかわらず、界面に絶縁相 $SrZrO_3$ が生成し、オーム抵抗が増大することが報告されている[1]。また、この現象だけでは長期運転時のカソード側の性能低下を十分に説明できないことが明らかになっている。その他の原因として、空気極中の Sr と反応防止層中の Gd、Sm の電解質への固溶が考えられる。そこで、本研究ではドーパントが ZrO_2 系電解質のイオン伝導度に及ぼす影響を検討した。

２．実験

ZrO_2 系電解質粉末は各種金属硝酸塩を用いて共沈法により調製し、空気中 700 ºC で 5 h 焼成して得た。得られた粉末を 300 MPa にて静水圧プレスしてペレット状に成形し、1600 ºC で 10 h 焼結した。キャラクタリゼーションとして、XRD および Raman 分光測定を行った。また、空気中において直流 4 端子法および交流インピーダンス法により導電率の温度依存性を測定した。

３．結果および考察

我々のこれまでの研究結果から、$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$/$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC)/$(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ (YSZ) 界面を有するセルを 1000 ºC で 100 h 運転すると SDC/YSZ 界面に、カチオン組成比が ①Ce:Sm:Y:Zr = 1:1.4:0.9:3.9、②Ce:Sm:Y:Zr = 1:3:3:10.7、③Ce:Sm:Y:Zr = 1:5:12:45 である 3 つの酸化物相が生成することが明らかになっている。そこで、この 3 つの組成を有する試料を調製し、イオン伝導度を測定した（Fig. 1）。調製した 3 つの試料は、$(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ より低い伝導度を示した。

次にセリア系酸化物の反応防止層に含まれる Sm と Gd の拡散が電解質のイオン伝導度に及ぼす影響を調べるために、$(Gd_2O_3)_{0.05}(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.87}$ と $(Sm_2O_3)_{0.05}(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.87}$ を調製し、イオン伝導度を測定した。Fig. 2 にそれぞれのイオン伝導度の温度依存性を示す。ドーパント Sm は Gd より電解質のイオン伝導度に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

謝辞：本研究は(国研)新エネルギー･産業技術総合開発機構(NEDO)の助成を受けて実施されたものです。関係各位に厚く謝意を表します。

[1] S. Uhlenbruck et al., *Solid State Ionics*, 180 (2004) 418

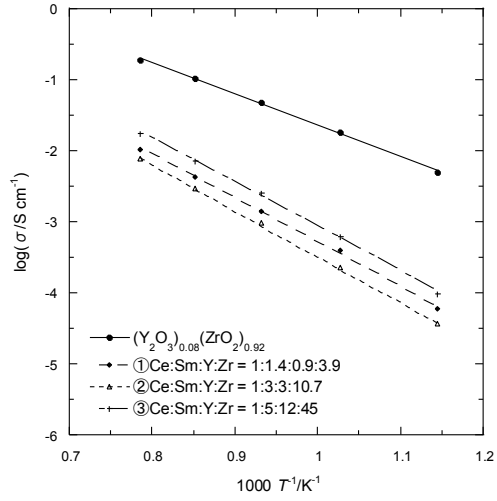


Fig. 1 Temperature dependence of ionic conductivity for $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$, and oxides of ①Ce1 Sm1.4 Y0.9 Zr3.9, ②Ce1 Sm3 Y3 Zr10.7, ③Ce1 Sm5 Y12 Zr45.

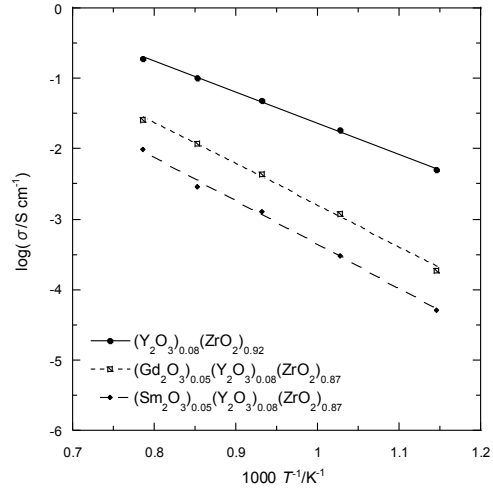


Fig. 2 Temperature dependence of ionic conductivity for $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$, $(Gd_2O_3)_{0.05}(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.87}$, and $(Sm_2O_3)_{0.05}(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.87}$.

1N30

SOFC 用酸化物イオン導電体としての $Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$ (RE=Gd, La, Y)の組成検討

○森 昌史[1]，山田 進[1]，鷲見裕史[2]，伊藤孝憲[3]，須田栄作[4]（電中研[1]，産総研[2]，東京理科大[3]，阿南化成[4]）

Optimization study of doped ceria compositions for use in electrochemical cells

Masashi Mori[1], Susumu Yamada[1], Hiroshi Sumi[2], Takanori Itoh[3], Eisaku SUDA[4]
(CRIEPI[1], AIST[2], Tokyo Univ. Sci. [3], Anan Kasei[4])

１．目的

その類似した化学的性質から希土類元素は同じ鉱石中に相伴って産出され、特に Y や軽希土類元素(La,Ce 等)を多く含んでいることが知られている。含有量が少ない Nd や Dy 等の重希土類は磁性材料等として需要が高く、Ce、La、Y の余剰が懸念されているため、バランスの良いレアアースの活用が求められている。Gd を固溶させたセリア($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$)は高い酸化物イオン伝導性をもつことから、固体酸化物形燃料電池（SOFC）や固体酸化物形電解セル（SOEC）等の電気化学セルの電解質や電極材料として期待されている。Gd は他にも用途があるため使用量を削減したい元素であり、我々は置換材として La や Y の可能性を検討している[1,2]。

２．実験

共沈法により水酸化物前駆体を調製後、600℃, 10 h で仮焼を行い、酸化物粉末とした。得られた酸化物粉末を回転式ボールミルで粉砕し、$Ce_{1-x}RE_xO_{2-\delta}$（RE=La, Y, Gd　$0 \le x \le 0.1$）を得た。各試料について、ICP により組成を確認し、XRD（18 kW, Rigaku, ultraX 18TTR2-300）により構造を同定した。一軸加圧成型 (40 kgf/cm^2) にてペレット(直径 20 mm)を成型後、1500°C, 10 h の条件で相対密度 90%以上の試料を得た。導電率測定は Ag 電極を塗布したペレット状試料を用い、交流インピーダンス法（Solatron インピーダンスアナライザー1260）により空気中にて 400～700℃間で行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に $Ce_{0.9}Gd_{0.1-x}Y_xO_{1.95}$ の電気導電率を示す。測定温度 500℃、600℃ともに、x≤0.025 では導電率は変化しなかったが、x>0.025 の組成域では導電率は減少した。導電率の低下が見られなかった理由はコドープ効果に関係していると考えられる[3]。Figs. 2 (a)(b)に 600℃でアニールした $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ 試料を 600℃と 500℃のインピーダンス測定による Nyquist プロットを示す。600℃の Nyquist プロットは時間とともに試料抵抗が増加していくことが分かる。また、500℃の Nyquist プロットでは粒界に相当すると考えられる円弧が観察され、粒界の抵抗が時間とともに高くなっていくことが分かる。時間とともに粒界の抵抗が増加する理由については、現在検討中であるが、SPring-8 による X 線回折測定からは粒界に Gd_2O_3 が析出していることを示唆する結果が得られている。

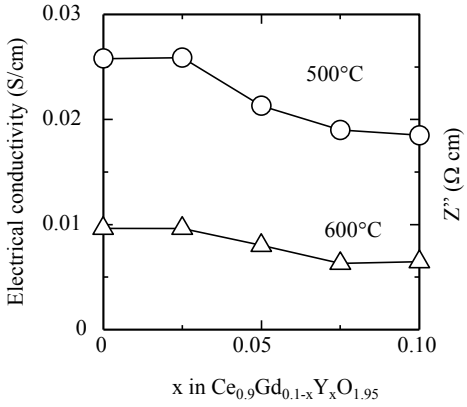


Fig. 1 Electrical conductivity of the $Ce_{0.9}Gd_{0.1-x}Y_xO_{1.95}$ samples

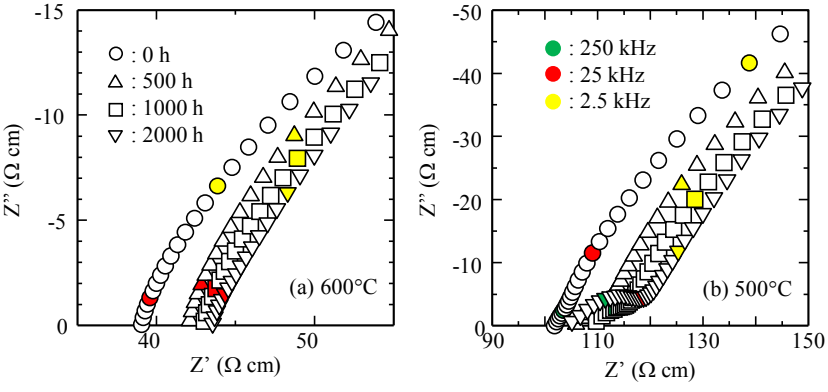


Fig. 2 Nyquist plots of the $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ samples after annealing

本成果の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託業務の結果得られたものである．

【参考文献】

1) 森、鷲見、鈴木、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム講演予稿集、1Q19 (2015).
2) 森、須田、鷲見、鈴木、第 54 回セラミックス基礎科学討論会、1C03(2016)p.43.
3) 例えば、J. van Herle, D. Seneviratne and A. J. McEvoy, J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999)837-841.

1N31

触媒修飾 Fe 粉末を用いる全固体鉄ー空気２次電池の繰り返し特性向上

〇金学鎬，伊田進太郎，石原達己（九大）

Increased cycle stability of Fe-air rechargeable battery using Fe powder mixed with catalyst

Hackho Kim, Shintaro Ida, Tatsumi Ishihara (Kyushu Univ.)

１．目的

現在，再生可能エネルギーやスマートグリッドの蓄電デバイスとして高容量を持つ金属ー空気電池が大きく期待されている．しかし，このような金属ー空気電池は電極の形状変化や電解質の二酸化炭素による伝導度の低下による繰り返し特性の低下が問題になっている．そこで我々は新しい電池の概念を提案した[1]．$LaGaO_3$ 系酸素イオン伝導体を電解質に用いる全固体酸化物鉄ー空気２次電池においては，H_2/H_2O をレドックスメディエータにすることで繰り返し特性の向上が期待される．また，クロムは従来の研究で鉄の焼結を防ぐ触媒として研究されている[2]．しかし，Cr 添加は鉄の酸化量を減少させる．そこで，本研究では Cr 触媒量の最適化により Fe の酸化還元の繰り返し特性と鉄―空気電池の繰り返し充放電特性の向上について検討を行った．

２．実験

Cr を含む Fe_2O_3 粉末は硝酸鉄と硝酸クロムを蒸発乾固法で混合して得た．Cr 添加量の異なる Fe_2O_3 の酸化還元特性は熱重量測定で行った．400℃で 100%H_2 の 100ml/min 還元雰囲気,3%H_2O(base N_2) の 100ml/min 酸化雰囲気で繰り返し重量変化測定を行うことでサイクル安定性を評価した．

充放電特性は電解質に $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\partial}$（LSGM）の円筒管を使用し，アノードに Ni-Fe/CMF サーメット電極，カソードに $Ba_{0.6}La_{0.4}CoO_3$（BLC）を塗布して 1373K で焼き付けた．また，酸化鉄粉末をアノード側に電極と接触しないようアルミナ管に入れ，充填した．水素と酸素を流通させた後に H_2 を N_2 で希釈し，導入後，水素側のバルブを閉じて閉鎖系にして充放電特性を測定した．充放電を行うことでサイクル特性を評価した．

３．結果および考察

Fig.1 には Cr を添加した Fe_2O_3 粉末の XRD を示している．Cr 酸化物のピークは確認できず，Fe_2O_3 の XRD ピークのみが観測できた。また，Cr の添加量が増えるに従い、Cr_2O_3 の XRD ピークが観測された．そこで、作成した触媒は Cr_2O_3-Fe_2O_3 の混合物と考えられる。Fig.2 には 1，3，5，10wt%Cr を含む Fe_2O_3 の繰り返し酸化還元測定の結果を示した．Cr 添加量の増加とともに 1 サイクル目の酸化量は減少した．そこで、Cr_2O_3 は酸化還元をほとんどせず、Fe のみが酸化・還元に関与することが分かる。Cr 量が少ないと Fe の焼結が進みやすく、酸化量は繰り返し回数とともに大きく提言した。一方、5wt%Cr を添加した Fe では 20 サイクル以上にわたり、安定に酸化還元を繰り返すことができることが分かった。そこで 5wt%Cr 添加が最も良好な酸化還元特性を示すことが分かった。この試料での Fe の酸化量は Fe_3O_4 の理論生成量に対して約 88.3%であった。以上より 5wt%Cr を混合した Fe は鉄―空気 2 次電池のための鉄粉末として良好な酸化還元の可能性を示すことが分かった。5wt%Cr 混合した鉄粉末を用いた鉄-空気電池の充放電特性についても発表する．

(1) Inoishi A., et al，*Journal of Materials Chemistry A* **3**, 16 (2015).
(2) K. Otsuka, et al，*International Journal of Hydrogen Energy* **28**, 335 (2003).

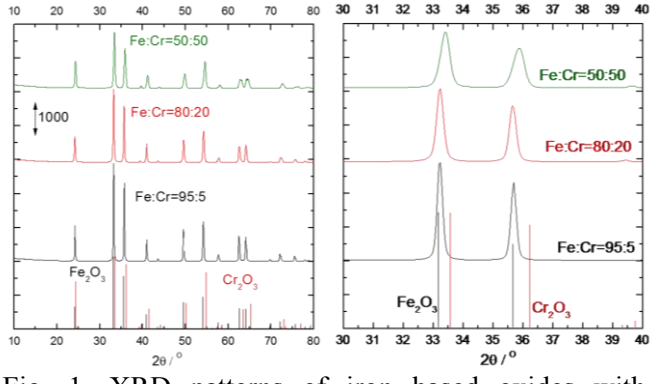


Fig. 1. XRD patterns of iron based oxides with 5,20,50 wt % Cr as additive.

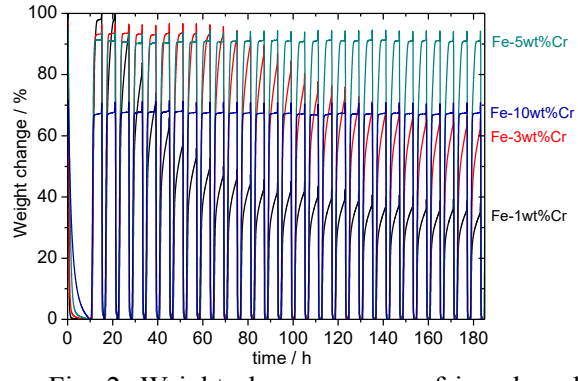


Fig. 2. Weight change curves of iron based oxides by redox cycles.

1N32

中温作動有機ハイドライド燃料電池創成へ向けたプロトン伝導酸化物の *in situ* XAS 解析

○矢原竜馬[1]，今西洋裕[1]，渡辺有人[1]，森　拓弥[1]，折笠有基[1]，伊奈稔哲[2]，雨澤浩史[3]，内本喜晴[1]
（京都大[1]，JASRI[2]，東北大[3]）

in situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies on Proton Conducting Oxides for Organic Hydride Fuel Cell Operating at Intermediate Temperature

Tatsuma Yahara,[1] Yousuke Imanishi,[1] Aruto Watanabe[1], Takuya Mori[1], Yuki Orikasa[1], Toshiaki Ina[2], Koji Amezawa[3], and Yoshiharu Uchimoto[1] (Kyoto Univ.,[1] JASRI.,[2] Tohoku Univ.,[3])

１．目的

近年、高いエネルギー貯蔵密度をもつ水素キャリアとして、メチルシクロヘキサン－トルエン系をはじめとする有機ハイドライドが注目されている。この有機ハイドライドを直接燃料として用いるには、プロトン伝導体固体電解質を用いた中温作動型燃料電池を組み合わせた、高効率かつ燃料の再生可能な燃料電池システムが有望である。しかしながら、固体電解質のプロトン伝導性が低く、出力特性には大きな課題がある。今後のプロトン伝導性向上には、プロトン伝導機構を解明して、材料設計へ反映させることが重要である。そこで本研究では *in situ* XAS 測定を用いて $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ の局所構造を解析し、プロトン伝導機構の解明に取り組んだ。

２．実験

固相法により $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ (x= 0, 0.2, 0.4, 0.7, 0.9)を調製した[1]。出発材料として $BaCoO_3$，CeO_2，ZrO_2，Y_2O_3 を量論比で混合し、遊星ボールミルで粉砕混合し、1400℃で仮焼した。得られた粉末を再度ボールミルし、200 MPa でペレット成型し、1700°C で焼結した。ペレットは厚さ 500 μm まで研磨し、両面に白金ペーストを塗布して加湿 3%水素、加湿空気、乾燥空気の三条件で導電率測定を行った。XAS 測定は SPring-8 BL01B1 にて透過法で行った。*in situ* 測定は厚さ 100 μm まで研磨したペレットを室温～600℃の温度範囲で加湿水素、乾燥空気の二条件で測定した。

３．結果および考察

XRD および EXAFS 解析により算出した乾燥雰囲気における $BaCe_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ の B サイトカチオンと酸化物イオンとの距離を Fig.1 に示す。Ce-O と Y-O と原子間距離は、XRD から求められた平均距離よりも大きな値を取ることが分かった。これは、Ce、Y 周りの八面体構造がチルトした対称性の低い構造を取ることによるものである。また、600℃では Ce-O と Zr-O の原子間距離がより増加している。原子間距離の増加はプロトンと B サイトカチオンとの斥力を減少させるため、プロトン伝導度の向上に寄与していると推定される。

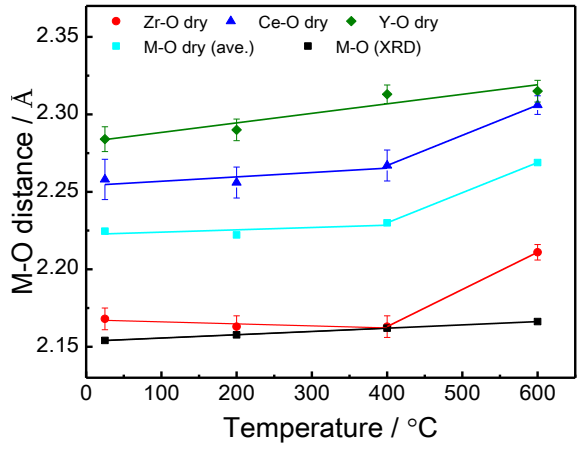


Fig. 1 Calculated bond distance between B-site cation and oxygen of $BaCe_{0.5}Zr_{0.4}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ by XRD and EXAFS analysis.

(1)K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **138**, 91 (2000)
(2) A. Longo, F. Giannici, A. Balerna, C. Ingrao, F. Deganello, and A. Martorana, *Chem. Mater.*, **18**, 5782 (2006).

N 会 場

第 2 日

2N01-2N05

2N01

SOFC 高効率化に向けた $Ba(Zr,Ce)O_3$ 系プロトン伝導電解質の導電特性の研究

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

A Study on Conductive Properties of $Ba(Zr,Ce)O_3$ based materials for High-Efficiency SOFCs

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

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の最大の特長は、高い発電効率を示せることである。既に商品化されているSOFC の発電効率は、カタログスペックで 46.5%LHV[1] であるが、60%LHV を超える発電効率も報告されており更なる高効率発電の可能性を有している[2]。現在主流の SOFC の電解質材料は YSZ 系電解質であるが、プロトン伝導電解質を用いることで、更なる発電効率の向上が期待できる。プロトン伝導電解質を用いて高い発電効率を実現するためには、作動温度においてプロトンの輸率が可能な限り高いことが望まれる[3]。しかし、現状では高い発電効率を実現可能とする理想的な材料が見つかっていないことが課題である。そこで、本研究では、高い電気伝導特性が期待できる $BaCeO_3$ 系ペロブスカイト型酸化物と、高い化学安定性が期待できる $BaZrO_3$ 系ペロブスカイト型酸化物の固溶体である $Ba(Ce,Zr)O_3$ 系材料に着目し、SOFC の作動時に発生しうる酸素分圧や温度環境下における導電特性について測定を実施し、SOFC への適用性について検討した。

２．実験

本研究では、$BaZrO_3$ と $BaCeO_3$ の固溶体として、Y と Yb をコドープした $Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-\delta}$(以下、BZCYYb)を用いた。電気伝導率測定用サンプルとして、BZCYYb 粉末 1.8 g を W45 mm×D5 mm×H9 mm のプレス成型冶具に詰め、0.5 t で 30 秒プレスすることで直方体のサンプルを作製した。作製したサンプルを 1500℃で 10 h 焼成することで、緻密なサンプルを作製した。サンプルは φ50mm のアルミナチューブに設置し、直流四端子法を用いて電気伝導率の測定を実施した。電気伝導率測定時のガス濃度は、$Ar\text{-}O_2$ および $Ar\text{-}H_2$ の混合ガスを用意することで制御し、上記混合ガスを温度調節器付きのバブラに通過させることで水蒸気濃度を制御した。

３．結果および考察

図 1 に、BZCYYb の電気伝導率測定結果の一例として、酸素分圧 10^{-2} bar における、水蒸気分圧 0.023 bar および 1.2×10^{-6} bar の温度依存性を示す(550℃～900℃)。既報[4]の $BaCeO_3$ 系材料と同様、水蒸気分圧が高い環境において電気伝導率が高い結果を得た。酸素分圧 10^{-1}～10^{-6} bar の雰囲気においても同様の結果を得た。これらの結果や全電気導電率の酸素分圧依存性を基に、各温度におけるイオン電流と電子電流の比率を導出し、SOFC への適用性を検討した。詳細については、当日報告する。

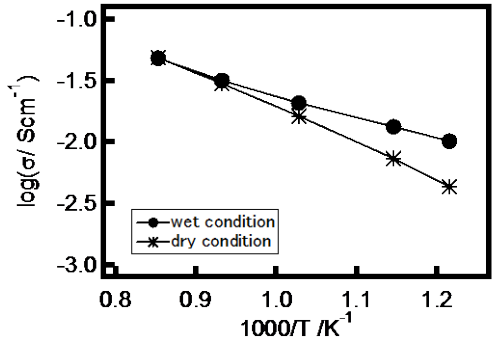


Fig. 1 The electrical conductivity of BZCYYb as a function of temperature at $P(O_2)=10^{-2}$ bar.

参考文献

(1) K. Horiuchi, *Proceeding of 11th Eurpean SOFC & SOEC Forum*, pp.5-13 (2014).
(2) R. Payne, et al., *Proceeding of Solid Oxide Fuel Cells 11* (SOFC-XI), 25 (2) 231 (2009).
(3) Y. Matsuzaki et al., *Scientific Reports* **5**, 12640 (2015).
(4) M. Oishi et al., *Solid State Ionics* **179**, 2240-2247 (2008).

謝辞

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

2N02

プロトン伝導性固体電解質および自己再生型電極触媒を用いたアンモニア電解合成反応

○高坂 文彦[1,2]，中村 剛久[1]，大友 順一郎[1,2]（東京大学[1]，JST-CREST[2]）

Electrochemical Synthesis of Ammonia with Self-Regenerative Electrode Catalysts and Proton Conducting Solid Electrolyte

Fumihiko Kosaka[1,2], Takehisa Nakamura[1], and Junichiro Otomo[1,2] (The Univ. of Tokyo[1], JST-CREST[2])

１．目的

高いエネルギー密度および貯蔵運搬の容易さを特徴とするアンモニアは、次世代エネルギーキャリアとして注目されている。当研究室ではこれまでに、Ru ドープ $La_xSr_{1-x}TiO_3$ (LSTR)をカソードとして用いたアンモニアの電解合成反応を報告してきた[1]。B サイトに固溶していた Ru が、還元雰囲気下においてペロブスカイト表面に高分散に析出する様子を観測した。加えて、電解合成セルを作製し、カソード分極に伴うアンモニアの生成を観測した。しかし、アンモニア生成速度およびファラデー効率の向上が課題となっており、カソードにおける Ru ナノ粒子の析出形態等の電極構造設計および電気伝導度等の物性制御が求められている。本研究では、B サイトの Ru ドープ量や A サイトの La ドープの有無が、Ru 析出形態および電極物性・性能に及ぼす影響の評価を行うことで、アンモニア生成速度および効率の向上を目指した。

２．実験

電解質に使用した $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCY)は共沈法を用いて合成した。カソードに使用した $La_{0.3}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Ru_xO_{3-\delta}$ (LSTR) (x = 0-0.4)および $SrTi_{1-x}Ru_xO_{3-\delta}$ (STR) (x = 0-0.4)は固相法により合成した。アノードには Pt ペーストを用いた。アンモニア電解合成反応は、LSTR (STR)-BCY|BCY|Pt の配置で、作用極側に 2.3%H_2O/98%N_2 を、対極に 2.3%H_2O/10%H_2/88%Ar を供給し、動的水素電極(DHE)を想定して二極法により行った。測定は 500℃で行い、カソード分極を印加することでアンモニアの電気化学的合成実験を行った。アンモニア生成量の定量にはイオンクロマトグラフを用いた。合成した試料のキャラクタリゼーションには、XRD、XPS、SEM および TEM を用いた。

３．結果および考察

LSTR および STR は、Ru ドープ量 x が 0%から 40%の試料を作製した。以下ドープ量 x を用いて、LSTRx (STRx)と記述する。XRD 測定から、ドープ量が 40%の試料についても単相で合成できていることを確認した。還元雰囲気下における熱処理(900℃、3%H_2)によって、粒径 3 nm 程度の Ru ナノ粒子が LSTR 上に析出している様子を、TEM で観測した(Fig. 1)。Ru 析出量は Ru ドープ量の増加に伴って増大し、LSTR40 および STR40 で最も多く析出した。XPS スペクトルにおいて、Ru3d 由来のピークは還元処理に伴って低い結合エネルギーへとシフトし、Ti2p 由来のピークは還元処理に伴って高い結合エネルギーへとシフトした(Fig. 2)。還元処理による LSTR 表面における Ru 金属の析出に加えて、電荷補償のために Ti の価数変化(Ti^{3+}→Ti^{4+})が進行した可能性が考えられる。これは、交流インピーダンス測定から算出した LSTR40 の電気伝導度が還元処理後に若干の低下を示したこととも一致する傾向である。

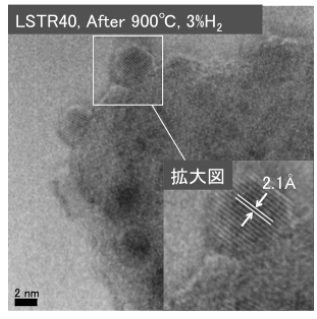


Fig. 1 TEM image of LSTR40 after reduction in 3% H_2 at 900℃.

LSTR および STR を用いたアンモニアの電解合成を行った結果、LSTR40 を用いた際に約 1×10^{-11} mol s^{-1} cm^{-2} のアンモニア生成速度を観測した。今後は、電極物性とアンモニア生成速度の相関に関しても議論を行う予定である。

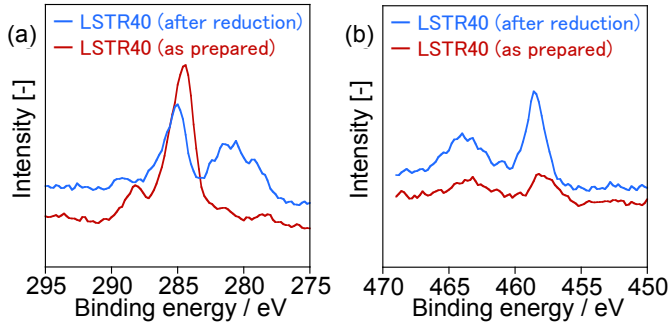


Fig. 2 XPS spectra of LSTR40 before and after reduction heat treatment. (a) Ru 3d, (b)Ti 2p.

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

References：(1) 高坂 他，電気化学秋季大会, 1H29 (2015).

2N03

プロトン伝導体を用いた水素セラミックコンプレッサの開発

○島田寛之[1]，山口十志明[1]，鷲見裕史[1]，藤代芳伸[1]，高橋洋祐[2]，鈴木伸輔[2]（産総研[1]，ノリタケ[2]）

Development of Ceramic Electrochemical Hydrogen Compressors with Proton-Conducting Electrolyte

Hiroyuki Shimada,[1] Toshiaki Yamaguchi,[1] Hirofumi Sumi,[1] Yoshinobu Fujishiro,[1]
Yosuke Takahashi,[2] and Shinsuke Suzuki[2] (AIST,[1] NORITAKE CO.[2])

１．目的

国内においてクリーンエネルギーとしての“水素”の利用拡大に関する取組みが活発化してきており，水素ステーション等の導入も進められている．今後拡大する水素の輸送，流通，利用等において，水素圧縮での電力コストが大きなウェイトを占めており，水素価格の低減では，圧縮での効率向上が不可欠である．そのため，従来のエネルギー効率を飛躍的に向上させる新原理・新材料を利用した高効率の水素圧縮（コンプレッサ）技術の構築が望まれている．本研究では，従来の機械式コンプレッサ技術の効率を上回る高効率を目指し，電気化学式コンプレッサの開発を行った．機械的強度に優れるセラミックス材料を活用し，プロトン伝導性セルと高温高圧用シール材を試作し，その電気化学特性および耐圧性を評価した．

２．実験

プロトン伝導性材料として，Y と Yb を添加することにより伝導率をより高めた $Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3-\delta}$（BZCYYb）を電解質として選択した．燃料極として NiO-BCZ（60:40wt%），空気極として $La_{0.4}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$−δ-BZCYYb（70:30wt%）を成膜することでコンプレッサ用プロトン伝導性セルを得た．セル形状は，円筒燃料極支持型（電解質：5μm），平板型燃料極支持型（10μm），平板型電解質支持型（1μm）の 3 種類とし，各セルにおいて電気化学測定および昇圧試験を行った．

３．結果および考察

Fig.1 に加湿水素と加湿空気を供給した際の各セルの電流-電圧特性を示す. いずれのセルも高い起電力を示したが，電流量は大きく異なった．円筒燃料極支持型セルは薄膜電解質かつ大きな電極面積を有するため，電流量は比較的大きな値となった．漏れ電流がないと仮定すれば，電流量は水素製造量に置き換えることができるため，円筒燃料極支持型が優れた水素製造能力を有すると言える．Fig. 2 に，各セルの排気ラインを封止した後，水素をセル内に外部供給した際の水素圧力変化を示す．各セルとも，0.3MPa まで昇圧することに成功した．これは，高いシール性を示しているとともに，BZCYYb 電解質がピンホール等の欠陥がなく成膜できていることを示しており，コンプレッサとして使用し得る気密性を有していることを確認できた．水素流量との関係は，各圧力時の水素漏れ量を表している．平板電解質支持型セルが気密性に関しては最も優れていたが，円筒燃料極支持型セルはシール方法が異なることが水素漏れの主要因と考えられる．今後は電解質とシール材のさらなる気密性改善により，電気化学的に 0.3MPa 昇圧を目指す．

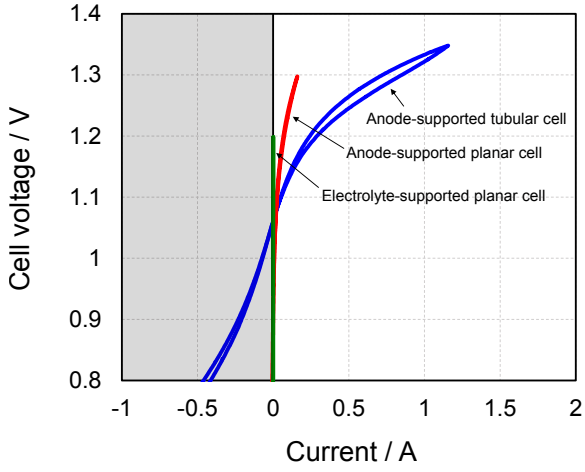


Fig. 1. *I-V* characteristics for three types of cells in electrolysis mode at 550°C.

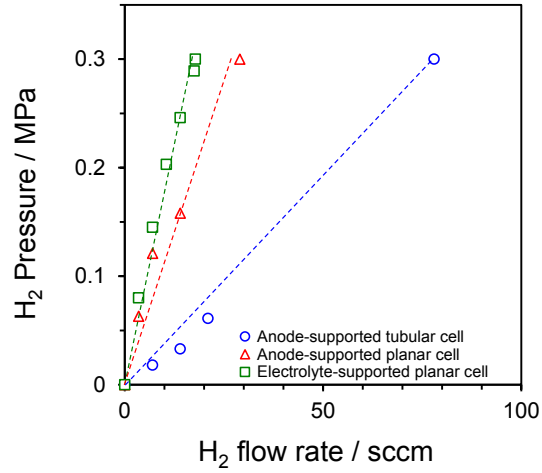


Fig. 2. Dependence of H2 pressure on flow rate of three types of cells at 600°C.

2N04

カルシウム鉄酸化物をカソードに用いた固体酸化物セルによる水蒸気電解の検討

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

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

１．目的

カルシウムや鉄などの元素は地球上に豊富に存在し、かつ取引価格が安いことから、既存材料をこのような元素で構成される材料に置き換えようとする元素戦略的な取り組みが注目されている。本研究では、固体酸化物セルを用いた水蒸気電解の電極にカルシウム鉄酸化物が適用できないか検討している。固体酸化物セルを用いた水蒸気電解による水素生成製造は、投入電圧を通常の水分解よりも低く抑えることができる。これは、電解反応の ΔS が正であるため、高温ほど $T\Delta S$ という形で周囲から熱を吸熱し、この熱エネルギー分だけ ΔG（電解に必要な理論電圧）を低減できるためである。水蒸気電解技術は熱の有効利用技術として位置づけられ、1990 年頃より検討されており、特に核熱の水素への変換プロセスとして検討されてきた。一般的に、固体酸化物セルを使用した水蒸気電解では、カソード材料に Ni, Ni-SDC, NiFe などがカソード電極として研究されてきたが、Ni はレアメタルに分類されることもあり、代替えができれば好ましいと考えられる。そこで本研究ではカルシウムと鉄から構成される $CaFe_2O_4$ に注目し、水蒸気電解のカソード電極として十分に機能しうるか検討した。

２．実験

電解質として $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$(LSGM)、アノード電極として $Ba_{0.6}La_{0.4}CoO_3$(BLC)、カソード電極として $CaFe_2O_4$(CFO)もしくは Fe_2O_3-CaO を用いて水蒸気電解を行った。LSGM と BLC は固相法を用いて、CFO は錯体重合法を用いて調製した。カソード側の水蒸気は Ar をキャリアガスとして 3%もしくは 20%の水蒸気を 80mL/min の流速で導入し（測定によっては 20%水素も導入）、アノードには空気を用いた。集電には Pt メッシュを用いた。電解セルから発生した水素はガスクロマトグラフにより分析した。また、反応後の電極を XRD、SEM 等で分析し CFO がカソードとして安定に動作するかについて検討した。

３．結果および考察

CFO をカソード材に用いて水蒸気電解を 20%水蒸気流通下で行ったときの電流-電圧曲線を Fig.1 に示す。電圧が 1.25V を示したときの電流値は約 900 mA/cm²(900℃)、400 mA/cm²(800℃)、150mA/cm²(700℃)であった。これは、これまでに報告されている Ni 系電極や Ni を使用しない電極と比べて同程度であることが分かった。また、カソード電極として Fe_2O_3 や CaO を用いた場合は 900℃でも電流値が非常に小さく、$CaFe_2O_4$ の 1/10 以下であった。CaO と Fe_2O_3 の 1:1 の混合物を電極として用いた場合は $CaFe_2O_4$ を用いた場合の 1/2 程度の電流値を示した。このことから、$CaFe_2O_4$ 自身が水蒸気電解のカソード電極として機能していることが示唆された。水素生成量はいずれの電極でも各温度、各電流密度において理論値に従うものであった。インピーダンス測定より、いずれの電極においても全体の抵抗はカソード電極が支配的であることが分かった。また、CFO 電極を用いて 3%水蒸気の条件で電解を行った場合、40 時間以上の安定な動作が確認された。反応中に Ca や Fe が電解質内部に拡散することが予想されたが、反応後のカソード極近傍の電解質に Fe や Ca の存在は殆ど観察されなかった。一方、反応後のカソード極の結晶相を評価したところ、主ピークは CFO であったが、不純物相もわずかに確認された。回折強度が弱く不純物相の同定はできなかったが、反応中に CFO は一部分解していることが示唆された。これらの結果より、電極の劣化は観察されたが、CFO は水蒸気電解のカソード極として機能し得ることが示された。

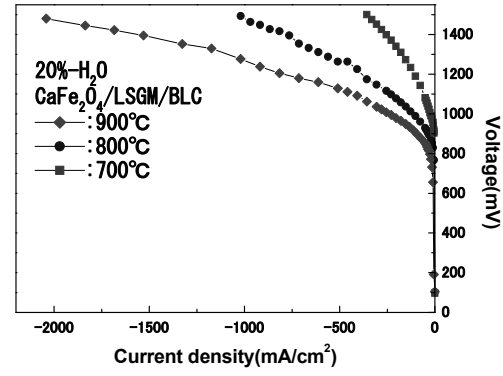


Fig.1 Voltage-Current density curves of $CaFe_2O_4$/ LSGM/ BLC cell under SOEC modes.

2N05

Effect of Preparation Method on Cathode Microstructure and Performance for High Temperature CO_2 Electrolysis

○シング　ワンダナ [1], 橋上 聖 [2], 室山 広樹 [1], 松井 敏明 [1], 稲垣 亨 [2], 江口 浩一 [1]（京都大学 [1], 関西電力 [2]）

Effect of Preparation Method on Cathode Microstructure and Performance for High Temperature CO_2 Electrolysis
Vandana Singh,[1] Satoshi Hashigami,[2] Hiroki Muroyama,[1] Toshiaki Matsui,[1] Toru Inagaki,[2] and Koichi Eguchi[1] (Kyoto Univ.,[1] b) The Kansai Electric Power Co., Inc.[2])

1．Introduction

To fabricate an electrode with high stability and activity for the electrochemical CO_2 reduction, the information regarding the rational design of electrode is very important. The cathode microstructure has a significant impact on the overall cell performance (1, 2). The electrode fabrication route can directly affect the physical properties of the synthesized powders, such as particle size distribution, surface area, and distribution of each phase. In this study, the electrochemical performance of the Ni-gadolinium doped ceria (GDC) cermet cathodes synthesized via spray pyrolysis and mechanical mixing methods was compared to clarify the influence of manufacturing conditions on the electrochemical reduction of CO_2 at high temperatures.

2．Experimental

The cermet powders of NiO–$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (NiO–GDC) in 70:30 wt. % were synthesized via mechanical mixing (MM) and spray pyrolysis (SP) methods. Commercially available $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF, AGC Seimi Chemical Corp.) powder was applied for the anode. For the electrolyte, a commercial YSZ disk ($(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$; thickness: 500 μm and diameter: 24 mm; Tosoh Corp.) was used. More detail can be found elsewhere (3).

3．Results and discussion

The surface morphology of the cathodes prepared by SP and MM was analyzed after reduction treatment as presented in Figure 1. The dark gray and light gray particles correspond to the Ni and GDC phases, respectively. For the Ni–GDC synthesized by SP, the submicron-sized particles were distributed uniformly with good connections. On the other hand, the surface morphology of Ni–GDC cathode synthesized by MM was apparently different, especially the particle size distribution and dispersed state of each phase. The stability of cells composed of Ni–GDC cathodes synthesized by SP and MM was evaluated under a constant current density of –1.20 A cm^{-2} at 1000 °C with supplying 70% CO_2–30% H_2 to the cathode and 100% O_2 to the anode. Figure 2 shows the time course of terminal voltage. The data for Ni–GDC synthesized by SP was referred from previous study (3). The periodic spikes in this figure correspond to the measurement points of impedance spectra under the open circuit condition. The change in terminal voltage with time was significant for Ni–GDC synthesized by MM, while no substantial performance degradation was observed for the cell with Ni–GDC synthesized by SP even after 9 h of electrolysis test. In the electrolysis mode of operation, an increment in the terminal voltage under constant current loading indicates the cell performance degradation. The uniform distribution and good connection of Ni and GDC led to the longer triple phase boundary (TBP) length for Ni–GDC synthesized by SP.

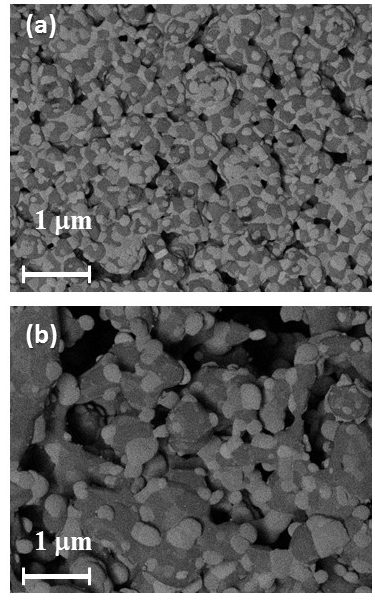


Fig. 1 Back-scattered electron images of the surface of Ni–GDC cathodes reduced for an hour in H_2/N_2 atmosphere at 1000 °C synthesized by the (a) spray pyrolysis and (b) mechanical mixing method.

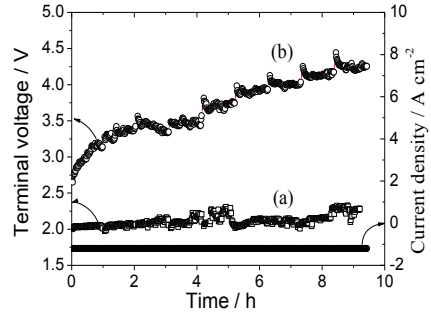


Fig. 2 Time course of terminal voltage for the cells having Ni-GDC cathodes synthesized by (a) spray pyrolysis and (b) mechanical mixing methods under a constant current density of -1.20 A cm^{-2} with supplying 70% CO_2-30% H_2 at 1000 °C. Gas at LSCF anode 100% O_2.

(1) A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, and J. Hohs, *Nature Materials*, **3**, 17 (2004).
(2) T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito, and K. Nogi, *J. Power Sources*, **125**,17 (2004).
(3) V. Singh, H. Muroyama, T. Matsui, S. Hashigami, T. Inagaki, and K. Eguchi, *J. Power Sources*, **293**, 642 (2015).

0　会　場

第　1　日

特1018-1031

特 1O18

光応答液晶の分子配向制御を基盤とした機能材料の創成と解析

○宍戸 厚[1,2]，赤松 範久[1]，王 静[1]，Barrett, Christopher[3]（東工大[1]，JST さきがけ[2]，McGill Univ.[3]）

Design and Analysis of Functional Materials based on Molecular Alignment Control of Photoresponsive Liquid Crystals

Atsushi Shishido,[1,2] Norihisa Akamatsu,[1] Jing Wang,[1]and Christopher Barrett[3]
(Tokyo Tech.,[1] PRESTO, JST,[2] McGill Univ.[3])

１．目的

ディスプレイで広く用いられる言葉である「液晶」は，液体がもつ流動性と結晶がもつ光学異方性を兼ね備えた物質もしくは状態を表すれっきとした専門用語である。分子が自己組織的に配向しなおかつ優れた外場応答性を有するため，分子配向の電界応答性を活かしてディスプレイ材料に利用されている。分子構造を適切に設計し，分子を組み合わせた材料系の構築により，「光」という外部刺激に応答する液晶材料を創製することも可能である。本講演では，光に応答する液晶の分子配向制御を利用した光学機能や力学機能の発現例を紹介する。

２．光応答液晶の力学機能：光アクチュエーターからフレキシブルエレクトロニクスへ

光応答スイッチ分子であるアゾベンゼンでは，光照射により分子形状が可逆的に変化する。このアゾベンゼンを架橋液晶高分子に組み込むと，アゾベンゼンの分子形状変化を引き金にして液晶の分子配向変化が誘起でき，結果として光により巨視的なフィルムの形状変化を引き起こすことができる。光アクチュエーターと捉えれば小型軽量なアクチュエーターとなりうるがその変形メカニズムには不明な点が多いのが課題であった。われわれは，変形に伴うフィルムの形状変化を計測する手段として表面ひずみに着目した。フィルムの屈曲により誘起される表面ひずみを簡便に定量評価できる表面ラベルグレーティング法を新たに開発し，屈曲メカニズムを明らかにした。最近では，この手法をフレキシブルエレクトロニクスの材料開発において鍵となるフィルムの表面ひずみの定量解析へ展開している。

３．光応答液晶の力学機能：強い光を弱めるフィルム

これまでアゾベンゼンや桂皮酸などの光異性化反応や光二量化，すなわち光化学反応を利用した分子配向変化について活発に研究が進められている。一方，これらの光化学反応を経由しない光分子配向材料系の報告もある。この系では，非線形光学効果を駆動原理とするため，分子配向変化に必要な光強度が極めて高い課題はあるものの，材料自身が光の強度を認識できる等の興味深さがある。光強度を認識して調光するスマートな材料へ応用できる可能性があるからである。最近われわれは，高分子安定化のコンセプトを色素ドープ液晶に導入することで，従来と比較して低い光強度で分子配向変化を誘起できる光強度認識型材料の創製に成功している。さらに最近では，初期の分子配向状態を基板に垂直なホメオトロピック配向や基板からねじれた配向となるハイブリッド配向を検討したところ，市販のレーザーポインター程度の光強度でも分子配向を誘起して拡散により弱めることができた。今後スマートウィンドウや調光サングラスへの応用が期待される。

参考文献
(1) J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Priimagi, A. Shishido, *Sci. Rep.* **5**, 09890 (2015).
(2) J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, A. Shishido, *Opt. Mater. Exp.* **5**, 538-548 (2015).
(3) 宍戸 厚，光分子配向法とフィルムの力学解析，*液晶* **19**, 15-22 (2015).
(4) A. Priimagi, C. Barrett, and A. Shishido, *J. Mater. Chem. C* **2**, 7155-7162 (2014).
(5) Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Wang, J. Mamiya, A. Priimagi, A. Shishido, *Adv. Opt. Mater.* **1**, 787-791 (2013).
(6) 赤松 範久・小池 泰徳・藤川 茂紀・宍戸 厚，湾曲したフィルムの簡便な表面ひずみ計測法と定量解析，ウェアラブルデバイスの小型、薄型化と伸縮、柔軟性の向上技術，技術情報協会, 217-224 (2015).
(7) 宍戸 厚，表面ラベルグレーティング法による高分子フィルムの歪み解析，*応用物理*, **84**, 338-341 (2015).

1O21

低抵抗多孔質エレクトロクロミック電極の応答特性

○渡邉雄一，末森浩司，星野　聰（産総研）

Response Characteristics of Low-resistivity Porous Electrochromic Electrode

Yuichi Watanabe, Kouji Suemori, and Satoshi Hoshino (AIST)

１．目的

エレクトロクロミック（EC）表示素子は透明状態と着色状態とを可逆的に制御でき，フルカラー反射型ディスプレイへの応用が期待されている．しかしながら均一拡散系の EC 表示素子では，EC 色素の物理拡散速度によって応答速度が律速されるため，動画表示が可能な高速応答の実現は困難であった．応答速度を向上させるため，TiO_2 多孔質電極表面上に EC 色素を担持固定した非拡散系 EC 表示素子が提案されているが，TiO_2 の高抵抗性が応答速度を制限している可能性が示唆されている [1]．本研究では，多孔質電極の低抵抗化による EC 応答特性向上を目的とし，ITO ナノ粒子を用いた低抵抗多孔質 EC 電極の応答特性について検討を行った．

２．実験

TiO_2，ITO ナノ粒子分散液を FTO ガラス電極上にスピンコート製膜し，ナノ粒子堆積型の透明多孔質電極を作製した．各多孔質電極を大気下 150 ℃ で 1 時間乾燥した後，ホスホン酸基を有するビオロゲン誘導体（VD）1 mM 水溶液中に 5 時間浸漬し，EC 材料を多孔質電極表面に修飾固定した．VD 吸着 TiO_2 または ITO 多孔質電極を作用極，白金を対極，Ag/AgCl を参照電極とし，$LiClO_4$ 100 mM を含むγ-ブチロラクトン電解液を用いて 3 極構成セルを構築した．0 V から–0.7 V の範囲を 50 mV/s でサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行い，同時に 610 nm における吸光度変化を測定し，各多孔質電極上での吸着 VD の電気化学応答を比較した．

３．結果および考察

Fig.1 に各多孔質電極の CV 測定結果及び吸光度測定結果を示す．吸着 VD の還元反応は，TiO_2 多孔質電極では–0.45 V 付近から起きているのに対し，ITO 多孔質電極では–0.25 V 付近から起きており，多孔質電極によって吸着 VD の還元電位がシフトしていることが確認できた．負方向掃引時の吸光度変化は，TiO_2 多孔質電極では緩やかに上昇し続け飽和しなかったが，ITO 多孔質電極上では速やかに上昇し–0.6 V でほぼ飽和しており，電位掃引中に全ての吸着 VD が反応した．正方向掃引時は，TiO_2 多孔質電極では–0.5 V から緩やかな吸光度の減少が起き，酸化電流も小さく電位掃引中に反応しきらなかった．一方 ITO 多孔質電極では–0.4 V 付近から急激に吸光度が減少し，酸化電流も大きく電位掃引中に完全に消色した．以上の結果から，TiO_2 多孔質電極上では吸着 VD の電気化学反応速度が遅く CV 応答が電位掃引に追いついていないのに対し，ITO 多孔質電極上では反応速度が速く良好な CV 応答が得られていると考えられる．

各多孔質電極上で吸着 VD の反応が異なるのは，多孔質膜の電気抵抗の影響と考えられる．TiO_2 及び ITO 多孔質膜の体積抵抗率は，それぞれ 2.61×10^{6}，4.17×10^{1} Ω•cm であった．EC 反応時，多孔質電極内では FTO 基板から多孔質膜の厚さ方向へ電荷が供給される．TiO_2 多孔質膜は薄膜でも厚み方向の抵抗が高く，多孔質膜内部を流れる電荷量が制限されて電気化学反応速度が低下し，また多孔質膜内での電位降下によって吸着 VD に十分な電位がかからず還元電位シフトが起きたと考えられる．一方 ITO 多孔質膜では厚み方向の抵抗が無視できるほど十分小さいため，多孔質膜全体で吸着 VD の酸化還元反応が迅速に進行していると考えられる．発表では特性の詳細について報告する．

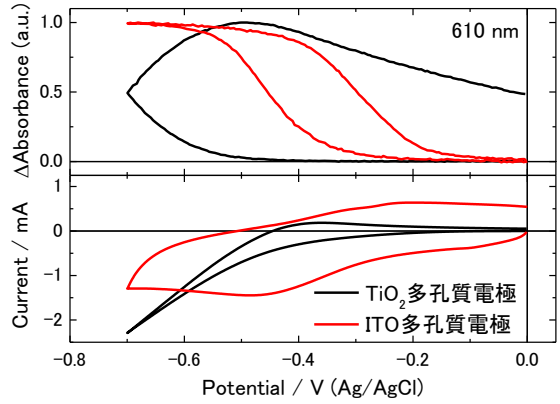


Fig.1 Change in absorbance (top) and cyclic voltammogram (bottom) of VD-modified porous TiO_2 electrode (black line) and porous ITO electrode (red line).

(1) 渡邉雄一,末森浩司,星野聡, 2014 年電気化学秋季大会, 2E12.

1O22

五酸化バナジウムキセロゲルの水熱合成とエレクトロクロミック特性

○岡田 昌久，胡　致維，山田 保誠，吉村 和記（産業技術総合研究所 中部センター）

Hydrothermal synthesis of vanadium pentoxide xerogel and its application in electrochromism

Masahisa Okada, Chih-Wei Hu, Yasusei Yamada, and Kazuki Yoshimura (AIST Chubu)

１．目的

五酸化バナジウム（V_2O_5）キセロゲルは、リチウム二次電池正極材料としてのリチウムインターカレーション特性の研究が広くなされているが、リチウムの挿入引き抜きにより多色を呈するエレクトロクロミック（EC）材料としても有望である。V_2O_5 キセロゲルの生成は、V_2O_5 粉末を過酸化水素水に溶解させる方法が多く行われているが、過酸化物が分解する際に激しい化学反応を伴うため作業の危険性が大きい。今回我々は、過酸化水素を用いない簡便な水熱合成により V_2O_5 キセロゲルを生成し、その構造と EC 特性を調べた。

２．実験

純水 10mL 中に市販の V_2O_5 粉末 0.3g と種々の酸化剤を適量混合した溶液を調製し、25mL 容積のオートクレーブ（三愛科学製 HU-25）内に入れ、長時間高温高圧保持することで水熱反応させて合成した。生成物は水とエタノールによる減圧濾過によって洗浄され、80℃で一晩乾燥されることにより V_2O_5 キセロゲルが得られた。V_2O_5 キセロゲルを純水中に再分散し、スライドガラス或は ITO ガラス上にコートして orange 色の V_2O_5 キセロゲル膜試料を作製した。EC 特性評価は、参照極及び対極に Ag/AgCl 及び Pt、電解液に 0.1M 過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液を用いた三電極式セル中で行われた。

３．結果および考察

図 1 に、V_2O_5 キセロゲル膜の表面 SEM 像を示す。幅が数十～数百 nm, 厚さが数十 nm の長尺ナノリボン状構造が折り重なった形態であることがわかる。X 線回折では強い c 軸配向性が確認され、バナジウムを中心として酸素を頂点としたピラミッドが稜或は頂点を共有して ab 面に広がった層構造をしていると考えられる。+1.0 V～-1.0 V (vs. Ag/AgCl) の範囲で EC 特性を調べたところ、orange → yellow → green → blue の色変化が観察された。図 2 に+1.0V(oxidized state)、+0.3V、-1.0V(reduced state)における試料写真を示す。比較的膜厚が小さい試料では、10 秒以内の速い時間応答性で脱色(orange → blue)／着色(blue → orange) をする。

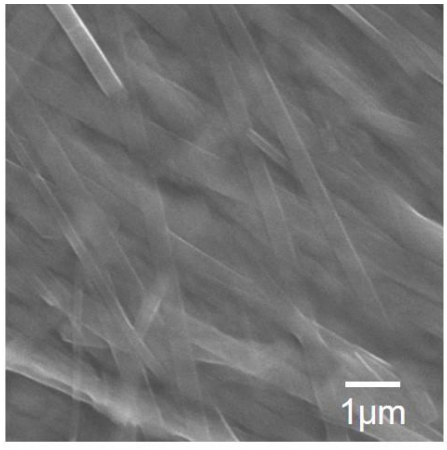


Fig.1. FE-SEM image of felt-like V_2O_5 nanoribbons.

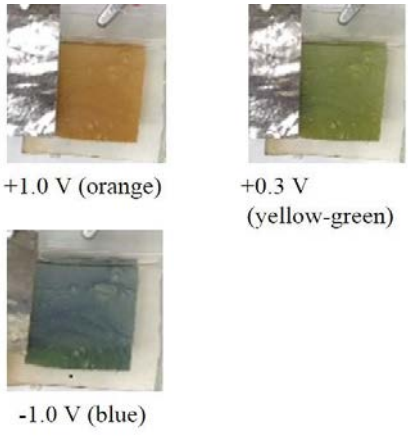


Fig.2. EC photographs of +1.0 V (orange), +0.3 V (yellow-green) and -1.0 V (blue) states.

1O23

銀析出型エレクトロクロミック素子中における銀イオン濃度が析出銀形状および光学特性に与える影響

○洪ジニ，木村遼太郎，中村一希，小林範久（千葉大院融合）

The Effects of Concentration of Silver Ion on Morphology of Ag deposit and its Optical Properties in Silver Deposition-based Electrochromic Device

Jineui Hong, Ryotaro Kimura, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi
(Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ.)

１．目的

電気化学的な酸化還元反応によって可逆な色調変化を示す現象をエレクトロクロミズム(EC)という。近年我々は銀イオンの電解析出を用い、透明から鏡や黒状態を可逆に発現可能な銀析出型 EC 素子を報告した[1]。また、析出銀粒子径を制御することで、シアン、マゼンタ、イエローの発現も可能としている[2]。この銀析出 EC 素子は、電極上に銀が均一に析出し電極上を被覆することで良好な鏡面表示となることが明らかとなっている。そこで本研究では、良好な鏡面となる素子の構築を目的とし、銀析出型 EC 素子の電解液中に存在する銀イオン濃度を変化させた際に、銀イオン濃度が析出銀形状および素子光学特性に与える影響を検討した。

２．実験

銀イオン濃度の低い電解液①として硝酸銀を 50 mM、濃度の高い電解液②として硝酸銀を 500 mM の濃度でトリエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させ、それぞれに塩化リチウムを銀イオンの 5 等量、塩化銅(II)を 5 mM 加え EC 電解液とした。各電解液において、作用極を ITO 電極、対極を白金線、参照電極を Ag/Ag^+としサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。次に、各電解液に定電位– 3.0 V を印加し、電流-時間曲線を測定した。また、各電解液に定電位– 3.0 V を 20, 40, 300 s 印加した際の銀析出電極の 700 nm における反射率を測定するとともに、銀の析出形状を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により観察した。

３．結果および考察

3 極の CV 測定より、両電解液ともに銀の析出電位は– 1.2 V (vs. Ag/Ag^+)で濃度による違いは見られなかった。そこで、電解液①、②に定電位– 3.0 V を印加した際の過渡電流応答による検討を行った(Fig. 1)。

いずれの電解液においても電位印加後、数十秒は電極上への銀の析出に起因する大きな電流が観測されたが、次第に電極近傍の銀イオンが不足し、銀イオンの拡散律速による電流値が減少した。電流の絶対値は、銀イオンが高濃度の電解液②の方が高く、電極への銀イオンの供給量が高く保たれていることがわかった。この電流-時間曲線をコットレル式を用いてフィッティングし拡散係数を算出した(Fig. 1 inset)。その結果、銀イオンの拡散係数は電解液①において 1.95×10^{-6}、電解液②において $2.29\times10^{-7}\ cm^2s^{-1}$ となった。

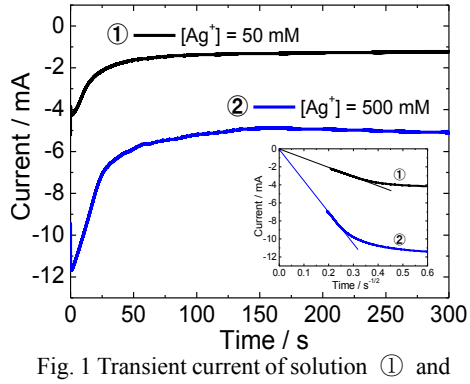


Fig. 1 Transient current of solution ① and ② during an application of –3.0 V . Inset : Cottrell plot of ① and ②.

次に、各電解液における析出銀の FE-SEM 観察を行った(Fig. 2)。電解液①に定電位– 3.0 V を 20 s 印加した際は電極上に銀が析出していない隙間が多く観察され、反射率は 2%に留まり黒色発色となった(Fig. 2 (a))。一方、電解液②は電極上に銀が緻密に析出し電極上を被覆しており、反射率 40%の鏡面発色となった(Fig. 2 (b))。この際の反応電荷量は電解液①において 75.4 mC、電解液②において 216 mC であったことから、反応電荷量の増加により鏡面が形成されると考えられる。しかし、電解液①の反応電荷量を 454 mC まで増加させても鏡面にはならず黒色のままであった(Fig. 2 (c) 反射率 5%)。一方、電解液②では電荷量を増加させても鏡状態を維持していた(Fig. 2 (d))。拡散係数および析出時の過渡電流を考慮すると、銀イオン濃度が低い場合は反応が拡散に律速されやすく、銀イオンの電極への供給量は少ない。したがって、電位印加時間を長くしても電極上に新たな銀粒子の核が生成されにくいため、粒子密度の低い黒状態となったと考えられる。一方、電解液中の銀イオン濃度が高い場合は拡散に律速されにくく、銀イオンの供給量が十分なために、電極上で多量の核生成が生じ、銀粒子が電極上を均一に被覆した反射率の高い鏡面発色となったと考えられる。

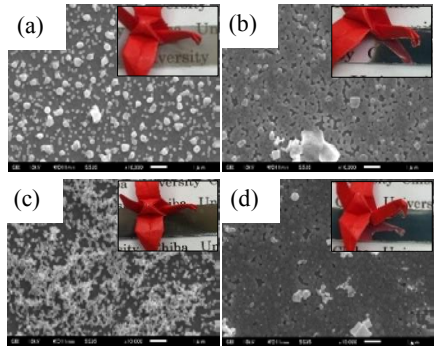


Fig. 2 SEM images for solution ① (a), (c) and ② (b), (d) under an application of –3.0 V for (a) 20 s, (b) 20 s, (c) 300 s, (d) 40 s.

(1) *Adv. Mater.,* **24**, OP122(2012). (2) *Adv. Mater.,* **25**, 3197(2013).

1O24

銀析出型エレクトロクロミック素子の発消色特性に溶媒種が与える影響

○手嶋里帆，木村遼太郎，中村一希，小林範久（千葉大院融合）

Effects of solvent on coloration properties of silver deposition-based electrochromic devices

Riho Tejima, Ryotaro Kimura, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi
(Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ.)

１．目的

エレクトロクロミズム(EC)とは、電気化学的な酸化還元反応により可逆な色調変化を示す現象であり、低消費電力デバイスとして表示素子や調光素子へ利用されている。我々は、銀イオンの電解析出を用いて、透明から鏡や黒状態を可逆に発現可能な EC 素子を報告した[1]。また、析出銀粒子径を制御することで、シアン、マゼンタ、イエローの発現も可能としている[2]。この多様な光学状態は析出銀の形状および粒径等に大きく依存しており、溶媒種が析出銀形状大きく影響を与えると考えられる。本研究では、銀析出型 EC 素子の発消色特性に溶媒種が与える影響を解析するために、溶媒を変えて電解析出銀形状を観察し、EC 素子の特性への影響を検討した。

２．実験

EC 電解液として、臭化銀を 150 mM、塩化リチウムを 300 mM の濃度で ジメチルスルホキシド(DMSO)もしくは γ-ブチロラクトン (GBL)に溶解させた。これらの電解液を用い、作用極を ITO 電極、対極を白金線、参照電極を Ag/Ag$^+$とした 3 電極系において、それぞれ発色電位を印加した際の透過および反射スペクトルを測定した。さらに、電極上に析出した銀粒子を、電界放射型走査電子顕微鏡(FE–SEM)を用いて観察した。印加電位は銀の析出電位に対する過電位が 300 mV となるように設定し、反応電荷量が 1080 mC となるまで印加した。作用極の電極面積は 2.4 cm^2 とした。

３．結果および考察

電解質溶媒種の違いによる EC 特性の違いを、3 極素子の透過・反射スペクトルによって解析した (Fig. 1)。発色電位を印加すると、DMSO を溶媒として用いた場合は、銀析出に伴う透過率の減少とともに反射率が上昇し、鏡状態を発現した。一方、GBL を用いた電解液では、銀析出により透過率は減少したが、反射率は上昇せず、良好な黒色状態を発現した。このように、過電位や反応電荷量を揃えても、用いる溶媒種によって析出銀の発色特性に大きな違いが生じることが明らかとなった。

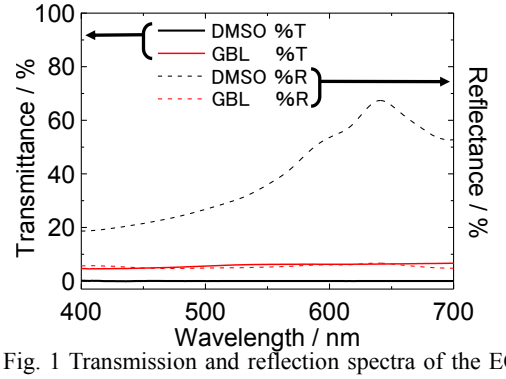


Fig. 1 Transmission and reflection spectra of the EC electrolyte solution using DMSO or GBL after application of deposition potential (over potential: 300 mV, charge amount: 1080 mC).

そこで、FE–SEM により析出銀の形状を観察することで、光学特性の違いを検討した（Fig. 2）。DMSO を用いた電解液では、電極上に Ag 粒子が緻密に析出し、隣接する Ag 粒子が融着して電極表面を覆い尽くす膜状の状態が認められた。このような緻密な銀粒子形成が反射率の上昇、鏡状態の発現に寄与したと考えられる。一方で、GBL を用いた電解液では、電極上に銀が析出していない隙間が多く観察された。また DMSO に比べて銀粒子同士の融着も少なく、多孔質構造を形成していた。このような析出銀の形状により入射光の多重散乱が引き起こされ、反射率の低い黒色状態が発現したものと考えられる。

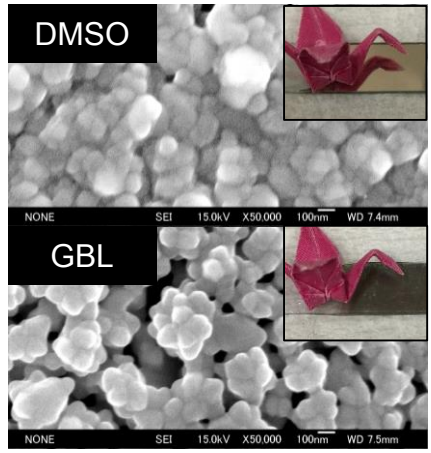


Fig. 2 FE-SEM images of Ag deposit on ITO electrodes after an application of deposition potential to the electrolyte solution using DMSO or GBL.

発表ではこれらの析出銀形状を詳細に解析するため、各溶媒種における電気化学特性についても議論する。

(1) S. Araki et. al., *Adv. Mater.,* **24**, OP122(2012).
(2) A. Tsuboi et. al., *Adv. Mater.,* **25**, 3197(2013).

1O25

酸化／還元発色種混合型有機 EC 素子による透明－黒表示の実現とその発色機構解明

○行川真広[1]，浦　直樹[1]，中村一希[1]，小林範久[1]（千葉大院融合[1]）

Reaction Mechanism of organic electrochromic cell showing transparent and black color by integrating both anodic and cathodic coloration compounds

Masahiro Yukikawa,[1] Naoki Ura,[1] Kazuki Nakamura,[1] and Norihisa Kobayashi[1]
(Grad. Sch. Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.[1])

１．目的

エレクトロクロミズム(EC)とは電気化学的な酸化還元反応により可逆な色変化を示す現象であり、表示素子や調光素子へ利用されている。我々はこれまで、EC 材料として低分子有機材料を用いることで、透明と発色状態を発現可能な EC 素子を報告してきた[1]。本研究では透明から黒への発色を示す有機 EC 素子の実現を目指し、酸化反応により緑に、還元反応によりマゼンタにそれぞれ発色する 2 種類の低分子有機 EC 材料を含む EC 素子を構築し、その発色特性を評価した。また、詳細な発色機構を解明するために、回転リング・ディスク電極(RRDE)法における輸送時間と捕捉率の関係から、発色種の自己消色の速度定数を算出した。

２．実験

EC材料としてジメチルテレフタレート(DMT)およびフェノチアジン(PT)をそれぞれ 10 mM、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム(TBAP)を 200 mM の濃度でジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させ、混合溶液を調製した。この EC 溶液を 2 枚の ITO 電極間に電極間距離が 350 μm となるようにスペーサを用いて挟み込み、2 極 EC 素子を作製した。この素子に対し、-2.3 V を印加した際の電流応答および吸収スペクトル変化を測定した。また、DMT もしくは PT を 3 mM、TBAP を 100 mM の濃度で DMSO に溶解させ、それぞれの EC 分子の EC 特性を、作用極に ITO 電極、対極に白金線、参照電極に Ag/Ag^+を用いた 3 極系により測定した。RRDE 測定は作用極として白金リング・ディスク電極を用いて行った。

３．結果および考察

2 極 EC 素子に対して発色電圧である-2.3 V を印加し、吸収スペクトルの変化を観測した。Fig.1 に印加開始から 60、350、1200 秒後の吸収スペクトル、挿入図に 3 極セルで測定した EC 材料(DMT、PT)の吸収スペクトルを示す(最大吸光度を 1 として規格化)。印加開始から 60 s 間､PT 酸化体に比べて DMT 還元体の吸収が大幅に上昇した。これは発色効率が DMT で 216 C cm^{-2}、PT で 27 C cm^{-2} であることに起因する。350 s 前後は、450、640 nm において PT 酸化体の吸収が上昇し、DMT 還元体及び PT 酸化体による良好な黒表示が可能となった。しかしながら、電圧印加を続けると、1200 s 後のスペクトルに示される様に、DMT 還元体の吸収が減少し、PT 酸化体の吸収が優位となり黒から緑への色調変化が観測された。この要因を調べるために、RRDE 測定を用いて各 EC 材料の発色種安定性を検討した。

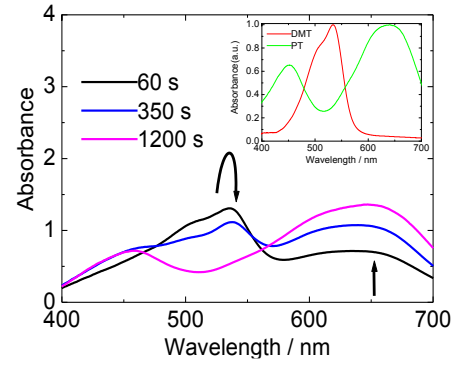


Fig. 1 Absorption spectra of coloring state under 2-electrode EC cell. Insert shows absorption spectra of DMT solution (red line) and PT solution (green line) at coloring state under 3-electrode cell.

RRDE 測定はリング・ディスク電極を 500~5000 rpm で回転させながら、ディスク電極の電位を掃引し、リング電極でディスク電極の反応種を捕捉する測定法である。この時観測されたディスク電極とリング電極の電流値からリング電極での発色種捕捉率を算出し、リング・ディスク電極の回転数からリング・ディスク間の輸送時間を求めた。その輸送時間と捕捉率の関係を Fig.2 に示す。捕捉率は電極形状によって決まる幾何捕捉率(N=0.424)で規格化した。回転速度の低下によって輸送時間は増加し、これに伴い捕捉率が減少した。輸送時間と捕捉率の片対数グラフにおける各プロットの直線の傾きから、失活の速度定数を算出した。DMT 溶液で 0.033 s^{-1}、PT 溶液で 0.0042 s^{-1} であり、PT 酸化体に比べ DMT 還元体の安定性が低いことが分かった。一般的に、溶液系 EC 素子では両極で生成した酸化種と還元種が溶液中で電子授受を起こし、ニュートラルへ戻る。しかし本素子では、DMT 還元体が PT 酸化体と電子授受する前に自己失活し、PT 発色種の一部が溶液中に残存してしまうため、黒表示を長時間保てなかったと考えられる。

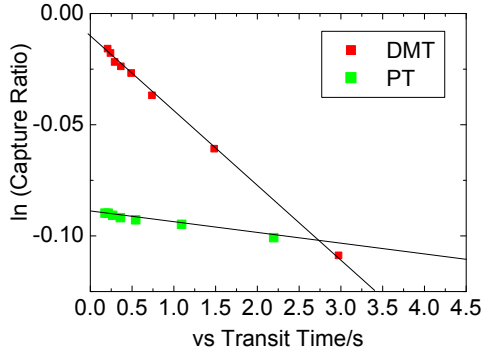


Fig. 2 Relationship between capture ratio and transit time of colored PT (green dots) and DMT (red dots).

(1) N. Ura, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **52**,05DC19 (2013).

1O26

電解重合法による透過型導電性高分子膜エレクトロクロミック素子の作製

○牧浦将太，青木　純（名工大院工）

Transmission-type electropolymerized conducting polymer electrochromic devices

Shota Makiura, and Atsushi Aoki (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

導電性高分子膜は酸化還元状態によって電子状態が異なるため可逆な呈色変化を示し、また電解重合法によりモノマーから電極表面だけに成膜できることからエレクトロクロミック（EC）材料のひとつとして期待されている。EC 素子の構造は一般に表示極と対向極を電解質溶液で挟んだサンドウィッチ構造となっており、電荷補償のため表示極だけでなく対向極にも導電性高分子膜が必要となる。これまで演者らはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)膜を両極に用いた EC 素子の場合、両極で逆反応が起こるため反射型 EC 素子には適用できるが、透過型 EC 素子には向かないことを報告している。そこで本研究では、表示極にポリアニリン(PANI)、対向極に PEDOT を用いた電解重合膜を作製し，OFF 状態で透過、ON 状態で非透過となる透過型 EC 素子についての検討を行った。

２．実験

電解重合 PANI 膜は 0.1M アニリンを含む 0.5M 硫酸水溶液中で CV 法により 0V から 1.0Vvs.SCE の電位範囲を掃引速度 0.1V/s で 15 サイクルして ITO 電極上に成膜した。また、PEDOT 膜は 10mM EDOT を含む 0.1M テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸($TBA^+PF_6^-$)を支持電解質としたアセトニトリル溶液にて ITO 電極上に 60 秒間 1mA で定電流電解して成膜した。その後、SCE,Ag/Ag+参照電極および白金メッシュ対極を用いた三電極系において分光電気化学測定を行い、各電位における吸収スペクトルを測定した。

３．結果および考察

図 1 に各電極電位における PANI 膜の吸収スペクトルを示した。0Vvs.SCE では PANI 膜は完全還元状態のルコエメラルディン塩となり、450nm にπ–π*遷移に基づく吸収ピークを示し、500nm 以上の波長は透過である。0.7Vvs.SCE になると、部分酸化型のエメラルディン塩となり、450nm の吸収が減少し、ポーラロンに基づく 650nm 以上の波長で増大して、緑色を示した。さらに電位を上げると、完全酸化のペルニグラニン塩の紺色になるはずであるが、塩素イオンの影響で ITO がエッチングされ、測定できなかった。次に、図 2 に各電極電位における PEDOT 膜の吸収スペクトルを示した。1.0Vvs.Ag/Ag^+では PEDOT 膜は酸化状態となり、すべての波長領域において吸光度は 0.4 以下で、薄青色となり、光透過状態を示す。一方、-1.0Vvs.Ag/Ag^+では PEDOT 膜は還元状態となり、623nm に吸収ピークを持つ波形に変わり、濃紺色となり、非透過状態に変わる。これらの各導電性高分子膜電極をサンドウィッチさせた透過型 EC 素子の特性について検討中である。

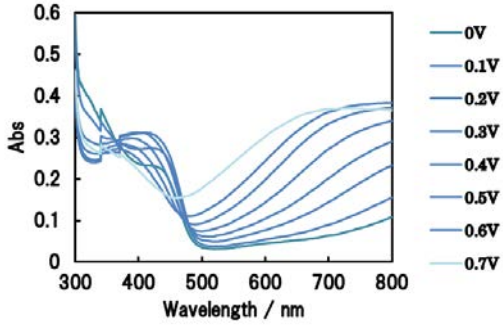


Fig. 1. UV/vis spectra for PANI film at the various applied potentials.

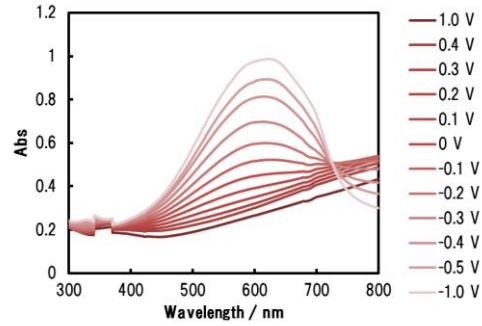


Fig. 2. UV/vis spectra for PEDOT film at the various applied potentials.

1O27

$Ru(bpy)_3^{2+}$系交流電気化学発光における TiO_2 微粒子添加機構

○常安翔太[1]，市原一輝[2]，中村一希[1]，小林範久[1]（千葉大院融合[1]，千葉大工[2]）

Reaction Mechanism of adding TiO_2 nanoparticles in AC-operated Electrochemiluminescence from $Ru(bpy)_3^{2+}$ complex

Shota Tsuneyasu,[1] Kazuki Ichihara,[2] Kazuki Nakamura,[1] and Norihisa Kobayashi[1]
(Grad. Sch. Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.[1], Fac. Eng., Chiba Univ.[2])

１．目的

現在、表示素子への展開が期待されている電気化学反応として、発光反応である電気化学発光(ECL)と、着色反応であるエレクトロクロミズムが知られている。これまでに我々は、両反応機構を単一素子内に組み込むことで、両表示が切り替え可能なデュアルモード表示素子が実現できることを報告してきた[1,2]。本研究では、ECL 特性の向上を目的として、ECL 素子に酸化チタン(TiO_2)を導入することで ECL 特性が大きく向上することを明らかとし、そのメカニズムについて解析した。

２．実験

ECL 溶液として $Ru(bpy)_3^{2+}$ を 10 mM、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを 100 mM 含む炭酸プロピレン溶液を調製した。同溶液にルチル型の TiO_2 粒子(粒子径：35 nm)を所定量分散させた。これらの溶液を、2 枚の ITO 電極間に、50 μm のシリコンスペーサーを介して挟み込むことで、2 極型 ECL 素子を作製した。ECL 素子に対し、±3 V, 50 Hz の矩形波交流電圧を印加した際の ECL 強度の時間依存性を測定した。また、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定はこれらの溶液において作用極に白金ディスク電極、対極に白金線、参照電極に Ag/Ag^+を用いて行った。

３．結果および考察

TiO_2 未添加ならびに、TiO_2 を添加した ECL 素子に±3 V, 50 Hz の矩形波交流電圧を印加した際の ECL 強度の時間依存性を示す(Fig. 1)。TiO_2 を添加することによって、未添加の場合に比べ ECL 強度が 1.4 倍向上し、最大 ECL 強度の 20 %となるまでの時間が 600 s から 3600 s と約 6 倍長寿命化した。

TiO_2 未添加時における ECL 溶液の CV 測定結果を Fig. 2 に示す。掃引開始方向に関わらず、$Ru(bpy)^{2+}$の酸化・還元反応およびそれらがニュートラル状態へと戻る反応に起因する電流値に大きな変化は認められなかった。

TiO_2 添加時における ECL 溶液の CV 測定結果を Fig. 3 に示す。還元電位領域では、Fig. 2 に示す TiO_2 未添加時よりも $Ru(bpy)_3^{2+}$の還元反応に起因する電流値が増加し、その還元種がニュートラルへと戻る反応に起因する電流値が減少していることが分かった。これは、$Ru(bpy)_3^{2+}$の還元種から溶液中の TiO_2 への電子移動に起因した触媒電流と考えられる。酸化電位領域では負方向から掃引すると、正方向から掃引した際と比較して、$Ru(bpy)_3^{2+}$の酸化反応に起因する電流値が増加し、その酸化種がニュートラルへと戻る反応に起因する電流値が減少した。これは $Ru(bpy)_3^{2+}$の還元種から溶液中の TiO_2 へと電子移動し、さらに $Ru(bpy)_3^{2+}$の酸化種へと電子移動したためと考えられる。したがって、このような $Ru(bpy)_3^{2+}$と TiO_2 間での電子移動反応によって、素子内の酸化還元種のバランスが改善されることで、ECL 特性が向上していることが推測できる。

(1) Y. Watanabe et al., *Chem. Lett.* **39**, 1309 (2010).
(2) Y. Watanabe et al., *Phys. Chem. Chem. Phys*. **13**, 19420 (2011).

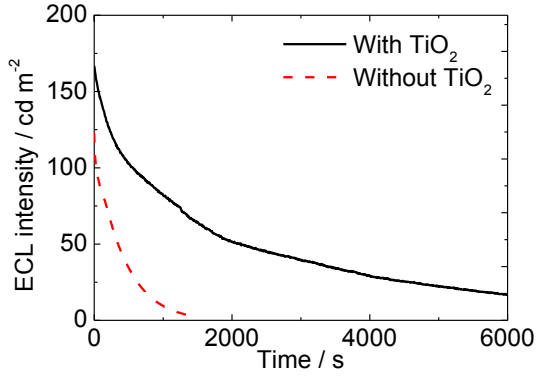


Fig. 1 Time dependence of ECL intensity of the ECL devices under the application of ±3 V, 50 Hz AC voltage.

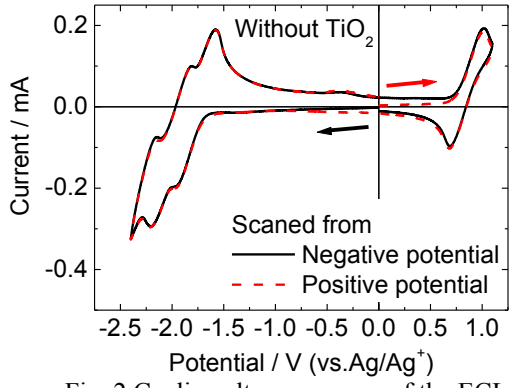


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the ECL solution in 3-electrode cell with different scanning directions. Scan rate: 1000 mVs^{-1}

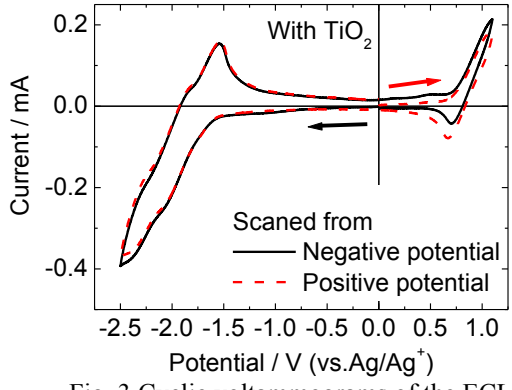


Fig. 3 Cyclic voltammograms of the ECL solution containing TiO_2 nanoparticles in 3-electrode cell with different scanning directions. Scan rate: 1000 mVs^{-1}

1O28

ルテニウム錯体を用いた電気化学発光トランジスタ

○青木　純，中野資之（名工大院工）

Light-emitting electrochemical transistor using ruthenium complex

Atsushi Aoki and Motoyuki Nakano (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

発光ディスプレイを駆動するためには有機発光ダイオード(OLED)だけでなく有機薄膜トランジスタ(OTFT)が制御用に必要である．それらを一体化させた有機発光トランジスタ(OLET)の開発が精力的に行われている．これまで我々は電気化学発光素子(LEC)と電気化学トランジスタ(ECT)についてそれぞれ独立に研究を行ってきた．LEC は OLED と比較して，陰極に大気下でも安定な材料を使用でき，簡素な作製プロセスなどの利点をもつ．また ECT は OTFT よりも大幅に低い電圧で駆動できるという利点をもつ．本研究では，これら LEC および ECT を組み合わせることにより，新規な電気化学発光トランジスタ(LECT)の動作原理の実証を行った．

２．実験

電気化学発光材料として 1.0 mM [Ru(bpy)$_3$](PF$_6$)$_2$，0.1 M テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート(TBAPF$_6$) 支持塩/ 脱水・脱気アセトニトリル溶液を調製した．窒素雰囲気下，図 1 のような構成の四電極系を構築した．ここで，作用電極(WE)：Pt くし形電極(K1, K2，電極幅，電極間隔 2 μm，電極数 65)，参照電極(RE)：Ag 線，対極(CE)：Pt 板である．電気化学発光トランジスタ特性は，くし形電極の一方をソース電極(S)，もう一方をドレイン電極(D)，対極をゲート電極(G)としてバイポテンショスタットを用いてソース-ドレイン電圧(V$_{DS}$)を一定にして，ゲート電圧(V$_G$)を電位掃引して，輝度および電流測定を行った．

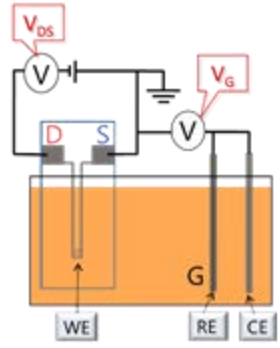


Fig. 1. Schematic representation of LECT system.

３．結果および考察

V$_{DS}$ を一定として電気化学発光トランジスタ特性を測定した時の輝度と V$_G$ の関係を図 2 に示した．発光は，Ru 錯体の 1 価(Ru(I))と 3 価(Ru(III))が S,D 電極上でそれぞれ生成し，それらが電子交換反応により 2 価の励起状態(Ru(II)*)となり，それが放射失活する際にのみ得られる．この条件を満たすためには，V$_{DS}$ は Ru(I)と Ru(III)の酸化還元電位差2.6V よりも大きい必要がある.図2のピーク輝度値に着目すると，V$_{DS}$ が 2.6V 未満の場合，輝度は 1cd/cm^2 以下となり，一方，2.6V 以上では，10cd/cm^2 近くまで上昇し，V$_G$ に対する発光がピークからプラトーへ変化した．次に，V$_{DS}$=2.7V 一定において V$_G$ を変化させると，三つの領域に分かれる．V$_G$ が 1.2V vs. Ag/Ag$^+$以下では，輝度は指数関数的に減少している．これは S 電極上で Ru(III)が生成されないためである．同様に V$_G$ が 1.4V vs. Ag/Ag$^+$以上でも，輝度が減少している．こちらは S 電極で Ru(III)は生成されるが，D 電極において Ru(I)が生成できない電位となるためである．その間の V$_G$ が 1.2V 以上 1.4V 以下において定常的な発光が得られ，S,D 電極上において Ru(III)と Ru(I)がそれぞれ生成したため，Ru(II)*からの発光が得られたことになる．

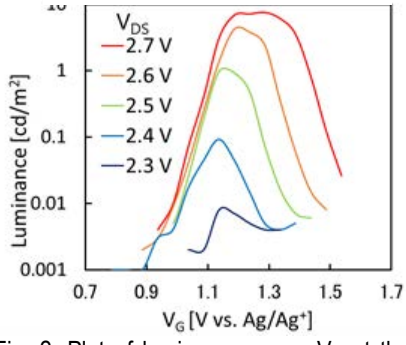


Fig. 2. Plot of luminescence vs V_G at the constant V_{DS}.

以上のように本研究で示した電気化学発光トランジスタでは，ある閾値以上の V$_{DS}$ と V$_G$ を制御することで発光の ON/OFF を制御可能であることを実証した．

(1) M. Nakano and A. Aoki, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **620**, 21 (2015).

1O29

Pd-WO_3 薄膜を用いた新しいガスクロミック調光シート

○吉村和記，西澤かおり，山田保誠（産総研）

New Gasochromic Sheet using Pd-WO_3 Thin Film

Kazuki Yoshimura, Kaori Nishizawa, and Yasusei Yamada (AIST)

１．目的

我々の研究グループでは、スペーサー無しでガラスにシートを張り付けスイッチングを行う新しいガスクロミック方式を考案し、鏡状態・透明状態にスイッチングする調光ミラーシートの開発を行っている。今回はこの方式を、パラジウムでキャップした酸化タングステン（WO_3）薄膜に応用し、透明から濃い青色に着色する調光シートの実現を目指した。

２．実験

Fig.1 に、今回開発した調光シートの構造を示す。B4 サイズ、厚さ 1mm のポリカーボネイトを基板として、Pd-WO_3 薄膜を形成したシートを、薄膜層が内側になるよう、直接ガラスに張り付けた構造を持っている。スペーサー無しでシートを張り付けても、幅 0.1mm 程度の隙間が自然に形成されるが、この隙間に水を電気分解した薄い水素と空気を導入することでガスクロミック方式によるスイッチングを行った。

調光層として用いた Pd-WO_3 薄膜の構造の模式図と作製した薄膜の断面の TEM 写真を Fig.2 に示す。パラジウム層の厚さは約 8 nm、WO_3 薄膜の厚さは約 400 nm で、マグネトロンスパッタ法を用いて *in site* で 2 層膜を形成したが、ほぼ所望する構造の膜が得られていることがわかった。

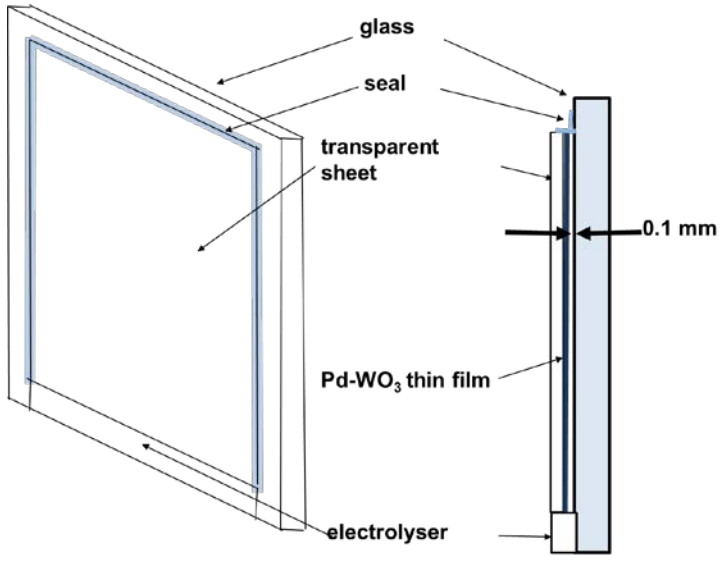


Fig.1 Basic structure of new gasochromic switchable sheet using Pd-WO_3 thin film.

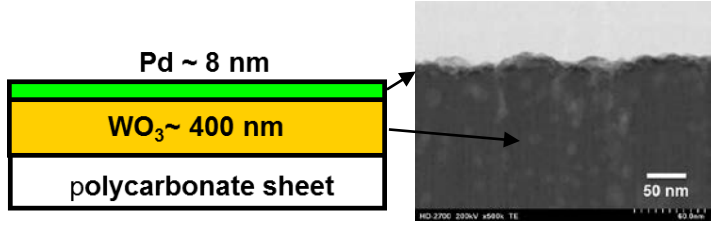


Fig.2 Structure of switching layer and the TEM image of cross-section.

３．結果および考察

B4 サイズのシートとガラスの間に薄い水素導入すると、5 -6 秒で透明状態から濃い青色に鮮やかに変化した。また、空気を導入すると約 2 秒で濃い青色から透明状態に変化した（Fig.3）。波長 670 nm における透過率は、透明状態が 58%、着色状態が 6%で、エレクトロクロミックガラスと同程度のスイッチング特性を示した。

同じガスクロミック方式を調光ミラー薄膜に適用した場合を比較して、脱水素化が極めて早いという特徴があることがわかった。

この調光シートは、薄膜の構造がシンプルで、透明導電膜層、電解質層、対向電極層等を必要としないため、低価格での製品化が期待できる。

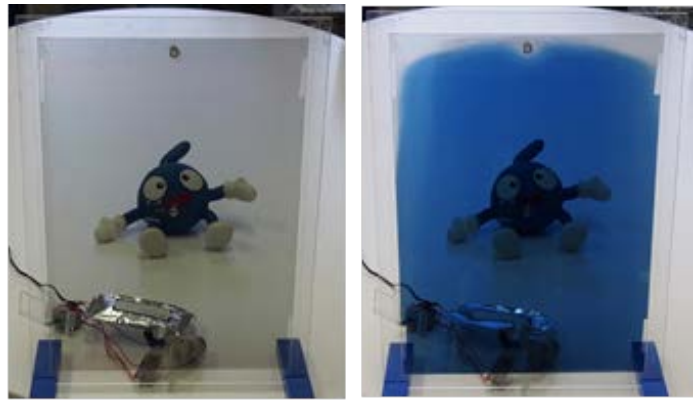


Fig.3 Switching of the B4 size switchable sheet using Pd-WO_3 thin film.

1O30

化学的手法による Pd-WO_3 ガスクロミック調光膜の新規作製法

○西澤かおり，山田保誠，吉村和記（産総研）

New preparation method of Pd-WO_3 gasochromic switchable films by chemical process

Kaori Nishizawa, Yasusei Yamada and Kazuki Yoshimura (AIST)

１．目的

薄いパラジウムでキャップした WO_3 薄膜は，水素を含んだ雰囲気に接すると透明から濃い青色に着色する．当グループでは，この Pd-WO_3 薄膜を蒸着したシートをスペーサーなしでガラスに貼り付けてスイッチングを行う新たなガスクロミック方式を開発し，窓ガラス用の調光シートへの応用が見えてきた．

Pd-WO_3 膜の作製方法としては，一般的にはスパッタリング法やレーザーアブレーション法等の物理的手法が用いられることが多い．しかし，これらの方法では透明で均質な膜を作製することができるが，高額な設備投資が必要であり，また，大面積化，厚膜化するためには膜作製に時間がかかることからコストが嵩むという問題があり，このような費用面での問題が実用化を阻む大きな要因の一つとなっている．

そこで近年では，安価に作製できる化学的手法による作製方法も検討されている [1]．このような方法では，費用の面だけでなく，物理的な手法よりも膜の微構造を制御しやすいため良好なガス応答性能を発現できる膜を作製しやすいという性能面でのメリットもある．本発表では，水素ガス応答性能の向上を目的として新たに見出した化学的手法による新規な Pd 担持 WO_3 膜の作製方法について報告する．

２．実験

まずは，0.25M 濃度の WO_3 前駆体溶液を調製した．乾燥窒素雰囲気下，氷冷しながら塩化タングステン（WCl_6）に 2 種類のアルコールを順次滴下し，着色状態になった反応液が無色透明になるまで室温下で攪拌した．これを WO_3 前駆体溶液とし，洗浄済みのガラス基板上にスピンコーティング，その後 100℃で 10 分間熱処理を行った．この一連の成膜−熱処理操作を繰り返し，所望の膜厚に調整した．次に，0.01M 濃度の Pd 前駆体溶液を調製した．ビス（アセチルアセトナト）パラジウム（$Pd(acac)_2$）にエチレングリコールモノメチルエーテルを添加し，室温下でしばらく攪拌後，60℃で 10 分間攪拌．さらに 70℃で 10 分間加熱攪拌したところ $Pd(acac)_2$ は完全に溶解した．この Pd 前駆体溶液を前述した WO_3 前駆体膜上にスピンコーティングし，その後．Ar ガスで希釈した 4% H_2 ガス（4% H_2-Ar ガス）を流しながら，室温下で 15 分間，紫外線（365 nm, 1 mW/cm^2）を照射した．この Pd 前駆体溶液の塗布−紫外線照射の一連の操作を 5 回繰り返した．得られた膜に 4% H_2-Ar ガスを 100 ml/min の流量で流し，これを 60 秒間隔で ON-OFF しながら 670 nm 光透過率を測定し，この膜の水素ガス応答性を評価した．また，作製した膜の可視−近赤外光透過スペクトルを測定した．

３．結果および考察

図 1 に，WO_3 前駆体溶液をガラス基板上に 10 回繰り返し成膜し，この上に Pd 前駆体溶液の成膜−紫外線処理の工程を 5 回繰り返して作製した膜の可視-近赤外光透過スペクトルの結果を示す．得られた膜のこの領域の光透過率は約 80%であり，良好な初期透明性を有していた．この膜に 4% H_2-Ar ガスを導入したところ，膜は徐々に濃青色に変化していった．水素ガス導入後の光透過率が安定状態になった時点での 670 nm 光の光透過率は約 15%, 1000 nm 光のそれは約 5%であり，可視光，近赤外光領域の光透過率において大きな変化が認められた．その後，4% H_2-Ar ガスを止め大気を導入したところ，濃青色の膜はすぐさま脱色し，初期膜とほぼ同じ光透過率の透明状態の膜に戻ることが確認された．

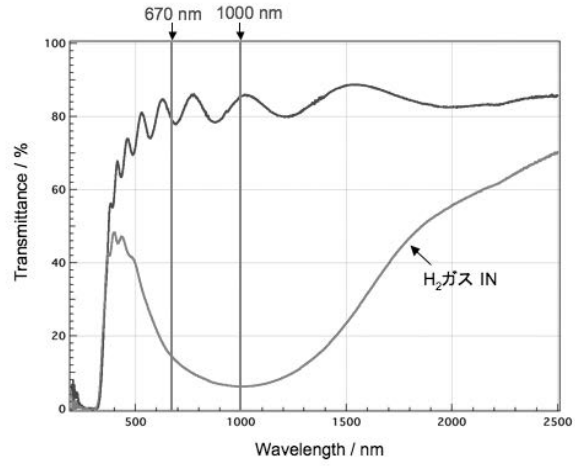


Fig.1 Visible and near infrared transmittance spectra of the prepared Pd-WO_3 film.

(1) S.Okazaki, et al., *Sens. Actuators B*, **93**, 142(2003).

1O31

オキシ水酸化ニッケル／パラジウム薄膜（NiOOH/Pd）の製作とガスクロミック特性

○胡 致維，山田 保誠，吉村 和記（国立研究開発法人産業技術総合研究所）

Fabrication of Nickel Oxyhydroxide/Palladium (NiOOH/Pd) Thin Film for Gasochromic Application

Chih-Wei Hu, Yasusei Yamada and Kazuki Yoshimura (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

１．目的

Nickel hydroxide and nickel oxide derivatives have been investigated for decades and been widely used in numerous types of field, including supercapacitors, batteries, catalysts for splitting of water, sensors, and chromogenic applications. Due to low price, ease of production, and excellent chemical properties, nickel oxides and their derivatives are good candidates for multi-purpose uses. In particular, chromogenic applications are attracting attention, especially in the electrochromic (EC) field due to high optical contrast, stable cyclic properties, and economics. On the contrary, gasochromic (GC) nickel Oxyhydroxide is rarely mentioned in the literature.

２．実験

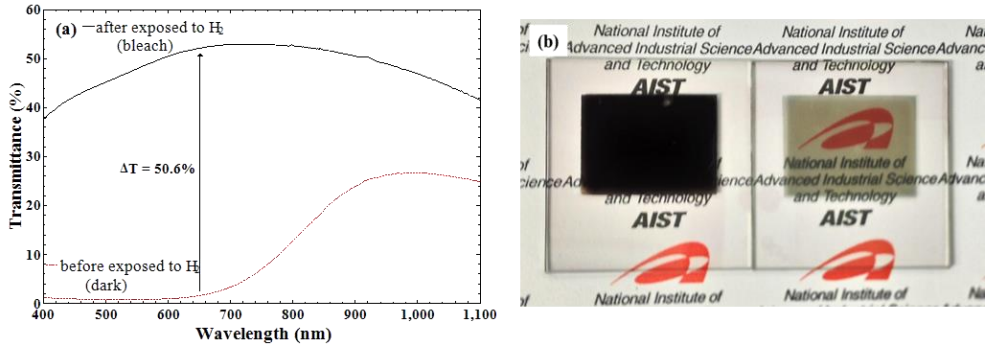
The NiOOH/Pd thin film was fabricated by several processes below: 1. Precursor film by the chemical bath deposition (CBD) method on ITO glass, 2. Annealing process of as-deposited precursor thin film, 3. Activation of as-anneal thin film to the NiOOH structure by electrochemical CV method, 4. Formation of a Pd catalyst layer overlay on the NiOOH thin film. After coating Pd, the NiOOH/Pd film is ready for use in GC application.

３．結果および考察

During the CV redox cycling, the as-anneal $NiO/Ni(OH)_2$ thin film cycles between NiOOH (oxidation) and $NiO/Ni(OH)_2$ (reduction) circularly due to the insertion/extraction of OH^-. This electrochemical reaction also shows a significant EC phenomenon, from transparent (reduced) to black (oxide). The reactive coulomb density of $NiO/Ni(OH)_2$ film are calculated as 12.2 mC/cm^2 at first cycle and 38.7 mC/cm^2 at fifth cycle. To enhance the optical contrast for gasochromic applications, the CV treatment is very important to our system.

For a gasochromic material, one of the most important characteristics is optical contrast, which lets us easily and quickly know the status of the material and environment. The Pd layer plays the role of the catalyst in degrading H_2 for the GC application. When the Pd catalyst layer reacts with H_2, the surface reactions occur and cause the color change from black to transparent.

Here, the transmittance change of the NiOOH thin film before and after exposure to H_2 is shown in Fig. 1 (a). Before reaction with H_2, the thin film shows very low transmittance in the visible range (400 ~ 800 nm). After exposed to H_2 gas, the thin film is capable of high transmittance, the maximum transmittance change occurs at 650 nm, which reaches 50.6%. Even at the most sensible wavelength for human eyes (550 nm), the ΔT achieves values as high as 47.0%. Fig. 1 (b) shows the photos of thin films before and after exposed to H_2. The left film is before exposure to H_2, and the NiOOH appears as a black area and blocks the “AIST” logo in the background. The right film is after exposure to H_2 and the $NiO/Ni(OH)_2$ exhibits a brown-yellowish color. We can easily see through the thin film and distinguish the logo. The highly recognizable optical change after exposed to H_2 is very suitable and demonstrates the potential for further GC applications.



(1) X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. L. Wang, W. K. Zhang and H. Huang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 628 (2008)

P　会　場

第　1　日

1P01-1P33

1P01

アルカリ混合水溶液中におけるアクセプター型黒鉛層間化合物の合成(2)

◯飯塚 明日香, 宮崎 晃平, 福塚 友和, 安部 武志（京大院工）

Synthesis of accepter-type graphite intercalation compounds in alkaline mixed electrolytes (2)
Asuka Iizuka, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

黒鉛層間化合物（GIC）は、黒鉛の層間に様々な原子、分子、イオンなどが挿入した物質である．GIC には挿入種から黒鉛層へ電子供与するドナー型と、黒鉛層から挿入種へ電子供与するアクセプター型双方が存在することが知られている．代表的な合成方法としては電気化学的方法が挙げられ、黒鉛を電極として電位を制御することにより、挿入量を容易に変えることが可能である．

本研究では、新規なアクセプター型 GIC として水酸化物イオンを挿入種とした GIC の合成を検討した．OH^- のイオンサイズが小さいことから、黒鉛挿入時に電極の膨張が抑制されると考えられ、水溶液系二次電池の正極としての応用が期待される．OH^-–GIC を電気化学的に合成するためには、アルカリ水溶液中で、黒鉛電極を正に分極させる必要があり、その際に酸素発生や酸化黒鉛の生成が競争反応となる．これらの反応を抑制するために、溶解度の高い塩をアルカリ水溶液に混合し、水の活量を低下させた溶液を用いた．我々はこれまでに、6 mol dm^{-3} KOH に酢酸カリウムを混合した溶液中で黒鉛を正極として、サイクリックボルタンメトリー測定と、定電位保持および X 線回折（XRD）測定を行うことにより、報告例のなかった OH^-–GIC の合成に成功したことを報告した [1]．本研究では、in situ でラマン分光測定を行うことにより、より詳細な OH^-–GIC の生成挙動を調べた．

２．実験

電解液として、6 mol dm^{-3} KOH に酢酸カリウムを飽和するまで混合した溶液を用いた．三極式の電気化学測定セルを用い、作用極にグラフォイルシート、対極にカーボンペーパー、参照極に Hg/HgO（内部液 1 mol dm^{-3} KOH）を使用した．測定セルには石英ガラスを用いて窓を作り、in situ でラマン分光測定を行った．測定は 10 分に 1 回行った．電気化学測定は、1.1 V で 1 時間定電位保持測定を行った．

また、構造解析として *c* 軸方向の各原子の位置と原子密度から計算を行うことで XRD の理論強度を算出し、XRD 測定結果との比較を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 より、1.1 V で定電位保持を行いながらラマン分光測定をを行ったところ、1580 cm^{-1} 付近の黒鉛の G バンドがスプリットし、1620 cm^{-1} 付近に新たなピークが現れた．通常、G バンドと新規ピークは GIC の内部黒鉛層と隣接黒鉛層を表すが、G バンド自体のピークシフトが起きていないことと、以前の XRD 測定の結果では GIC の他に黒鉛構造が多く残留していることから、主に元の黒鉛層と隣接黒鉛層を表すピークだと考えた．1350 cm^{-1} と 1450 cm^{-1} 付近のピークは、溶液由来のピークである．また、測定後 20 分経過すると 1620 cm^{-1} 付近のピークが消失し、元の G バンドピークのみ残留していた．可逆性を示すことから、酸化黒鉛のように共有結合性ではなく、非共有結合性であるといえる．さらに、非常に自己放電反応が起こりやすいこともわかる．

構造解析と XRD 測定の結果を比較すると、この溶液中ではステージ 1 の GIC が生成し、水が OH^- とともに共挿入する構造をとることが予想された．解析の詳細と、他の溶液を用いた結果に関しては当日発表する．

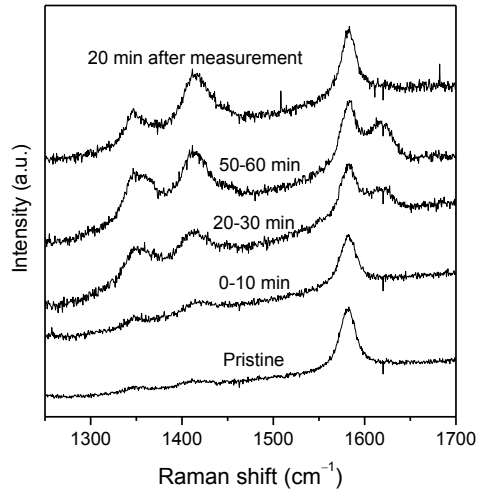


Fig. 1. In situ Raman spectra of GRAFOIL in chrono-amperometry at 1.1 V for 1 h in 6 mol dm^{-3} KOH plus saturated CH_3COOK electrolyte.

(1) 飯塚他，2015 年電気化学秋季大会講演要旨集，1K25 (2015)

1P02

全固体 Li イオン電池正極材料における応力－Li 化学ポテンシャル間相互作用の理論的解析

○木村勇太，舟山啓太，Mahunnop Fakkao，中村崇司，桑田直明，川田達也，
河村純一，雨澤浩史（東北大）

Theoretical Analysis of Stress - Li Chemical Potential Coupling Effect in All-Solid-State Li-Ion Battery Cathodes
Yuta Kimura, Keita Funayama, Mahunnop Fakkao, Takashi Nakamura, Naoaki Kuwata, Tatsuya kawada, Junichi Kawamura, and Koji Amezawa (Tohoku University)

１．目的

全固体 Li イオン電池では、構成材料間の格子ミスマッチや、Li の挿入・脱離に伴う電極の膨張・収縮などによって、構成材料に応力が加わる可能性がある。電極材料の熱力学的・速度論的性質は、電池内に生じる応力の影響により、変化することが報告されている[1]。そのため、応力と電極材料の物性の関係を理解することは、全固体電池の設計・製作を行う上で重要であるといえる。そこで我々のグループでは、薄膜型全固体 Li イオン電池の正極/電解質を模擬したセルに対して 4 点曲げにより荷重を負荷し、それにより発生する起電力を測定することで、応力負荷による電極材料の Li 化学ポテンシャルの変調を評価してきた[2]。本研究では、上記の測定においてみられた応力-Li 化学ポテンシャル間相互作用に対して理論的な説明を与えるため、熱力学理論に基づく解析を行った。

２．実験

矩形状に加工した $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ の両面中央部に PLD で $LiCoO_2$(LCO)、片面両端部に RF スパッタで Al の緻密膜電極を製膜した。Al 対極との間で両面の LCO 膜の充電を行った後、Li 組成を等しくするために両面の LCO 膜電極間を 24 時間短絡させた。得られたセルに対し、4 点曲げにより荷重を負荷することで、上面および下面の LCO 膜電極に、それぞれ面内圧縮応力、面内引張応力を加えた。その状態で、上面および下面の LCO 膜電極をそれぞれ参照極、作用極として、起電力(*emf*)測定を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に、荷重負荷時における LCO 膜電極間の *emf* の変化を示す。荷重負荷前の両電極間の *emf* はゼロであったが、4 点曲げにより荷重を負荷するのと同時に、正の *emf* が発生した。負荷荷重を一定に保っている間は、*emf* はほぼ一定の値を保持した。荷重を除荷すると、*emf* は瞬時にゼロに戻った。生じた *emf* は荷重の大きさに比例して増加する傾向を示した。*emf* と両面の LCO 膜電極の Li 化学ポテンシャルの関係は、以下の式で表される。

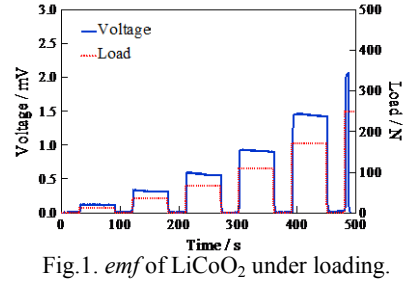


Fig.1. *emf* of $LiCoO_2$ under loading.

$$emf = -(\mu_{Li}(\text{lower}) - \mu_{Li}(\text{upper}))/F \quad (1)$$

ここで F、μ_{Li}(lower)、μ_{Li}(upper)はそれぞれ、ファラデー定数、セル下面および上面の LCO 膜電極の Li 化学ポテンシャルである。したがって、荷重負荷時の *emf* の発生は、応力により両面の LCO 膜電極の Li 化学ポテンシャルが変調した結果と解釈することができる。

Li 化学ポテンシャルと応力の間の関係は、(2)式のように、マクスウェルの関係式から求めることができる。

$$\left(\frac{\partial \mu_{Li}}{\partial \sigma_i}\right)_{T,\boldsymbol{\sigma}',x,\rho_O^{O^{2-}}} = -\frac{V_m}{N_A}\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x}\right)_{T,\boldsymbol{\sigma},\rho_O^{O^{2-}}} \quad (2)$$

ここで、σ_i、ε_i、x、V_m、N_A はそれぞれ、応力、ひずみ、リチウム量、モル体積、アボガドロ定数である。(2)式右辺の偏微分は、リチウム量と LCO に生じるひずみの関係を示している。これは、LCO の格子定数とリチウム量の関係から求めることができるため、(2)式の両辺を無応力状態から荷重負荷時の応力状態まで積分することで、応力負荷による Li 化学ポテンシャル変調を与える式が得られる。LCO 膜電極に加わる応力の大きさは、はりの曲げに関する公式から計算することができる。したがって、これらの式を用いることで、実験において観測された応力負荷による Li 化学ポテンシャル変調を、理論的に説明することができる。発表では、上記のようにして行った、実験結果の定量的考察について報告する。

(1) T. Ichitsubo *et al.*, *J. Mat. Chem.*, **21** (2011) 2701.　(2)K. Funayama *et al.*, *Solid State Ionics*, **285** (2016) 75-78.

1P03

リチウムイオン電池正極材料 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ の電池特性と原子配列の合成条件依存

○久保　佑介，北村　尚斗，石田　直哉，井手本　康（東理大理工）

Investigation of Battery Characteristics and Synthetic Condition Dependence of Atomic Configuration of Lithium-Rich Manganese Nickel Oxide $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ for Cathode of Lithium Ion Battery

Yusuke Kubo, Naoto Kitamura, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto (Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science)

１．目的

$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$(LMNO)は 200 mAh/g 以上の高容量を示すためリチウムイオン電池正極材料としての実用化が期待されている。しかし、初期充放電時における不可逆容量やそれに伴うサイクル特性の劣化が問題とされている。このような電極特性の劣化過程に合成・焼成プロセスが影響を及ぼすことが知られており、その一因は原子配列の相違であると考えられている。したがって、劣化機構の解明には LMNO におけるカチオンの分布を精緻に決定する必要があるが、未だ不明な点も多い。このような背景から、本研究では、放射光 X 線全散乱と Bragg 反射、中性子全散乱のデータに逆モンテカルロ(RMC)法を適用することにより LMNO のカチオン分布を明らかにし、電池特性と合成条件の関係について検討することを目的とした。また、X 線微細吸収構造(XAFS)測定を行い、電子構造の検討も行った。

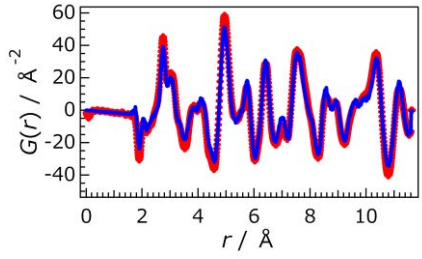


Fig. 1 Reduced pair distribution function $G(r)$ of LMNO_900. Red marks, experimental data; Blue line, RMC model.

２．実験

試料は共沈法と水熱法により合成した。共沈法では、出発原料として硝酸塩を用い、本焼時(900 ℃, Air, 12 h)の冷却条件を室温放冷とした試料(LMNO_900rt)と、徐冷した試料(LMNO_900)を合成した。また、水熱合成法では、出発原料として硫酸塩を用い、180℃、24~48h で熱処理後、本焼(800℃, Air, 8h)することにより合成した[1]。これらの試料について、XRD による相の同定と ICP による金属成分組成を決定した。電気化学測定では、対極を Li として 2 極式 HS セルを用いて充放電サイクル試験により電極特性を検討した。共沈法で合成した試料について結晶構造を検討するため、放射光 X 線回折測定(BL02B2, SPring-8)より得られた結果から、Rietveld 法(RIETAN-FP)を用いて平均構造解析を行った。さらに、Bragg 反射と放射光 X 線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)及び中性子全散乱測定(BL21, J-PARC)より得られた結果から、逆モンテカルロ法(RMCProfile)により原子配列について詳細に検討した。また、電子構造を明らかにするため XAFS 測定(BL01B1, SPring-8)を行った。

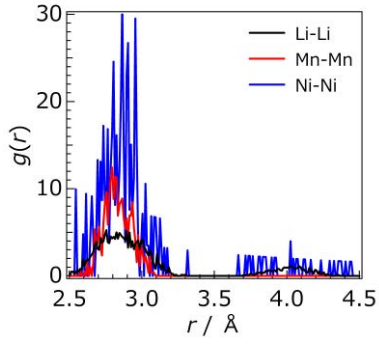


Fig. 2 Relation between $g(r)$ and M-M (M=Li, Mn, Ni) distance of LMNO_900.

３．結果および考察

XRD より、得られた共沈法の試料のピークは全て Li_2MnO_3 型構造(単斜晶 $C2/m$)に帰属できた。水熱合成法の試料は一部 $LiMn_2O_4$ 型構造(立方晶 $Fd\bar{3}m$)由来のピークが見られ、単相を得るには更なる検討が必要である。充放電試験において共沈法の試料では LMNO_900rt が比較的高い初期放電容量を示した。水熱合成法の試料は特に 1st から 2nd サイクルにかけて放電容量の増加が見られ、Li_2MnO_3 ドメインの活性化が示唆された。RMC シミュレーションの結果の一例として、Fig.1 に LMNO_900 の中性子全散乱測定に対するフィッティング結果を示す。更に放射光 X 線の Bragg 反射、全散乱データに対するフィッティング結果から、実験データを精度よく再現できる構造モデルが得られた。この原子配列について各金属間の結合距離を検討したところ、LMNO_900 では Li-O, Ni-O の結合距離が一致しており、カチオンミキシングしやすいことが示唆された。また、Ni 間の部分 2 体分布関数 $g_{Ni\text{-}Ni}(r)$の 2.8Å 付近に大きなピークからセル内における Ni 原子の偏り、4Å 付近のわずかなピークから Ni-O ドメインの存在が示唆された(Fig.2)。同様なシミュレーションを LMNO_900rt にも適用し、LMNO_900 との違いを検討した。さらに、XAFS 測定の結果、XANES 領域及び EXAFS 領域より LMNO_900 及び LMNO_900rt の 2 試料間において Ni 周辺の電子構造及び局所構造に違いが見られ、電池特性に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

(1) Cong Liu, *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 8363 (2014).

1P04

中温型溶融塩電解質による $LiFePO_4$-$FePO_4$ の相変化挙動解析

○宗定暁之，大谷和史，森　拓弥，折笠有基，野平俊之，萩原理加
小山幸典，尾原幸治，福田勝利，内本喜晴（京都大）

Phase transition behavior of $LiFePO_4$ - $FePO_4$ in intermediate temperature molten salt electrolyte.

Toshiyuki Munesada, Kazufumi Otani, Takuya Mori, Yuki Orikasa, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Yukinori Koyama, Koji Ohara, Katsutoshi Fukuda, and Yoshiharu Uchimoto (Kyoto Univ.)

１．目的

$LiFePO_4$は高出力特性を有する正極材料である。その充放電反応はLi-rich(LFP)相とLi-poor(FP)相に分離する二相共存反応により進行するとされてきた[1]。二相共存反応は反応速度の観点から不利だと考えられているにもかかわらず、$LiFePO_4$の出力特性は非常に優れている。近年、高速充放電中では二相間の格子体積変化の緩和をもたらす中間相(L_xFP)が生成し、これが高い出力特性の要因であると報告されている[2]。しかし、この相は室温では準安定であるため、中間相を介した相変態の詳細は得られていない。そこで、本研究では電解質にLiTFSA-CsTFSA (TFSA=bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) [3]を用い、中間相が熱力学的に安定に存在する200°C以上の温度[4]でセルを作動させ、時分割XRDにより中間相を介した相転移挙動を直接観察し、相転移機構の解析を行った。

２．実験

活物質として炭素被覆された $LiFePO_4$、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリイミドバインダーを 90:5:5(wt%) で混合し、Al 箔上に塗布した合剤電極を作用極とした。電解質には LiTFSA:CsTFSA=20:80(mol%)を用いた。対極および参照極には同電解質中、160°C で Al 線に Li を電気化学的に挿入した Li-Al 合金を用いた。これらを組み合わせた三電極式セルを構築し、170°C および 230°C、1C (170 mA g^{-1})で充放電測定、時分割 XRD 測定を行った。時分割 XRD 測定は SPring-8 BL28XU で行った。グローブボックス回折系に温度制御可能な三電極式セルを設置し、2θ＝7.20°～7.76°間を 175 秒で 136 点繰り返し測定した。

３．結果および考察

230°C における時分割 XRD の結果を Fig. 1 に示す。まず充電過程では、初期に確認できる 7.35°に位置する LFP の 211 と 020 ピークが衰退し、中間相 L_xFP 由来の 020 ピークが 7.44°~7.48°付近に確認された。その回折ピークの高角側へのシフトとともに FP の 211 と 020 ピークが出現した。以上から、LFP と L_xFP 間は単純な二相分離の挙動を示すのに対し、L_xFP と FP 間の相転移においては L_xFP が固溶反応領域を多く含むことが分かった。一方、放電過程では L_xFP 由来の 020 ピークはほとんどシフトせず、充電過程ほど固溶反応を示さなかった。また、放電末期において LFP 由来のピークが現れてもなお FP 由来のピークは消滅せず、FP と L_xFP 間の相転移が遅れていた。以上から、$LiFePO_4$-$FePO_4$ の中間相を介した相変化は充電過程と放電過程で非対称な挙動を示すことが分かった。当日はレート特性と合わせて、相転移の速度論と相変化挙動の相関について議論する。

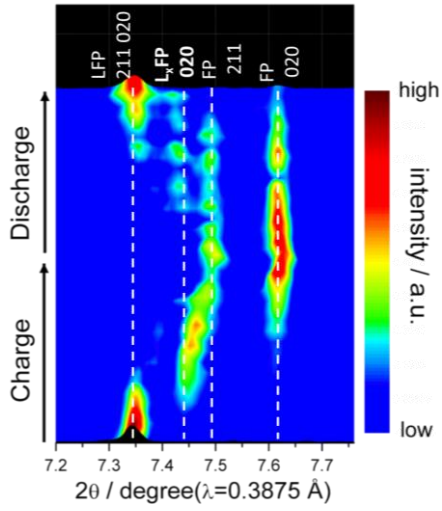


Fig. 1. *operando* time resolved X-ray diffraction pattern of $LiFePO_4$ during reaction at 230°C

(1) A. Yamada, H. Koizumi, S.. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, *Nat. Mater.,* **5**, 357-360 (2006).
(2) Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Am. Chem. Soc.,* **135**, 5497-5500 (2013).
(3) R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, T. Nohira, *J. Chem. Eng. Data* **53**, 355-358 (2008).
(4) J.L. Dodd, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.,* **9**, A151 (2006).

謝辞
本研究の一部は NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究(RISING)事業」の援助を得て実施された。

1P05

結晶水のインターカレーション反応による スピネル型から層状型への相転移の直接観察

○金相侖(PD, sangryunkim@kaist.ac.kr)[1]，Nam Kwan Woo[1]，李少淵[2]，大島義文[3]，Aurbach Doron[4]，
Choi Jang Wook[1]（韓国科学研究院[1]，東工大院総理工[2]，JAIST[3]，Bar-Ilan University[4]）

Direct Observation of an Anomalous Spinel-to-Layered Phase Transition Mediated by Crystal Water Intercalation

Sangryun Kim,[1] Kwan Woo Nam,[1] Soyeon Lee,[2] Yoshifumi Oshima,[3] Doron Aurbach,[4] and Jang Wook Choi[1]
(KAIST,[1] Tokyo Institute of Technology,[2] JAIST,[3] Bar-Ilan Universiy[4])

１．目的

Mn 系の層状酸化物は高容量，低コスト等の利点から二次電池電極材料として注目されているが，充放電反応中に伴われるスピネル型への相転移とそれによる容量減少が課題となっている[1]．この相転移は Mn を含む固体材料の熱力学的な安定性に起因する現象であり，元素置換やコーティング等の既存のアプローチ法で防ぐことは困難である．上記の問題を解決する方法として，本研究では層状構造の維持に有効な結晶水の効果に着目した．水系電解質中で電気化学反応を行うことにより，結晶水のインターカレーションはスピネル型から層状型への逆方向の相転移を引き起こすことを見出した．電気化学反応中の構造変化を解析し，相転移における結晶水の役割の解明を目指した．

２．実験

層状型への相転移はスピネル型 Mn_3O_4 を出発原料として電気化学的に充放電させることで行った[2]．電解質の効果を調べるために，様々な水系電気質と非水系電気質を用いて評価した．走査電圧は-0.2 ~ 0.9 V(vs. Ag/AgCl)とした．充放電反応中の構造変化を X 線回折法で調べた．走査型電子顕微鏡観察から形状変化を評価した．カチオン/Mn 比と結晶水の割合は誘導結合プラズマ質量分析法と熱重量分析法で測定した．X 線光電子分光測定と X 線吸収分光測定で Mn 価数の変化を評価した．相転移の原子分解能解析のために，走査透過型電子顕微鏡法(STEM)を用いた界面観察を行った．

３．結果および考察

様々な電解質を用いて電気化学反応試験を行った結果，スピネル型から層状型への相転移は水系電解質でのみ発現することを見出した．サイクルの進行に伴い容量が増加し，Mn_3O_4 粒子は厚さ~10 nm のラメラ構造に変化した．得られた試料は層状の Birnessite 構造を示し，遷移金属層間の距離は 7.25 Å であった．充放電反応中の構造，組成，結晶水の割合，Mn の価数の測定結果から，相転移は充電過程中に起こることが明らかになった．Fig. 1 に初期充電反応中(0.77 V vs. Ag/AgCl)の STEM 測定結果を示す．スピネル構造と Birnessite 構造間に，層間距離 4.8 Å の層状相が確認された[3]．環状明視野像(ABF, Fig. 1a)で観測された遷移相層間内の原子コラム(黄色い矢印)が高角度散乱暗視野像(HAADF, Fig. 1b)では観測されなかったことから，遷移相への結晶水のインタカレーションが示唆された．以上の結果から，層状型への相転移は層間内に結晶水が位置している遷移相を経て進行すると考えられる．詳細な相転移機構について，結晶水のインタカレーションによる構造変化から議論する．

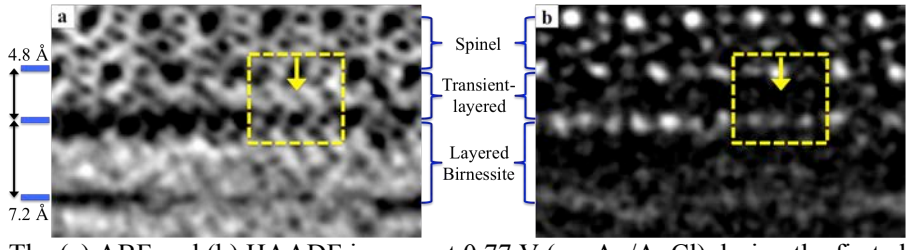


Fig. 1 The (a) ABF and (b) HAADF images at 0.77 V (vs. Ag/AgCl) during the first charge.

(1) J. Reed, G. Ceder, A. Van der Ven, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A78 – A81 (2001).
(2) S. Kim *et al.*, *Nano Lett.*, **15**, 4071 (2015).
(3) S. Kim *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 15094 (2015)

1P06

液中レーザーアブレーションによるリチウムイオン二次電池用正極材料 $LiCoO_2$ ナノ粒子の作製と評価

○山田悠斗[1], 平山雅章[1], 菅野了次[1], 辻剛志[2], 小田原修[1], 和田裕之[1] (東工大[1]、島根大[2])

Preparation and characterization of the cathode material $LiCoO_2$ nanoparticles for lithium-ion secondary battery prepared by laser ablation in liquid

Yuto Yamada[1], Masaaki Hirayama[1], Ryoji Kanno[1], Tsuyoshi Tsuji[2], Osamu Odawara[1], Hiroyuki Wada[1]

(Tokyo Inst. Tech.,[1] Shimane Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度かつ高起電力を持っており、長寿命で高速な放充電が可能であるためモバイルバッテリーとして幅広く用いられている。

しかし、現在課題として挙げられているのが正極材料の電気容量である。一般的な負極の炭素材料は約 370 mAh/g [1] であるのに対し、正極の $LiCoO_2$ は約 140mAh/g [2] と比較的低い値しか得られていない。

そこで正極材料の特性向上の試みの一つとして正極材料のナノ粒子化が検討されている。ナノ粒子化すると粒子の比表面積の拡大に伴う反応面積の増加、イオンの拡散経路を短縮できるため取り出せる Li 量の増加に伴う容量や放充電速度の改善につながると考えられている。

ナノ粒子作製法として今回着目したのが液中レーザーアブレーション法である。液体中のサンプルにレーザーを照射してナノ粒子を作製するこの手法は、雰囲気の置換が不要な事に加えて高温高圧の特異な環境を容易に作り出せることから良質なナノ粒子作製が可能であるとして期待されている [3]。

本研究では $LiCoO_2$ ターゲットを水中でレーザーアブレーションすることによって、ナノ粒子の作製が可能であるかを検討した。

２．実験

PVA(polyvinyl alcohol)を成形助剤として原料 $LiCoO_2$ 粉末に添加しプレス成形したターゲットの焼成の有無で 2 つのサンプルを作製した。それらを超純水中で Nd;YAG レーザー(532nm)を 5 分間×6 回、3.5rpm で回転させながら照射してナノ粒子を作製した。粒子の評価として粉末 X 線回折(XRD)測定と走査型電子顕微鏡(SEM)像観察を行った。

３．結果および考察

Fig1 は焼成なし、Fig2 は 900°C、1 時間焼成後のターゲットをレーザーアブレーションして得られた粒子の SEM 像である。焼成なしのものは 100nm 以下の球状ナノ粒子が得られたが、焼成したものは不定形部分に不規則な形状の粒子が取り込まれたような粒子が得られた。

また、XRD の結果からは焼成したものもしなかったものも共に $LiCoO_2$ の存在が確認できたが、焼成しなかったものには Li_2CO_3 等の不純物相が確認できた。これらの結果より、焼成をしなかったものはターゲット中の PVA がアブレーション時に分解し、CO_2 が生じ、炭酸塩を生成したと考えられる。また、粒子の様子から PVA あるいは Li_2CO_3 が粒子形成に影響を与えているのではないかと考えられる。

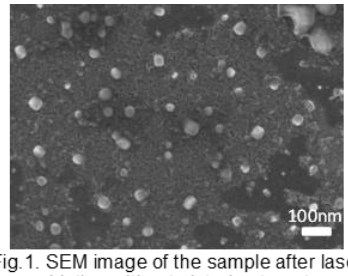


Fig.1. SEM image of the sample after laser ablation without sintering target.

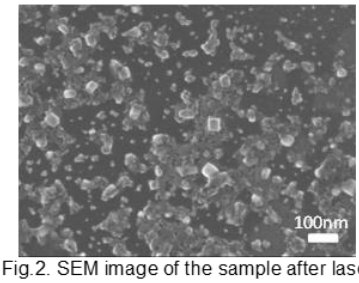


Fig.2. SEM image of the sample after laser ablation with 900°C sintered target.

(1) 安部武志, *化学工業*, **59**, 898 (2008).

(2) 山田淳夫, *MATERIAL STAGE*, **6**(12), 38 (2007).

(3) K. Sasaki, *J. Plasma Fusion Res*. **86**, 324 (2010).

1P07

ガーネット型リチウムイオン導電体 $Li_{7-3x}M_xLa_3Zr_2O_{12}$(*M* : Al and Ga)の合成と電気化学特性

○松田　泰明[1]，坂井田　麻珠[1]，杉本　薫[1]，山本　治[1]，武田　保雄[1]，松井　雅樹[1,2]，今西　誠之[1]
（三重大[1]，JST さきがけ[2]）
Synthesis and electrochemical properties of garnet-type lithium conductor $Li_{7-3x}M_xLa_3Zr_2O_{12}$(*M* : Al^{3+} and Ga^{3+})
Yasuaki Matsuda,[1] Asami Sakaida,[1] Kaoru Sugimoto[1], Osamu Yamada[1], Yasuo Takeda[1], Masaki Matsui[1,2], Nobuyuki Imanishi[1] (Mie Univ.,[1] JST PRESTO[2])

１．目的

ガーネット型リチウムイオン導電体$Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$(LLZ-Al)は、室温で高リチウムイオン導電性を示し、リチウム金属に対して安定であることから、全固体リチウム二次電池の固体電解質や水系リチウム空気二次電池のリチウム負極保護膜として注目されている[1-3]。しかし、この化合物の緻密な焼結体の合成には、高温での焼成が必要であり、低温での焼結性の向上が求められている。本研究は、ガーネット型構造のLi位置を占有するAl^{3+}を反応性の高いGa^{3+}に変化させることで、この化合物の低温での焼結性の向上を目指した。$Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$(LLZ-Ga)を合成し、その焼結性とイオン導電率を評価した。更に、LLZ-Ga焼結体を用いたLi対称セルを作製し、LLZ-GaのLi金属に対する安定性、セルの短絡挙動を調査した。

２．実験

$Li_{7-3x}M_xLa_3Zr_2O_{12}$(*M* : Al and Ga)の合成は固相法で行った。所定のモル比の$La(OH)_3$, Li_2CO_3, ZrO_2, Ga_2O_3, γAl_2O_3を秤量、ボールミルで粉砕混合後、ペレット成型し、800°C, 12 h 仮焼した。仮焼後に再びボールミルで粉砕混合後、ペレット成型し、800 - 1000°C, 12 h本焼成した後、500°Cからクエンチして目的物質を得た。焼成中の組成ずれを抑えるためにリチウム源を5 %過剰に加えた。焼成にはアルミナルツボを用い、Al^{3+}の混入を防ぐため、ルツボ上にAu箔を敷いて試料を合成した。得られた試料は、粉末X線回折測定で相同定した。リチウムイオン導電率は、交流インピーダンス法で測定した。合成した焼結体を用いてLi/LLZGa/Li対称セルを作成し、リチウム金属に対する安定性の確認と短絡実験を行った。

３．結果および考察

LLZ-Ga の室温での安定相は、Ga 置換量により変化した。$x = 0 – 0.10$ では、空間群 *I*41/*acd* で表される正方晶のガーネット相が生成し、$x = 0.15 – 0.30$ では、空間群 *Ia*-3*d* で表される立方晶のガーネットの単一相が生成した。$x = 0.35$ の試料では、不純物相である $LiGaO_2$ が確認された。LLZ-Ga の固溶域は、$x = 0 – 0.30$ の範囲に存在すると考えられる。LLZ-Ga 焼結体の密度は、Ga 置換量と共に増加し、$x = 0.25$ の組成で緻密な焼結体が得られた。$x = 0.25$ の焼結体は、950°C 付近から密度の顕著な増加が確認され、1000°C, 12 h の焼成で密度 91.1%の緻密な焼結体となった。1000°C で合成した LLZ-Ga 焼結体は、LLZ-Al 焼結体より高い密度を示し、置換元素によるガーネットの焼結性の向上が確認された。図 1 に $x = 0.25$ の 25°C でのコールコールプロットを示す。1000°C で焼成した $x = 0.25$ は、25°C で 7.17 x 10^{-4} Scm^{-1} のイオン導電率を示し、アレニウスプロットの傾きから算出した活性化エネルギーの値は、0.35 eV だった。$x = 0.25$ を用いた Li 対称セルは、室温で 1 ヶ月保持後も抵抗値に変化が無く、リチウム金属に対して安定と考えられる。Li/LLZ-Ga $x = 0.25$/Li 対称セルの 25ºC, 0.5 mA/cm^2 の条件での直流分極測定では、LLZ-Al を用いたセルと比べて短絡までの時間の大幅な増加が確認された。

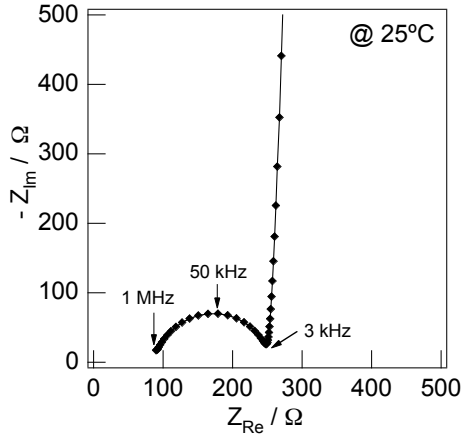


Fig. 1. Impedance plot for Au/$Li_{6.25}Ga_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$/Au cell at 25℃.

謝辞

本研究は、先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRIG)の援助を得て実施されたものであり、関係各位に感謝いたします。

(1) R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778 (2007).
(2) K. Ishiguro, H. Nemori, S. Sunahiro, Y. Nakata, R. Sudo, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (5) A668 (2014).
(3) S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita and T. Asaoka, *J. Power Sources*, **238**, 53 (2013).

1P08

リチウムイオン導電性ガーネット型酸化物のカーボンに対する安定性の調査

○ハレム・ランディ [1,2]，森下 泰行 [3]，岡島 宇史 [3]，中山将伸 [1,2,3,4,5]（NIMS-GREEN[1]，NIMS-MI²I[2], NITech[3], JST-PRESTO[4], Kyoto U.-ESICB[5]）

Investigation on the Reactivity of Garnet-Type Li Ion Conducting Oxides with Carbon

Randy Jalem,[1,2] Yasuyuki Morishita,[3] Takeshi Okajima,[3] Masanobu Nakayama,[1,2,3,4,5] (NIMS-GREEN,[1] NIMS-MI2I,[2] NITech,[3] JST-PRESTO,[4] Kyoto U.-ESICB[5])

---

1. Introduction

Recently, garnet-type Li ion conductive oxides have attracted a great deal of attention as solid electrolytes for all-solid-state Li ion batteries. This is owed to their high Li ionic conductivity at room temperature and excellent electrochemical stability vs. Li metal. We subjected a garnet-type cubic LiLaZrTaO compound to a charge/discharge test and found out that the system undergoes capacity fading during charging. This capacity degradation can become a major issue on the use of garnet solid electrolytes. This study focuses on the combined experimental and computational investigation of the reactivity of garnet-type solid electrolytes with carbon.

2. Experimental and computational details

A pressed-type all-solid-state Li ion battery cell was constructed for this study. The electrolyte was fabricated from $Li_{6.625}La_3Zr_{1.625}Ta_{0.375}O_{12}$ garnet powders (LLZTO; NGK Insulators, Ltd.), the active cathode material is $LiFePO_4$ (LFPO; Aldrich), and the carbon powders used are acetylene black (AB; Denka Kogyo Inc.) and VGCF (Showa Denko K. K.). Charge-discharge test details will be provided during presentation. Cyclic voltammetry (CV) was performed using Li metal, LLZTO-carbon mixed electrode, and Al foil.

First-principles calculations were performed using the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP). The kinetic energy cutoff was set to 500 eV. For the exchange correlation energy, GGA (PBEsol) was employed. Sampling of the k-point grid was set to 2 x 2 x 2. Further details will also be provided during presentation.

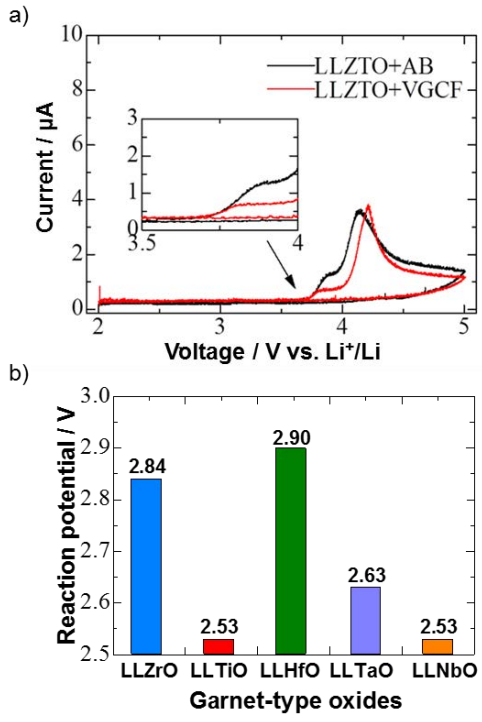


Fig. 1. a) LLZTO+carbon/LLZTO/Li cell voltammogram, b) reaction potential of various garnet oxides.

3. Results and discussion

Fig. 1a shows CV plot for the LLZTO+AB (LLZTO+VGCF)/LLZTO/Li cell. An oxidation current rise is observed, as highlighted in the inset, around 3.7 V for both AB- and VGCF-containing cells. Hence, some reactions could have occurred between LLZTO and carbon which are irreversible as evidenced by the absence of reduction current. XRD patterns for LLZTO and LLZTO+carbon taken after charge-discharge test and CV measurement was not conclusive as to whether the samples contain impurity phases. The side reaction products may have contained compounds of light elements (such as Li_2O) and are in quantities below the detection limit. Apparently, the reaction involves the formation of defect-containing LLZTO. Thermodynamic DFT results suggested that the possible oxygen-releasing reaction for LLZrO is related to Li_2CO_3 formation. Fig. 1b shows the decomposition potential of different garnet compounds which are ~1 eV lower than what is determined in Fig. 1a. This difference can be resolved by accounting for the overpotential during measurement. The highest calculated potential is noted for LLHfO. We found a strong correlation between decomposition potential and the electronegativity of the garnet framework cation (i.e., for Zr, Ti, Hf, Ta, Nb).

4. Acknowledgment

This work is partially supported by JST-PRESTO and Kaken-hi.

1P09

Li_2CO_3-Li_3BO_3 固体電解質の焼結性とイオン伝導性の関係

○奥村豊旗，竹内友成，小林弘典（産総研）

Effect of Sintering Behavior by Addition of Li_3BO_3 on Lithium-Ion Conductivity for Li_2CO_3

Toyoki Okumura, Tomonari Takeuchi, and Hironori Kobayashi (AIST)

１．目的

低温において焼結可能で比較的高いイオン伝導率を有するホウ酸塩系酸化物固体電解質を、全固体電池の複合材[1, 2]や界面添加剤[3]として用いると、電極層における電極材料と固体電解質との界面での反応相の生成を抑制しつつ良好な接合を形成できる。このことから、高い安全性が求められる電気自動車等への搭載が期待されるバルク型全固体電池への適用が近年検討されている。

その中で $Li_{2+x}C_{1-x}B_xO_3$ 固体電解質は、Li_2CO_3 を焼結する際に Li_3BO_3 を数%程度添加することにより室温でのイオン伝導率が 5 桁以上向上することが知られている[1]。本研究では、Li_3BO_3 添加に伴う焼結性の変化に着目し、その（特に粒界における）イオン伝導性向上に与える影響について検討した。

２．実験

出発原料として Li_2CO_3 と $LiOH{\cdot}H_2O$、H_3BO_3 を用い、$Li_{2+x}C_{1-x}B_xO_3$ (x = 0, 0.05, 0.2) の化学量論比で秤量・混合し、600°C、6 時間、焼成した。焼成粉末は、ペレット成型、電気炉焼成、粉砕を繰り返し、最終的に直径 10mm、厚さ 1mm 程度の焼結体ペレットを作製した[2]。

得られた焼結体ペレット表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像から、その焼結性を観察した。さらに、ペレットの両面に金スパッタを施し、アルゴン雰囲気、30– 300°C の範囲で交流インピーダンス測定 (1 Hz—10MHz) を行い、イオン伝導率を評価した。

３．結果および考察

$Li_{2+x}C_{1-x}B_xO_3$ (x = 0, 0.05, 0.2)について周波数に対してインピーダンスの虚部（Z''）をプロットしたものを（モジュラスの虚部（M''）をプロットしたものとともに）Fig. 1 に示す。$Li_{2+x}C_{1-x}B_xO_3$ (x = 0.05, 0.2) では、低周波数側と高周波数側に 2 つの抵抗成分が確認された。一方 Li_2CO_3 では、高周波数側の抵抗成分の寄与が小さく、低周波数側の抵抗成分が支配的であった。このことから、Li_2CO_3 焼結体では粒界抵抗が支配的であり、また Li_3BO_3 添加によってこの抵抗が低減することがわかった。

Fig. 2 には、$Li_{2+x}C_{1-x}B_xO_3$ (x = 0, 0.05, 0.2) 焼結体の表面 SEM 像を示す。Li_3BO_3 を添加すると、粒同士の焼結性が向上していることがわかった。

発表当日は、具体的に Li_3BO_3 添加に伴う焼結性の変化がどのように粒界抵抗低減に影響するか考察した結果について報告する。

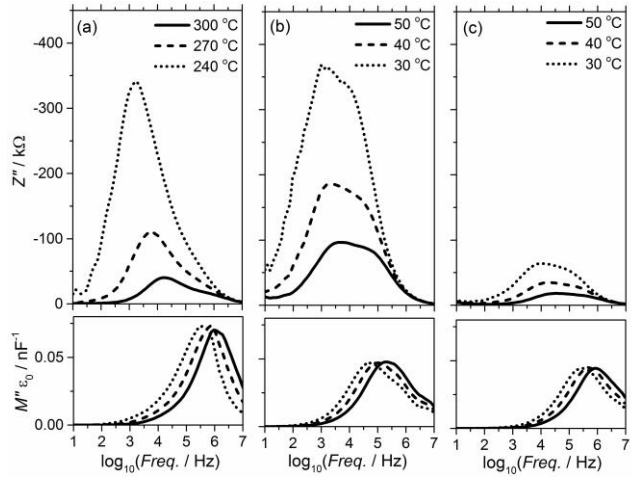


Fig. 1. Imaginary components of impedance plots (Z'') and modulus plots (M'') for (a) Li_2CO_3, (b) $Li_{2.05}C_{0.95}B_{0.05}O_3$, and (c) $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$, respectively.

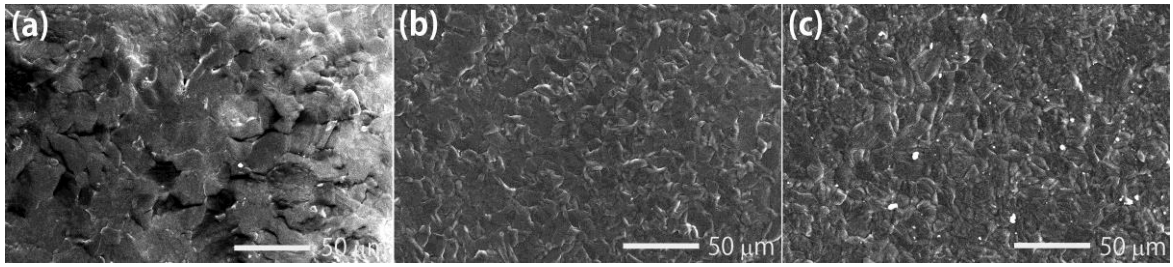


Fig. 2. Surficial SEM images for sintered pellets of (a) Li_2CO_3, (b) $Li_{2.05}C_{0.95}B_{0.05}O_3$, and (c) $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$, respectively.

(1) 奥村ら, 電気化学会第 82 回大会要旨集, 1K33 (2015).
(2) T. Okumura, T. Takeuchi and H. Kobayashi, *Solid State Ionics*, DOI: 10.1016/j.ssi.2016.01.045.
(3) S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita and T. Asaoka, *J. Power Sources*, 238 (2013) 53.

1P10

理論計算による Mg イオン伝導体 $Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}Nb_x)_4(PO_4)_6$ のイオン拡散機構と電子構造の検討

○桑島 秀明，北村尚斗，石田直哉，井手本 康（東理大理工）

Examination of ion conduction mechanism and electronic structure in the Mg ion conductor $Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}Nb_x)_4(PO_4)_6$ by theoretical calculation

H. Kuwajima, N. Kitamura, N. Ishida, Y. Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

固体電解質は不燃性であり安定性に優れるため、安全性に優れた二次電池の実現を目的として精力的に研究されている。その電解質材料として結晶構造に強固なリン酸ジルコニウム骨格をもつカチオン伝導体に着目した。Mg イオン伝導体である $Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}Nb_x)_4(PO_4)_6$ は、Zr サイトに高価数カチオンである Nb を置換することでキャリアである Mg^{2+}濃度は減少するが、導電率の向上や活性化エネルギーの減少などイオン伝導特性の改善が報告されている [1)]。より優れた材料を開発するためには、$Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}Nb_x)_4(PO_4)_6$ の結晶構造とイオン伝導性の相関関係を検討する必要があるが、導電率測定や Rietveld 解析など実験的手法だけによって、同じ結晶学的サイトを占有する各原子に着目した詳細なイオンの拡散機構を解析することは困難である。そこで本研究では、実験的手法に加えて、計算科学的手法である第一原理計算・第一原理分子動力学計算によって $Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}Nb_x)_4(PO_4)_6$ におけるイオン拡散機構を検討し、さらに電子構造解析から結合性とイオン伝導の相関関係について検討した。

2. 方法

$Mg_{1-2x}(Zr_{1-x}Nb_x)_4(PO_4)_6$ は固相法により合成した。出発原料として $MgHPO_4{\cdot}3H_2O$, $ZrO(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$, Nb_2O_5, $(NH_4)_2HPO_4$ を用い、1200℃, 12 h 焼成し合成した。また合成した粉末はボールミル処理を行った後、スパークプラズマ焼結法(50MPa, 1100℃, 5min)により焼結した。作製した試料は XRD により相の同定を行い、格子定数の算出を行った。また SEM により試料の形態観察を行った。試料の導電特性は交流インピーダンス法により電解質の抵抗を測定することで評価した。結晶構造は室温における放射光 X 線回折測定（BL02B2, SPring-8）より得られたデータを用いて、Rietveld 解析（RIETAN-FP）により精密化した。解析した平均構造のパラメータを基に構造モデルを作成し、第一原理計算によって、Mg^{2+}と Nb^{5+}の相関関係を検討した。また第一原理分子動力学計算を行い Mg^{2+}の拡散経路を可視化した。さらに電子構造解析(状態密度、電子密度)を行った。

3. 結果

XRD の結果より、合成した試料は $Fe_2(SO_4)_3$ 型構造として帰属できた。また SEM により試料の断面を観察した結果、空孔は見られず、またアルキメデス法による相対密度測定の結果からも電気化学特性を測定するのに十分な焼結性が確認されたため、交流インピーダンス測定を行った。さらに、放射光 X 線回折測定から得られた回折パターンより Rietveld 解析を用いて結晶構造解析を行った。得られた結晶構造パラメータを基にモデルを作成し、第一原理動力学計算を行ったところ、Mg^{2+}の拡散経路が示された(Fig. 1)。また、Mg, Zr, Nb の分布が異なる複数のモデルを構築し、第一原理計算より構造緩和を行った。その結果 Nb^{5+}は 2 つある Zr サイトのうち Zr1 サイトを占有した時安定な構造となり、Mg^{2+}は、NbO_6 八面体付近のサイトに占有させた時と比べ、ZrO_6 八面体付近のサイトに優先的に占有させた時、より安定な構造となる事がわかった。電子構造解析により Mg-O の高いイオン結合性、P-O の高い共有結合性、そして Nb-O が Zr-O と比べ相対的に高い共有結合性を示すことがわかった。

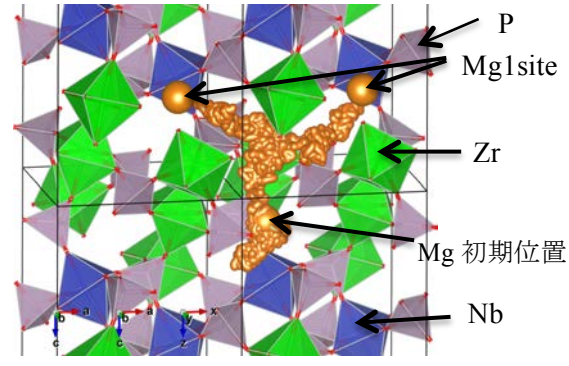


Fig. 1 The conduction path of Mg ion.

謝辞

本研究は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝致します。

参考文献

1) N. Imanaka, Y. Okazaki, G. Adachi, *Ionics,* **7** 440-446 (2001).

1P11

$PbSnF_4$におけるイオン伝導の研究

○村上美和[1]，下田景士[1]，森田善幸[1]，森正弘[1]，小山幸典[1]，河口智也[1]，福田勝利[1]，米村雅雄[2]，神山崇[2]，内本喜晴[1]，小久見善八[1]（京大[1]，高エネ機構[2]）

Study on Ionic Conduction in $PbSnF_4$
Miwa Murakami,[1] Keiji Shimoda,[1] Yoshiyuki Morita,[1] Masahiro Mori,[1] Yukinori Koyama,[1] Tomoya Kawaguchi,[1] Katsutoshi Fukuda [1] Masao Yonemura,[2] Takashi Kamiyama,[2] Yoshiharu Uchimoto,[1] and Zempachi Ogumi[1]
(Kyoto Univ.,[1] KEK[2])

１．目的

$PbSnF_4$に関して 1970 年代よりフッ化物イオン伝導性や結晶構造が報告されているが[1]、原料組成や焼成温度が物性や構造に与える影響に着目した報告は少ない。本研究では$Pb_{2x}Sn_{2-2x}F_4$のフッ化物イオン伝導性と構造の関係を固体NMRと他手法の結果を相補的に用いることで検討した。NMRでは全ての構成元素（^{19}F、^{119}Sn、^{207}Pb）を区別して観測できることを活かして、個々の NMR の等方シフトや線形の温度依存性から、各元素のサイト数や局所的な電子分布の情報を得た。固体 NMR の結果と放射光 XRD や中性子回折や MD 計算の解析結果を併せて検討することで、骨格の構造と運動によるフッ化物イオンの伝導メカニズムを検討した。

２．実験

$Pb_{2x}Sn_{2-2x}F_4$ (x=0.48～0.76)試料はPbF_2と SnF_2を用いてメカニカルミリング法により合成し、アルゴン雰囲気で焼成を行った（200～400℃）。NMR 測定は JEOL 社製 ECA600(14 T; ^{19}F, ^{119}Sn, ^{207}Pb の共鳴周波数は 565, 224, 126 MHz)を用い、MAS 速度 20～60 kHz で行った。放射光 XRD は SPring-8 BL28XU で、中性子回折は J-PARC BL09 SPICA で測定した。フッ化物イオンの伝導挙動を調べるために、密度汎関数理論(DFT)に基づく分子動力学計算を、VASP を用いて実施した。

３．結果および考察

Fig.1 に ^{207}Pb MAS NMR 測定結果を示す。x=0.48 の試料（Fig.1a）で 1 つの信号しか出ないのに対して x=0.60 の試料（Fig.1b）では 3 つの信号（以下、peak1~3）が観測された。放射光 XRD 測定結果のリートベルト解析から x=0.48 の試料の C 軸積層周期は –SnPbPbSn–（以下、Pb2 層）であるのに対して、x=0.60 の試料では長周期構造が変化している可能性があり、–SnPbPbPbSn–（以下、Pb3 層）の介在が示唆された。そこで ^{207}Pb NMR で観測された peak3 は Pb2 層の Pb であり、peak1,2 は Pb3 層の 2 種類の Pb によるものだと考えた。また、^{19}F から ^{207}Pb への磁化移動を観測する CP 法を用いて観測すると peak3 のみが観測された（Fig.1c）。CP 法では運動性の低い F に近い Pb が選択的に観測されることから、peak3 の Pb の周囲の F の運動性は低いと言える。つまり、Pb2 層の F の運動性は Pb3 層の F に比べて低いことが示された。同様に ^{19}F から ^{119}Sn への CP 測定も行ったが信号は観測されなかった。これは Sn の近くにある F の運動性が高いためと考えられ、Pb 層間にある F は Sn の近くにある F より運動性が低いという MD 計算の結果と一致している。x=0.60 試料は x=0.48 試料よりイオン伝導性が優れることから Pb3 層の存在がフッ化物イオン伝導に寄与するのではないかと考えている。

講演では ^{119}Sn NMR の測定結果と中性子回折解析結果から Sn の局所構造と周辺の F の運動性についても併せて議論する。

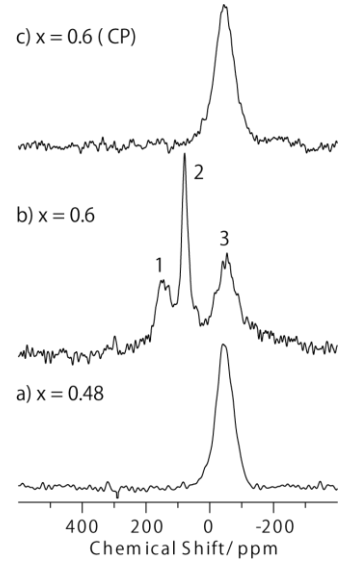


Fig. 1 ^{207}Pb MAS NMR spectra of $Pb_{2x}Sn_{2-2x}F_4$ samples.

(1) J.M. Reau *et al.*, *Mater. Res. Bull*. **13**, 877 (1978). など

謝辞 : 本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)の下で実施された。

1P12

Tysonite 型 固体電解質のフッ化物イオン導電特性

○辻岡 拓真[1], 嶺重 温[1], 藤野 東志一[1], 矢澤 哲夫[1], 松尾 吉晃[1], 折笠 有基[2], 内本 喜晴[2], 小久見 善八[3]（兵庫県立大・工[1], 京大人・環[2], 京大産官学[3]）

Ion Conducting Behavior of Tysonite-Based Fluoride Ion Conductors
Takuma Tsujioka,[1] Atsushi Mineshige,[1] Toshikazu Fujino,[1] Tetsuo Yazawa,[1] Yoshiaki Matsuo,[1] Yuki Orikasa,[2] Yoshiharu Uchimoto,[2] and Zempachi Ogumi[3]
(Univ. Hyogo,[1] Kyoto Univ. Grad. School Human Environmental Studies,[2] Kyoto Univ. SACI[3])

1．目的

フッ素は電気陰性度が最も高く、そのイオンはアニオン中で最小のイオン半径を持つとの特徴から、フッ化物には高い化学的安定性と高いイオン導電性が期待できる。本研究では、Tysonite 型構造を有する希土類フッ化物：LaF_3 に着目し、イオン導電性の向上を目指した異原子価カチオンの置換固溶を行った。その際に、粒内ならびに粒界抵抗に分けた評価を行い、イオン導電性を決定する因子を明らかとすることを目的とした。

2．実験

希土類フッ化物は酸化されやすく高温での合成が難しいため、まず室温での合成が行えるメカニカルミリング（MM）法による合成を検討した。LaF_3 と BaF_2 を、$(La_{0.93}Ba_{0.07})F_{2.93}$ (LBF)の組成になるように秤量し、遊星型ボールミルを用いて 600 rpm、36 時間の条件で MM 法により合成した。次に、緻密な多結晶体を得ることを目指し、真空置換後低露点 Ar 雰囲気とした電気炉内で、同様の原料を用いて 1050˚C-5 h の条件で固相(SSR)法により LBF を合成した。また、SSR 法により合成した焼結体試料を粉砕し、一軸加圧成型後 CIP 処理（200 MPa）により圧粉体を作製した。試料の評価については、XRD 測定による結晶構造決定、アルキメデス法を用いた密度測定、2 端子交流インピーダンス法を用いた導電率測定を行った。

3．結果および考察

種々の方法により合成した LBF の導電率を Fig. 1 に示す。MM 法により合成した試料は、XRD により単相の LBF であることが確認されたが、導電率は単結晶の文献値[1]と比較して非常に低い値となった。これは、試料の相対密度が 81.5%と非常に低いことに加え、インピーダンス測定から明らかとなった大きな粒界抵抗によるものと考えられる。導電率の向上を図るために行った低露点 Ar ガスを用いた SSR 法では、XRD により不純物としてオキシフッ化物（LaOF）の生成がわずかに確認されたものの、緻密な目的相多結晶体が得られた。導電率は同組成の単結晶の文献値に匹敵する値であった（Fig. 1）。不純物の影響を無視できるほどに緻密な試料が得られたため、粒界抵抗が大きく低減したためと考えられる。しかし、SSR 法試料を粉砕して作製した圧粉体は、相対密度は 92.9%と高い値であるにもかかわらず、導電率は MM 法試料と変わらない程度にまで大きく低下した。一方、この試料をその後、低露点 Ar 雰囲気下で 200℃-5 h の条件で熱処理を行うことで導電率は幾分向上した。Fig. 2 に SSR 法圧粉体試料の熱処理前後の Nyquist プロットを示す。各試料のプロットから確認できる円弧は、フィッティングにより容量がそれぞれ 1.4×10^{-10} F (熱処理前)、6.8×10^{-11}F (熱処理後)であったことから粒界抵抗を示すものと考えられる。熱処理が粒界の高抵抗層除去による導電率向上の役割を果たすことが分かった。

本研究の一部は、NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING）において実施されました。関係各位に感謝いたします。

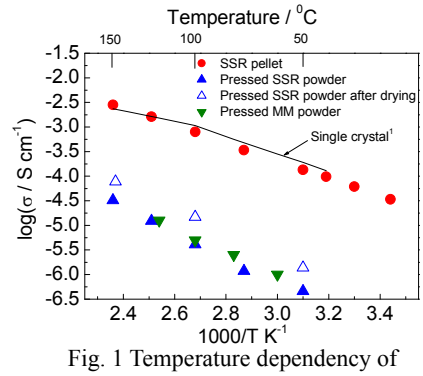


Fig. 1 Temperature dependency of ionic conductivity of LBF specimens prepared by various methods.

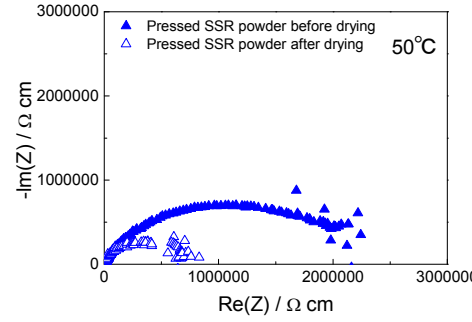


Fig. 2 Nyquist plots for pressed SSR powders before and after drying.

参考文献 (1) C. Rongeat et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6,** 2103−2110 (2014).

1P19

n-Si/β-$FeSi_2$/$CuZr(PO_4)_3$ を用いた高温作動型電池の構築

○鶴岡あゆみ [1]，小林郁夫 [1]，上田光敏 [1]，磯部敏宏 [1]，中島章 [1]，松下祥子 [1]（東工大 [1]）
Construction of high-temperature battery using n-Si/β-$FeSi_2$/$CuZr(PO_4)_3$
Ayumi Tsuruoka,[1] Ikuo Kobayashi,[1] Mitsutoshi Ueda,[1]Toshihiro Isobe,[1] Akira Nakajima,[1]and Sachiko Matsushita[1]
(Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

本研究では，高温作動型電池の構築をめざし，NASICON 型構造を持ち Cu^+/Cu^{2+}の酸化還元反応を持つ高温銅イオン伝導体 $CuZr(PO_4)_3$ および熱電材料である β-$FeSi_2$ に着目し，室温ならびに高温での電池特性を測定した．

２．実験

α-Fe_2Si_5 粉末(高純度化学研究所)を 250 kgf で 1 min 一軸加圧して成形体を作製し，800℃，30 min，55 MPa の条件で SPS 焼結を行った [1]．焼結後，β-$FeSi_2$ へ相転移したことを XRD にて確認後，粉砕した．HF 処理を行った n-Si 表面に Ag ペーストと β-$FeSi_2$ 粉体を塗布し，乾燥させた．

銅イオン伝導体作製においては，溶液法および固相法を行った．溶液法では，CuO 硝酸水溶液，ZrOCl 水溶液，$(NH_4)H_2PO_4$ 水溶液を $CuZr(PO_4)_3$ の化学量論比になるように混合，撹拌させた．80℃で 1 日半乾燥させたのちに，800℃で 8 h 焼成し，銅イオン導電体 $CuZr(PO_4)_3$ (CUSICON)を得た [2]．得られた粉末は，100 MPa で 5 分間の一軸加圧成形を行った後，400 ℃で 6 h 焼結を行った．固相法では，CuO，ZrO_2，$(NH_4)H_2PO_4$ を $CuZr(PO_4)_3$ の化学量論比になるように混合し，エタノールを用いて遊星ボールミルにて 300 rpm，1 h 粉砕を行った．得られた粉末を乾燥後，300℃で 4 h，850℃で 16 h 焼成し，CUSICON を得た．得られた粉末は，100 MPa で 5 分間の一軸加圧成形を行った後，1200 ℃，16 h 焼結を行った [3]．作製した粉体は XRD にて評価し，得られた焼結体は，600℃にて電気的特性を評価した．

n-Si/β-$FeSi_2$ 上に CUSICON を乗せ加圧し，400℃で焼結して 3 試料複合体を得た．Pt 線と Ag ペーストを用いて電極を形成し，n-Si 側を対極，CUSICON 側を作用極として，600℃保持での CV 曲線を，ポテンショスタットにて評価した．Scan rate は 10 mV/s とした．また，電気化学インピーダンス測定も行った．

３．結果および考察

3 試料接合体の CV 曲線を Fig. 1 に示す．600℃において，開放電圧約 0.7 V を取得できた．これは，β-$FeSi_2$ で熱励起された電子が n-Si の伝導帯に輸送され，CUSICON 側の電極へ渡り，CUSICON 内で Cu イオンの還元反応が生じることにより，開放電圧が取得されたのではないかと考えられる．この還元反応は，電池特性測定後の XPS 測定により，電極側の CUSICON において Cu^{2+}量が減少し Cu^+の量が増加したことからも確認された．一方，短絡電流は約 9 mA/cm^3 程度と小さかった．電気化学インピーダンス評価から，この取得電流の小ささは，CUSICON 部の高抵抗値が原因であることが分かった．溶液法の CUSICON の焼結体では，相対密度が 49%と非常に低く，これが高抵抗の原因となっていると示唆された．そこで，CUSICON を固相法により作製したところ，焼結体は相対密度 75%となり，CUSICON の抵抗率の低減が示唆された．CV 曲線を測定したところ， 溶液法にて作製した焼結体よりも，抵抗率が 5.4×10^3 Ω・m から 24 Ω・m まで低減できた．

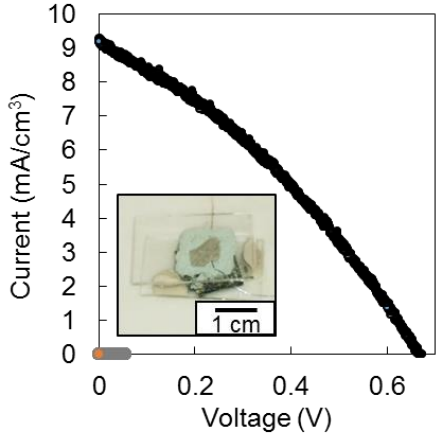


Fig. 1. Thermocurrent-Voltage characteristic of a cell.
Black; 600℃, gray; R.T.,
inset; photograph of a prototype cell

(1) 福田 亨, 浅岡 照, 増井 健, *粉体および粉末冶金* **50**, 458 (2003)
(2) A. Serghini, R. Brochu, M. Ziyad, J. C. Vedrine, *J. Alloys Compd.* **60**, 188 (1992)
(3) P. C. Yao, D. J. Fray, *Solid State Ion.* **1**, 8 (1983)

1P20

ナノイオニクスデバイスを用いた磁化率、及び磁気抵抗効果のその場制御

○土屋　敬志[1,2]，寺部　一弥[1]，尾地　真典[2]，樋口　透[2]，長田　実[1]，
山下　良之[1]，上田　茂典[1]，青野　正和[1]，（物材機構[1]，東京理大[2]）

In Situ Tuning of Magnetic Properties Achieved with Nanoionics Device

Takashi Tsuchiya,[1,2] Kazuya Terabe,[1] Masanori Ochi,[2] Tohru Higuchi,[2] Minoru Osada,[1]
Yoshiyuki Yamashita,[1] Shigenori Ueda,[1] and Masakazu Aono[1] (NIMS,[1] Tokyo Univ. Sci.[2])

１．目的

近年、様々な磁気効果(磁気抵抗(MR)効果，巨大磁気抵抗(GMR)効果，トンネル磁気抵抗(TMR)効果，磁気光学(MO)効果等)が情報通信デバイス，特に高容量メモリ素子に応用されている．磁気特性の新しい制御法が開発されれば，従来技術で得られない特性・性能を有する新規なメモリ素子の創出に繋がる可能性がある．そこで本研究では固体電解質薄膜を用いたイオンの脱・挿入による強磁性酸化物薄膜の酸化還元反応で磁気特性を制御可能なナノイオニクスデバイスの作製を行った[1]．本講演では強磁性酸化物として Fe_3O_4、固体電解質として Li_4SiO_4 を用いたデバイスの磁気特性の制御挙動について報告する．

２．実験

Pt 薄膜(60 nm)を成膜した MgO(100)単結晶基板上に交流スパッタ法を用いて $LiCoO_2$ 薄膜(200 nm)を成膜した．次に，パルスレーザー堆積(PLD)を用いて Li_4SiO_4 薄膜(800 nm)，及び Fe_3O_4 薄膜(30 nm)を成膜し，さらに電子ビーム蒸着を用いて Pt 薄膜(10 nm)を成膜した．このようにして作製した２端子型電気化学セルを図１に示す．このセルに磁場中(−20 kOe ～20 kOe)で直流電圧を印加しながら直線偏光レーザー(波長：510 nm)を入射し，反射光における Kerr 回転角を検出することで Fe_3O_4 薄膜における磁気特性の変化を検出した．

３．結果および考察

図２に０から４Ｖの直流電圧を Fe_3O_4 に印加した状態で磁気光学 Kerr 効果(MOKE)を用いて測定した Kerr 回転角−H(磁場)ループを示す．電圧は Fe_3O_4 電極に対して $LiCoO_2$ 電極の電位が貴の場合に正となる向きで示している．まず０Ｖの時の Kerr 回転角−Hループを見ると Fe_3O_4 薄膜の典型的な M(磁化)−Hループを示している．一方，正電圧を徐々に増していくと，外部磁場約 10 kOe 以上での飽和磁化が減少していく．この挙動は Li_4SiO_4 薄膜から Fe_3O_4 薄膜に Li^+イオンが挿入されることによって起こる電気化学的還元反応に起因している．

Fe_3O_4 は逆スピネル型構造を有し，A サイトに Fe^{3+}，また B サイトに Fe^{3+}と Fe^{2+}が１：１で入る混合原子価状態をとり，A，B サイトいずれかの Fe^{3+}が以下のように Li^+イオン挿入に伴い Fe^{2+}に還元される．

$$Fe^{3+} + Li^+ + e' \rightarrow Fe^{2+} + Li^+$$

この時，多数スピンを有する A サイト，及び少数スピンを有する B サイトが還元される場合では磁化の変化は逆になると考えられ，実験結果は B サイトの優先的な還元を示唆している．ただし，挿入・脱離による可逆的な磁化制御が可能なのは 2V 以下の電位範囲であり，より大きな電圧印加では不可逆的な飽和磁化の低下が認められた．これは常磁性体である岩塩型相への相変態に対応している．当日は抵抗変化，及び磁気抵抗変化についても報告する．

参考文献

(1) T. Tsuchiya, K. Terabe, M. Ochi, T. Higuchi, M. Osada, Y. Yamashita, S. Ueda, and M. Aono, ACS Nano (2016) DOI: 10.1021/acsnano.5b07374

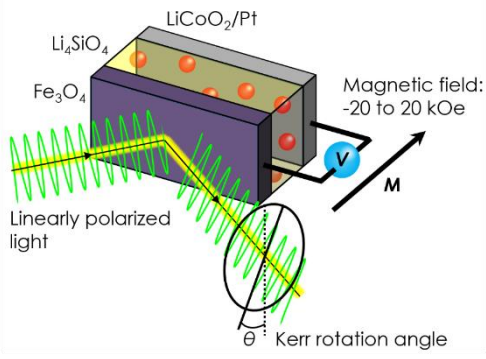


Figure 1: Illustration of setup for Magneto optical Kerr effect (MOKE) measurement.

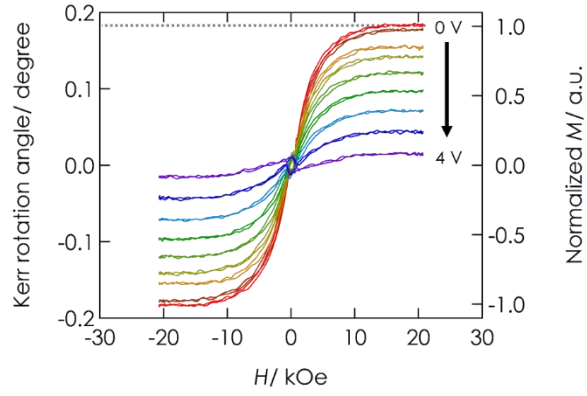


Figure 2: MOKE θ_K -H loops of the device measured with various DC voltages (0 to 4 V).

1P21

クラマースークローニヒ変換法の比較

○小林　清，目　義雄（物材機構）

Comparison to the calculation algorithm of Kramers-Kronig transformation

Kiyoshi Kobayashi, Yoshio Sakka (NIMS)

１．目的

現在，多くの電気化学インピーダンス解析ソフトにクラマースークローニヒ変換（KK 変換）機能が搭載されている．しかしクラマースークローニヒ変換自体は最適化パラメーターなどを出力しないため，用途が理解されていない．さらに KK 変換結果を複数の解析ソフト間で比較すると，結果に大きな違いが見られることも問題と考えられる．

クラマースークローニヒ変換は測定されたインピーダンス・スペクトルが等価回路モデルによって再現できるか否かを簡便に判定する手法である．その基本概念は周波数－インピーダンス実数項の関係と周波数－インピーダンス虚数項の関係は互いに従属関係にあり，周波数－インピーダンス虚数項の関係から周波数－インピーダンス実数項の関係を，逆に周波数－インピーダンス実数項の関係から周波数－インピーダンス虚数項の関係を求めることが可能というものである．

クラマースークローニヒ変換に関する解説は主に数理解析学的に求められた理論式の導出である一方，電気化学インピーダンス解析ソフトで採用されているアルゴリズムは基礎概念のみを採用し，上記理論式を用いない方法が主流である．主流とされている手法には，論文報告などに詳細が記載されていない別のアルゴリズムも存在することが本研究で明らかになった．そのため KK 変換という名称の機能が何を意味しているのか曖昧になりつつある．本研究では電気化学インピーダンス解析ソフト分野で主流の KK 変換法（Boukamp 法#1），詳細なアルゴリズムが公開されていない KK 変換法（Boukamp 法#2），2000 年以降に見いだされた新しい KK 変換法である Z-Hit 法の理論的および数値変換結果の比較を試みた．

２．方法

Boukamp 法#1，#2 に関しては，文献[2]等をもとに IgorPro プログラムとして作成した．Z-Hit 変換も同様に文献[3]を参考にしながら IgorPro プログラムを作成した．

３．結果および考察

Boukamp 法#1，#2 は 1 個の抵抗および抵抗と容量の並列要素を多数直列接続した回路を用いた最小二乗法である．Boukamp 法#1 では自然対数角速度とインピーダンス実数項および虚数項を別々に最小自乗法で最適化し，得られたパラメーターを用いて，実数項→虚数項または虚数項→実数項に変換する．抵抗と容量の並列要素数はユーザーが任意に決めるが，マジック数として自然対数角速度 10 点に対して 7 点を等間隔に選ぶのが良いとされている．この抵抗と容量の並列要素数は真の要素数よりも多いため，最適化時に負の抵抗値を取り得るとして拘束を緩め最適化している．

Boukamp 法#1 では，円弧が閉じた形状のインピーダンス・スペクトルはおおよそ再現できるが，円弧が閉じていないスペクトルを再現することができない．これを修正するために導入されたのが Boukamp 法#2 である．上記と同じ回路設定し，実数項と虚数項を含むインピーダンス・スペクトル全体を最小二乗法で最適化する．最適化の際，Boukamp 法#1 と同じく負の抵抗値を許容して行う．しかし，この操作のみでは Boukamp 法#1 と同じく，インピーダンス・スペクトルが閉じた円弧型になっていないものを再現するのは困難であることがわかった．一方，Boukamp が公開しているフリーソフトや一部商用ソフトでは閉じていない円弧型スペクトルを再現できるよう改善されていることから，文献の記載法以上の抵抗と容量の並列要素および容量，コイル成分を付け足した式を用いた最小二乗法が適用されていると推定された．ただし，その詳細については非公開になっている．

Z-Hit 法は位相角（φ）からインピーダンス絶対値の自然対数（$\ln|Z|$）への変換であり，他の KK 変換理論式に存在するコーシー積分特異点が存在しない．変換計算そのものは対数周波数-φ関係の数値積分であり，測定データに対しては台形公式を用いた繰り返し計算で容易に行える．また積分範囲が測定された最高角周波数から，任意の角周波数で近似できるため，インピーダンス・スペクトルが十分な周波数範囲で測定されていない場合でも比較的良好な変換が可能であった．またインピーダンス・スペクトルが閉じていない形状でも充分にスペクトルを再現できており，燃料電池の他，一次電池，二次電池のインピーダンス・スペクトルのKK変換法として有効であることを確認できた．

1P22

水素/酸素の二雰囲気に曝した Cu の高温酸化と表面酸素活量

○河村憲一，上西祐一朗（東工大）

High Temperature Oxidation of Cu under Hydrogen/Oxygen Dual Atmosphere and Its Surface Oxygen activity

Kenichi Kawamura, Yuichiro Uenishi (Tokyo Inst. Tech.)

１．目的

中・低温稼働 SOFC のインターコネクトとして Cr_2O_3 耐酸化保護皮膜を形成する Fe-Cr 合金が用いられ，Cr_2O_3 皮膜から電極が受ける Cr 被毒，酸化の進行に伴う皮膜成長による導電率の低下が問題となっている。現在，特に問題となる Cr 被毒に対してのコーティングの研究がなされているが，抜本的な解決には至っていない。ところで，金属材料は水素を透過しやすい材料であり，一部の金属は燃料極雰囲気で金属として安定である。このような金属を使用すると，燃料極雰囲気から透過した水素によって空気極雰囲気でも酸化皮膜が形成しない可能性がある。我々は Cu を試料として，一方の面を Ar-5%H_2 に曝し，もう一方の面に Ar あるいは Ar-1%O_2 を供給し，Cu の水素透過量を測定した [1]。一般的に酸化物の水素透過能は金属のそれよりも低いため，酸化物生成が生成すると水素透過量が低下するはずであるが，Ar-1%O_2 供給時に水素透過量が増加したことから酸化は起こっていないと考えた。本研究では，酸化状況の有無をより直接的に検知するため，水素透過時の酸化側 Cu 表面の表面酸素活量を明らかにすることを目的とした。

２．実験

Fig. 1 に示すように 0.1 mm 厚の Cu 箔の片側に Ar-H_2 を，もう一方に Ar-O_2 を供給し，Cu 箔を透過した水素は水蒸気に転換し，露点計で検出した。Ar-O_2 側の Cu 箔に CaO 安定化 ZrO_2 の絶縁管を立て，供給ガスの酸素活量を基準にした酸素濃淡電池によって Cu 箔表面の酸素活量を測定した。実験は 973，1073 K にて行った。また，Ar-1%O_2 の単一雰囲気における酸化実験も行った。

３．結果および考察

Fig. 2 に Ar-O2 側の Cu 箔表面の酸素活量の測定結果を示す。表面酸素活量は，供給した Ar-O_2 よりも低い値を示したものの，Cu/Cu_2O 平衡酸素分圧の値よりも小さくなることはなかった。すなわち，Cu 箔の空気側において酸化物の生成が起きていることを示唆した。水素透過量測定結果と表面酸素活量測定結果は合致しなかったが，実験後の Ar-O2 側の Cu 表面には酸化物が形成し，水ぶくれ状の起伏や亀裂が観察されたことから，表面酸素活量測定結果が正しく現象を捉えており，酸化防止は実現していなかったと考えられる。しかし，Fig. 3 に示すように単一雰囲気で酸化した Cu と比較すると，二雰囲気で酸化した Cu の酸化は抑制されており，条件によっては金属の酸化を防止できる可能性はあると考えられた。

(1) 河村，上西，電気化学秋季大会(2014) 1D01.

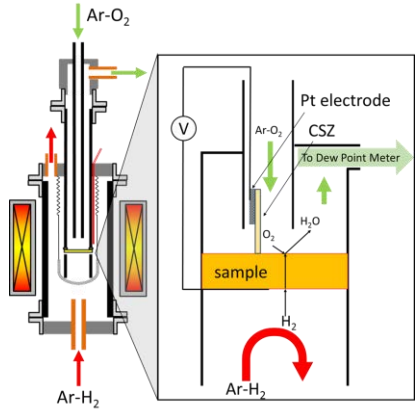


Fig. 1: Experimental setup for sensing of surface oxygen activity

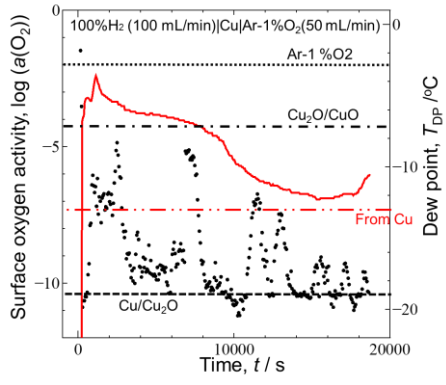


Fig. 2: Change in the surface oxygen activity.

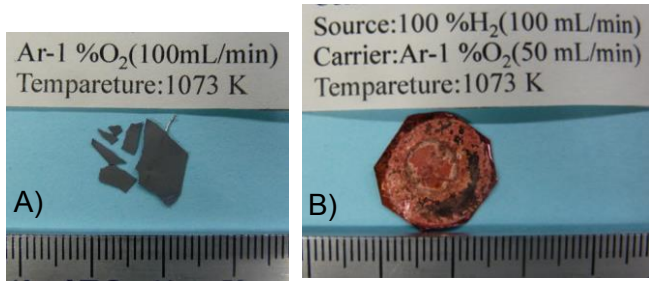


Fig. 3: Photo of Cu foils after oxidation at 1073 K. A) Ar-1%O_2 atmosphere, B) Ar-1%O_2 side of Ar-1%O_2/H_2 dual atmospheres activity

1P23

TiO_2ナノ粒子バルク体における電気化学特性の解明

○本多慶一郎，三好正悟，山口　周（東京大）

The electric property and mechanisms of conductivity of nanograined TiO_2

Keiichiro Honda, Shogo Miyoshi, and Shu Yamaguchi (U.Tokyo)

１．目的

CeO_2、ZrO_2など蛍石型構造のナノ構造体で表面プロトン伝導が発現することが報告されている。この特性は様々な酸化物系で発現すると考えられ、多様な機能性材料への応用が期待される。例えば、電子伝導性物質で表面プロトン伝導が発現すれば、低温でのプロトン-電子混合伝導性材料の実現が期待される。本研究では、既報の研究(1)でプロトン伝導性を持つとされたTiO_2ナノ粒子バルク体について、その詳細な伝導機構と電気化学特性を明らかにすることを目的とする。

２．実験

テトラ-n-ブトキシチタンの加水分解により、TiO_2 ナノ粒子を得た。SEM 観察によって粒径はおよそ15~20nm であることがわかった。得られた粒子を高圧アンビルプレスによって4GPa の圧力下で成形した後、金電極を作製し測定用セルとした。温度、ガス雰囲気を制御した二端子交流インピーダンス測定を行った。温度域は室温～400℃、雰囲気は酸化雰囲気(H_2O-O_2、D_2O-O2、H_2O-50%CO_2-50%O_2)及び還元雰囲気(H_2O-$H_2$1%-99%Ar、H_2O-1%H_2-50%CO_2-49%Ar)で行った。また、H_2O 及び D_2O は、P_{H2O} 及び P_{D2O} がともに 2.3%となるよう 20℃で飽和させた。

３．結果および考察

全電気伝導度のアレニウスプロットを Fig.1 に示す。

測定した温度域において、D_2O 雰囲気下における伝導度は、H_2O 雰囲気下での値の 1/2 から 1/5 程度に小さくなった。伝導度における同位体効果は低温ほど大きく、プロトンによる伝導を示唆するが、プロトンの単独ホッピングと考えた場合の理論値(≈1.37)よりかなり大きい。250℃以上では温度の上昇に伴い同位体効果は小さくなった。これは電子伝導輸率が上昇したためと考えられ、この温度域では Nyquist プロットにおいてプロトン拡散抵抗または電子伝導によると考えられる単一の円弧が観察された。一方、低温域では水和層との相互作用によるプロトン伝導を示唆する二つの円弧が観察された。この領域においては水の吸着 enthalpy の寄与によって見かけの活性化エネルギーが負の値となったと考えられ、プロトン伝導が支配的であると推定した。

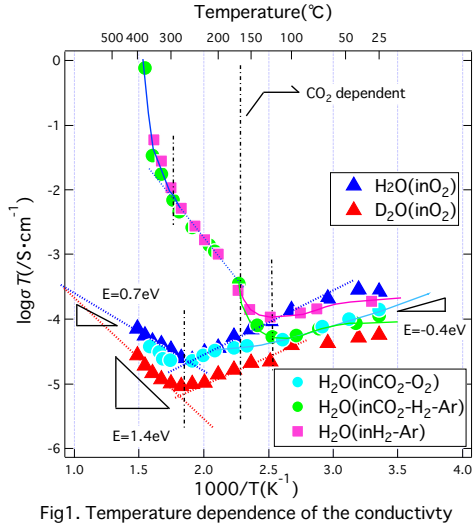


Fig1. Temperature dependence of the conductivty

還元雰囲気下における電気伝導度は高温域において酸素雰囲気下で測定された伝導度よりも 10^3 程度大きい値となった。これは、通常 TiO_2 が酸素空孔及び格子間 Ti 原子によって電子が生成する n 型半導体であり(2)、還元雰囲気下でこれらのイオン欠陥の増加により、電子濃度が増大したことに起因する。しかし、見かけの活性化エネルギーはバルクにおけるの電子伝導の値(3)と大きく異なる。これは、水和により弱結合粒界に生成したキャリア空乏層の消滅による影響が現れていると考えられる。一方低温域では 120℃付近を境に低温ほど伝導度は上昇し、酸化雰囲気での値と同程度であることからこの温度域ではプロトン伝導が優勢になっていると考えられる。

酸化雰囲気、還元雰囲気のいずれにおいても 170℃以下において CO_2 の導入による伝導度の低下が観察された。FTIR による観察から、CO_2 ガスの導入により表面に炭酸基、重炭酸基、蟻酸基といった化学種の吸着が確認された。これらの化学種の生成に伴い、実効的なキャリア濃度の減少が起こっていると考えられる。

(1) F. Maglia, I. G. Tredici, G. Spinolo, and U. Anselmi-Tamburin, *J. Mater. Res.* **27**, 1975 (2012).
(2) U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
(3) P. Knauth, H. L. Tuller, *J. Appl. Phyys.* **85,** 897 (1999)

1P24

窒素不定比 TiN_x 薄膜のヒドリドイオン伝導性と水素透過能

○倉 千晴[1]，青木 芳尚[1]，辻 悦司[2]，永田晋二[3]，幅崎 浩樹[1]（北大[1]，鳥大[2]，東北大[3]）

Hydride ion conduction of highly-nonstoichiometric TiN_x thin films and its hydrogen permeation
Chiharu Kura,[1] Yoshitaka Aoki,[1] Etsushi Tsuji,[2] Shinji Nagata,[3] and Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido Univ.,[1] Tottori Univ.,[2] Tohoku Univ.[3])

1．目的

水素透過材料は，水素分離膜や水素キャリアの電解生成固体セルのカソード材料として注目されている。現在，水素透過材料として水素吸蔵性の合金材料が検討されているが，貴金属 Pd 合金以外の材料では激しい水素脆化を引き起こすため，実用には至っていない。水素吸蔵合金に代わる水素透過膜材料として，プロトン(H^+)と電子の混合伝導を示すセラミックス材料が挙げられる。しかしながら，プロトンと格子酸素間の強い水素結合による大きな活性化障壁のため，そのプロトン伝導率は非常に小さい。これに対し，ヒドリド(H^-)はプロトンの 10^5 倍のイオンサイズであるため，電荷密度が小さく，格子アニオンに束縛されにくいと予想される。

本研究では，幅広い窒素不定比性を有する電子リッチな 4 族金属窒化物 TiN_x が，ヒドリドと電子の混合伝導を示すことを見出した。この新規混合伝導性に基づく TiN_x の水素透過能について報告する。

2．実験

TiN_x薄膜(x = 0.60 -1.02)を反応性スパッタ法により，基板温度500 ºCでγ-Al_2O_3/α-Al_2O_3多孔質基板に成膜した。スパッタリングは純度99.9 %のTiターゲットを用いて，窒素分圧を制御し圧力0.9 Paで行なった。成膜したTiN_x薄膜の構造および化学組成はSEM，XRD，EPMAによって評価した。水素透過試験は，試料にN_2とH_2の混合ガスを一定量流し，TiN_x薄膜を透過した水素をガスクロマトグラフィーで定量することで，その水素透過性を評価した。DFT計算により，窒化物格子中におけるヒドリド安定性を評価した。

3．結果および考察

反応性スパッタ法により，γ-Al_2O_3/α-Al_2O_3 多孔質基板上に厚さ 600 nm および 2500 nm の岩塩型 TiN_x 薄膜(x = 0.60 -1.02)を成膜することができた。Fig. 1 に $TiN_{0.60}$ および $TiN_{0.95}$ の水素・窒素フラックスのアレニウスプロットを示す。TiN_x 薄膜は明らかな水素選択的透過を示し，その水素透過速度は明らかな温度依存性を示した。更に，高窒素欠損型 $TiN_{0.60}$ は $TiN_{0.95}$ よりも大きな水素透過速度を示すことが分かった。この結果から，窒素欠損サイトが TiN_x 薄膜内の水素透過に重要な役割を果たすことが示唆された。また，TiN_x 薄膜の水素透過速度は膜厚に比例して減少し，拡散律速であることが分かった。

DFT 計算より水素原子は窒素欠損サイトを選択的に占有し，またヒドリドイオンとして存在することが示唆された。以上より，TiN_x 薄膜はヒドリド伝導による水素透過性を示すことが確認された。

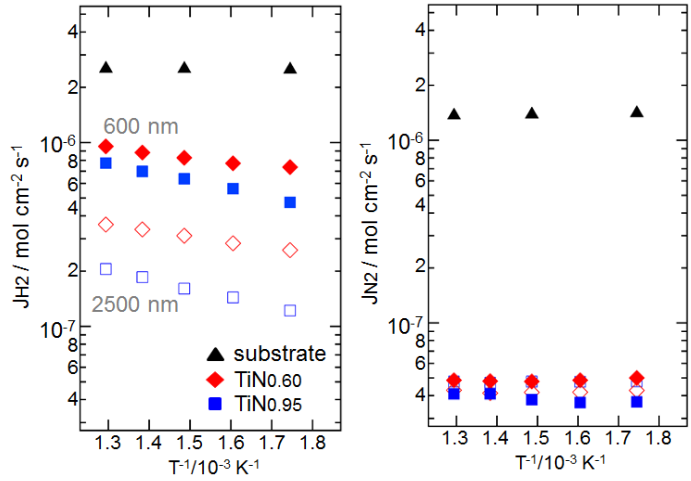


Fig. 1. Arrhenius plots of H_2 and N_2 flux of self-supporting TiN_x membranes formed on porous alumina substrates.

1P25

$BaCe_{0.85}Ru_{0.05}Y_{0.10}O_{3-\delta}$スパッタ薄膜の電子 - イオン混合伝導性と電子構造

○尾地 真典[1]、土屋 敬志[1]、前田 大輝[1]、簑原 誠人[2]、小林 正起[2]、堀場 弘司[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1]
（東京理科大[1]，高エネルギー加速器研究機構[2]）

Electron-ion Mixed Conduction and Electric structure of $BaCe_{0.85}Ru_{0.05}Y_{0.10}O_{3-\delta}$ Thin Film

Masanori Ochi,[1] Takashi Tsuchiya,[1] Daiki Maeda,[1] Makoto Minohara,[2] Masaki Kobayasi[2], Hiroshi Kumigashira,[2] and Tohru Higuchi[1] (Tokyo University of Science,[1] KEK [2])

１．目的

アクセプターをドープしたペロブスカイト酸化物 Y-doped $BaCeO_3$(BCY)は水蒸気雰囲気中で高いプロトン伝導性を示すプロトン伝導体である。BCY の Ce^{4+}サイトに Ru^{5+}をドープした Ru-doped BCY(BCRY)セラミックスは 800 ˚C で電子－プロトン伝導性を示すことも以前の報告から明らかになっている。我々はこれまでスパッタ法により BCRY 薄膜を作製し、SOFC の電極膜としての応用を目的とした構造・電気特性の研究を行ってきた。本研究では、RF マグネトロンスパッタ法により作製した BCRY 薄膜の表面とバルクの電気特性の評価に加え、軟 X 線分光法による電子構造の研究を行ったので報告する。

２．実験

BCRY 薄膜を Nb-doped $SrTiO_3$ (Nb-STO)基板上に RF マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。Ar ガス流量は 20 sccm、成膜圧は 5.0×10^{-3} Torr、基板温度は 600 ˚C に固定し、膜の厚さは 100 nm~686 nm とした。膜の構造・結晶性は X 線回折(XRD)、価数・組成・電子構造は光電子分光法(PES)を用いて測定した。電気特性は、交流インピーダンス法を用い、200~600°C の中温域で測定した。

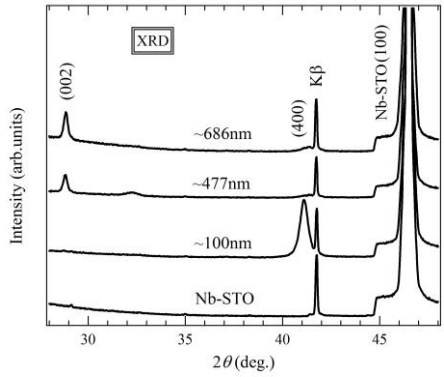


Fig.1 XRD patterns of the BCRHY thin film with various thickness and Nb-STO substrate

３．結果および考察

図 1 に Nb-STO 基板上の様々な膜厚の BCRY 薄膜と Nb-STO 基板の XRD ピークを示す。これらの薄膜はポストアニールすることなく As-deposited で結晶化した。膜厚が 100 nm の薄膜は *a* 軸配向性を示すのに対して、膜厚が 477 nm と 686 nm の薄膜は弱い *a* 軸配向性と強い c 軸配向性を示した。また、*c* 軸配向性は膜厚が厚くなるにつれて大きくなった。*a* 軸及び *c* 軸の格子定数はそれぞれ 8.77 Å、6.18 Å であり、これらの値はバルク結晶の値より小さい。膜厚が 100 nm、477 nm の薄膜の格子不整合はそれぞれ 2.13 %、0.7 %となった。この値の違いは、膜厚が薄い領域では格子不整合の影響を強く受け、膜厚が厚くなる基板からの応力の影響が弱まり結晶粒子の再配列が起こっている事を示唆する。

図 2 (a)に dry 雰囲気での膜厚が 100 nm、477 nm の BCRY 薄膜のバルクの伝導度のアレニウスプロットを示す。これらの伝導度は熱活性型である。伝導度は 477 nm の薄膜の方が 100 nm の薄膜よりも高くなった。477 nm の薄膜の活性化エネルギーは 400 ˚C 以上で E_A=0.42 eV、400 ˚C 以下で E_A=0.23 eV となっている。この変化は各温度領域でのキャリアの種類の違いによるものである。400 ˚C 以上でのキャリアは酸素イオンであり、400 ˚C 以下でのキャリアは酸素イオンと電子であると推測される。それに加え、477 nm の薄膜のバルク方向の伝導度は 277 nm の薄膜の表面の伝導度よりも小さい値になっているが活性化エネルギーに関しては近い値となっている。

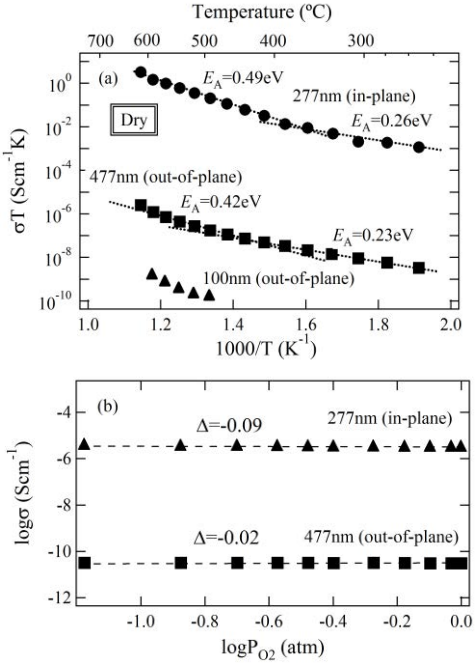


Fig.2 (a)Arrhenius plots of the bulk conductivities in BCRY thin film of 100 and 477 nm thicknesses and surface conductivity in BCRY thin film of 277 nm thickness measured in a dry atmosphere.
(b) Surface and bulk conductivities as function of P_{O2} of BCRY thin films measured at 350~375 ˚C

図 2 (b)に表面及びバルクの酸素分圧依存性を示す。表面及びバルクのグラフの傾きはそれぞれ-0.09、-0.02 となった。この結果は、この BCRY 薄膜は表面が電子 - イオン混合伝導性であり、バルクが少量の電子伝導を含むイオン伝導性である事を示している。

当日はこれらの詳細に加え、電気特性と電子構造の相関について報告する。

1P27

$LaYbO_3$ 系プロトン伝導性酸化物の酸素イオン伝導度の評価

○酒井孝明[1]，兵頭潤次[1]，石原達己[1]，奥山勇治[2]（九州大[1]，宮崎大[2]）

Evaluation of Oxide Ion Conductivity of $LaYbO_3$ type Proton Conducting Oxide

Takaaki Sakai[1], Junji Hyodo[1], Tatsumi Ishihara[1] and Yuji Okuyama[2] (Kyushu Univ.[1], Miyazaki Univ.[2])

１．目的

現在、燃料電池、ガスセンサーや水蒸気電解セル用の電解質としてペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物が注目されている。しかしながら、現時点で主に検討されているⅡ-Ⅳ系ペロブスカイト酸化物であるジルコネート系及びセレート系のプロトン伝導性酸化物は、Sr や Ba などの炭酸塩化し易いアルカリ土類金属元素をそのペロブスカイト構造の A サイトに大量に含んでいるため、空気中では容易に分解を生じてしまう。近年講演者らのグループは、A サイトが La で構成されたⅢ-Ⅲ系ペロブスカイト酸化物である $LaYbO_{3-\alpha}$系酸化物が比較的高いプロトン伝導性を有していることを報告した(1)。また、本材料は含まれるアルカリ土類元素の量が少ないため、二酸化炭素に対する化学的安定性が非常に高いことも判明しており(2)、化学的に安定でありかつ高プロトン伝導性を有するという特徴を有することが明らかになっている。しかしながら、本材料はドーパントレベルまでプロトンが固溶しないということも判明しており、これに関しては固溶に関与しない酸素空孔の存在が考えられている。

そこで本研究では酸素空孔に関する検討として、Ba ドープ $LaYbO_{3-\alpha}$ ($La_{0.9}Ba_{0.1}YbO_{3-\alpha}$)に対し酸素同位体交換法による酸素イオン伝導性の評価を検討したため報告する。

２．実験

$La_{0.9}Ba_{0.1}YbO_{3-\alpha}$ (LBYb-91)は固相反応法にて作成し、相対密度が 95%程度の焼結体を得た(1)。作成した焼結体の同位体交換面はダイヤモンドペースト(15～0.25μm)にて鏡面研磨した。その後、まず最初に任意の温度にて約 150 torr の $^{16}O_2$ で同位体交換時間の 10 倍以上アニールを行い、その後目的温度において、約 150torr の $^{18}O_2$ に任意の時間暴露し同位体交換反応を行った。^{18}O の拡散プロファイルは二次イオン質量分析装置(Ion Mircroprobe Model 4100, Atomika)で分析を行い、プロファイルを拡散方程式でフィッティングし、それにより自己拡散係数(D^*)と表面交換反応係数(k^*)および酸素イオン伝導度を算出した。

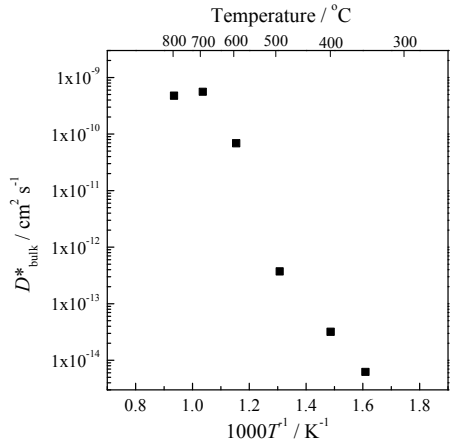


Fig. 1 Oxygen Isotope Diffusion Coefficient D^* of $La_{0.9}Ba_{0.1}YbO_{3-\alpha}$.

３．結果および考察

Fig. 1 に酸素同位体交換法にて評価した LBYb-91 の酸素同位体拡散係数を示す。Fig. 1 より LBYb-91 の拡散係数は 800°C においてでも 10^{-10} $cm^{-2}s^{-1}$ オーダーであることが分かった。また、700°C, および 600°C の測定点が直線関係よりずれているが、これは粒界の影響による誤差が考えられる。Fig. 2 に同位体拡散係数より見積もった LBYb-91 の酸素イオン伝導度を示す。LBYb-91 の 800°C における酸素イオン伝導度は 10^{-4}～10^{-5} Scm^{-1} 程度と見積られた。当日の講演ではこれらの結果に加え、表面交換反応係数等の他物性についても詳細に報告する。

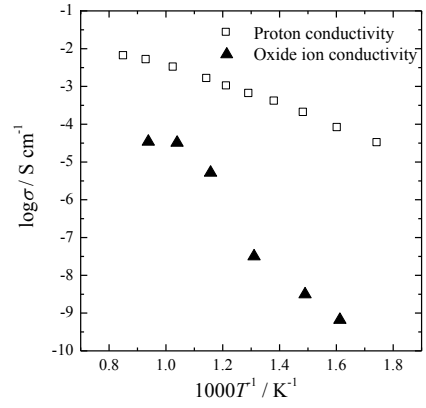


Fig. 2 Oxide Ion Conductivity of $La_{0.9}Ba_{0.1}YbO_{3-\alpha}$ Estimated from D^*.

謝辞

本研究は科学研究費補助金　挑戦的萌芽研究(15K13764)で行われた成果である。

(1) Y. Okuyama, et al., Electrochimica Acta 95(2013) 54
(2) T. Sakai, et al., Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 6842.

1P28

In をドープした $BaZrO_3$ のプロトン溶解への NiO 固溶効果

○奥山 勇治[1], 新名 美城[1], 酒井 剛[1], 松永 直樹[1], 見神 祐一[2], 山内 孝祐[2], 黒羽 智宏[2],
（宮崎大[1]、パナソニック(株)[2]）

NiO adding effect on proton transport properties of indium doped barium zirconate
○Yuji Okuyama[1], Yoshiki Niina[2], Akira Nakajima[3], Go Sakai[2], Naoki Matsunaga[2], Kosuke Yamauchi[4], Mikami Yuichi[4], and Tomohiro Kuroha[4]
([1]Univ. Miyazaki, [2]Panasonic Corp.)

1. 目的

$BaZrO_3$ は中低温域において CO_2 に対して化学的に安定であり、低原子価カチオンを置換することで高いプロトン伝導性を示すことからプロトン伝導性セラミックス型燃料電池（PCFC）の電解質として期待されている。PCFC の構成として一般的にアノードとして Ni が検討されているが $BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ を電解質とした PCFC では Ni が電解質に固溶することで電池の性能を著しく低下することが明らかになっており、電解質への Ni 固溶効果を把握することは PCFC の劣化の抑制や性能向上重要である[1]。そこで本研究では In をドープした $BaZrO_3$ に着目し、プロトン伝導性、プロトン溶解量の NiO 固溶効果を検討するとともに密度の NiO 固溶量依存性を調べることで NiO 固溶に伴う欠陥構造について検討した。

2. 実験

NiO を添加した $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\delta}$(BZI20)は NiO を外比で添加しており NiO と BZI20 のモル比 N が 0.01-4.0 となるように固相反応法により作製した。出発物質として NiO, $BaCO_3$、ZrO_2、In_2O_3 を用いて所定の組成になるように秤量しエタノール中で湿式混合を行った。得られた粉末を 1300℃、5h 空気中で焜焼した。さらに粉砕後、成形し静水圧プレスにて圧粉し 1500℃、10h 空気中で焼結した。得られた試料は XRD により相同定を行った。得られた試料の一部は粉砕して熱重量分析により乾燥雰囲気と湿潤雰囲気との重量差を測定することによりプロトン溶解量を見積もった。さらにディスク形状試料にて交流 2 端子法によるインピーダンス測定より電気伝導度を評価するとともにアルキメデス法にて密度を測定することによって密度の Ni 添加量依存性を調べた。

3. 結果および考察

NiO を添加し BZI20 の XRD 測定の結果、未処理の試料では NiO と $BaZrO_3$ の結晶相の見分けがつかなかった。そこで NiO を添加した BZI20 を 600℃、10 時間、1.9%H_2O-1%H_2-Ar で熱処理した試料にて XRD 測定を行った結果、N=0.10 以上で Ni の結晶相のピークが観測された。このことから Ni の固溶量は N=0.1 以下であることが分かる。

Fig.1 に電気伝導度の Ni 添加量依存性の結果を示す。図に示すように N=0.1 までは導電率が減少し、N=0.1 以上で導電率は Ni 添加量に依存していないことがわかる。一方、プロトン溶解量は NiO の固溶量に依存していないことから NiO が固溶することでプロトンの移動度が減少していることが考えられる。

アルキメデス法による密度測定の結果、N=0-0.1 までは NiO の添加量が増加することで密度が減少していることが分かった。これは NiO が固溶することで酸化物イオン空孔を形成するモデルで説明することができる。しかしながら NiO を添加したことで酸化物イオン空孔が増大することが確認できたがプロトン溶解量の増大は確認されなかった。これは NiO を添加した際に形成した酸化物イオン空孔はプロトン溶解に関与できない酸化物イオン空孔であることを示唆しているものと思われる。

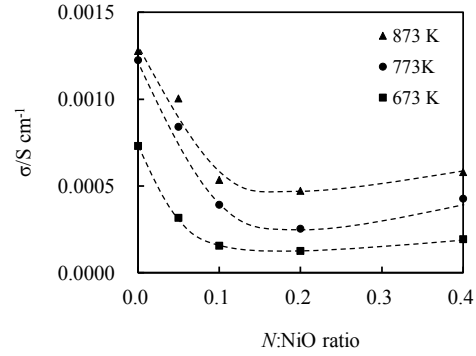


Fig. 1 Ni content dependence of conductivity in 1.9%H_2O-1%H_2-Ar.

参考文献

(1) Y. Okuyama, N. Ebihara, K. Okuyama, Y. Mizutani, *ECS Transaction* (2015)68(1)2545-2553

1P29

固体電解質の混合伝導性に着目したプロトン伝導型燃料電池の電解質最適膜厚検討

○水沼 秀介[1]，中村 崇司[1]，山内 孝祐[2]，見神 祐一[2]，黒羽 智宏[2]，雨澤 浩史[1]
（東北大学[1]，パナソニック㈱[2]）

Optimum thickness of PCFC electrolyte considering small mixed conductivity of proton conducting solid electrolytes

Shusuke Mizunuma[1], Takashi Nakamura[1], Kosuke Yamauchi[2], Yuichi Mikami[2], Tomohiro Kuroha[2], Koji Amezawa[1]
([1]Tohoku Univ., [2]Panasonic Corp.)

１．目的

Y 添加 $BaZrO_3$（BZY）は，高いプロトン伝導度を示すことから，プロトン伝導型燃料電池（PCFC）の電解質としての応用が検討されている．BZY は，YSZ などの酸化物イオン伝導体に比べ，中低温においても高いイオン伝導度を示すが，高酸素分圧条件において顕著なホール伝導を発現する．電子（ホール）伝導性は電解質内部にリーク電流を発生させるため，エネルギー効率，出力などの電池特性が低下する可能性がある．固体電解質を用いた電池では，イオン - 電子混合伝導性と局所平衡を考慮することで，エネルギー効率，出力の電解質膜厚依存性を評価できる[1]．本研究では，プロトン伝導性固体電解質 BZY の混合伝導性に着目し，BZY を PCFC の電解質に用いた場合の最適電解質膜厚ならびにその際の電池特性について考察した．

２．エネルギー効率･出力の膜厚依存性

イオン - 電子混合伝導体における端子電圧V_T，外部電流I_{ext}，エネルギー効率ηの計算の概略を示す．各キャリアの部分電流，局所平衡式から，V_T および I_{ext}，ηは次のように求めることができる[1]．

$$V_T = -\frac{1}{2F}\int_{\mu_{O\,x=0}}^{\mu_{O\,x=L}} \frac{\sigma_{ion}}{r\sigma_{ele}-\sigma_{ion}}\,d\mu_O \qquad (1\text{-}1)$$

$$I_{ext} = \frac{A}{2FL}\int_{\mu_{O\,x=0}}^{\mu_{O\,x=L}} \frac{(r+1)\sigma_{ele}\sigma_{ion}}{r\sigma_{ele}-\sigma_{ion}}\,d\mu_O \qquad (1\text{-}2)$$

$$\eta = \frac{I_{ext}\times V_T}{I_{ion}\times V_{th}} \qquad (1\text{-}3)$$

ここで，F，L，A，σ_{ion}，σ_{ele}，r，μ_Oは，ファラデー定数，電解質厚み，断面積，イオン伝導度，電子伝導度，イオン電流/電子電流の比，酸素化学ポテンシャルである．電解質に与える化学エネルギーを理論出力とし，それに対する外部出力の割合をエネルギー効率とした．

３．結果および考察

$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$（BZY20）を電解質とし，作動温度600℃，800℃，電流密度 0.1 A･cm^{-2}，4.2%加湿条件のもとで，アノード，カソードそれぞれ純 H_2，純 O_2 を供給した PCFC のエネルギー効率の電解質膜厚依存性を示す．ここでは，ホール伝導度が$\sigma_{ele} = \sigma^{\circ}_{ele} \times P(O_2)^{\frac{1}{4}}$で表されると仮定し，酸化物イオン伝導は無視した．各キャリアの伝導度は報告値を用いた[2]．

図 1 より，600℃では最大効率を与える電解質厚みが約80 μm であることが分かった．このように電子伝導がゼロでない固体電解質を用いた電池では，リーク電流による損失と *IR* 損失がバランスして効率最大となる最適電解質膜厚が存在する．また最適膜厚での最大効率は約75%にしか満たないことが分かった．これは，ホール伝導が顕著な BZY20 では，内部リーク電流による損失が大きいためである．ホール伝導の割合がより顕著になる800℃では，最適電解質膜厚が約250 μmまで増加し，最大効率も約60%まで低下した．本発表では，電流密度，作動温度等，種々の作動条件下での結果を交えて，BZY20 を PCFC の電解質に用いた場合の最適膜厚，電池特性について考察する．

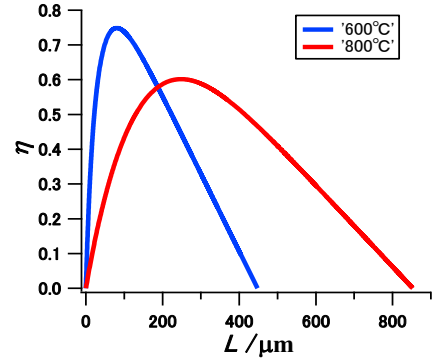


図 1. BZY20 を電解質に用いた PCFC の電流密度 0.1 A･cm^{-2} におけるエネルギー効率の膜厚依存性．

(1) N. S. Choudhury and J. W. Patterson, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1398 (1971).
(2) K. Nomura, and H. Kageyama, *Solid State Ionics*, **178**, 661, (2007).

1P30

固体電解質の混合伝導性に着目したプロトン伝導型燃料電池の開発指針

○中村崇司[1]，水沼秀介[1]，山内孝祐[2]，見神祐一[2]，黒羽智宏[2]，雨澤浩史[1]
（東北大学[1]，パナソニック㈱[2]）

Design of proton ceramic fuel cells considering mixed conductivity of proton conducting solid electrolytes

Takashi Nakamura,[1] Shusuke Mizunuma,[1] Kousuke Yamauchi,[2] Yuichi Mikami,[2] Tomohiro Kuroha,[2] Koji Amezawa,[1]
(Tohoku Univ.,[1] Panasonic Corp.[2])

1．目的

アクセプター添加 $BaZrO_3$ などのプロトン伝導性セラミックスは中低温で高いプロトン伝導性を示すことから、中低温で動作するプロトン伝導型燃料電池用電解質への応用が検討されている。しかし多くのプロトン伝導性セラミックスでは、高 PO_2 雰囲気においてホール伝導が発現するため、リーク電流によるエネルギー効率および出力の低下が懸念される。本発表では Choudhury らが報告した固体電解質のイオン輸送時のエネルギー効率推算モデル[1]を用いて、固体電解質の混合導電性がプロトン伝導体型燃料電池のエネルギー効率および出力に及ぼす影響を推定してそれをもとに新規プロトン伝導体開発の設計指針を提示する。

2. 計算方法

効率計算は Choudhury らの方法に倣った[1、2]。$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_3$（BZY20）のプロトン・電子導電率[3]を用い、アノード、カソード雰囲気をそれぞれ 4.2%加湿水素、4.2%加湿酸素、かつ電解質内の水蒸気分圧一定として計算した。また仮想的な電解質材料を想定し、1) BZY20 の電子導電率を維持したままプロトン導電率を 2 倍にした場合、および 2) プロトン導電率を維持したまま電子導電率を 1/2 にした場合、について同様の計算を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に、873K における BZY20 のイオン輸送時のエネルギー効率と（外部電流×電解質厚み）の関係性を示す。1 Acm^{-2} の電流を取り出す場合、BZY20 の厚みが 7.7 μm の時に最大効率 75%となった。すなわち 873 K で BZY20 を電解質に用いる場合、最少でもイオン輸送だけで約 25%ものエネルギーを損失する。より高い効率を可能とする新規電解質の設計指針を探るため，BZY20 の部分導電率を基準にしてイオン導電率および電子導電率の変調がエネルギー効率に与える影響を評価した。電子導電率を維持したままイオン導電率が 2 倍に向上した場合、最適厚みにおける効率は 79%に向上した。一方イオン導電率を維持したまま、電子導電率が 1/2 に低減した場合、最適厚みにおける効率は 79%となった。1 Acm^{-2} における最適厚みはイオン導電率を 2 倍にした場合で 13 μm、電子導電率を 1/2 にした場合で 6.6 μm となった。イオン伝導を向上させた場合、*IR* ロスが低減するため電解質をより厚くしてリーク電流を低減することで効率が改善する。一方、電子伝導を低減させた場合は薄膜化による *IR* ロスの低減が有効となり、より薄い電解質において高効率となる。Figure 1 に示す通り、最適膜厚が異なるものの、イオン導電率を 2 倍にすることと電子導電率を 1/2 にすることはエネルギー効率の改善に同程度の効果があることがわかった。高酸素分圧条件でホール伝導が顕著に発現するプロトン伝導体においては、イオン導電率の向上だけでなく、電子導電率の低減もエネルギー効率改善に有効であるということができる。これは燃料電池用電解質としてのプロトン伝導体開発にとって新たな設計方針ある。発表では酸化物イオン伝導体を電解質とした場合との比較を通し、プロトン導電性セラミックス型燃料電池の優位性や適切な運転条件、新規プロトン伝導体の開発指針について詳細に考察する。

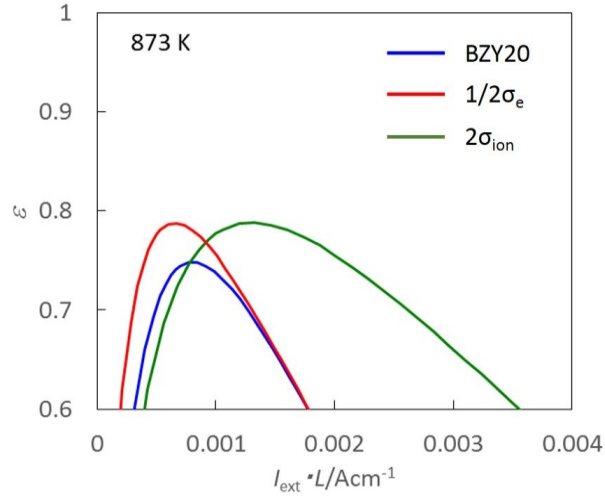


Figure 1. 873 K における BZY20 および仮想電解質のエネルギー効率の外部電流×電解質厚さ依存性。

参考文献
[1] N. S. Chouduhry and J. W. Patterson, *J. Electrochem. Soc*., 1971, **118**, 1398.
[2] 水沼他，電気化学会第 83 回大会, 1P29
[3] K. Nomura, and H. Kageyama, *Solid State Ionics*, 2007, **178,** 661.

1P31

水により加速する固相反応

○戸田 健司[1,2]，金 善旭[1]，上松 和義[1]，佐藤 峰夫[1]，小出 順子[2]，戸田 雅子[2]，工藤 嘉昭[2]
（新潟大[1]，N-ルミネセンス[2]）

Water-assisted Solid State Reaction

Kenji Toda,[1,2] Sun-Woog Kim,[1] Kazuyoshi Uematsu,[1] Mineo Sato,[1] Junko Koide,[2] Masako Toda,[2] and Yooshiaki Kudo[2]
(Niigata Univ.,[1] N-Luminescence [2])

１．目的

多くのセラミックス材料の合成において若干の水の存在により固相反応が加速され、物質によっては 373 K 以下の低温において反応する現象(我々は、この反応法を Water-assisted Solid State Reaction と呼んでいる)を見出した。本ソフト化学反応における水の役割について論じるとともに、そのメカニズムを推測した。

２．実験

バナジン酸の例として、蛍光体の母体としてよく知られている YVO_4 を合成した。若干量の水（0.5 g の粉末原料に対して 0.05 g）の存在下で原料である粉末酸化イットリウムと酸化バナジウムを接触させて空気中で数時間の乳鉢混合または 313 K, 70%の湿潤雰囲気に放置する。比較のために同一原料を用いて 1200℃で 12 h の固相法による試料の合成も行った。

３．結果および考察

酸化イットリウムと酸化バナジウム原料を 3 時間混合した後の XRD パターンを図 1 に示す。若干の原料が残存するが、主相として接触界面から結晶性の YVO_4 が形成されていることがわかる。水が完全に存在しない雰囲気では、この固相反応はほとんど進行しない。水の量は 10 wt%程度の少量で良く、粉末原料に対して 2 倍量の大過剰の水の添加は反応速度を明らかに低下させる。図２に反応後の YVO_4 粉末の SEM 写真を示す。上の写真は、対照試料として通常の固相反応により合成した YVO_4 である。室温固相反応では、粒成長が抑制され、ナノ粒子が得られていることがわかる。

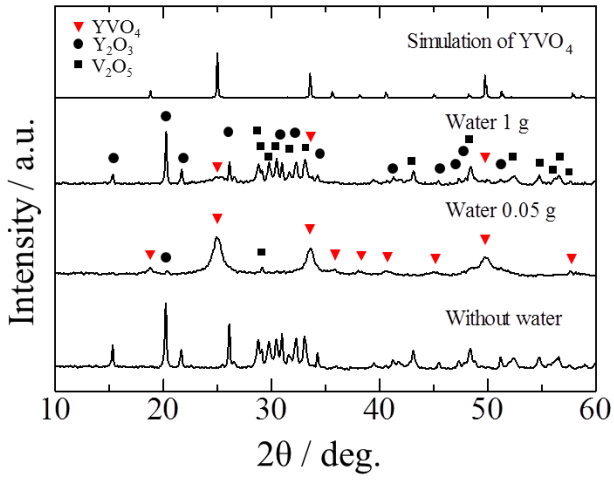


Fig. 1 XRD patterns of YVO_4 after water-assisted solid state reaction at room temperature for 3h.

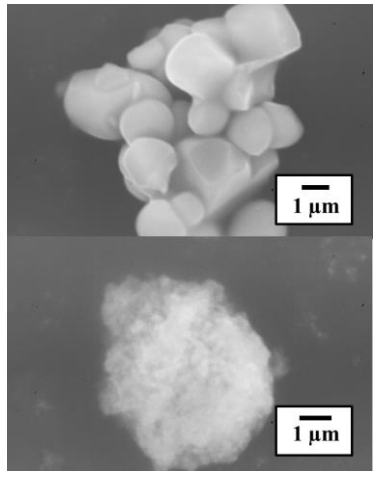


Fig. 2 SEM images of YVO_4 particles synthesized by the conventional state reaction (upper) and the water-assisted solid state reaction (lower).

これらの反応における水の役割は原料粉末の接触界面の形成であり、新種の酸塩基反応が表面から内部に浸透するように起きている。大量の水分の存在は接触界面での反応性を低下させるが、これは原料粒子の接触頻度の低下によるものと思われる。

1P32

収束電子回折・X 線回折による $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ (RE=Y, Nd)の構造解析

○橋本拓也 [1]，保坂友美 [1]，尾上貴弘 [1]，丹羽栄貴 [1]，藤代 史 [2]，森川大輔 [3]，横山悠介 [3]，津田健治 [3]
（日大 [1]，高知大 [2]，東北大 [3]）

Structural Analysis of $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ (RE=Y, Nd) by Convergent-Beam Electron Diffraction and X-ray Diffraction

Takuya Hashimoto,[1] Tomomi Hosaka,[1] Takahiro Onoe,[1] Eiki Niwa,[1] Fumito Fujishiro,[2] Daisuke Morikawa,[3] Yusuke Yokoyama,[3] and Kenji Tsuda[3] (Nihon Univ.,[1] Kochi Univ.,[2] Tohoku Univ.[3])

１．目的

歪んだペロブスカイト構造をとる $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ (RE=Y, ランタノイドイオン)はプロトンイオン導電体として知られている。これまで我々は置換量 x が 0.15 以上で RE が Y の場合は単斜晶、Nd の場合は斜方晶と結晶構造が異なること、この原因として Y の価数が 3+であるため $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ には酸素欠損 δ が発生しているが、Nd の価数は 4+に近いため $BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-\delta}$ では δ が少ないこと、また δ 量によって導電特性が影響されることを提案してきた。この妥当性を評価するには $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ の正確な結晶構造解析が必要である。これまでに粉末 X 線回折や粉末中性子回折のリートベルト解析によって $BaCe_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ の結晶構造解析は試みられてきた。しかしながら本解析では空間群の仮定が必要である。$BaCeO_3$ については室温で空間群 *Pnma* (No. 62)、$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ は室温で空間群 *I*2/*m*(No. 12)を仮定したリートベルト解析が報告されているが、空間群の実験的証拠はない。本講演では空間群が直接判定可能である収束電子回折を用いて、本物質の結晶構造を解析した結果を示す。また実証された空間群を用いた X 線回折パターンのリートベルト解析の結果も示す。

２．実験

$BaCeO_3$, $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, $BaCe_{0.7}Nd_{0.3}O_{3-\delta}$ 多結晶焼結体は $BaCO_3$, CeO_2, Y_2O_3, Nd_2O_3 を希硝酸・過酸化水素水で溶解した溶液を原料とするペチーニ法で合成した。本手法では均一に RE を分散させる事ができ、x=0.30 まで歪んだペロブスカイト構造をとる単相試料が合成できることを確認した。最終的な焼結は電子回折(SED)および収束電子回折(CBED)実験に対し、充分なドメインサイズを持つ粒子が得られた 1400 ºC で実施した。電子回折および収束電子回折測定は加速電圧 100 kV、エネルギーフィルター付透過型電子顕微鏡（JEM-2010FEF: JEOL Ltd.）を使用して実施した。また RINT-2500(Rigaku Co., Ltd.: CuKα: 50 kV, 250 mA)を用いて得られた X 線回折パターンを RIETAN-FP を用いてリートベルト解析を行った。

３．結果および考察

$BaCeO_3$, $BaCe_{0.7}Nd_{0.3}O_{3-\delta}$ は空間群 *Pnma*（No.62）の斜方晶であることが CBED 測定より明らかになった。$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ の[100]からの CBED パターンは鏡映面が *b* 軸に垂直にただ一つある対称性 *m* を示した。これは本物質の点群が 2/*m* であることを示し、一見これまでに報告された空間群 *I*2/*m* (No. 12)と対応している。しかしながら Fig. 1 に示す[001]からの CBED パターンでは 0*k*0 (*k*=odd)のシグナルが観測されることから、格子型は *P* であること、さらに本シグナル中にはらせん軸または映進面の存在を示す、A_2 タイプの動力学的消滅則が矢印の通り観測され、空間群は *I*2/*m* ではない事が解った。また、このパターンの HOLZ 反射の *h*0*l* (*h*+*l*=odd)シグナルには動力学的消滅則が観測されなかったことから、本物質の空間群は $P2_1/m$ (No. 11)であることが明らかになった。本空間群は $BaCeO_3$ の空間群 *Pnma*（No. 62）の部分群であり、3+の Y の部分置換による酸素欠損の発生によって対称性が低くなる方向に結晶構造が変化したものと説明できる。

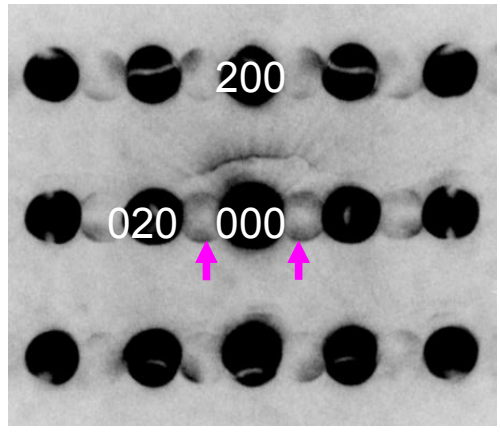


Fig. 1 ZOLZ reflections of CBED pattern of $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ from [001] azimuth. Arrows indicate A_2-type dynamical extinction line originating from glide plane or screw axis.

X 線回折パターンのリートベルト解析を試みたところ、空間群が *I*2/*m* でも $P2_1/m$ でも良好に収束し、X 線回折のみでは正確な空間群を判定できないことが示された。

［謝辞］本研究は物質・デバイス領域共同研究拠点一般研究として実施した。

1P33

Co, Fe, Y をドープした $BaZrO_3$ における相関係

○上原大輝[1]，三好正悟[1]，山口　周[1]（東京大[1]）

Phase Relation in the Co, Fe, Y-doped $BaZrO_3$ System

Hiroki Uehara,[1] Shogo Miyoshi,[1] and Shu Yamaguchi[1] (Univ. of Tokyo[1])

１．目的

プロトン伝導型固体酸化物型燃料電池(PC-SOFC)は特に優れたエネルギー変換効率、高耐久性、低コストを実現できると期待される次世代 SOFC である。従来、PC-SOFC のカソードとして、電子伝導体と酸化物イオン伝導体の機械的混合体であるコンポジットカソードが検討されてきた。この場合、酸素ガス、電子、プロトンの三種類の化学種が反応する場所は、電解質と電極の境界に存在する三相界面に限られる。一方、ホール・プロトン両方を伝導する材料をカソードに用いた場合には、反応領域がカソード表面の二相界面全体に拡大されるため、燃料電池の大幅な性能向上が期待される[1]。

既存の報告から、高いホール伝導性を実現するために Co[2]、プロトン伝導性を実現するために Y[3] を同時添加することを考えた。Co は 3 価で安定に存在するため、2 価の Ba、4 価の Zr からなるペロブスカイト $BaZrO_3$(BZ)に多量に固溶することができない。そこで、形式電荷が 4 価で、Co 添加時ほど高いホール伝導性を示さないが、ドープによるホール伝導度の向上が報告[4]されている Fe を、Co と同程度の濃度添加することで、ペロブスカイト相の安定性の高い構造が維持できると考えられる。本研究ではこのような指針のもとに $BaCo_{x/10}Fe_{y/10}Zr_{z/10}Y_{0.1}O_{3-\delta}$(BCFZY xyz1)を作製しその相関係を検討した。なお本系には、最近報告[5]された PC-SOFC 用の高活性カソード組成(BCFZY4411)も含まれる。

２．実験

硝酸塩水溶液を原料とするペッチーニ法により、$BaCo_{0.3}Fe_{y/10}Zr_{0.6-y/10}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (y=0, 1, 2, 3, 4)、BCFZY2341、$BaCo_{0.25}Fe_{0.35}Zr_{0.3}Y_{0.1}$ (BCFZY25-35-30-10)、BCFZY4411 粉末を合成した。原料の硝酸塩の濃度は EDTA・2Na 水溶液による滴定で決定した。粉末は 1000℃で仮焼後、1000 kgf/cm^2 で円盤状にプレスし、1200～1400℃で焼結した。得られた焼結体を乳鉢で粉末にし、XRD 測定を行った。また、試料表面を研磨したもの、及び更にそれを 1200℃で 2h 又は 1100℃で 1h サーマルエッチングしたものにおいて、FESEM により組織を観察した。ICP 発光分光分析により試料作製に用いた硝酸塩水溶液の濃度を確認した。

３．結果および考察

XRD 測定の結果、$BaZrO_3$ 系ペロブスカイト化合物によるピークが主に観察された。BCFZY3061、3151、3241、3331 では格子定数の小さい第二ペロブスカイト相のピークが不純物相として確認された。しかし EDX により主相の成分は決定できたが、第二ペロブスカイト相は EDX で明確には分離して観察されず成分・組成を決定できなかった。他にも、不純物相として $BaCO_3$、$BaCoO_3$、$YBaCo_4O_7$ の XRD ピークが同定された。$BaZrO_3$ は安定であるため $BaCO_3$ は生成しにくいが、低 ZrO_2 組成では BaO 活量が上昇しているため、$BaCO_3$ が生成したものと考えられる。ICP の結果より Ba^{2+} の量が B サイトカチオンの量に対して過剰だったことも $BaCO_3$ 生成の原因である可能性がある。

[Co]=0.3、[Fe]=0.1～0.3 の試料及び BCFZY4411 では、SEM により板状の結晶が析出しているのが観察された。これは EDX により $YBaCo_4O_7$ 系の化合物であると推定された。

以上から、図 1 のような擬三元系中における立方晶ペロブスカイト相の単相領域を推定した。講演当日にはより詳細な相関係について報告する予定である。

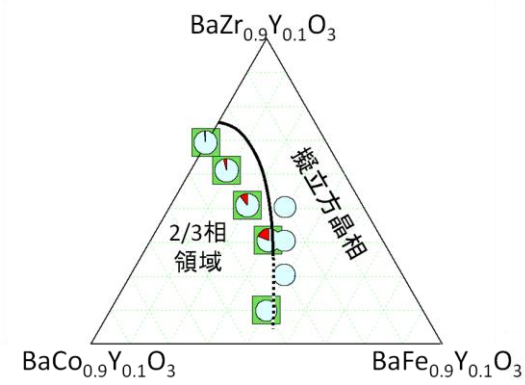


図1. BCFZY xyz1 の単相領域（推定）
水色: $BaZrO_3$系化合物の主相　赤色: 第二相
□: $YBaCo_4O_7$系化合物が確認された組成
■: 熱処理過程で一部融解したと考えられる組成

(1) E. Fabbri et al., *MRS Bull.* **39**, 792 (2014).
(2) Y. Rao et al., *J. Hydrogen Energy* **37**, 12522 (2012).
(3) K. D. Kreuer, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 333 (2003).
(4) D. Kim et al., *Solid State Ionics* **262**, 875 (2014).
(5) M. Shang et al., *RSC Adv.* **3**, 15769 (2013).

P　会　場

第　2　日

2P01-特2P12

2P01

ペロブスカイト酸化物 La*B*O$_3$ の酸素発生触媒活性

○瀬野　晃大(B4)[1]，山田　幾也[1]，和田　光平[2]，八木　俊介[1]（阪府大[1]，冨士ダイス(株)[2]）
Catalytic activity of perovskite oxide La*B*O$_3$ for oxygen evolution reaction
Akihiro Seno,[1] Ikuya Yamada,[1] Kouhei Wada,[2] and Shunsuke Yagi[1] (Osaka Prefecture Univ.,[1] Fuji Die Co., Ltd.[2])

１．目的

酸素発生反応は産業的に重要な電気化学反応である。その反応に対して高い活性を有する触媒材料として、ペロブスカイト酸化物(*AB*O$_3$)が注目されている。先行研究によると、e_g (σ^*) 軌道に電子を 1.2 程度有すると触媒活性が高くなるという報告がある[1]。しかし、その報告では *A* サイトと *B* サイトにそれぞれ複数のイオンが占めた構造を有するペロブスカイト酸化物が用いられており、占有率も統一性がなく、単純に比較することは難しい。そこで、我々の研究では La*B*O$_3$ の *B* サイトカチオンを V から Cu まで系統的に変更したペロブスカイト酸化物を合成し、それらの触媒活性を検討することで、e_g 軌道の電子数と酸素発生触媒活性との相関を調べた。

２．実験

La *B*O$_3$ (*B*= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)をそれぞれ合成し、酸素発生触媒活性を検討する電気化学測定を行った。測定装置は回転リングディスク電極装置を用い、作用極には触媒を担持させた回転ディスク電極(グラッシーカーボン)、参照電極には水銀 - 酸化水銀電極 (内部溶液は 0.1 M KOH 水溶液)、対電極には白金を用いた。電解液は酸素飽和状態の 0.1 M KOH 水溶液を 70 mL 使用した。測定準備として酸化物 5 mg mL^{-1}, アセチレンブラック 1 mg mL^{-1}, K$^+$-exchanged Nafion (体積比 5 wt% Nafion : 0.1 M KOH = 2 : 1 で混合させたもの) 1 mg mL^{-1} のインク(溶媒は THF)を作製し、作用電極のディスク電極部分に作製したインクを 6.4 μL 滴下し、真空乾燥機で 12 時間以上乾燥させた。サイクリックボルタンメトリーでは走査速度は 10 mV s^{-1}, 走査範囲は 0.3-0.9 V vs. Hg/HgO, 作用電極回転速度は 1600 rpm とした。測定グラフ処理はキャパシタ成分の相殺のため、高電位側及び低電位側へスイープさせた電流データを平均化した。

３．結果および考察

図 1 は電流密度を溶液抵抗による *iR* ドロップ分を差し引いた電位(vs. RHE) に対してプロットした電流−電位曲線である。図 2 は *B* サイトカチオンの d 電子数に対して 0.1 mA cm^{-2} を超えた電位から理想的に酸素が発生する電位である 1.23 V vs. RHE を引いた値(過電圧)をプロットした図である。図 1,2 より、e_g 軌道に電子を持たない $LaVO_3$, $LaCrO_3$ は電流密度が小さく、0.1 mA cm^{-2} を超えないことから、活性が著しく低いことがわかる。しかし、e_g 軌道に電子を 1 つ有する $LaMnO_3$ もその他の e_g 軌道に電子を 1 つ有する $LaCoO_3$, $LaNiO_3$ と比較すると活性が低い。また、*B* サイトが Fe から Cu までは e_g 軌道の電子数に変化があるが、本研究での電気化学測定において e_g 軌道の電子数と触媒活性の相関は確認できなかった。過電圧については *B* サイトカチオンの d 電子数が増加するにつれて小さくなっている。これらのことより、活性は e_g 軌道の電子数だけでなく、*B* サイトカチオンの d 電子数も寄与していることが示唆される。

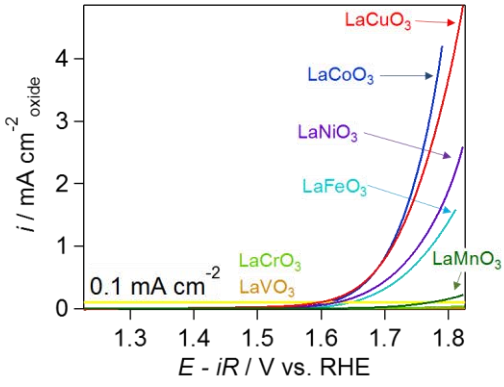


図 1 La *B*O$_3$ の酸素発生反応測定結果。$LaVO_3$, $LaCrO_3$ は電流密度が小さく、このグラフでは区別が難しい。

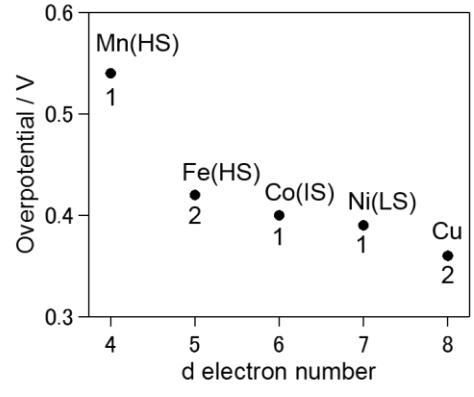


図 2 *B* サイトカチオンの d 電子数と過電圧の関係。それぞれのプロット下の数字は予想される e_g 軌道の電子数を示した。HS=High Spin, IS=Intermediate Spin, LS=Low Spin である。

[1] Suntivich, J. et al., *Science.* **334**, 1383–1385 (2011).

2P02

ペロブスカイト酸化物の電子状態と酸素発生触媒活性との関連性

○小槻日出夫[1]、池野豪一[1]、山田幾也[1]、八木俊介[1]（大府大[1]）

Relationship between the electronic structure of perovskite oxides and catalytic activity for oxygen evolution reaction

Hideo Ohzuku,[1] Hidekazu Ikeno,[1] Ikuya Yamada,[1] and Shunsuke Yagi [1] (Osaka Prefecture Univ.[1])

１．目的

ペロブスカイト酸化物 ABO_3 の一部は、酸素発生反応の触媒として高い活性を示すことが知られている [1]。Grimaud らは *A* サイトイオンの種類と電子状態の関連性を調べることにより、ペロブスカイト酸化物中の酸素の 2p バンド中心とフェルミ準位の差が小さいほど、過電圧が低くなると報告している [2]。しかし、磁気構造や *B* サイト遷移金属の種類については考慮されていない。そのため、これらを考慮して 2p バンド中心のエネルギーが触媒活性に寄与するパラメータであるか調べる必要がある。本研究では、$LaBO_3$ の *B* サイト遷移金属の種類と磁気構造を系統的に変えて第一原理計算を行い、2p バンド中心とフェルミ準位の差を調べ、触媒活性との相関を調べた。

２．計算方法

ペロブスカイト酸化物 $LaBO_3$ (*B*=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)についてバルクモデルを構築し第一原理計算を行った。計算は，平面波基底 Projected Augmented Wave (PAW) 法(VASP パッケージ) を用い，交換相関ポテンシャルとして GGA-PBE を使用した [3,4]。また，遷移金属 3d 軌道の強い電子相関を取り扱うためにクーロン相互作用パラメータ *U* を使用した。まず，$LaBO_3$ (*B* = Ti, V, Cr, Mn, Fe)は斜方晶(空間群: *Pnma*)のモデルを構築し，格子定数および内部座標を変化させ構造最適化を行った。また、磁気構造については ferromagnetic (FM) の他に、3 種類の antiferromagnetic (AFM: A-type, C-type, G-type)の合計 4 パターンの磁気構造について系統的に調べた。$LaBO_3$(*B* = Co, Ni)については菱面体晶(空間群: $R\bar{3}c$)のモデルを構築し、FM と 2 種類の AFM について同様に計算を行った。2p バンド中心のエネルギーは以下の式を用いて計算した。

$$E_{center} = \frac{\int E \times pDOS(E)}{\int pDOS(E)} \qquad \begin{cases} E\text{: 電子のエネルギー / eV} \\ pDOS(E)\text{: 部分状態密度 / States eV}^{-1} \end{cases} \qquad (1)$$

３．結果および考察

$LaTiO_3$ の FM の酸素 pDOS を図 1 に示す。この pDOS に対して、式(1)を用いて 2p バンド中心を計算した。同様の手順で、Ti～Ni までの 2p バンド中心を各磁気構造を仮定し系統的に計算した結果を図 2 に示す。この結果から、2p バンド中心の位置は磁気構造によって大きく変わることが分かる。また、フェルミ準位の差を見ると、実験において触媒活性の高い $LaCoO_3$ と触媒活性の低い $LaCrO_3$ が同程度となっており、2p バンド中心位置と触媒活性の相関性は報告されているほど単純ではないことが明らかとなった。

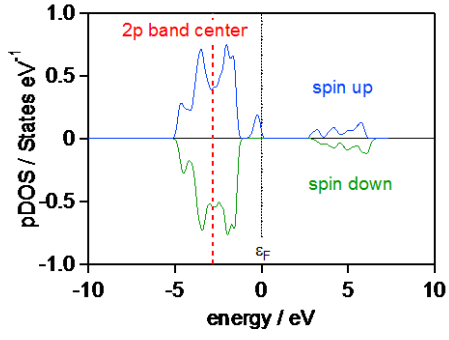


図 1. $LaTiO_3$(FM)の酸素 2p の pDOS。赤の破線は 2p バンド中心を、黒の点線はフェルミ準位を示している。

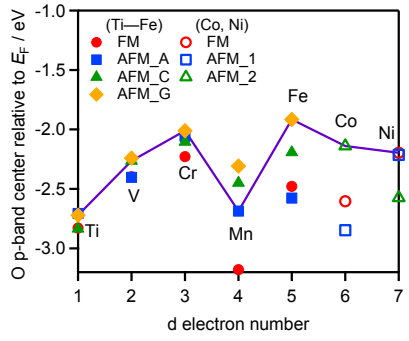


図 2. $LaBO_3$ の酸素 2p 中心を *B* サイトカチオンの d 電子数に対してプロット。直線は磁気構造の実験結果と合うものを結んでいる。

(1) Z-L. Wang, X. Dan, J-J. Xu and X-B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7746–7786 (2014).
(2) A. Grimaud *et al.*, *Nature Commun.* **4**, 2439 (2013).
(3) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
(4) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**,17953 (1994).

2P03

ペロブスカイト型マンガン酸化物における酸素発生触媒材料の開発

○藤井央[1]，山田幾也[1]，和田光平[2]，八木俊介[1]（阪府大[1]，冨士ダイス(株)[2]）

Development of Catalytic Activity of Perovskite-Type Manganese Oxides for Oxygen Evolution Reaction
Hiroshi Fujii,[1] Ikuya Yamada,[1] Kouhei Wada,[1] and Shunsuke Yagi[1] (Osaka Pref Univ.,[1] Fuji Die Co., Ltd.[2])

１．目的

酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction; OER, $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$)は、水の電気分解や金属空気二次電池の充電時に用いられる極めて重要な電気化学反応である[1,2]。RuO_2 や IrO_2 は高い OER 触媒活性を示す[3]が、高価な金属元素を含むため安価な元素からなる代替触媒材料の開発が強く求められている。最近、単純ペロブスカイト酸化物 $CaFeO_3$ の A サイトの一部を Cu に置換した構造である、四重ペロブスカイト型酸化物 $CaCu_3Fe_4O_{12}$ が極めて高い OER 触媒活性を示すことを報告した[4]。しかし、高活性の起源が、四重ペロブスカイトが持つ特有の結晶構造であるのか、構成イオン(Cu, Fe)であるのかについて明らかにはなっていない。そこで今回、同一の構成元素からなり異なる結晶構造を持つマンガン酸化物、ABO_3 型単純ペロブスカイト AMnO$_3$ と $AA'_3B_4O_{12}$ 型四重ペロブスカイト AMn$_3$Mn$_4$O$_{12}$ (A = Ca, La; A', B = Mn)を対象に、結晶構造と OER 触媒活性の相関について調べた。

２．実験

クエン酸錯体重合法により前駆体の調製を行い、850–1000 ºC で熱処理を行った。その後、$LaMn_3Mn_4O_{12}$ に関しては Kawai 型高圧合成装置を用いて高圧合成法により試料合成を行った。合成試料、アセチレンブラック、Nafion 分散液とテトラヒドロフランを加えて触媒評価用インクを作製し、グラッシーカーボンディスク上に滴下しその後真空乾燥させ測定触媒電極を作製した。これを酸素飽和させた 0.1M KOH 水溶液 70 mL に浸し、回転ディスク装置を用いて、電位を 1.22–1.82 V vs RHE の間で変化させた時の電流密度の変化を測定した。参照電極には、0.1M KOH 水溶液に浸漬させた Hg/HgO 電極(0 V vs Hg/HgO = 0.926 V vs RHE)を用いた。

３．結果および考察

触媒表面積あたりで規格化した電流密度-電位曲線図を Fig.1 に示す。同じ A サイトイオンの AMn$_3$Mn$_4$O$_{12}$ 系と AMnO$_3$ 系のペロブスカイト酸化物を比べると、AMn$_3$Mn$_4$O$_{12}$ 系は過電圧が 0.19–0.24 V 程度低かった。また 1.8 V 付近での電流密度を比較すると、AMn$_3$Mn$_4$O$_{12}$ 系は AMnO$_3$ 系よりも 40–100 倍程度大きな値を示した。AMnO$_3$ の不活性な A サイトイオン(A = Ca, La)の一部を Mn に置換した構造である AMn$_3$Mn$_4$O$_{12}$ では著しく触媒活性が向上したことが分かる。A = Ca に関しては Mn イオンの価数が、$Ca^{2+}Mn^{4+}O_3 \rightarrow Ca^{2+}Mn^{3+}{}_3Mn^{3.25+}{}_4O_{12}$ と変化するため、Mn イオンの価数変化が触媒活性変化に及ぼす影響を考慮する必要がある。一方、$LaMnO_3$ と $LaMn_3Mn_4O_{12}$ における Mn イオンは全て 3 価であり Mn イオンの価数変化を考慮する必要がないため、結晶構造そのものが OER 触媒活性に与える影響に関して検討することが可能である。当日は、構造の変化が OER 触媒活性に与える影響を発表する。

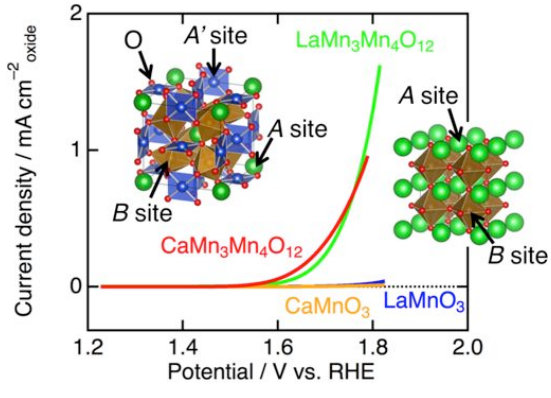


Fig. 1. Linear sweep voltammogram for AMn$_3$Mn$_4$O$_{12}$ and AMnO$_3$ (A = Ca, La). Crystal structures of quadruple $AA'_3B_4O_{12}$-type (left) and simple ABO_3-type (right) are shown in the inset. The A'-sites are occupied by Jahn-Teller-active Mn^{3+} inos.

［参考文献］

(1) Y. Jiao et al., *Chem. Soc. Rev.* **44,** 2060 (2015).
(2) Z. Wang et al., *Chem. Soc. Rev.* **43,** 7747 (2013).
(3) J. K. Nørskov et al., *J. Phys. Chem.* **108,** 17886–17892 (2004).
(4) S. Yagi, I. Yamada et al., *Nat. Commun.* **6,** 8249 (2015).

2P04

Mn 系酸素発生触媒の第一原理計算

○高松晃彦[1]，池野豪一[1]，山田幾也[1]，八木俊介[1]（阪府大[1]）

First-principle calculations of manganese catalyst for oxygen evolution reaction

Akihiko Takamatsu,[1] Hidekazu Ikeno,[1] Ikuya Yamada[1] and Shunsuke Yagi[1] (Osaka Prefecture Univ.[1])

１．目的

水の電気分解により生じる酸素発生反応は，燃料電池や金属空気電池など次世代クリーンエネルギー技術の実現において極めて重要な反応である．単純ペロブスカイト型構造 ABO_3 の遷移金属酸化物が酸素発生触媒として盛んに研究されているが，高圧条件下で合成された四重ペロブスカイト型構造 $AA'_3B_4O_{12}$ を取る物質が特に高い触媒活性を示すと最近報告された[1]．一方で，その触媒機構は未解明な部分が多い．本研究では結晶構造と実験で測定された触媒活性の関連性に着目し，同一価数の Mn^{3+} イオンのみを含む単純ペロブスカイト型および四重ペロブスカイト型構造を取る物質について系統的な第一原理計算を行い，バルク電子状態と触媒活性の相関を調査した．

２．計算方法

単純ペロブスカイト型構造の $LaMnO_3$，四重ペロブスカイト型構造の $LaMn_7O_{12}$，および参照物質である Mn_2O_3 について密度汎関数理論に基づくバルク電子状態計算を行った．計算は平面波基底 Projector Augmented Wave (PAW) 法により行い，交換相関項には GGA-PBE を使用した．また空間的に局在した Mn-3d 電子間の強い相関を取り扱うためにクーロン相互作用パラメータ $U = 3$ eV を用いた．計算条件として平面波打ち切りエネルギーを 500eV，k 点メッシュを $LaMnO_3$，$LaMn_7O_{12}$ については 6×6×6，Mn_2O_3 については 4×4×4 とした．格子定数および内部座標を変化させ構造最適化を行い，全エネルギーの変化が 1.0×10^{-5} eV 以下となる場合を収束条件とした．

３．結果および考察

Fig. 1，Fig. 2 に $LaMnO_3$ と $LaMn_7O_{12}$ のフェルミ準位を 0 eV とした O-2p, Mn-3d 部分電子状態密度と結晶構造をそれぞれ示す．Fig.1 の $LaMnO_3$ は 6 配位八面体 B サイト，Fig.2 の $LaMn_7O_{12}$ は 6 配位八面体 B サイトと 4 配位平面 A'サイトで構成されている．Fig. 1，Fig. 2 の pDOS によると両物質の電子状態は伝導帯，価電子帯共に Mn 3d 軌道と O 2p 軌道の混成によって形成されていることが分かる．両者の構造の違いを反映して $LaMn_7O_{12}$ のフェルミ準位近傍における電子状態密度が $LaMnO_3$ のそれと比べて大きい．酸素発生反応は吸着物から電子を奪う反応であり，フェルミ準位近傍の電子が反応に関与すると考えられるため，この違いが触媒活性に寄与している可能性がある．また，触媒活性の指標として提案されている酸化物中の酸素 2p バンド中心[2]を各物質の強磁性，反強磁性相それぞれについて計算したが，明確な相関は得られなかった．

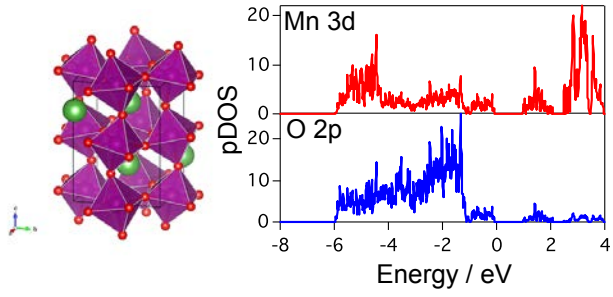


Fig. 1. $LaMnO_3$ の構造（左）と部分状態密度（右）

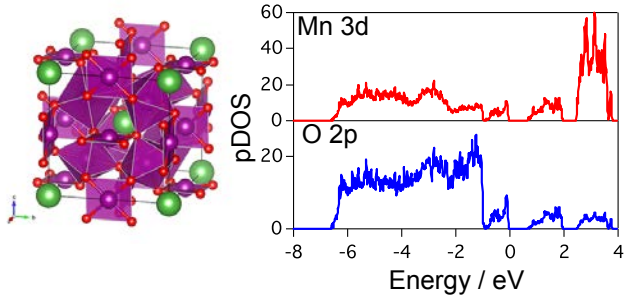


Fig. 2. $LaMn_7O_{12}$ の構造(左)と部分状態密度(右)

(1) S.Yagi, I.Yamada *et al*., *Nature Commun*. **6**, 8249(2015).
(2) A. Grimaud, K. J. May *et al., Nature Commun*. **4**, 2439 (2013).

2P05

様々な価数状態を有する鉄ペロブスカイト酸化物の酸素発生触媒

○白川拓人[1]，村上誠[1]，山田幾也[1]，和田光平[2]，塚崎裕史[1]，
森茂生[1]，八木俊介[1](阪府大[1]，冨士ダイス(株)[2])

Iron Perovskite Oxides with Various Valence States for Oxygen Evolution Reaction Catalysis

Takuto Shirakawa,[1] Makoto Murakami,[1] Ikuya Yamada,[1] Kouhei Wada,[2] Hirofumi Tsukasaki,[1]
Shigeo Mori,[1] and Shunsuke Yagi[1] (Osaka Pref Univ.,[1] Fujilloy .[2])

１．目的

酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction; OER)は、水の電気分解や金属空気二次電池の充電時に起こる反応であり、$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$で表される。現在、実用化されている OER 触媒は RuO_2 などであるが高コストの金属元素が含まれるため、安価な金属元素からなる触媒材料の開発が求められている。最近、四重ペロブスカイト型酸化物 $CaCu_3Fe_4O_{12}$ において高い触媒活性と高い耐久性が両立されることが発見された[1]。また単純ペロブスカイト型酸化物 $CaFeO_3$, $SrFeO_3$ においても高い触媒活性が確認されており、その原因として異常高原子価である Fe^{4+}が含まれることが挙げられている。しかしその高い触媒性能の起源やメカニズムについて詳しい研究はなされていない。本研究では資源的に豊富な金属元素を含んだ高活性 OER 触媒材料の探索、および高活性の起源の解明を目的とし、鉄の価数状態の違いが酸素発生触媒活性に及ぼす影響を調べた。$CaCu_3Fe_4O_{12}$ と同様の組成・構造を持つ $ACu_3Fe_4O_{12}$ (A = Ca, Y, Ce)、また $CaFeO_3$, $SrFeO_3$ と同様の構造の $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)を合成し OER 触媒活性の評価を行った。

２．実験

クエン酸錯体重合法を用いて前駆体を合成し、これを用いて 15 GPa・約 1300 ℃の超高圧高温合成で $ACu_3Fe_4O_{12}$ (A = Ca, Y, Ce)を得た。その後粉末 X 線回折装置 Ultima IV を用いて相の同定を行い、室温で走査型電子顕微鏡(SEM: JEOL JSM-6010LA)による粒径観察を行うことで比表面積を見積もった。

OER 触媒特製評価は、触媒インクを作製し超音波撹拌した後、グラッシーカーボンディスク上に 6.4 μL 滴下し、その後真空乾燥させ測定触媒電極を作製した。これを酸素飽和させた 0.1 mol/L KOH 70 mL に浸し、回転リングディスク装置を用いて、印加電圧 1.22 V~1.82 V vs. Hg/HgO 間の電流密度の変化を測定した。

３．結果および考察

OER 測定により得られた $ACu_3Fe_4O_{12}$ (A = Ca, Y, Ce)の触媒性能の比較結果を Fig.1 に示す。A = Ca, Y, Ce の電子状態はそれぞれ、$CaCu^{2+}{}_3Fe^{4+}{}_4O_{12}$, $YCu^{2+}{}_3Fe^{3.75+}{}_4O_{12}$, $CeCu^{2+}{}_3Fe^{3.5+}{}_4O_{12}$ であり、順に A サイトカチオンの価数が上昇し、Fe が低価数になっている。これより A サイトカチオンの価数が低く、Fe が高原子価状態になるに従い、電流密度が大きく、過電圧が小さくなる傾向が見られた。

また、単純ペロブスカイト型酸化物である $LaFe^{3+}O_3$, $CaFe^{4+}O_3$ の固溶体である $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)を合成し、触媒性能の評価を行った。これらの結果および考察については当日発表を行う。

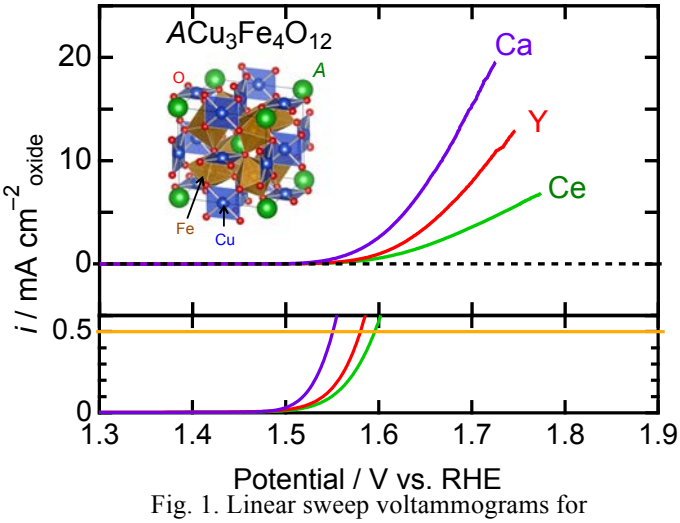


Fig. 1. Linear sweep voltammograms for $ACu_3Fe_4O_{12}$ (A = Ca, Y, Ce).Crystal structure of quadruple $ACu_3Fe_4O_{12}$ is shown in the inset.

(1) S. Yagi, I. Yamada et al., *Nat. Commun.* **6**, 8249 (2015).

2P06

SOFC 空気極材料が示す強弾性挙動の評価

○宍戸康平[1]，木村勇太[1]，村松眞由[1]，八代圭司[1]，橋本真一[1]，川田達也[1]（東北大[1]）

Characterization of the ferroelastic behavior at SOFC cathode material

Kouhei Shishido,[1] Yuta Kimura,[1] Mayu Muramatsu,[1] Keiji Yashiro,[1] Shinichi Hashimoto[1] and Tatsuya Kawada[1]
(Tohoku Univ.[1])

１．目的

SOFC 空気極材料である $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ は強弾性挙動を示すことが知られている[1,2]．強弾性挙動とはドメインの再配向により、応力を緩和する挙動である。この挙動により材料の機械的特性や応力状態に影響を及ぼすことが予測される. 本研究では, マクロな応力を印加した時とミクロな応力を印加した時の強弾性挙動に起因する微細構造変化を，EBSD 法を用いて評価し, 報告する.

２．実験

測定試料の作成には, ノリタケ株式会社製の $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 粉末を使用した．粉末に一軸プレス，静水圧プレスを施した後，空気中において 1573 K で 6 h 焼結した．昇温速度，降温速度はそれぞれ 5 K / min，0.5 K / min である。降温速度を下げることで，立方晶から菱面体晶へ相転移させることを試みた。得られた焼結体を 1 ×1×1 mm^3 の立方体に切断加工し，鏡面研磨を施した．その後，ドメインスイッチングによる残留応力を除去するために 1273 K において空気中で 1 h アニールを行った。

マクロな応力印加とミクロな応力印加はそれぞれ小型圧縮試験機, 超微小押し込み硬さ試験機(ENT1100-a, 株式会社エリオニクス)を用いて行い, 微細構造変化の評価は SEM(JSM 7001F，JEOL 社)，EBSD(HKL Channel5，OXFORD INSTRUMENTALS 社)，を用いて行った。同一箇所における応力印加前と応力印加後の結晶方位を測定し, それらを比較することで応力印加方向と結晶方位の変化を調べた。実験は室温で行った。

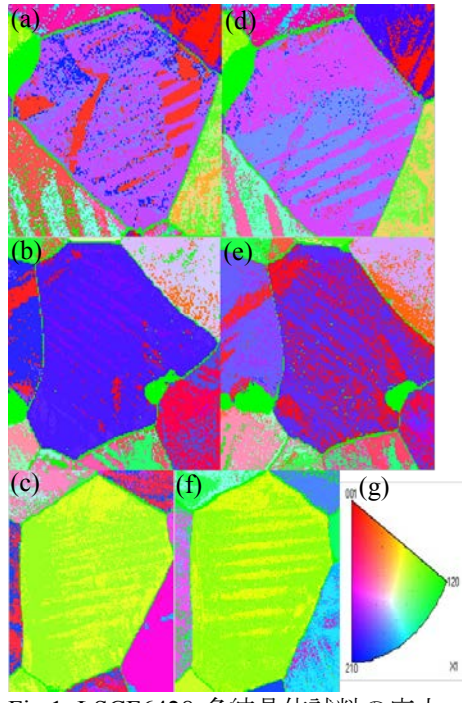


Fig.1 LSCF6428 多結晶体試料の応力印加前 EBSD マッピング(a), (b), (c)：および応力印加後の EBSD マッピング(d)，(e)，(f)：ステレオ標準投影図(g)

３．結果および考察

Fig.1 の(a)，(b)，(c)に応力印加前の EBSD マッピング，(d)，(e)，(f)にマクロな応力印加後の EBSD マッピング，(g)にステレオ標準投影図を示す。EBSD マッピングの色とステレオ標準投影図の色が圧縮応力方向の結晶方位に対応している。(a)と(d)，(b)と(e)をそれぞれ比較すると応力印加に伴い結晶方位が変化していることが分かる。しかし(e)と(f)を比較すると結晶方位がほぼ変化していないことが分かる。また，(b)と(e)を比較すると圧縮応力の向きに平行な c 軸をもつドメイン成分が増えて [0 0 1]に近づいている。これは $LaCoO_{3-\delta}$ において行われた先行研究[3]と一致する。しかし，(a)と(d)を比較すると[0 0 1]から離れている。これらのことから, 各々の結晶粒において強弾性変形が起こり，応力がほとんどかからない結晶粒が存在したり，マクロな応力印加方向と結晶粒に加わる応力の方向が必ずしも一致しないということが示唆された。

[1] W. Araki et al., J. the European Ceramic Society, 33(2013)805
[2] Kimura, Yuta et al JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY 161 (11) F3079-F3083 (2014)
[3] Tor Grande *et al J. Am. Ceram. Soc.,* 92 [3] 732–737 (2009)

2P07

Sc 添加の $CaTiO_3$ 電解質を用いた SOFC の電気化学特性

○橋本 真一, 洪 炫珍(R, hong@ee.mech.tohoku.ac.jp) 八代 圭司, 川田 達也（東北大）

Electrochemical Properties of Solid Oxide Fuel Cells using Sc doped $CaTiO_3$ based electrolytes.
Shin-ichi Hashimoto, Hyun-Jin Hong, Keiji Yashiro and Tatsuya Kawada (Tohoku Univ.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）の更なる普及には，安価なステンレス鋼の使用や，長期信頼性の観点から作動温度の低温化が望まれている．SOFC の場合，電解質に用いるイオン導電体が，使用する部材の中で最も低い導電率を示すため，その導電率の向上と，電極材との高い化学的両立性が望まれる．我々はこれまで，1073K で，8YSZ と同等以上の酸素イオン導電率を有すると報告している $CaTi_{0.9}Sc_{0.1}O_{3-\delta}$[1]よりも，さらに Sc 添加濃度を減らした $CaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$が，973K以下ではより高い酸素イオン導電率を示す事を見出した[2]．また，導電率の酸素分圧依存性から，比較的広いイオン導電領域が確認されている事から，電解質への応用が期待される．そこで本研究では，空気極材には $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$, 燃料極材として Ni - $CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$に着目し，化学的両立性を検討するとともに，これらの電極材を $CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$電解質に用いて，電気化学セルを作製し，燃料電池条件下における電気化学的特性を評価したので報告する．

２．実験

電極材との化学的両立性を検討するため，$CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (x=0.1, 0.05) は，固相反応法により，単相を得たものを乳鉢で粉砕して用いた．空気極材には市販の $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (ノリタケ製）を用い，$CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$と混合後, 1173~1373K 10 時間で熱処理を行い, X 線回折で結晶相を確認した. 同様に燃料極側では，$CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ と NiO (住友金属鉱山製)を混合し，1473~1673K 6 時間で熱処理した試料の X 線回折を, 1073K, 98%H_2-2%H_2O 雰囲気中での還元処理前後で確認した．電気化学セルは，$CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$と NiO を Ni 体積比換算で 1:1 とした混合粉または, $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 粉を用いて作製したスラリーを, NiO - $CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$燃料極 (1673K 6時間)，$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 空気極（1373K 10 時間）の順に $CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$電解質（1.66mm 厚）に塗付焼付けし，セル側面に Pt 参照極を取付けて(1073K 2 時間焼付け)作製した. ガラスシールおよび, 燃料極の還元処理後, 873~1073K の温度領域で，燃料極 98%H_2-2%H_2O，空気極 21%O_2/Ar の燃料電池条件下における，電気化学セルの開回路起電力測定，各電極におけるインピーダンス測定および，発電試験に伴う過電圧測定を行った．

３．結果および考察

電極材との化学的両立性を検討するために作製された $CaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$と $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ の混合物, $CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$と NiO の混合物, および, $CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$と NiO を還元処理して作製した $CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$と Ni の混合物の X 線回折象を調べたところ, 今回試した熱処理条件の範囲内では，空気極側，燃料極側いずれにおいても反応相は確認されなかった． そこで，SEM による断面観察の結果から得られた電極構造から，Ni(O) - $CaTi_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$燃料極の焼付け温度は1673K，$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 空気極の焼付け温度は1373Kとして，電気化学セルを作製・評価を行った．

Fig.1 に $CaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$を電解質として，$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 空気極および, Ni- $CaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$燃料極を取付けたセルの燃料電池条件下における開回路起電力を示す. 併せて, Schmalzried が示した電解質のホール・電子導電性を考慮に入れた場合の起電力 [3] を $CaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$の導電率酸素分圧依存性に基づいて計算した値を示す. 実測した OCV は計算値とほぼ同等の値を示したことから，分極過電圧によって生じる短絡電流の影響は最小限に抑えられ，空気極，燃料極，双方で中間層なしでも比較的良好な電極性能を示す事が分かった．

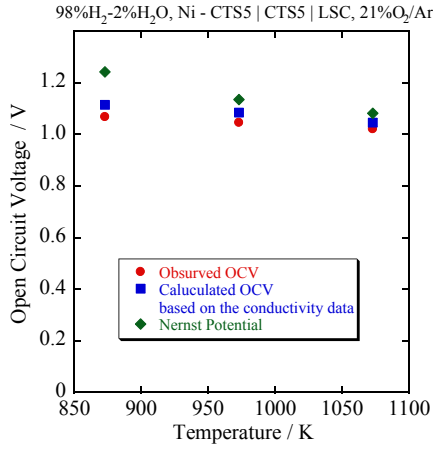


Fig. 1 Observed OCV of a $CaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$ electrolyte SOFC with $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ cathode and Ni - $CaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$ anode and calculated OCV based on the conductivity data for $CaTi_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$.

参考文献

(1) S.Hashimoto *etal*., *Solid State Ionics,* **139**, 179(2001).
(2) H. J. Hong *etal*., *ECS Transactions*, **61**(1), 151(2014).
(3) H. Schmalzried, *Z. Phys.* **38**, 87, (1963).

2P08

格子間酸化物イオンを持つ $PbWO_4$ 系酸化物イオン伝導体の高温中性子回折

○鍛治宗騎[1]，高井茂臣[1]，薮塚武史[1]，八尾健[1,2] (京都大[1]，香川高専[2])

High-Temperature Neutron Diffraction Study of $PbWO_4$-based Oxide Ion Conductors with Interstitials

Soki Kaji[1], Shigeomi Takai[1], Takeshi Yabutsuka[1], and Takeshi Yao[1,2] (Kyoto Univ.[1], Kagawa College[2])

1．目的

灰重石型構造($I4_1/a$)をもつ $PbWO_4$ の Pb の一部を La で置換すると、格子間酸化物イオンを形成し、高温で高い酸化物イオン伝導性が発現する[1]。これまでの室温における中性子回折実験から、格子間酸化物イオンは 8*e* サイト(0 0 *z*)に局在化することが示唆され、これをもとに我々は格子間および通常の酸化物イオンサイトを通るイオン伝導モデルを提案してきた[2]。この系では格子間酸化物イオンの占有率は低く、周囲に十分な空間が存在しないため、実際の高温におけるイオン伝導機構は、実験で明らかにする必要がある。そこで今回は、800℃に至る温度領域でパルス中性子回折を行い、格子間酸化物イオンを含めて解析を行い、母体の $PbWO_4$ の結果と比較した。

2．方法

PbO、H_2WO_4 および La_2O_3 を化学量論比に秤量・混合し、800℃で 10 h 一次焼成を行った。これを粉砕しペレット状に成型して、100 MPa で静水圧プレス後、900℃で 10 h 二次焼成を行い、$PbWO_4$ および $Pb_{0.8}La_{0.2}WO_{4.1}$ を合成した。得られた試料は X 線回折により同定を行った。試料約 10 g を、肉薄の石英管を介してバナジウムホルダに入れ、J-PARC の SHRPD 回折計を用いて、800℃に至る温度範囲でパルス中性子回折実験を行った。回折データは各温度で 4 h ずつ収集し、Z-Rietveld で解析を行った。

3．結果および考察

図 1 に得られた格子パラメータを示す。$PbWO_4$ および $Pb_{0.8}La_{0.2}WO_{4.1}$ の格子定数はともに直線的な温度依存性を示した。また $Pb_{0.8}La_{0.2}WO_{4.1}$ の格子間サイトについては、室温で観測された 8*e* サイト $O_i(1)$の他に、800℃では新たに $O_i(2)$サイト(0.667 0.333 0.238)にも、占有率が正となるサイトが存在することが明らかになった。図 2 に $O_i(1)$および $O_i(2)$サイトを示す。これは $O_i(1)$のみから推定されるパスとは異なる酸化物イオンに向かっており、実際の酸化物イオン伝導は、室温の結果から想定されていたような単純な一本の伝導経路によるものではなく、より複雑な伝導経路によって起こるものであると考えられた。発表では MEM の結果もあわせて報告する。

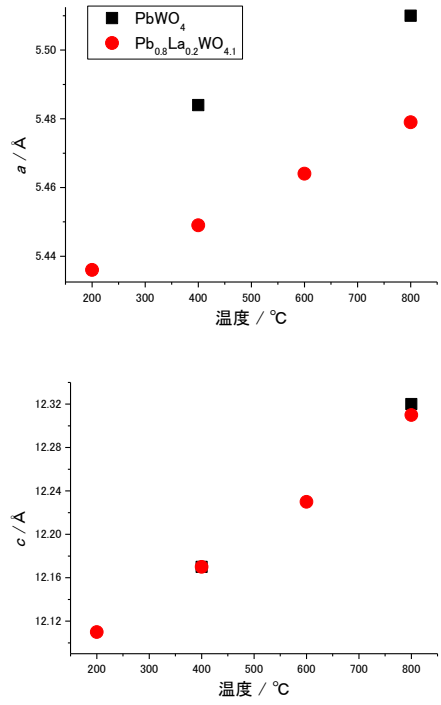


図 1. $PbWO_4$ および $Pb_{0.8}La_{0.2}WO_{4.1}$ の格子定数の温度依存性

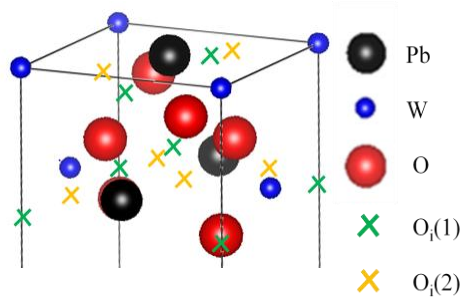


図 2. $PbWO_4$ の結晶モデルと格子間酸化物イオンサイト

[1] T. Esaka *et al. Solid State Ionics* **52**, 319-325 (1992). [2] S. Takai *et al. Solid State Ionics* **148**, 123-133 (2002).

2P09

CeO_2 固溶体の Raman スペクトルに関する考察

○原　将之[1]，三好　正悟[1]，山口　周[1]（東京大[1]）

Discussion on Raman spectra of Mf^{4+} doped-CeO_2

Masashi Hara,[1] Shogo Miyoshi,[1] and Shu Yamaguchi[1] (U.Tokyo[1])

１．目的

CeO_2 系酸化物において 4 価カチオンをドープした試料において Raman スペクトルを観察すると，ホストカチオン Ce^{4+} とのイオン半径差に由来するとされるピークが新しく出現することが知られている [1] が，これらのピークの起源は十分に解明されていない．本講演では 4 価カチオンとして酸化物が蛍石型構造を形成する Hf, Zr, Th をドープした CeO_2 結晶について CASTEP を用いた計算を行いその結果を報告する．

２．実験

CASTEP 計算を密度汎関数法(DFT)で GGA-PBE 近似とノルム保存擬ポテンシャル法を用いて行った．純粋な CeO_2 ならびに，Hf, Zr, Th ドープ CeO_2 の c111(Ce_4O_8)および c222($Ce_{32}O_{64}$)セルを用いて 0~50GPa 圧力条件で Raman スペクトルと局所構造変化の計算を行った．

３．結果および考察

c111 セルにおいて Raman スペクトルを求めたところ，立方晶を維持した場合は F_{2g} ピークのみが得られたが，対称性の制約を除いて構造最適化を行った場合は擬立方晶となり，わずかな非対称性に由来する 6 種類の新たな Raman ピークが現れた (図 1). 純粋な CeO_2 において 10GPa 以上の圧力条件下で F_{2g} ピーク以外に 6 種類の Raman ピークが出現することが報告されている [2] が，F_{2g} ピーク以外の得られたピークはいずれも 0GPa から観察され，ピークの波数や圧力依存性は一致しない．

純粋な CeO_2 は約 20GPa において蛍石型構造(Fm3m)から $PbCl_2$ 型構造(Pnma)に体積減少を伴い相転移すると報告されている [3]．純粋な CeO_2 に対して圧力依存性を計算したところ(図 2), c111 セルあたりの Fm3m と Pnma 結晶相のエンタルピーの値は 28GPa を境に逆転した．エントロピー項を無視すると，このエンタルピー差が 0 になる約 28GPa で相転移すると予想される．この時 6.6%の体積減少を伴うことが図からわかるが，この圧力と体積変化率は実験的に得られた値とほぼ一致する [3].

次に，立方晶を維持した $M_{0.25}Ce_{0.75}O_2$（M=Hf, Zr, Th）c111 セルについてドーパントの最近接 O-O 結合距離を計算したところ，Hf, Zr ドープ CeO_2 では縮小，Th ドープ CeO_2 では伸張が観察された．この結果は格子体積の変化(図 3)に反映されており，酸化物イオンが作る立方体の空隙とドーパントの大きさによってドーパントの周りの局所歪が決定されることを示している．

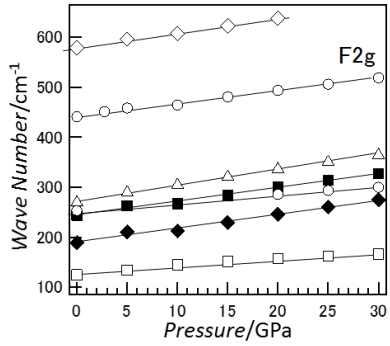


図1. c111セルにおけるRaman ピーク位置の圧力依存性

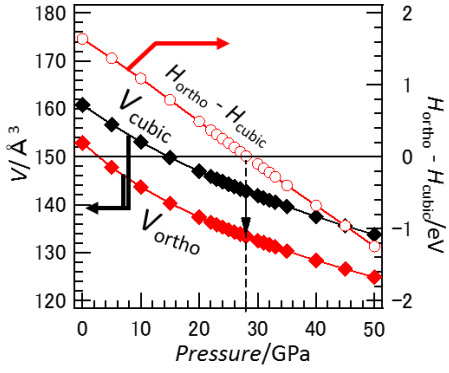


図2. 立方晶,斜方晶のc111セルにおける体積およびエンタルピーの圧力依存性

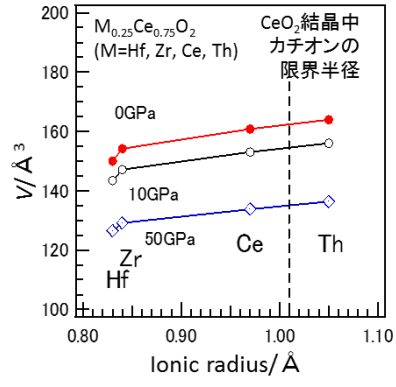


図3. $M_{0.25}Ce_{0.75}O_2$格子体積変化のドーパントイオン半径および圧力依存性

参考文献

(1) Lan Li et. al. *J. Phys. Chem. A.* 115(27), 7972 (2011)
(2) G. A. Kourouklis et. al. *Phys. Rev. B.* 37(8), 4250 (1988)
(3) Wansheng Xiao et al. *J. Phys.Condens. Matter* 19, 425213 (2007)

2P10

$La_2Zr_2O_7$ パイロクロア酸化物の輸送特性

○野村勝裕[1]，蔭山博之[1]，萩原健司[2]（産総研[1]，神奈川大[2]）

Transport Properties of $La_2Zr_2O_7$ Pyrochlore Oxide

Katsuhiro Nomura,[1] Hiroyuki Kageyama,[1] and Takeshi Hagiwara[2] (AIST,[1] Kanagawa Univ.[2])

１．目的

近年、一般式 $A_2B_2O_7$（A：3 価陽イオン、B：4 価陽イオン）で表されるパイロクロア組成化合物が酸化物イオン導電体、あるいはプロトン導電体として注目されている。我々は、これまでにパイロクロア型相 $Ln_2Zr_2O_7$（Ln = Eu, Nd, La）の X 線回折（XRD）及び中性子回折測定を行い、得られたデータのリートベルト解析結果に基づき、結晶構造と酸化物イオン導電率の関係について報告している[1, 2]。本研究では、パイロクロア組成を持つ $La_2Zr_2O_7$ 化合物の導電特性を詳細に検討するため、Hf 含有量の少ない ZrO_2 試薬を用いて $La_2Zr_2O_7$ の緻密焼結体を調製し、種々の酸素分圧、及び水蒸気分圧下において全導電率測定[3]を行い、導電に関与する各電荷担体（酸化物イオン、プロトン、及びホール）の導電率を分離、評価した。

２．実験

$La_2Zr_2O_7$ 化合物は、La_2O_3（4N）及び ZrO_2（99.7 %, Hf < 75 ppm）を出発物質とし、固相反応法により合成した。空気中、1923 K で 10 時間焼成することで、相対密度（＝嵩密度／X 線密度）94.8 %の緻密焼結体を得た。得られた焼結体に Pt 電極を付与した後、種々の酸素分圧（$P(O_2)$）及び水蒸気分圧（$P(H_2O)$）下、573～1273 K の温度範囲で複素インピーダンス測定を行い、導電に関与する各電荷担体（酸化物イオン、プロトン、及びホール）の導電率を分離、評価した。焼結体を粉砕して得られた粉末試料について、乾燥 21 %O_2-79 %N_2 中、298 K で粉末 XRD 測定を行い、リートベルト解析プログラム RIETAN-FP を用いた構造精密化を行った。

３．結果および考察

$La_2Zr_2O_7$ 粉末試料の XRD 図形は、Tabira らによって提案された構造モデル（La サイト分割原子モデル）[4]に基づき、立方晶パイロクロア型構造（空間群：$Fd\bar{3}m$ (No.227)）で精密化できた。全導電率の酸素分圧依存性を調べた結果、低酸素分圧下（$P(O_2) < 10^{-5}$ atm）、乾燥雰囲気中（$P(H_2O) < 3.9\times10^{-5}$ atm）では酸化物イオン導電が支配的となることが分かった。バルク（粒内）の酸化物イオン導電率は 1073 K で 6.5×10^{-5} S/cm であり、973～1073 K の温度範囲における酸化物イオン導電の見かけの活性化エネルギーは 1.29 eV であった。Fig.1 に $P(O_2)$ = 0.21 atm における全導電率（バルク＋粒界）のアレニウスプロットを示す。1173 K 以下で、加湿中の導電率が乾燥中のそれよりも高いことが分かる。また、H_2O 加湿中の導電率が D_2O 加湿中のそれよりも高いことが分かる。これらより、1173 K 以下の温度でプロトン導電性が発現することが示唆された。さらに、加湿雰囲気中（$P(H_2O)$ = 0.042 atm）では $P(O_2) > 10^{-5}$ atm 以上で、乾燥雰囲気中（$P(H_2O) < 3.9\times10^{-5}$ atm）では $P(O_2) > 10^{-10}$ atm 以上で、ホール伝導性が現れた。講演では、$La_2Zr_2O_7$ の電荷担体マップ（各電荷担体が支配的な導電を示す酸素分圧・水素分圧領域を図示するもの）についても報告する。

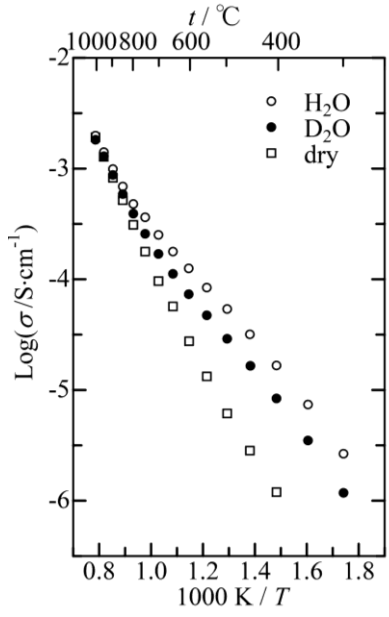


Fig. 1. Arrhenius plots of total electrical conductivity (bulk + grain boundary) for $La_2Zr_2O_7$ measured in dry and wet 21 %O_2-79 %Ar (dry: $P(H_2O) \le 3.9\times10^{-5}$ atm, H_2O: $P(H_2O)$ = 0.042 atm, D_2O: $P(D_2O)$ = 0.042 atm).

(1) T. Hagiwara et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **121**, 205 (2013).
(2) T. Hagiwara et al., *Solid State Ionics*, **262**, 551 (2014).
(3) K. Nomura et al., Proceedings of the 9th Asian Conference on Solid State Ionics - The Science and Technology of Ions in Motion", pp.151-161, World Scientific (2004).
(4) Y. Tabira et al., *Z. Kristallogr.*, **216**, 92 (2001).

2P11

$Ba_{2-x}La_xFe_2O_{5+\delta}$の構造相転移および電気伝導機構

○丹羽 栄貴[1,2]，佐藤 翼[2]，大木葉 隆史[2]，小豆川 勝見[3]，松尾 基之[3]，藤代 史[4]，藤井 孝太郎[1]，
橋本 拓也[2]，八島 正知[1]（東京工業大学[1]，日本大学[2]，東京大学[3]，高知大学[4]）

Structural phase transition and electrical conduction mechanism of $Ba_{2-x}La_xFe_2O_{5+\delta}$

Eiki Niwa[1,2], Tsubasa Sato[2], Takashi Ohkiba[2], Katsumi Shozugawa[3], Motoyuki Matsuo[3], Fumito Fujishiro[4], Kotaro Fujii[1], Takuya Hashimoto[1], Masatomo Yashima[1] (Tokyo Inst. Tech.[1], Nihon Univ.[2], Univ. of Tokyo[3], Kochi Univ.[4])

1．目的

$Ba_2Fe_2O_{5+\delta}$は酸素分圧 10^{-4}～10^{-1} bar 下では約 900℃で単斜→立方相転移を示す。この相転移に伴い、酸素の席占有の不規則化が起こり、イオン伝導度が約 7 倍高くなる[1]。高温相の立方 $Ba_2Fe_2O_{5+\delta}$のイオン伝導率は、代表的な SOFC 電解質材料である YSZ よりも高いことが知られている。この酸化物の高いイオン伝導率を用いて、SOFC 材料や酸素透過膜としての応用が期待されるが、単斜相が安定な 900℃以下ではイオン伝導度が低いという問題がある。そこで Ba^{2+}のサイトを La^{3+}により一部置換することで相転移温度が低下するかを検討した。また、$Ba_2Fe_2O_{5+\delta}$ の酸化物イオン伝導機構を調べるために、結合原子価(BV)法により単斜および立方 $Ba_2Fe_2O_{5+\delta}$のイオン拡散経路を研究した。

2．実験

N_2 中 1200℃における固相反応により $Ba_{2-x}La_xFe_2O_{5+\delta}$ 試料を合成した。X 線回折(XRD)測定により得られた結晶相を同定し、格子定数を見積った。導電率は、直流四端子法を用いて酸素分圧 10^{-2} bar 下にて 300℃から 1200℃まで測定した。また、各試料の Fe イオンの価数や電場対称性を評価するために、ヨウ素滴定およびメスバウワー分光測定を行った。単斜および立方 $Ba_2Fe_2O_5$ の拡散経路を調べるために、総合原子価法により、酸化物イオンのポテンシャルエネルギー(BVE)とエネルギー障壁を研究した。

3．結果および考察

Fig. 1 に酸素分圧 10^{-2} bar 下での $Ba_{2-x}La_xFe_2O_{5+\delta}$の全導電率の温度依存性を示す。$Ba_2Fe_2O_{5+\delta}$ ($x = 0.00$)では、約 900℃の構造相転移を境に導電率が 1 桁程度増大した。構造相転移後の支配的な導電種は酸素欠陥であると考えられる。$x = 0.05$ では La 量増加による導電率の増加が見られた。$0.10 \leq x$ では、導電率の温度依存性の傾向が大きく変化し、ヨウ素滴定の結果と合わせると、Fe イオンが+3 価以上になっていることから支配的なキャリアがホールへと変化したと考えられる。$0.10 \leq x$ の導電率は温度上昇に伴い、比較的低温では導電率が増加し、約 400℃を境に減少した。これは、低温側では温度上昇に伴うホール移動度の増加、約 400℃以上では TG でほぼ同じ温度から重量減が観察されていることから酸素欠陥生成によるホールキャリアの減少によるものであると考えられる。Fig. 2 (a)に ac 面に投影した単斜 $Ba_2Fe_2O_5$ の BVE 図を示す。なお酸化物イオンの最安定エネルギーを 0eV とした際の 4.0 eV の等値面を描画した。Fig. 2 (a)は[104]方向に沿った 1 次元の酸化物イオン経路を示唆している。また、[104]方向に酸化物イオンが移動する際の障壁は 3.81 eV、b 軸方向に沿った経路のエネルギー障壁は 4.86 eV、c 軸方向では 4.40 eV であった。また、Fig. 2 (b)に立方 $Ba_2Fe_2O_5$ の BVE 図を示す。a, b, c 軸に沿った酸化物イオン拡散に対するエネルギー障壁はすべて 1.06 eV であり、単斜相に比べて低く、三次元の拡散経路を示した。

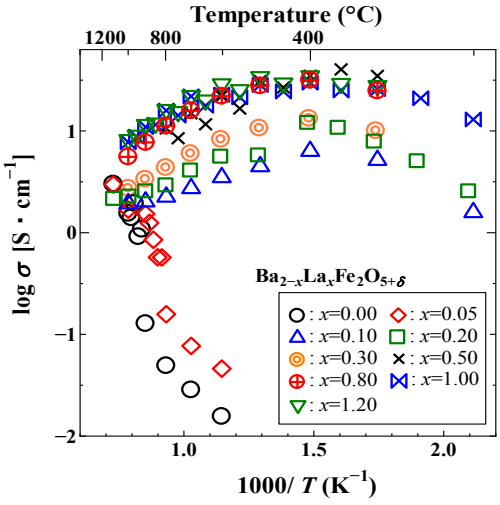


Fig. 1 Temperature dependence of total electrical conductivity of $Ba_{2-x}La_xFe_2O_{5+\delta}$ under 10^{-2} bar of $P(O_2)$.

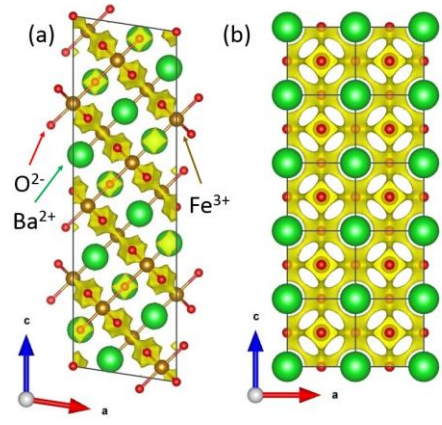


Fig. 2 Isosurface at 4.0 eV of the bond valence-based energy of an oxide ion in (a) monoclinic and (b) cubic $Ba_2Fe_2O_5$.

[1] F. Fujishiro, *Mater. Chem. Phys.* **153** (2015) 5-8.

特 2P12

ナノイオニクスデバイスの研究

○土屋　敬志 [1,2]　（東京理大 [1]，物材機構 [2]）

Research on Nanoionics Devices

Takashi Tsuchiya,[1,2] (Tokyo Univ. Sci.,[1] NIMS[2])

１．目的

固体イオニクスは各種電池やセンサーに代表されるエネルギー・環境分野において重要な学問として広く認知されており，イオン伝導や界面での化学反応に関する微視的機構の理解や高イオン伝導性固体電解質の発見等，長足の進歩を遂げ続けている．一方，その応用範囲（何に使えるか）の拡がりはそれほど顕著でない．本研究は固体イオニクスの価値を一層高めることに資するべく，応用範囲の拡張，及びそれに付随する研究領域の開拓を目的とする．

２．ナノイオニクスデバイスの特徴

ナノイオニクスデバイスとはナノ薄膜内や固体/固体電解質界面における局所的なイオン輸送によって様々な物性を制御する機能性デバイスである [1-8]．ここでのイオン輸送は(1)酸化還元反応，或いは(2)電気二重層による電子キャリア制御の役割を果たす．(1)の定義は古典的な電量滴定型電気化学セルそのものであり，ナノイオニクスデバイスの特徴は一見明らかでない．しかし，室温程度の低温動作を前提とした場合，その特徴は鮮明となる．

従来のバルク型電気化学セルにおいては，酸化還元波が合理的な時間内で広範囲に行き渡る必要がある．よって低温でのイオン伝導性が非常に高い一部の材料以外は使用出来ず，多様な物性制御に展開するのは難しい．一方，ナノ薄膜の使用により膜全体のキャリア制御に係るイオン移動距離の短縮が可能なナノイオニクスデバイスにおいては，イオン伝導性の条件が劇的に緩和されることで応用上価値の高い物性を有する材料の広範な選択が可能となる．ナノイオニクスデバイスは古典的な電気化学現象に立脚しながらもナノ構造化によって様々な物性制御を可能とする新しい手法である．

３．電子キャリア濃度変調による様々な物性の制御

酸化還元反応を用いたナノイオニクスデバイス

酸化グラフェンは種々の物性が sp^2 結合/sp^3 結合の含有比に強く依存するが，これを酸化還元反応で制御することで導電特性，光吸収，蛍光等を制御する多機能型デバイスとすることが出来た [2,5,6]．情報通信や光学デバイスへの応用は勿論，特殊な蛍光特性を活かしたバイオセンサーへの展開も考えられる．ところで，酸化グラフェンの還元側の端成分はグラフェンであり，これを無限に積層した物質はグラファイトである．グラファイトが酸化還元反応に対して不活性な電極材料として広く用いられるのに対して，先述のデバイスが活性な酸化還元特性により機能を発現するという事実は，ナノイオニクスデバイスの特徴，すなわち「ナノ構造化による機能発現」を端的に表している．

強磁性体であるマグネタイト薄膜へのイオン挿入による酸化還元反応では磁気特性、及び磁気抵抗効果を制御することが出来た [1]．イオンによる低電荷量制御の特徴を活かした超低消費電力スピントロニクス素子への展開が期待される．本研究の詳細については一般講演(1P20)で報告する．

電気二重層を用いたナノイオニクスデバイス

電気二重層を利用したデバイスでは金属・絶縁体転移等の常伝導特性に加えて，金属超伝導体の超伝導転移温度をも変調することが出来た [3-7]．電気二重層を用いると静電的に高濃度の電子キャリアを注入することが出来るため，不純物や格子の乱れに敏感な超伝導への応用は極めて有効と考えられる．化学ドープでは超伝導体化が不可能な物質の超伝導体化に加え，近年相次いで報告されている固/固界面での新奇な２次元超伝導との協奏的効果を狙った展開も期待される．

４．結言

私が研究しているナノイオニクスデバイスについて紹介した．従来，ナノイオニクスデバイスに関する研究は専ら原子スイッチや ReRAM，即ち酸化還元反応を制御機構とする常伝導の不揮発性スイッチ素子としての機能に着目してなされてきた [8]．しかし，制御機構として電気二重層を利用出来ることや常伝導以外の様々な物性をも制御出来ることが最近わかってきており，より広範な応用に向けた新たな局面を迎えつつある．勿論，実用に至る道程は大変険しく，中には徒花となる研究も出て来るかも知れないが，今回の受賞を励みに失敗を恐れず挑戦を続けていきたい．

謝辞

本研究を遂行するにあたり，物質・材料研究機構　寺部一弥先生，青野正和先生，東京理科大学　樋口透先生をはじめ，固体イオニクス・固体化学に関わる多くの方々より御指導を賜りました．ここに深く感謝の意を表します．

参考文献

(1) T. Tsuchiya *et al*., *ACS Nano* (2016)10.1021/acsnano.5b07374
(2) T. Tsuchiya *et al*., *ACS Nano*, **9**, 2102 (2015)
(3) T. Tsuchiya *et al*., *ACS Appl. Mater. Interf*., **7**, 12254 (2015)
(4) T. Tsuchiya *et al*., *Appl. Phys. Lett*., **107**, 013104 (2015)
(5) T. Tsuchiya *et al*., *Adv. Mater.,* **26**, 1087-1091 (2014)
(6) T. Tsuchiya *et al*., *Appl. Phys. Lett*., **105**, 183101 (2014)
(7) T. Tsuchiya *et al*., *Appl. Phys. Lett*., **103**, 073110 (2013)
(8) K. Terabe *et al*., *Nature*, **433**, 47 (2005)

Q　会　場

第　1　日

特1Q01-1Q27

特 1Q01

次世代半導体製造用レーザー駆動極端紫外(EUV)光源の開発

○西村博明（阪大レーザー研）

Development of laser-driven extreme ultra-vioulet light source
for mass-production of the next generation semiconductors

Hiroaki Nishimura (Institute of Laser Engineering, Osaka University)

１．はじめに

ネットワーク社会を支えるキーテクノロジーの一つに、集積回路の超微細化がある。縮小投影露光システムで用いられる光源は短波長化され、液浸法、多重露光法などが次々と開発されてきた。しかし、これらの製作工程は格段に複雑であるため、コスト的に見合うかどうか疑問視する声が上がっている。さらに、論理や中央処理装置のような複雑な回路をもつチップの製造には適応が難しい。こうして、波長 13.5nm の極端紫外線（EUV）を光源とする EUV リソグラフィ技術の導入を待ち望む声が日を追って増している。このような背景の下、実用化を間近に控える EUV リソグラフィに関して、特に光源開発の視点から、その原理と開発の現状について概要を述べる。

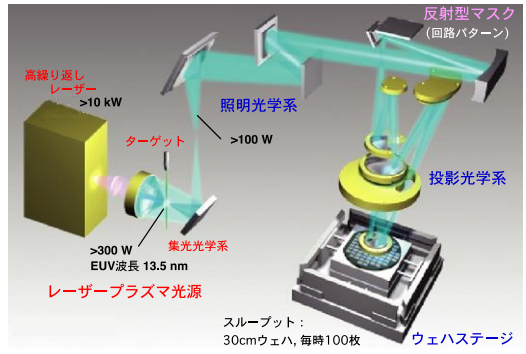


図 1.　EUV 露光システムの構成。EUVA/HP より

２．EUV 露光装置と光源仕様

EUV 露光システムの基本構成を図 1 に示す。EUV 光は吸収長が極めて短い（～数 10nm）ため、光の伝送ならびにマスクの縮小像転送には、真空下に設置した多層膜反射光学系が用いられる。EUV 光源としては、シンクロトロン放射光に加え、放電プラズマも一時期有望視されたが、前者はコストとスループットの点で、後者は電極摩耗やエタンデュが大きいなどの理由から、レーザー駆動方式を採用した Cymer 社（ASML 傘下）ならびにギガフォトン社（日）の 2 社で開発が最後のしのぎを削っている。光源装置では、まず、スズ液滴ターゲットが真空容器内に連続供給され、これに高繰り返しレーザーパルスが照射される。プラズマから放射された EUV パルスは中間焦点に一旦集光される。その後、レチクル（反射型マスク）を照らし、回路パターンが投影光学系を通して Si ウエハ上のレジスト上に結像される。露光システム全体では、ピーク反射率 65%の多層膜反射鏡が 11～13 枚使用されるため、EUV 光源に対する要求値を高めている要因となっている。

産業界が要求している性能仕様をまとめると表 1 のようになる。ここでは EUV 光レジスト感度を 5mJ/cm^2 とし、直径 30cm の Si ウエハを毎時 100 枚のスループットで露光することを前提としている。光源の中心波長 13.5nm は産業界が推奨した Mo/Si 多層膜で決まっている。エタンデュ（etendue）とは光源の発光面積と集光立体角の積で定義される保存量であり、この値が大きくなるにつれ光の一様性や利用率が低下する。また、スループットを上げるため高繰り返し高安定の EUV パルス発生が要求される。（注：出力値に関しては、参考例と理解いただきたい）。

光源の要求仕様

波長	13.5 nm
出力	250 W以上　@中間焦点
Etendue	3.3 mm^{2}sr
繰り返し周波数	10 kHz以上
装置寿命	30,000 時間以上

３．謝辞

本研究は、文部科学省リーディングプロジェクト（H15-19）、文科省先端研究基盤共用促進事業（H19-24）, 文科省先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業（H25-27）、NEDO「課題設定型産業技術開発費助成事業」戦略的省エネルギー技術革新プログラムの実施に係る共同研究(H25-27)などの支援を得て実施された。また、これらの事業のもと、大阪大学レーザーエネルギー学研究センター、レーザー技術総合研究所、日本原子力研究開発機構・関西光科学研究所、ギガフォトン株式会社に所属する数多くの研究者、技術者の協力を得た。関係者の皆様に感謝いたします。

特 1Q04

Exascale 2.5D/3D Heterogeneous Integration Technology for Multifunctional Convergence Integrated Systems

○Kangwook LEE[1], Takafumi FUKUSHIMA[2], Tetsu TANAKA[2] and Mitsumasa KOYANAGI[1]

New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University, Sendai, 980-8579, Japan
Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku University, Sendai, 980-8579, Japan

Introduction

In high-density and high-performance LSI, various concerns such as higher off-state and subthreshold leakage, threshold voltage variability, and large signal delay by wiring have become more serious as MOSFETs continue on the path to scaling down toward 7 nm or less. The total wiring length significantly increases, and hence the signal delay due to wiring increases as the number of transistors in LSI increases by device scaling. To overcome these concerns, three-dimensional (3D) integration technology has attracted attention, because it vertically stacks multiple CMOS LSI chips such as processor, memory, logic, analogue, and power integrated circuits into one stacked chip. It can provide many benefits; increased performance, increased data bandwidth, reduced power, a small form factor, reduced packaging volume, increased yield (1–2).

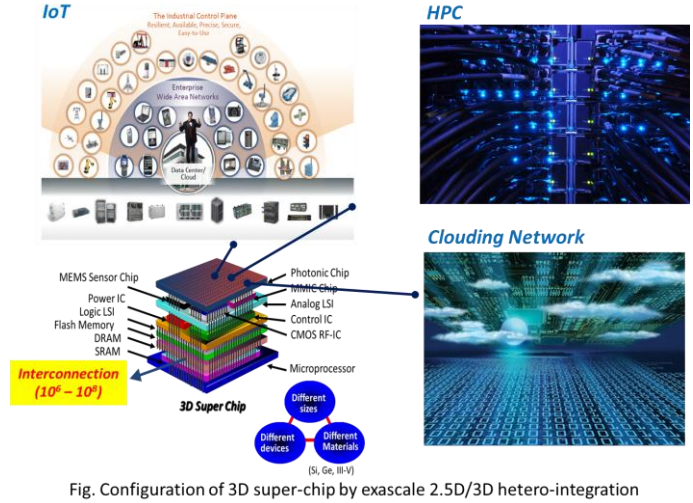


Fig. Configuration of 3D super-chip by exascale 2.5D/3D hetero-integration for IoT, HPC and clouding network

Moreover, tremendous demands for high-performance, multi-functionality integrated systems require heterogeneous integrations of various functional blocks involving CMOS, MEMS, and photonic circuits owing to its multi-functionality, high-speed communication, and low power consumption (3–4).

3D heterogeneous integration can create innovative multi-functional convergence systems such as cloud networking, internet of things (IoT), big data server (HPC), electrical vehicle system, energy harvesting system and, wireless implantable medical system by flexible heterogeneous integrations involving CMOS, MEMS, sensors, battery, photonic circuits and so. IoT, one of innovative potential applications is expected to tremendously increase connectedness, allowing for the transfer of a huge amount of data to interconnect all things with trillions sensors. Then, it requires the convergence of semiconductor, microelectromechanical systems (MEMS), sensor, wireless, and the Internet technologies for high speed sensing, highly parallel processing, and high performance networking. Low power consumption, small form factor, and multi-functionality are required for embedded devices in IoT. To realize loT, it is indispensable to introduce a new concept of heterogeneous integration in which various materials, devices, and technologies are integrated on a Si substrate, which different kinds of chips such as compound semiconductor device, photonic device, spintronic device, and sensor device are integrated CMOS Si chips (Fig.). However, heterogeneous integration of different functional devices has many technical challenges owing to various types of size, thickness, and substrate of different functional devices, because they were fabricated by different technologies. IoT applications require ultra-high joining density of beyond trillions per tier because they need to integrate more trillion sensors and semiconductors into a system. However, current standard integration technologies cannot meet such requirement.

In the conference, new 2.5D/3D heterogeneous integration technologies such as chip self-assembly stacking, opto-electronics hetero-integration, unique exascale joining/integration, and backside TSV technologies developed by Tohoku University will be introduced for 3D super chip (5-6). A 3D stacked image sensor chip with an extremely fast processing speed and a 3D microprocessor with a self-test and self-repair function for an advanced driving assistant system demonstrated by 3D heterogeneous integration technology as typical examples of a super-chip (7–8).

Reference

1. T. Kunio et al., *IEEE IEDM*, pp. 837 (1989). 2. M. Koyanagi et al., *IEEE MICRO*, 18, pp.17 (1998). 3. P. Dainesi et al., *IEEE ISSCC*, pp. 290 (2002). 4. A Mekis et al., *Proc. SPIE*, pp. 68970L (2008). 5. T. Fukushima et al., *IEEE IEDM*, pp.349 (2009). 6. A. Noriki et al., *IEEE Electron Device Letters*, vol.33, pp. 221 (2012). 7. K-W. Lee et al., *IEEE IEDM*, pp.785 (2012). 8. K-W. Lee et al., *IEEE IEDM*, pp. 669 (2014).

1Q08

陽極酸化された金電極を有する QCM(ブラック QCM)の作製

○浅井 直人,伊藤 健,清水 智弘,新宮原 正三（関西大学）

Fabrication of QCM device having anodized Au electrode (Black QCM)

Naoto Asai, Takeshi Ito, Tomohiro Shimizu, Shoso Shingubara (Kansai Univ.)

１．目的

金は耐食性、導電性、低い電気抵抗などの優れた特性を持つことから、めっき処理、触媒、センサー電極など多岐に渡る分野で利用されている。また、センサー電極などは表面をナノ構造化することにより、反応効率が向上することが広く研究されている。本研究では、水晶振動子電極上にナノ構造を形成し、その比表面積の増大によるセンサー感度の上昇を目指した。一般的に水晶振動子マイクロバランス(QCM)法で用いるセンサーは水晶振動子の上下面を金電極で挟み込んでいる。そこで、我々は簡易にナノ構造を作製する手段として、カルボン酸液中で金を陽極酸化することでナノ構造を形成し、表面積の増加を試みた[1]。また、ナノ構造を持つ金電極の実効面積を電気化学測定により評価し、さらに抗原抗体反応の検出を試みた。

２．実験

SiO_2 基板上にスパッタリングによって Ti 及び Au を順にそれぞれ 30 nm と 100 nm 堆積させる。その後、Au 薄膜を陽極、Pt 板を陰極とし、印可電圧 4 V、0.3 M シュウ酸液中で陽極酸化処理を行うことでナノ構造を作製した。断面 SEM 像によりナノ構造のモルフォロジーを評価した。また、作製した電極を用いてフェロシアン化カリウム（1 mM, 電解液: 硫酸ナトリウム 0.5 M）をサイクリックボルタンメトリー(CV)により測定し(掃引速度 100 mV/s)、有効電極面積を算出した。これらの知見から、QCM デバイス上の金電極を陽極酸化処理し、マイクロフローセルと組み合わせて抗原抗体反応を計測した[2]。

３．結果および考察

図 1 に陽極酸化処理によって作製した Au ナノ構造の SEM 像を示す。粒子直径約 20 nm、膜厚約 400 nm の微細ナノ構造を確認した。粒子直径、膜厚は印可電圧、試液、陽極酸化時間で制御であった。図 2 は、CV 測定により得られたサイクリックボルタモグラムである。陽極酸化時間の増加とともに電流値のピークは増加していた。表 1 は式(1)により算出した実効表面積である。ただし、A は表面積、i_p はピーク電流値、n は反応電子数、c は濃度、D は拡散係数、v は掃引速度である。

$$A = \frac{i_p \times 100}{269 \times n \times c \times \sqrt{n \times D \times v}} \quad (1)$$

以上のことから陽極酸化によるナノ構造化により実行表面積は向上したが、構造自体の耐久性が減少すると考えられる。そのため、電位を下げ、かつ電圧印可時間を低減させた陽極酸化金電極を QCM デバイス上で作製し、mouse IgG 抗体の電極への吸着とその抗体への anti mouse IgG の結合を測定した。その結果、平板電極に比べて大きな周波数変化が確認できた。今後は、ナノ構造の最適化を行っていく。

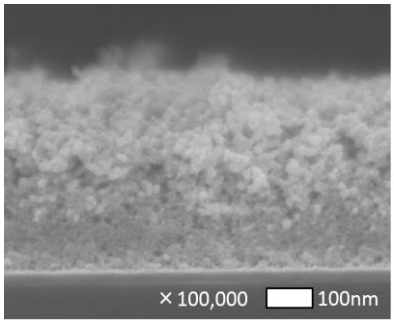


図 1 金の陽極酸化(4V 15min)の断面 SEM 画像

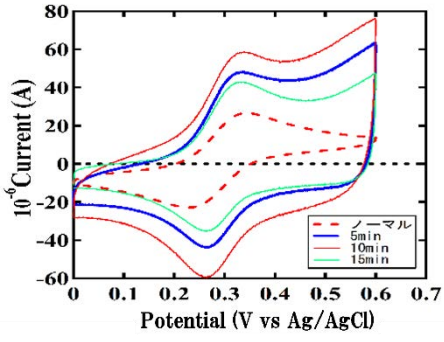


図 2 サイクリックボルタンメトリーの応答

表 1 実効面積まとめ

	実効面積 mm²
平板	12.742
膜厚 100 nm, 5min	23.132
膜厚 100 nm ,10min	28.181
膜厚 100 nm, 15min	20.627

参考文献 [1] K. Nishio, H. Masuda, *Angew. Chem. Int. Ed,*50, 1603 –1607(2011)
[2]T. Ito et al., *Anal. Methods,* 6, 7469-7474 (2014).

1Q09

マイクロ流路を用いた流水環境下における銅の腐食観察　-電極電位測定-

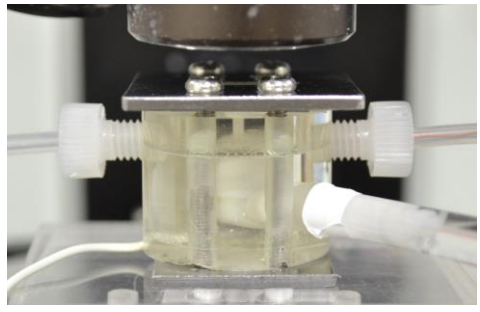
○大場森暁[1]，大保忠司[2]，嶋昇平[2]，濱田聡美[2]，早瀬仁則[1]（東理大[1]，荏原製作所[2]）

Observation of Copper under Water Flow in a Microfluidic Channel –Electrode Potential Measurement-

Moriaki Oba,[1] Tadasi Obo,[2] Shohei Shima,[2] Satomi Hamada,[2] and Masanori Hayase[1]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Ebara Corp.[2])

１．目的

集積回路の製造では，配線材である銅の nm オーダーの腐食が，製品の不良につながるため，問題となる．特に，化学機械研磨（CMP）後には，入念な水による洗浄が行われる．この際，静電気発生による回路の損傷を防ぐために，純水に CO_2 を溶解させて電気伝導性を持たせた CO_2 水を用いる．この CO_2 水に空気中の酸素が溶けることで，銅が溶解しやすくなる．こうした銅腐食の基礎的理解を進めるために，溶存酸素等の物質輸送が見積もりやすい層流環境を実現できるマイクロ流路を用いて，流路壁に成膜した銅の溶解挙動を観察してきた．予想通り，溶存酸素が腐食に大きな影響を与えることを見出してきたが，観察は顕微鏡による外観の変化に限られていた．腐食は，単なる化学反応ではなく，酸化銅生成のアノード反応や酸素還元反応のカソード反応が生じる電気化学反応が重要である．そこで，本研究では電極電位測定を可能とするマイクロ流路実験系を新たに製作し，層流環境下における銅の電極電位変化と光学顕微鏡による銅表面の同時観測を行った．



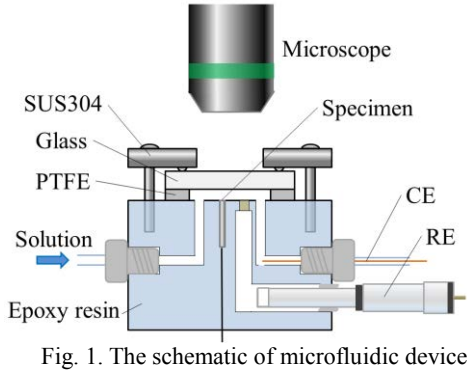


Fig. 1. The schematic of microfluidic device

２．実験

マイクロ流路デバイスの概略を図 1 に示す．白金線をエポキシ樹脂に埋め込み，研磨して直径 500μm の円となる断面を露出させた白金面を作用電極とした．対極は，直径 500μm の銅線を下流側から挿入した．また，作用電極の 2.5mm 下流に直径 1mm の穴を設け，飽和 K_2SO_4 の液絡を形成し参照電極（MSE：水銀/硫酸水銀電極）を接続した．マイクロ流路は，ふたとなるガラス板と電極側エポキシ樹脂の間に，流路形状をカットした 100μm 厚の PTFE シートを挟んで形成した．流路形状は 4mm×16mm の長方形状とした．

はじめに，銅めっき液（酸性硫酸銅水溶液：$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1.0M + H_2SO_4 0.3M，添加剤：PEG(Mw3000) 300ppm + SPS 5.6μM + HCl 1.0mM）を送液し，白金面に約 200nm 厚の銅を成膜した．続いて水を送液し，電極電位および光学顕微鏡観察による銅の腐食観察を開始した．超純水装置から取り出した水に，N_2，O_2，CO_2 のバブリングを施して溶存酸素濃度及び比抵抗値を調整した水を用いた．

３．結果および考察

溶存酸素濃度 1ppm 以下，流速 1mm/s の条件で水を送液し，3600 秒経過した後に送液を停止した．この際の銅表面の平均輝度および電極電位の時間変化を図 2 に示す．輝度低下が大きいほど腐食が進行していると考えている．電極電位が -330mv より卑な場合に輝度が低下し，それより貴な電位では輝度低下がほとんど見られず，輝度と電極電位に相関がある様子が得られた．

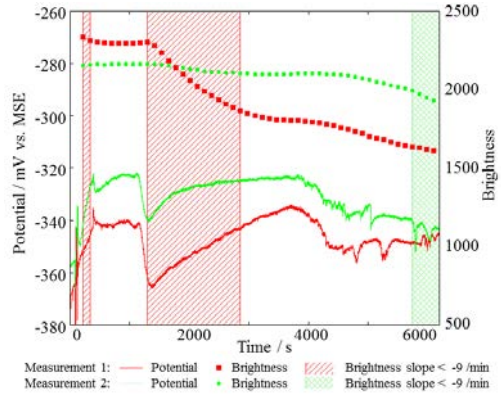


Fig. 2. Potential-time curve and brightness of copper in pure water

1Q10

コアシェル構造粒子を用いた SiC 基板の電解複合 CMP 技術の開発

○村田順二[1]，淀川恒史[1]，（近畿大[1]）

Novel electrochemical mechanical polishing of SiC surface using core-shell particle

Junji Murata,[1] and Kohshi Yodogawa,[1] (Kinki Univ.,[1])

１．目的

SiC（シリコンカーバイト）基板は，従来の Si 半導体に代わる次世代のパワー半導体材料である．SiC は Si よりも優れた物性を持つことから，電気自動車などの性能向上に欠かせない材料として注目を浴びている．しかし，SiC はダイヤモンドに次ぐ硬度と高い化学的安定性を有することから，加工が極めて難しい材料という性質を持つ．そのため，SiC 基板の製造には高いコストが必要となり，今後の SiC デバイスの飛躍的な普及には加工時間の低減などによるコスト低減が必要不可欠とされている．

２．実験

本研究では従来の機械的作用のみによる研磨ではなく，化学的作用による表面改質を複合化した加工法による SiC の高能率加工を検討した．しかし，SiC は高い耐薬品性のため，通常の化学反応では表面を改質することは困難である．そのため，電解作用によって基板表面を改質（酸化膜の生成）する方法を考案した．SiC の酸化膜（SiO_2）は砥粒（CeO_2）により容易に除去することが可能であり，加工速度の向上が期待できる．電解を行う際には電極間にギャップが必要であるが，微小砥粒では電極の短絡が懸念され，粗大砥粒では表面粗さが増大する．そこで，本研究では，図 1 に示すように，ポリマー粒子の周囲に微細な砥粒を付着させたコアシェル構造粒子を用い，電極間ギャップの確保と表面粗さの低減を図った．本技術により，SiC の表面を高速かつダメージを発生させずに研磨することが期待できる．

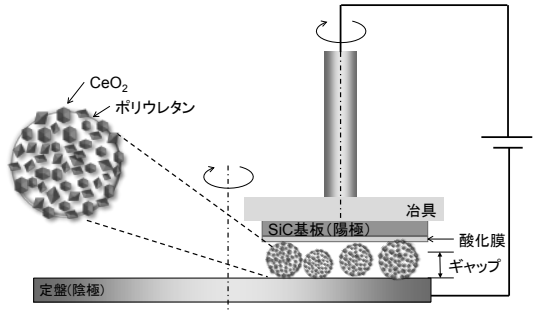


Fig. 1 Schematic diagram of the proposed ECMP method

コアシェル構造粒子は，コアにポリウレタン粒子（図 2(b)）を使用し，その周囲に CeO_2 砥粒（図 2(a)）を物理的に付着させて製造する．両者の混合物を乾式撹拌しながら加熱することで製造される．砥粒の均一な付着を目指し，温度や粒子の混合比率を最適化した結果，図 2(c)に示すようなコアシェル粒子を製造することに成功した．

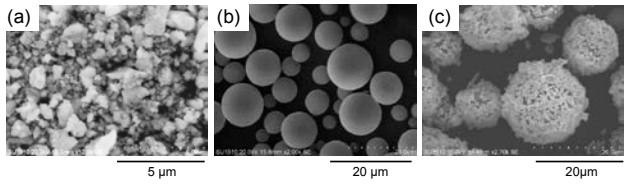


Fig. 2 SEM images of (a) CeO_2, (b) polyurethane and (c) core-shell particles

３．結果および考察

図 3 に加工前後の SiC 表面の形状を示す．電圧を印加せずに加工を行った場合，前加工表面に存在するスクラッチが除去されず，表面粗さも変化が見られなかった．これは，CeO_2 砥粒は SiC よりも軟質であるため，機械的な作用のみでは表面の除去が生じなかったと考えられる．それに対し，電圧を 10 V 印加し加工を行った結果，スクラッチの多くが除去され，表面粗さも前加工面では約 5 nm 程度であったものが，60 min の加工により 0.5 nm 程度まで平滑化されることがわかった．電解作用によって SiC 表面に SiO_2 膜が生じ，それがコアシェル粒子表面に存在する CeO_2 砥粒によって除去されたと考えられる．このように，コアシェル粒子と電解作用を併用した研磨法により SiC の表面粗さを効率的に低減することができた．

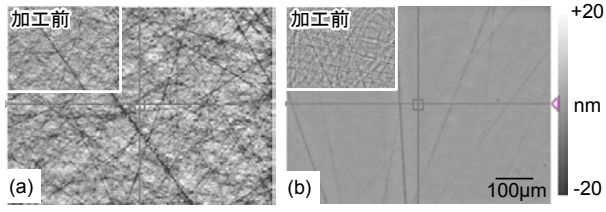


Fig. 3 Interferometric microscope images of the processed SiC surfaces. (a) without anodization (*Ra*: 6.01nm), (b) 10V applied (*Ra*: 0.51nm)

特 1Q17

混載キャッシュメモリ用 MRAM プロセス技術

○杉井寿博，吉田親子，能代英之，山崎裕一，射場義久　（富士通株式会社）

Process Development for Embedded cache MRAM
Toshihiro Sugii, Chikako Yoshida, Hideyuki Noshiro, Yuichi Yamazaki, and Yoshihisa Iba (Fujitsu Limited)

１．目的

LSI に混載されるキャッシュメモリは，キャッシュミスによるメモリアクセス待ちを改善し，CPU の処理を効率よく実行するため，その容量は増加の一途をたどっている．このため，キャッシュメモリ部によるチップ面積の増大と，それに伴う消費電力の増大が大きな問題となっている（Fig. 1）．

本研究の目的は，LSI に混載されるキャッシュメモリ（現状は SRAM）を，小セルサイズでリーク無しの Magnetoresistive-RAM，MRAM（Fig. 2）で置き換え，混載できるメモリ容量の増大による高性能化と消費電力削減である．

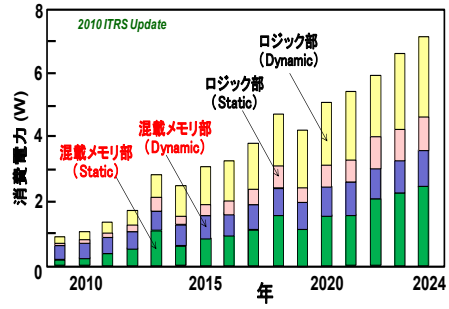


Fig. 1 システム LSI の消費電力予測

２．実験

混載キャッシュに向けて，下記の 3 点の検討を行った．

１）微細メモリセルによる高密度化．

電流書き換え型の MRAM では，書き換えの電流を駆動するトランジスタのゲート幅がメモリセル面積を律速しているため，書き換え電流の低減を検討した [1,2].

２）高信頼化

キャッシュメモリに必須の要件として，実用的に無限回と言われている 10^{16} 回以上の書き換え耐性がある．これを実現するために，Fig. 2 の磁気トンネル接合(MTJ)のトンネル絶縁膜質の向上を行った [3,4].

３）インテグレーション

CMOS と Cu 多層配線が形成されている Si 基板に MRAM を付加するため，Cu 配線間に MRAM を埋め込むプロセスを検討した．また，磁性材料の加工において，その加工ばらつきを抑制するための検討も行った．

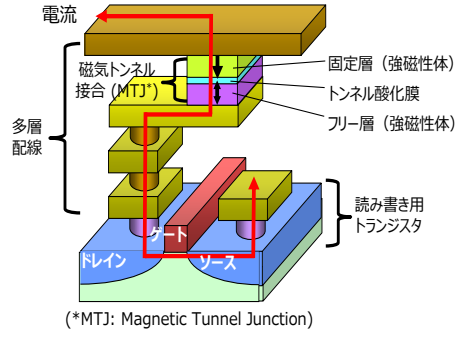


Fig. 2 1T-1MTJ の MRAM 構造

３．結果および考察

１）MTJ 加工後に酸化を行って側壁部を電気的・磁気的に不活性にして，加工した寸法より電気的・磁気的に微細化した．MTJ の抵抗値の変化量から換算した微細化量は 15nm で，MTJ の電気的・磁気的寸法を，直径 35nm から 20nm へ，57%微細化できた．電気的に MTJ 径を微細化した結果，書き換え電流は，40μA から 15μA に低減．微細化を行っても，MTJ 寸法のばらつきの増大は見られなかった．

２）高信頼化に向けて，新しい MTJ の構造を提案した．MgO トンネル絶縁膜の下に CoFe シード層を挿入し，MTJ の結晶性と界面の平坦性を向上した．これにより，電圧加速試験で 10^{16} 回の書き換え耐性と，10 年間のトンネル絶縁膜耐性を実証した．

３）ケミカル反応によるドライエッチングが難しい MTJ 積層材料加工のための，多層ハードマスク構造を使用した加工シーケンスを開発した．また、ファンドリにて CMOS 回路と 4 層 Cu 配線が形成された基板へ，MTJ と上層配線を集積するプロセス技術を開発した．

本研究の一部は，総合科学技術・イノベーション会議により制度設計された革新的研究開発推進(ImPACT)プログラムにより，科学技術振興機構を通して委託されたものです．また、本研究の一部は，経済産業省と NEDO の「低炭素社会を実現する超低電圧デバイスプロジェクト」に係わる業務委託として実施した．

(1) Y. Iba, et al., VLSI Tech. Dig. p.58 (2014)
(2) T. Sugii, et al., International Microprocesses and Nanotechnology Conf., 13B-9-3 (2015)
(3) C. Yoshida, et al., IRPS, 2A-3-1 (2012)
(4) 吉田親子，他，第 76 回応用物理学会秋季学術講演会，13p-PA1-4 (2015)

特 1Q20

抵抗変化型不揮発性メモリ ReRAM の材料・デバイスと信頼性

○安原　隆太郎[1]（パナソニックセミコンダクターソリューションズ[1],）

Materials, Devices and Reliability of Resistive Random Access Memory
Ryutaro Yasuhara,[1] (Panasonic Semiconductor Solutions Co., Ltd.[1])

１．目的

電界誘起抵抗変化現象は 2000 年頃に発見され，この現象を利用した抵抗変化型不揮発性メモリ（Resistive Random Access Memory, ReRAM）はシンプルな素子構造，高速動作，低消費電力駆動などの特徴を有することから，微細化の限界を迎えつつある従来のシリコンベースの不揮発性メモリに代わる次世代メモリとして注目されてきた[1]．しかしながら，発見当初は動作原理すら明らかになっておらず，材料やデバイス設計に関する系統だった知見が乏しいことから，実用化に向けては多くの課題を抱えていた．そこで我々は ReRAM の量産を目指して動作原理の解明を行うと共にメモリ信頼性の観点から材料・デバイスの検討を行った．

２．実験

上部電極／Ta 酸化膜／下部電極の 3 層からなる ReRAM 素子を作製した. 抵抗変化を司る Ta 酸化膜は反応性スパッタリング法により堆積した．電気測定，物理分析などを用いて ReRAM の動作原理解明および抵抗変化特性，信頼性評価を行った．

３．結果および考察

図 1(a)に素子の抵抗変化特性，図 1(b)に初期状態，高抵抗状態（HRS）および低抵抗状態（LRS）における Ta 4*d* XPS スペクトルを示す．初期状態から HRS，LRS へと抵抗が減少するのに伴い Ta 酸化膜における還元成分（図中▽）のピーク強度が増大している．このことは，ReRAM の動作原理が酸化膜における酸化還元反応であることを意味している．この動作原理に基づき電極および酸化膜材料の検討を行い，電極および酸化膜を構成する金属の標準電極電位が抵抗変化特性を支配することを明らかにした[2]．

さらに解析を進め，この抵抗変化現象が面全体ではなく微小な導電性の領域（導電性フィラメント）で局所的に起こっていることを突き止めた．そこでこのフィラメントに着目して不揮発性メモリの最も重要な信頼性指標である“不揮発性”（情報保存特性）の評価を行い，フィラメントの状態を示すパラメータである“酸素欠陥密度”の制御が不揮発性の確保に有効であることを明らかにした[3,4]．これらの知見をもとに，我々は世界初の ReRAM 量産を開始している．

現在は ReRAM のさらなる微細化に向けた研究開発を進めており，微細化に伴う課題に関する最近の取り組み[5,6]についても紹介する．

(1) R. Waser *et al*., Adv. Mater. **21**, 2632-2663 (2009).
(2) Z. Wei *et al*., IEDM Tech. Dig., 293-296 (2008).
(3) Z. Wei *et al*., IEDM Tech. Dig., 721-724 (2011).
(4) S. Muraoka *et al*., VLSI. Tech. Dig., T62-63 (2013).
(5) Y. Hayakawa *et al*., VLSI. Tech. Dig., T14-15 (2015).
(6) Z. Wei *et al*., IEDM Tech. Dig., 177-180 (2015).

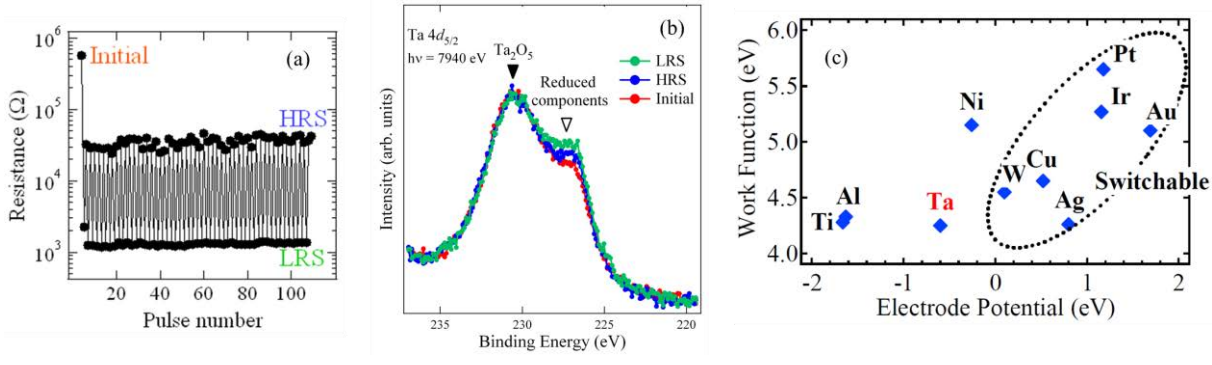


Fig. 1(a) Resistive switching characteristics, (b) Ta 4*d* XPS spectra for Initial, HRS and LRS ReRAM devices, (c) Electrode dependence of resistive switching characteristics.

1Q24

Evaluation of hole trapping efficiency in SiCN-based charge trapping memories using the constant-current carrier injection method

Sheikh Rashel Al Ahmed, Shin Tanaka, and Kiyoteru Kobayashi (Tokai Univ.)

1. Introduction

Charge trapping memories based on silicon nitride dielectric layers have received considerable attention for next generation nonvolatile memory (NVM) applications.[1,2] The threshold voltage shifts of memory transistors are induced by electrons and holes trapped in the silicon nitride charge trapping layers. It is essential to achieve sufficient memory effects even in the small size transistors of NVMs. There are still some challenging issues regarding the performance and reliability for the nitride-based memories. We have previously proposed the application of silicon carbonitride (SiCN) films to the charge trapping layers.[3-5] The relative dielectric constant of the SiCN films is 4.8-4.9, which is lower than that of silicon nitride films (~7). It is suggested that larger threshold voltage shifts can be achieved by using the low-K SiCN films in the charge trapping memories. In order to better understand the charge trapping mechanism in the SiCN based-NVM devices, in the present study, we investigated the hole trapping characteristics in the SiCN charge trapping layer using the constant-current carrier injection method.

2. Experimental procedures

Two types of stacked films were formed on p-type (100) silicon substrates: (a) blocking oxide-silicon nitride-tunnel oxide (16.8/30.8/2.4 nm) stacked films and (b) blocking oxide-SiCN-tunnel oxide (17.3/31.6/2.4 nm) stacked films. The tunnel oxide film was first formed by rapid thermal oxidation. The SiCN film was grown at 400 °C using $Si(CH_3)_4$ and NH_3 gases by PECVD. The silicon nitride film was grown at 600 °C using Si_2Cl_6 and NH_3 by LPCVD. The blocking oxide film was grown at 400 °C by PECVD. Finally, an aluminum film was deposited to form the gate electrode. After the sample fabrication, all the memory capacitors were baked at 235 °C for a long period of time to emit electrons and holes trapped in the stacked films. The flat-band voltage V_{FB} was determined by analyzing the capacitance-voltage (CV) curve of the baked capacitors. At the next step, the gate electrodes were negatively biased to inject holes from the silicon substrate into the charge trapping films under a constant current density ($J_G = -4.2 \times 10^{-9}$ A/cm^2). The number of injected holes per unit area F_{inj} (cm^{-2}) was derived by combining J_G and carrier injection time. Again the CV characteristics were measured to obtain the density of trapped holes n_h (cm^{-3}) from the flat-band voltage shift $\Delta V_{FB,h}$.

3. Results and discussion

Figure 1 shows $\Delta V_{FB,h}$ as a function of F_{inj} in the SiCN and silicon nitride memory capacitors. In Fig. 1, $\Delta V_{FB,h}$ increases with increasing F_{inj} in both types of the memory capacitors. We can also see that the flat-band voltage shifts in the SiCN memory capacitors are nearly equal to that of the silicon nitride memory capacitors. The injected holes were trapped in efficiency of approximately 65-97% in the SiCN and silicon nitride memory capacitors. The proposed constant-current carrier injection method can be used to evaluate the carrier trapping efficiency in the stacked films of charge trapping memories.

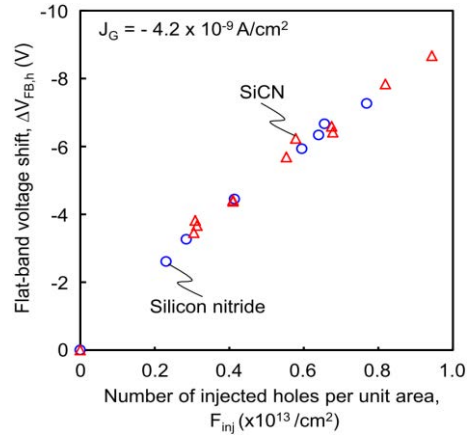


Fig. 1. Flat-band voltage shift as a function of the number of injected holes per unit area in the SiCN and silicon nitride memory capacitors.

Acknowledgement

We would like to express gratitude to K. Kato, K. Hukuyama and K. Ozaki for their valuable discussions. This work was partly supported by JSPS KAKENHI Grant Number 26420280.

References

[1] T. Ishida, T. Mine, D. Hisamoto, Y. Shimamoto, and R. Yamada, *IEEE Trans. Electron Devices*, **60**, 863 (2013).
[2] H. Aochi, *Extended Abstracts of 2015 Inter. Workshop on Dielectric Thin Films for Future Electron Devices: Science and Technology*, Tokyo, 2015, pp. 61.
[3] S. Naito, S. Nakiri and K. Kobayashi, 2007, *Ext. Abstr. (224th Meet.), MA2013-02(27):2007, The Electrochemical Society*, San Francisco, 2013.
[4] K. Kobayashi, S. Naito, S. Tanaka and Y. Ito, *ECS Trans.*, **64**, 85 (2014).
[5] S. R. A. Ahmed, S. Naito, and K. Kobayashi, *ECS Trans.*, **69**, 99 (2015).

1Q25

ナノシリンダー型太陽電池の作製とプロセスの検討

○西田　智彦[1],武　衝[1],西田　光佑[1],清水　智弘[1],伊藤　健[1],新宮原　正三[1],（関西大学[1]）

Study of Preparation and process of nano-cylinder solar cells
Tomohiko Nishida[1],Syo Bu[1],Kousuke Nishida[1],Tomohiro Shimizu[1],Takesi Ito[1],Syozo Shinguhara

１．目的

ナノ形状の太陽電池は、光閉じ込め効果による吸収率の向上などの優れた光学的特性を示すことから発電効率の向上が期待されている。ナノ形状の一つとしてナノシリンダー構造がある。本研究では、メタルアシストエッチングと呼ばれる方法を用いて規則配列したナノワイヤをまず形成し、その上にナノシリンダー構造を形成する。メタルアシストエッチング [1] では、シリコン基板上に触媒金属薄膜のパターンを形成し、それをもとに基板に垂直に規則配列したシリコンナノワイヤを形成するもので、直径、間隔、長さなどを容易に制御可能である。本研究では、規則配列したシリコンナノワイヤの上にモリブテン電極をスパッタし、電解めっきにより光吸収層を堆積し、その上に上部電極を形成する。このことにより、光吸収層がナノシリンダーとなる。光吸収層として CZTS(Cu_2ZnSnS_4)薄膜 [2] を用いた。CZTS 薄膜は、銅, 亜鉛, 錫, 硫黄の４元素で構成されている太陽電池の光吸収層である。CZTS 膜のバンドギャップは 1.5eV 程度であり、太陽光に対しての光吸収係数が高い膜である。また、CZTS 膜形成においてはスパッタ法や電気メッキ法など様々な作製方法があり、構成元素は希少金属や有毒元素を含まないため安価に製造することができる特徴がある。本研究では、ナノシリンダー形状の光吸収層 CZTS の形成を目的とする。

２．実験方法及び結果

作製工程を Fig1 に示す(Fig. 1-A)。酸化膜がついたシリコン基板に規則配列したポリスチレン球（直径 1μnm）を一層に並べる(Fig. 1-B)。次に酸素プラズマアッシングを行いポリスチレン球の直径を小さくする。このポリスチレン球をマスクとして金をスパッタし金のアンチドットパターンを形成する(Fig. 1-C)。金のアンチドットパターンを触媒としてメタルアシストエッチングを行うことにより規則配列したナノワイヤができる(Fig. 1-D)。ポリスチレンと金を除去後、DC スパッタによりモリブテンを堆積する。(Fig. 1-E)モリブテン電極のうえに銅・亜鉛めっき、その次に錫めっきを行う。そして、二硫化炭素雰囲気下で熱処理を行うことによりナノシリンダー形状の光吸収層を形成する。(Fig. 1-F)

Fig. 2 は規則配列したシリコンナノワイヤの断面 SEM 像である。ナノワイヤが規則配列しておりナノワイヤの間隔が空いていることが分かる。Fig. 3 はナノワイヤ上にモリブテンを回転スパッタで堆積した後の断面 SEM 像である。モリブデンは Si ナノワイヤの外周にナノシリンダー状に均一に堆積していることが判る。その後に電解めっきによる CuZn 合金膜、Sn 膜を連続堆積して、硫化熱処理を行った。詳細については、講演時に報告する予定である。

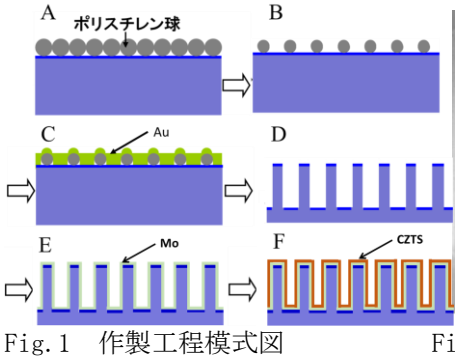


Fig. 1　作製工程模式図

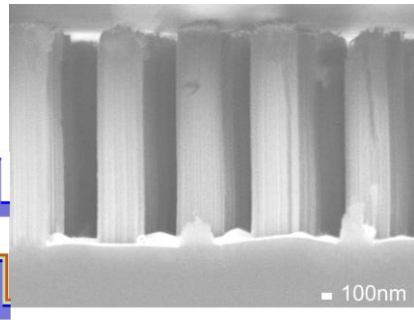


Fig. 2 ナノワイヤ断面 SEM 像

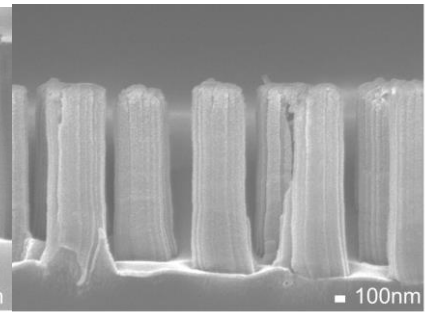


Fig. 3 モリブテンスパッタ後断面 SEM 像

参考文献
[1]Z. Huang, N Geyer, P Werner, J D Boor, U Gösele ADVANCED MATERIALS, **34** (2011) 285-308
[2] Kentaro Ito, Tatsuo Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys **27** (1988) 2094

1Q26

CuSn ナノツリー酸化物の形成と電気伝導特性評価

○金子直人[1]，清水智弘[1]，伊藤　健[1]，夛田芳広[2]，田中秀吉[3]，新宮原正三[1]
（[1]関大，[2]室蘭工大，[3]情報通信研究機構）

Formation of CuSn Alloy Nanotree oxidation and its conductivity characterization.

N. Kaneko[1], T. Shimizu[1], T. Ito[1], Y. Tada[2], S. Tanaka[3], S. Shingubara[1] (Kansai Univ.[1], Muroran Inst. of Tech.[2], National National Inst. of Information and Communications Technology[3])

１．序論

CuSnナノツリーはCuSnの合金が互いに直交して分岐する樹枝状(デンドライト)の形状となったナノスケールの構造体である．熱酸化によってSnOx、CuOxもしくはCuSnOxとなり、これらの金属酸化物は半導体である可能性が高く、一般に化学センサーなどに応用されているSnO2 と同様な機能を持つことが期待される。すなわち、Cu-Snナノツリーは高感度の化学(ガス)センサーへの応用可能性が高い。今回は熱酸化によって CuSn 合金ナノツリー酸化物を形成し、その電気的特性について調べた。

２．実験

Si 基板上に下地電極として白金(Pt)をスパッタ堆積し、その上に回転ディスク電極を用いてCu-Sn合金の電解めっき堆積を電位一定モードで行った．めっき液には金属塩に塩化スズ(Ⅱ)二水和物と硝酸銅(Ⅱ)三水和物、錯化剤にシュウ酸アンモニウム、などを用いた．pHはシュウ酸二水和物を用いて 3.5 に調整した。浴温は55℃で行った。堆積したCu-Snナノツリー合金膜に関して形状、元素組成、結晶構造などをSEM－EDX、TEM－EDX、XRD などにより行った。ナノツリーの酸化はオーブンを用いて大気中で加熱し、酸化後の形状および物性の評価を行った．

３．結果および考察

CuSn 合金ナノツリーにおいては中心軸に幹があり、それに対して垂直方向に枝が成長し、またさらなる枝分かれも直交した方向におきている。ナノツリーの高さはこの場合は 10μm 程度だったが、めっき時間に依存して大きくなる．酸化温度が 100 ℃から 300 ℃の範囲では形状の大きな変化が見られないが，350 ℃酸化の場合には酸化前(a)とで.酸化後(b)の構造を比較すると酸化後では枝が膨張していることがわかる（Fig.1）．また膜中の酸素濃度を EDX 分析により調べた結果を Fig. 2 に示す。酸素濃度は温度上昇とともに増加し、350℃では 40% 程度となった。膜中の Cu,Sn の蒸発は無視しえる程度と思われ、酸化が進行するとともにナノツリーの体積膨張が大きくなることがわかる。さらにナノツリー酸化物の電気的特性などについては発表時に報告する予定である。

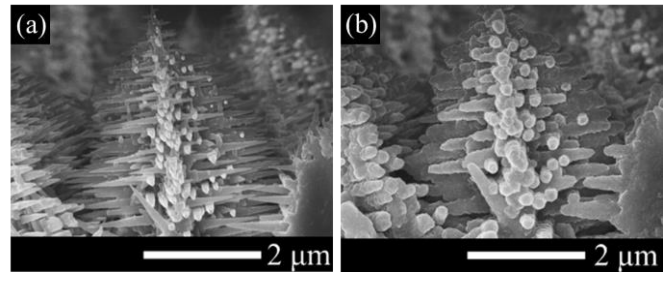


Fig. 1 The cross-sectional SEM images of CuSn nanotree (a) before oxidization, (b) after oxidized at 350℃ for 30 min.

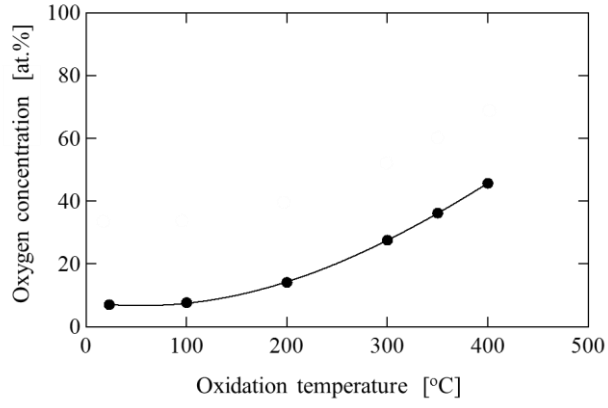


Fig. 2 Temperature dependence of oxygen concentration in CuSn nanotrees oxide by EDX

参考文献 1) N.Kaneko et.al, *Jpn.J.Appl.Phys.*, accepted for publication (2016)

1Q27

CuSn 合金ナノツリー酸化物の電気的特性とガスセンサ評価

○夛田芳広[1]，金子直人[2]，新宮原正三[2]，清水智弘[2]，伊藤 健[2]（室蘭工大[1]，関西大学[2]）

Electrical Properties and gas sensor characteristics of CuSn Alloy Nano-Tree
Yoshihiro Tada,[1] Naoto Kaneko,[2] Shoso Shingubara,[2] Tomohiro Shimizu,[2] and Takeshi Ito[2]
(Muroran Inst. of tech.,[1] Kansai Univ.[2])

１．目的

我々は直流電解めっきにより多数の分枝を有する CuSn 合金ナノツリーが形成される現象について発表してきた。このナノツリー構造はその名前の通り、木の幹に相当するものから枝が、枝から枝がそれぞれ四方に直角に近い角度で成長していく。この特異な形状により、高い比表面積を持つ新規なナノポーラス材料としての応用が期待される。そこで今回は高感度ガスセンサとしての応用を目的として、ナノツリーを酸化してナノツリー酸化物を形成し、ガスセンサ特性の評価を試みた。

２．実験

Si 基板上に Pt をスパッタで成膜し、電解めっきを 1 時間行って作製した CuSn 合金ナノツリーを試料とした。この試料を大気中で温度：250 ℃、時間：3 時間の条件で熱処理を行った。この酸化させたサンプルを用いて各種ガスによる反応を測定した。

３．結果および考察

酸化前後で抵抗値は 300 Ω から 50 MΩ に変化したため、CuSn 酸化物が形成されたと考えられる。図 1 の抵抗の温度依存性より、温度の上昇とともに抵抗が下がっていることから半導体であることが確認された。また、その時のエネルギーバンドギャップ Eg は 0.35 ~ 0.39 eV と求められた。次に、ガスセンサ特性として水素による反応を図２に示す。これは、基板温度 170℃で水素を 1000ppm から 4%まで窒素雰囲気のケース内に水素を導入した時の電流の時間変化である。水素の濃度と電流値に比例の関係があるということが確認できた。図中に所々でみられるノイズはヒーターに由来するものである。

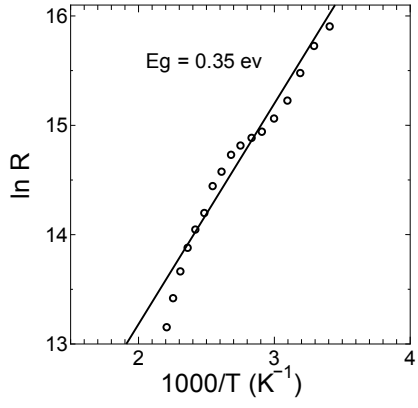


図１　抵抗の温度依存性

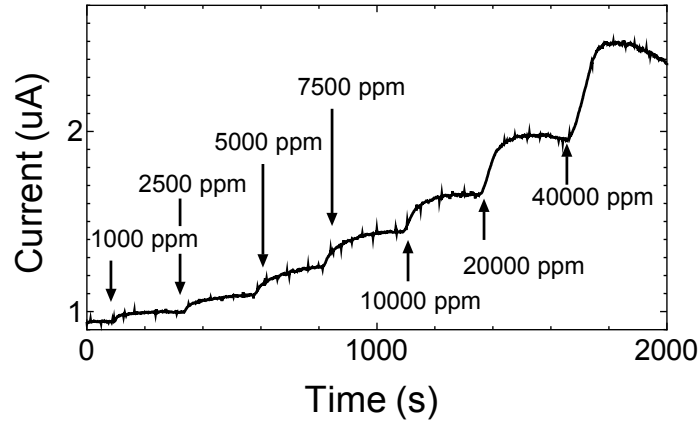


図２　各水素濃度によるセンサ特性

Q　会　場

第　2　日

特2Q01-2Q11

特 2Q01

触媒表面基準エッチング法による酸化・窒化・炭化物材料の原子スケール平坦化

○山内和人[1]，佐野泰久[1]，有馬健太[1]（大阪大学[1]）

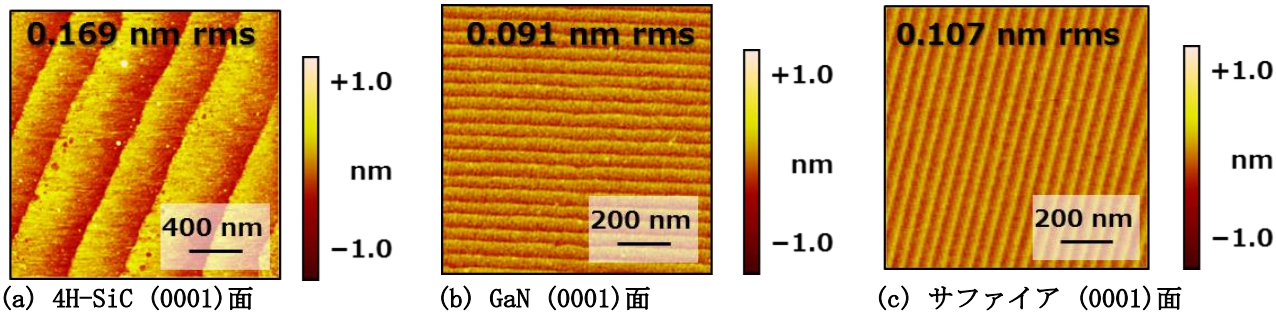
Atomically ordered surface smoothening oxide, nitride, and carbide materials by catalyst referred etching method
Kazuto Yamauchi[1] Yasuhisa Sano[1] and Kenta Arima[1] (Osaka Univ.[1])

１．触媒表面基準エッチング法とは

表面研磨，特に汎用されるスラリー研磨は，所定の形状を持つ基準面（ラップや研磨パッド）を加工物表面に転写することによって進む．このため効率よく平坦面を得ることができるが，機械作用によるダメージが残存する．これに対して，化学エッチングは，結晶学的によく規定された表面が得られるものの，平坦化が進むメカニズムを持たない場合が多く，研磨法としてはあまり有効でない．我々は，触媒表面基準エッチング法（Catalyst referred etching; CARE 法）を開発した．本方法では，触媒機能を持つ基準面を用いることによって，基準面を転写するように化学エッチングを行うことができ，結晶学的にも幾何学的にも高度に規定された表面を得ることができる．加工液は，加工物と直接反応せず，触媒作用のもとに反応性を示すものを選ぶ．例えば，触媒に白金，加工液に HF 水溶液を用いることで SiC の原子スケールの平坦化が可能であることが明らかになっている[1,2,3]．近年では，加工液に水のみを用いる系で，様々な酸化・窒化・炭化物材料の平坦化が可能であることも分かってきた[4,5]．ここでは，前者を HF-CARE，後者を Water-CARE と呼ぶことにする．講演では，加工装置，加工例，加工メカニズムについて詳述する．

２．加工例

酸化物，窒化物，炭化物材料の例として，水晶，GaN，４H-SiC について，Water-CARE 後表面の AFM 観察結果を示す．ステップテラス構造を有する極めて高度に規定さえた表面が得られていることが分かる．アモルファス材料においても，石英ガラスなどにおいて，0.1nmRMS 以上の平滑面が得られている．



(a) 4H-SiC (0001)面　(b) GaN (0001)面　(c) サファイア (0001)面

３．加工メカニズム

加工メカニズムは，第一原理計算により，SiC の HF-CARE では，バックボンドへの間接的な HF 分子の解離吸着であること，水晶や SiC の Water-CARE では，間接的なバックボンドの加水分解であることが分かりつつある[3]．どちらの場合も，加工物表面のステップ端の原子が，F^-や OH^-による高配位な中間状態を取り，その際に脆弱化したバックボンドに H^+が移動することによってエッチングが進行している．白金は，HF や H_2O の解離と高配位な中間状態の安定化に寄与している．触媒材料に関しては，Water-CARE が実現したことで，白金以外の様々な可能性が示されつつある。

参考文献
[1] H. Hara et al., J. Electron. Mater., 35 (2006) L11.
[2] K. Arima et al., Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 202106.
[3] V. B. Pho et al., Appl. Phys. Lett., 107 (2015) 201601.
[4] A. Isohashi et al., Mater. Sci. Forum, 778-780 (2014) 722.
[5] 山内和人 他，応用物理，82 巻 5 号，2013，403.

特 2Q05

金属粒子焼結を用いた高耐熱実装技術

○長尾 至成（大阪大学 産業科学研究所）

Thermostable packaging of power devices using metal powder sintering

Shijo Nagao (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

１．目的

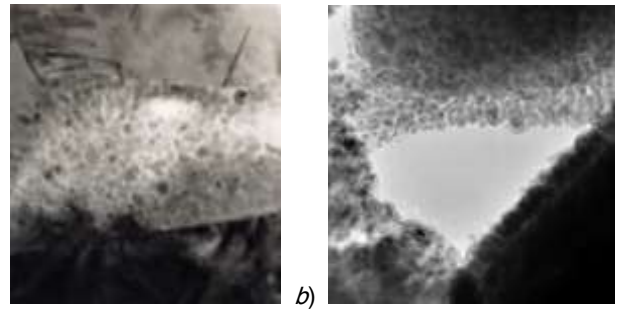
パワーエレクトロニクスの分野では、従来の Si 半導体に代わって SiC 等のワイドバンドギャップ半導体の採用が始まっている。電力変換デバイスのさらなる高効率化と小型化を目指し、次世代半導体の高耐熱特性をフルに活用した新しい実装技術が求められている。特に、通常の溶融はんだを使う配線・接合技術に代わる技術として、金属粒子の焼結を利用する接合が注目されている。焼結接合は原理的には接合プロセス以上の高耐熱性が期待できるものの、現実のデバイスに応用した場合の高温信頼性を担保するためには、酸化、腐食、熱応力ひずみ、原子拡散などの様々な視点からの検討と最適化が求められる。本稿では、銀粒子焼結プロセスのメカニズム解明を中心に、パワーデバイスの耐熱実装技術開発の現況を紹介する。

２．実験

銀焼結接合のメカニズムを解明するために、銀薄膜同士を無加圧で直接接合するストレスマイグレーション接合（SMB）プロセスに注目した[1,2]。SMB 接合は、銀薄膜の微細組織と内部応力を注意深く制御することにより、250℃という比較的低温で非常に速い原子拡散と粒成長を達成する[3]。この 250℃における接合プロセスの初期および接合後の粒子成長面について TEM を用いて観察した。一方で、パワーデバイスの耐熱ダイアタッチ接合として期待されている銀焼結接合材料として、扁平なマイクロフレーク粒子を用いた銀ペーストを用い[4,5]、その焼結初期および高温保持後の粒子接合界面を TEM 観察した。

３．結果および考察

Fig.1 に銀 SMB およびフレーク銀粒子焼結接合のそれぞれについて、初期接合界面の TEM 観察結果の例を示す。いずれの場合にも粒成長表面においてアモルファス銀層のおよびナノ銀粒子の核生成が認められる。これらの比較から、SMB 接合と銀フレーク粒子の焼結メカニズムは似た性質を持つと考えられる。最近、SMB 接合は高圧下での酸素-銀共晶の液化が関与していることが分かっており[6,7]、これらの知見に基づき、銀粒子接合のメカニズムについて議論する。



a) *b*)

Fig. 1 Comparison of the early stage interfaces in Ag SMB and sintering by TEM observations.

(1) C. Oh, S. Nagao, T. Kunimune, K. Suganuma, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 161603 (2014).
(2) T. Kunimune, M. Kuramoto, S. Ogawa, T. Sugahara, S. Nagao, K. Suganuma, *Acta Mater.* **89**, 133–140 (2015).
(3) C. Oh, S. Nagao, T. Sugahara, K. Suganuma, *Mater. Lett.* **137**, 170–173 (2014).
(4) H. Zhang, S. Nagao, K. Suganuma, *J. Electron. Mater.* 44, 3896-3903 (2015)
(5) H. Zhang, S. Nagao, K. Suganuma, H.-J. Albrecht, K. Wilke, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27**, 1337-1344 (2016).
(6) S. Nagao, C. Oh, S.-K. Lin, H. Zhang, E. Yokoi, T. Ishibashi, K. Suganuma, *TMS 2016 145th Annual Meeting,* Feb. 14-18, 2016 , Nashville, Tennessee, US
(7) S.-K. Lin, S. Nagao, C. Oh, H. Zhang, Y.-C. Liu, S.-G. Lin, K. Suganuma, *TMS 2016 145th Annual Meeting,* Feb. 14-18, 2016, Nashville, Tennessee, US

2Q08

インターコネクト用ポリマー/金属コンポジットのフッ素樹脂への密着機構

○川喜多　仁，バーバラ　ホルバス，知京　豊裕（NIMS）

Adhesion mechanism of polymer/metal composite onto fluorine resin for interconnect

Jin Kawakita, Barbara Horvath, Toyohiro Chikyow (NIMS)

１．目的

フッ素樹脂はその優れた電気絶縁性や化学的安定性，異種材料との密着性の低さといった特徴がよく知られている．そのため，導電材料との密着性を得ることができれば，アンテナや電極といったエレクトロニクス用途への広がりが期待できる．演者らは，これまでにロールアップディスプレイのようなフレキシブルエレクトロニクス用の導電配線（インターコネクト）に利用可能な材料として，耐曲げ繰り返しと製造スループットに優れるポリマーと金属からなるコンポジットについて研究を行い，要求特性の一つであるプラスチック基材との密着性を検討する過程で，コンポジットがフッ素樹脂と強固に密着する現象を見出した[1]．本研究では，フッ素樹脂とコンポジットの密着機構を明らかにすることを目的とした．

２．実験

有機モノマーとしてのピロール（C_4H_5N），金属カチオンとドーピングアニオンのソースとなる硝酸銀（$AgNO_3$）をそれぞれ 0.2 および 1.0 mol·dm^{-3} となるようにアセトニトリル溶媒に混合した溶液をガラスセル内に封入し，超高圧水銀ランプ（光強度：50 mW·cm^{-2}，輝線波長：436，405，365 nm）を用いて光照射を 10 分間行い，硝酸がドープされたポリピロール（PPy_NO_3）と銀（Ag）からなるコンポジットが分散した溶液を作製した[1]．この分散溶液を板状のフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン，PTFE）の表面に滴下・塗布し，溶媒を乾燥させることでコンポジットの固化成形膜を得た．固化成型膜と PTFE の界面を集束イオンビーム（FIB）により露出させた後，透過型電子顕微鏡（TEM）による観察とエネルギー分散型 X 線分光（EDX）による元素分析を行った．また，コンポジットの分散溶液を PTFE 表面に滴下した際の接触角測定も行った．

３．結果および考察

PPy_NO_3／Ag コンポジットの固化成型膜と PTFE の界面の観察および元素分析の結果，固化成型膜だけでなく PTFE においても、Fig. 1 に示すような Ag のナノ粒子が観測されるとともに，炭素および窒素の元素が検出された．窒素は PPy および NO_3 の構成元素であることから，PTFE 内部にコンポジットが存在することが示唆された．また，本研究で用いた PTFE は数 100 nm 程度の直径を有する連結孔が多く存在する．さらに，コンポジットの分散溶液の PTFE 表面に対する接触角は 75°であり，水の場合の接触角 114°等と比べて，小さい値となった．このことから，コンポジットの分散溶液は PTFE 表面に対する濡れ性が高く、表面張力により PTFE 内部の微細な孔に浸透しやすいと言える．以上より，コンポジットの分散溶液を PTFE の表面に滴下した際，分散溶液の一部は PTFE 内部の微細な孔に浸透した後，固化する．その結果，Fig. 2 に図示するように，PTFE 内部のコンポジットが「根」のような役割を果たし，一種のアンカー効果により，コンポジットと PTFE の界面の密着性を向上させたと推測される．

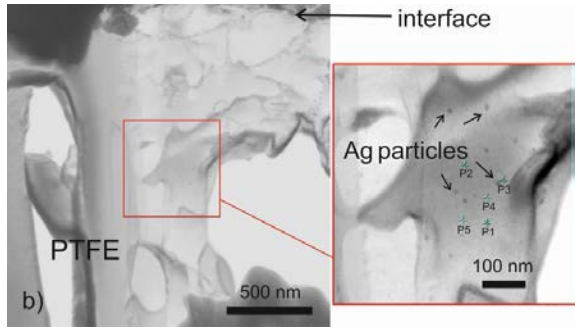


Fig. 1 Cross sectional TEM image of interface between PPy_NO_3/Ag composite and PTFE.

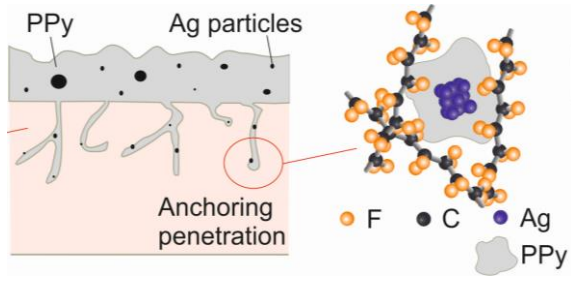


Fig. 2 Schematic illustration of interfacial structure of composite and PTFE.

(1) 川喜多　仁ら，『ウェアラブルデバイスの小型，薄型化と伸縮，柔軟性の向上技術，』情報技術協会，ISBN：978-4-86104-606-3，p. 131，2015 年.

2Q09

レベラーによるシリコン貫通電極の銅めっきボトムアップ

○秋田 貴誉，石井 貴大，江越 晴樹，早瀬仁則（東理大）

Extreme Bottom-up in Through Silicon Via Filling by Leveler

Takanori Akita, Takao Ishii, Haruki Egoshi, Masanori Hayase (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

シリコン貫通電極 (TSV: Through Silicon Vias)形成では，抑制剤，促進剤，レベラーといった複数の添加剤により実現される穴底部から銅の堆積が進むボトムアップ埋込みが検討されている．このボトムアップの支配機構として拡散吸着モデルが有力と考えられている[1]が，抑制剤は，濃度差が無視できるほど大量に添加されている．また，レベラーのめっき抑制作用も知られているが，レベラー単体では大きな抑制は見られず，抑制剤との協調で強い抑制作用が得られるといった報告が多い．本研究では，レベラー単体の特性を回転電極による電気化学測定により詳細にしらべ，ボトムアップ埋込みの支配的要因を探った．

２．実験

めっき液の基本組成として，1 M $CuSO_4$ + 0.3 M H_2SO_4 + 1 mM　HCl の酸性硫酸銅水溶液を用い，適宜，商用レベラーを加えた．なお，今回使用したレベラーは商用のため，組成および濃度は，一切公開されていない．

レベラーのめっき面への吸着の様子を把握するため，電極電位を-570 mV(vs. MSE)として，クロノアンペロメトリーを実施した．作用電極には，直径 5 mm の白金面を持つ回転ディスク電極を用い，実験の前に添加剤を含まない酸性硫酸銅水溶液中で予備めっきを施し，白金面を約 100 nm の銅薄膜で覆った．参照電極に Hg/Hg_2SO_4 電極(MSE：Mercury / Mercurous Sulfate Reference Electrode)を,対極にはコイル状に曲げた直径 100 μm の白金線を用いた．回転電極の回転速度は 400 rpm とした．

TSV 埋込み実験では，直径 20 μm 深さ 85 μm の孔のパターンを持つシリコン基板を割って小さな試験片とした．この試験片を直径 6 mm の円形開口部をもったためっき用絶縁テープで覆い，作用電極として使用した．また，参照電極には MSE を，対極には白金線を使用した．めっきは，電流密度を-40 A/m^2 として，一定電流で行った．長さ 20 mm のスターラーを 200 rpm で回転させて，めっき液を攪拌した．めっき後，試験片は埋込樹脂で固定し，研磨により断面を出して，孔の断面観察を光学顕微鏡で行った．

３．結果および考察

図 1 にクロノアンペロメトリーの結果を示す．レベラーを推奨濃度(1x)とした場合，あまり抑制が見られなかった．一方，推奨の 5 倍(5x)にした場合には，明らかな抑制効果が見られた．時間経過とともに電流密度が減少しており，また，めっき開始前に試験片を浸漬させた時間が長い方が開始時の電流密度が小さかった．従来，レベラー単体では強い抑制効果が見られなかったが，これは濃度が小さかったためであると考えられる．

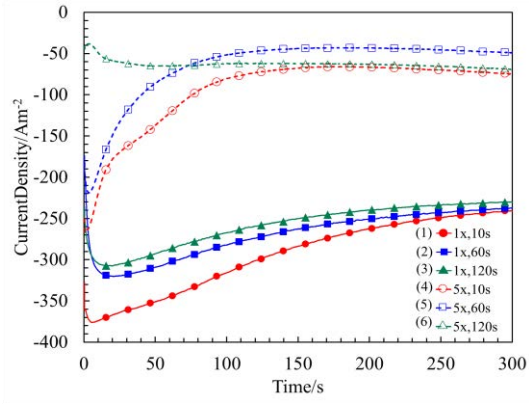
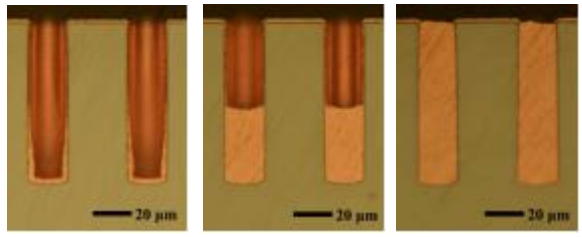


Fig. 1 Chronoamperometry with standard and 5 times leveler concentrations

レベラー濃度を推奨濃度の 5 倍，浸漬時間を 5 分とした埋込み実験の結果を図 2 に示す．穴深部からの優先的な銅堆積が確認され，最終的に 80 分で埋め込みに成功した．他の添加剤との相互作用について検討する必要はあるが，ボトムアップ堆積の支配的要因として，拡散吸着モデルに従うレベラーの働きが有力であることが示されたと考えられる．



(a)5 min　(b)20 min　(c)80 min

Fig. 2 Cross section of the TSVs Filling experiments

(1) J. Sun, K. Kondo, T. Okamura, S. Oh, M. Tomisaka, H. Yonemura, and M.Hoshino, *J. Electrochem. Soc.*, 150, G355 (2003).

2Q10

SiO2上への無電解Co合金めっき膜の形成と膜質の評価

○平手 惇史[1]、宮地 悠人[1] 、太田 晃平[1]、清水 智弘[1], 新宮原 正三[1]、田中秀吉[2]
A.Hirate[1] , Y.Miyachi[1]、 K.Ohta[1]、 T.Shimizu[1]、 S.Shingubara[1], and H.Tanaka[2]
[1] 関西大学理工学研究科、 [2] 情報通信研究機構
[1]Kansai University, Graduate School of Science and Engineering,
[2] Natioinal Institute of Information and Communication Technology

1 目的

3次元実装技術のTSV形成においては、微細化により熱応力を低減可能であり、また TSV 高密度化も可能となるので、将来的には直径が 2 μm 以下、アスペクト比が 10 以上の TSV が期待されている。TSV は(Through Si Via)、積層された Si チップを電気的に接合する技術であり、配線金属として、Cu が使われるが、Cu は Si 基板へ容易に拡散するため、拡散バリアメタル形成が必要。無電解めっきでは低温での高アスペクトTSV への連続膜の形成が可能であるが、無電解めっき膜による結晶性のあるバリア層は粒界面を通って Cu の拡散が起きやすくなる可能性がある。そこで今回、無電解 CoWP めっき膜において、粒界を持たないアモルファス構造、また高密着性の実現を目指して検討を行った。

2 実験結果及び検討

SiO_2/Si 基板を SPM 溶液(硫酸:過酸化水素＝4:1)に浸漬後、アセトンにて超音波洗浄を行う。溶媒にトルエンを用いて 1.0wt% の 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES)を添加したシランカップリング溶液に SiO_2 基板を浸漬し、自己組織化単分子膜(SAM)を形成する。その後、Pd ナノ粒子を SAM 上に凝集することなく吸着させた。Pd ナノ粒子触媒を用いて、無電解 CoWP バリア層の形成後、 その断面を走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。CoWP 膜の組成はエネルギー分散型 X 線分析(EDS)によって測定し、密着性の評価はスタッドプルテスト、膜質は XRD(X-ray diffraction)測定で行った。

3 結果と考察

3.1 無電解 CoWP めっき膜の EDS 測定

Fig.1 に無電解 CoWP めっきにおいて、W、P の含有量の W 酸 Na 濃度依存性を示す。W酸 Na の量を増やしたところ、W の含有量が増加した。また、反対に P の含有量が低下が見られた。

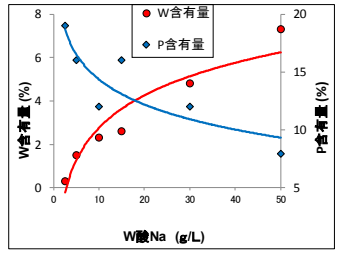


Fig.1 W および P の含有量における W 酸 Na 濃度依存性

3.2 結晶性評価(XRD)

Fig. 5(a)に無電解 CoWP めっき膜(W 酸 Na5g/L)、Fig.5(b)に無電解 CoWP めっき膜(W 酸 Na50g/L)の XRD 測定結果を示す。Fig.2(a)より、熱処理前では W0.2Co0.8(202)のコバルト合金が見られたが、熱処理後はより結晶化が進み、W0.2Co0.8(202)や Co3P (411)のコバルト合金が見られた。ゆえに熱処理前後ではアモルファス性は見られなかった。Fig.2(b)より、熱処理前では比較的アモルファスに近い構造と見られるが、熱処理後は微結晶化し、ブロードな Co cubic (111)が見られた。W の含有量が多いほど、アモルファスに近い構造であることが分かった。また熱処理後もアモルファス性を比較的維持しやすいことがわかった。

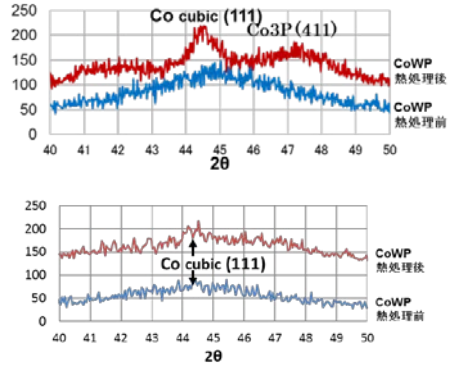


Fig. 5(a)無電解 CoWP めっき膜(W 酸 Na5g/L)、Fig.5(b)無電解 CoWP めっき膜(W 酸 Na50g/L)の XRD 測定結果

・4 今後の予定

本実験の無電解 CoWP を用いて、Cu を堆積後、拡散バリア性の評価(TDDB,SiMS 分析等)を行う。

2Q11

陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型としたＣｄＳナノ構造の作製

○稲田裕美，近藤敏彰，柳下崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Fabrication of CdS Nanostructures Using Anodic Porous Alumina

Hiromi Inada, Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita, and Manabu Denka (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．諸言　半導体規則ナノ構造の形成は，様々なデバイスを作製する上で重要な課題とされる．半導体規則ナノ構造の効率的な形成を行う上で，自己組織化的に規則構造を形成する素材の利用は，有望な手法といえる．本報告では，自己組織化的に規則ナノ構造を形成可能な陽極酸化ポーラスアルミナを出発構造とする半導体（ＣｄＳ）の鋳型合成に関し検討を行った結果を示す．陽極酸化ポーラスアルミナは，これまでの検討で，周期２５～３０nm で，規則細孔配列が得られており[1]，量子サイズ効果の発現を視野においてナノ構造の形成が期待される．

２．実験　Ａｌを陽極酸化することで陽極酸化ポーラスアルミナを形成した．その後，試料を過塩素酸カドミウムおよび硫黄を含むジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）溶液に浸漬し交流電圧を印加することでＣｄＳの電析を行った．得られた試料の幾何学形状は，走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察した．ＣｄＳナノ粒子の結晶性は，Ｘ線回折（ＸＲＤ）スペクトルを観察することで評価した．また，ＣｄＳナノ粒子の蛍光スペクトルは，蛍光分光光度計を用いて測定した．

３．結果および考察　図１には，ＣｄＳナノ粒子を形成した陽極酸化ポーラスアルミナのＳＥＭ観察像の一例を示す．ナノ細孔の底部にナノ粒子が形成されており，試料全面にわたって規則配列しているようすが確認された．図２には，細孔周期３０nm の規則ポーラスアルミナのＳＥＭ像を示す．ナノ細孔が規則配列している様子が観察される．図３には，細孔周期３０ｎｍポーラスアルミナへＣｄＳ電析を行った試料の断面ＳＥＭ像を示す．細孔底部にＣｄＳナノ粒子の形成が観察された．ナノ粒子の直径は約１２ｎｍであり，ポーラスアルミナの細孔径と一致していた．本手法は，ＣｄＳナノ粒子配列の形成だけでなく，様々な量子デバイス形成への応用が期待される．

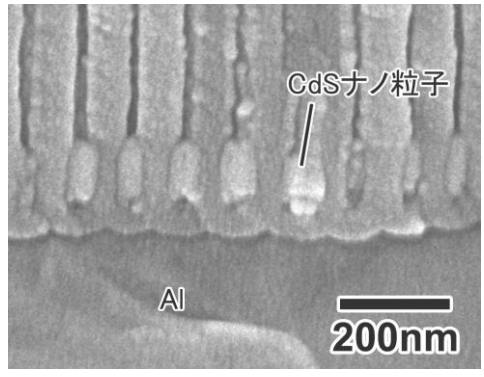


図１　細孔周期１００ｎｍ陽極酸化ポーラスアルミナ内に形成されたＣｄＳナノ粒子

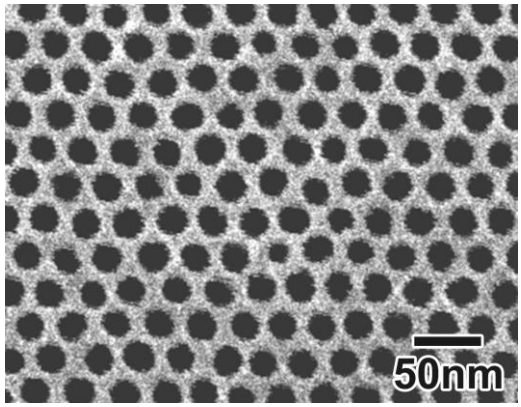


図２　周期３０ｎｍ規則細孔配列陽極酸化ポーラスアルミナ

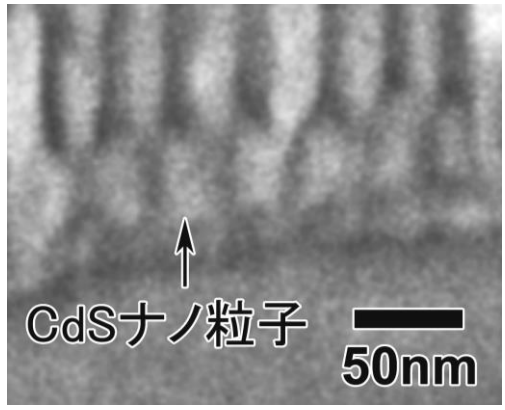


図３　細孔周期３０ｎｍ陽極酸化ポーラスアルミナ内に形成されたＣｄＳナノ粒子

(1) H. Masuda, K. Takenaka, T. Ishii, K. Nishio, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L1165 (2006)

Q　会　場

第　3　日

3Q05-3Q29

3Q05

海水電解を用いた CO_2 固定化に向けた電極材料の作製

○須田聖一[1]，南端友哉[1]，滝澤紀文[1]（静岡大院工[1]）

Preparation of Electrodes for CO_2 Storage by Seawater Electrolysis

Seiichi Suda,[1] Yuya Minamihata,[1] and Norifumi Takizawa[1] (Shizuoka Univ.,[1])

１．目的

これまでに，過飽和水溶液である海水中において大気中と平衡状態を保っている溶存 CO_2 を $CaCO_3$ として結晶化することによって，低エネルギーで CO_2 を固定化できることを示してきた。この海水中における $CaCO_3$ の結晶成長は，海水中に比較的高濃度で存在する HCO_3^- の解離反応を促進させる必要がある。そこで，局所的な pH の揺らぎにより解離反応を持続的に促進させる方法として海水電解に着目した。その結果，適当な海水電解条件により，カソード側では，電極近傍で OH^- が生成し HCO_3^- の解離反応が促進され，$CaCO_3$ の結晶析出がみられるのに対して，アノード側では酸素が生成し，全体として大気中の CO_2 を固定化できることが分かった。しかし，本システムを持続的に運転させるためにはカソード，アノード両電極に課題があることが分かった。カソード電極については，$CaCO_3$ の電極表面における析出によって，電極反応界面が低下することが分かった。また，アノード電極については，電解条件によって次亜塩素酸イオンの発生が起きやすいことが分かった。 そこで，本研究では，持続的 CO_2 固定化に向けた電極の改善について検討した。

２．実験

カソード電極については，実海水と同種同濃度の無機イオンを含む模擬海水を用いた。陽イオン交換膜（アストム，CMX）を用いて海水電解を行い，pH，析出物の有無及び組成，CO_2 濃度変化について調べた。析出物による電極の変化については，FRA を用いて評価した。また，アノード電極については，電着法により $(Mn,Mo)O_2$ を作製した。0.5M の NaCl 水溶液を用いて電気分解を行い，電解前後の水溶液の組成を ICP により分析するとともに，ヨウ素滴定により酸素発生効率を算出した。

３．結果および考察

カソード電極として，Pt メッシュ，Pt 板，Ni 板を用いて比較検討を行った。0.5 mA cm^{-2}，24 時間，海水電解を行った結果を Fig. 1 に示す。Pt メッシュ及び Pt 板を用いた時には，24 時間の海水電解によって電極抵抗が約 6～14%の増加が見られたのに対して，Ni 板では，約 1%まで抑制できることがわかった。Pt メッシュ及び Pt 板を用いたときは，経時時間とともに電極表面に $CaCO_3$ が厚く被覆していく傾向がみられるのに対して，Ni 板では，電極表面に析出した $CaCO_3$ の薄膜がはく離することによって，Ni 金属表面が露出することが分かった。Pt 板と Ni 板で $CaCO_3$ 被覆膜の接着強度が異なる理由については現在検討中であるが，カソード電極の形状や材料を最適化することによって， $CaCO_3$ の析出に伴う電極抵抗の上昇を抑制できることが分かった。

また，アノード電極については，適当な条件で電着することによって，炭素基材上に Mo が固溶した γ-$(Mn,Mo)_2$ の緻密膜を厚さ約 10～20 μm で得ることができた。0.5 M NaCl 水溶液を用いて電気分解を行った際の酸素発生効率は，固要した Mo 量により大きく変化することが分かった。Mo の固溶量を最適化することによって，95%以上の酸素発生効率を実現できること，それにより次亜塩素酸イオンの生成を大きく抑制できることが分かった。しかし，電気分解後の γ-$(Mn,Mo)_2$ の緻密膜では，一部にはく離やクラックの生成がみられたことから，アノード電極については，さらなる電極作製条件の検討が必要であった。

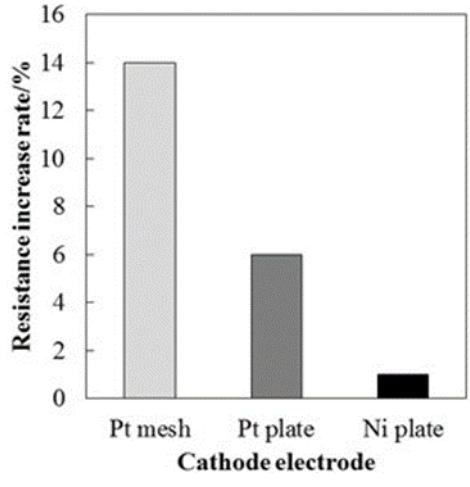


Fig. 1. Change in resistance between anode and cathode electrodes by electrolysis under 0.5mA cm^{-2}.

４．まとめ

本研究では海水電解に着目し， $CaCO_3$ の結晶成長による持続的な CO_2 固定化について検討を行った。持続性の保持のための課題であった両電極材料について検討した結果，材料及び構造の最適化によって大きく改善できることが分かった。

3Q06

Pt/C および Pt-Ru/C を用いた MEA における CO_2 還元の DEMS 測定

○白仁田 沙代子[1]，佐藤 和生[1]，賈 思遠[1]，梅田 実[1,2]（長岡技術科学大学[1], JST ACT-C[2]）

Differenctial Electrochemical Mass Spectroscopy Measurement of CO_2 Reduction at MEA with Pt/C and Pt-Ru/C
Sayoko Shironita[1], Kazutaka Sato[1], Siyuan Jia[1], Minoru Umeda[1,2] (Nagaoka Univ. of Technology[1], JST ACT-C[2])

１．目的

これまでの我々は，直接 CO_2 ガスを固体高分子形セルに流通させると従来の CO_2 電解よりも低い過電圧で還元されることを見出している[1]．これは，Pt/C および Pt-Ru/C 電極触媒を使用した膜電極接合体(MEA)で観測されている．しかしながら，これらの電極触媒上での CO_2 還元は 40-90%と高い効率で起こっているにも関わらず，セル外へ取り出される生成物は数%未満と非常に少ない．そこで，本研究ではセルからの排出ガスを直接，質量分析計に導入し，電極電位に対して実時間の Differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS) 測定により，CO_2 還元電位と生成物の依存性を検討したので報告する．

２．実験

電解質膜として Nafion117 膜，電極触媒として 45.7 wt% Pt/C または 42.5 wt% Pt-Ru/C(Pt:Ru=8:2 atomic ratio) を用いた．触媒有効面積が 3×3 cm^2 となるように二枚のガス拡散層に触媒を塗布し，間に電解質膜を挟み込み，ホットプレスすることにより MEA を作製した(金属使用量 1 mg cm^{-2})．作用極には Pt/C または Pt-Ru/C 電極，対極にはいずれも Pt/C 電極となるようにし，参照極(ダイナミック水素電極(DHE))付の単セルに組み込んだ．セル温度は 80℃，作用極にフル加湿 CO_2(純度 99.995%)または Ar(純度 99.998%)，対極にフル加湿 H_2(純度 99.999%)を乾燥ガス流量 50 cm^3 min^{-1} で供給し，掃引速度 10 mV s^{-1} でサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した．DEMS 測定は，セルの作用極ガス出口を質量分析計(JEOL, JMS-Q1050GC)に接続し，CV 測定と同時に行った．質量分析計のイオン源温度 120℃，イオン化電流 20 μA，イオン化電圧 14 eV に設定した．

３．結果および考察

Pt/C および Pt-Ru/C 触媒を用いて卑側の折り返し電位を 0-0.4 V vs. DHE の範囲で変化させて，DEMS 測定を行った．Fig. 1(a)は，Pt/C 触媒を用いて 0-1.36 V vs. DHE で電位掃引した CV 結果である．CO_2 雰囲気(実線)では，0-0.25 V vs. DHE の還元電流は Ar 雰囲気(破線)とほぼ同じであるが，0-0.3 V vs. DHE のプロトン脱離由来の酸化電流は減少し，0.5 V vs. DHE 付近に CO_2 還元体の再酸化由来の電流ピークが現れている．DEMS 結果は，卑側折り返し電位を 0.4 から 0.2 V vs. DHE まで変化させても m/z=2，16，45 の検出強度は一定であったが，Fig. 1(b)(c)(d)に示すように 0 V vs. DHE とした際は，m/z=2, 16, 45 の検出強度が増加している．Pt-Ru/C 触媒の CV では，Pt/C 触媒と同様に 0.5 V vs. DHE 付近に CO_2 還元体の再酸化由来の電流ピークが観測された(Fig. 2(a))．一方，DEMS 結果(Fig. 2(b)(c)(d))は卑側折り返し電位が 0 V vs. DHE の時，m/z=2, 16，45 の検出強度が卑な電位領域で増加しており，それぞれ水素，メタン，ギ酸由来であると想定される．これらの生成物は，Pt/C と Pt-Ru/C の両触媒において電位依存性があることがわかった．

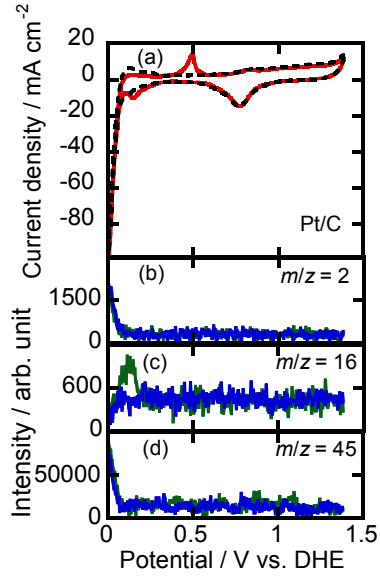


Fig. 1 Cyclic voltammograms at Pt/C MEA obtained under CO_2 (solid line) and Ar (broken line) atmosphere, and mass spectra of *m*/*z*= 2, 16, and 45 under CO_2 atmosphere. Scan rage: 0-1.38 V vs. DHE.

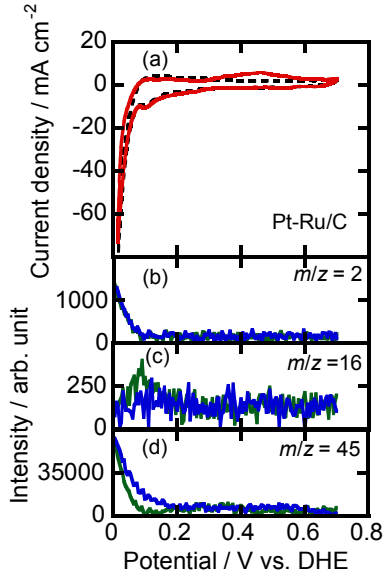


Fig. 2 Cyclic voltammograms at Pt-Ru/C MEA obtained under CO_2 (solid line) and Ar (broken line) atmosphere, and mass spectra of *m*/*z*=2, 16, and 45 under CO_2 atmosphere. Scan rage: 0-0.7 V vs. DHE.

(1) S. Shironita, K. Karasuda, K. Sato, Minoru Umeda, *J. Power Sources*, **240**, 404 (2013).

3Q07

アルカリ水溶液中での Pt 電極のグリセリン酸化活性に及ぼす Ag 修飾の影響

○越智晃久，知久昌信，樋口栄次，井上博史（阪府大）

Effect of Modified Ag on Glycerol Oxidation Activity of Pt Electrode in Alkaline Medium

Akihisa Ochi, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

近年、地球温暖化に関連してバイオディーゼル燃料(BDF)が注目されている。グリセリンは BDF を製造する際に副生するが、BDF の大量生産に伴ってグリセリンの新たな用途開発が必要である。このため、グリセリンを直接型アルコール燃料電池の燃料として利用することが検討されている。グリセリンの電気化学的酸化には Pt などの貴金属電極が用いられてきたが、グリセリン分子には複数の OH 基および C-C 結合が含まれることから、グリセリンの酸化機構は複雑であり、反応性も低く、CO_2 までの完全酸化は進みにくい。また、酸化反応中間体の被毒による触媒活性の低下も課題である。助触媒として第二元素を加えるとアルコール酸化に対する活性および耐久性が向上することはよく知られており、当研究室でも Pd と Ag の合金触媒が Pd よりグリセリン酸化活性が高いことを明らかにしている [1]。本研究では、助触媒として Ag を修飾した多結晶 Pt 電極のグリセリン酸化活性およびグリセリン酸化反応機構を調べた。

２．実験

Cu-upd 法により Cu 単原子層を多結晶 Pt 電極に修飾した後、この電極を Ag^+を含む溶液中に浸すことにより Ag を置換析出させた（Ag/Pt）。電解液には、1 M KOH 水溶液または 0.5 M グリセリンを含む 1 M KOH 水溶液を用いた。また、グリセリン酸化生成物の同定は、in-situ 赤外反射吸収分光法(IRAS)により行った。Ag の被覆率は、Pt の Ag 修飾前後における硫酸水溶液中の吸着水素原子の酸化ピークから得られる電気量の差から算出した。

３．結果および考察

（1 M KOH + 0.5 M グリセリン）水溶液中での Ag/Pt 電極のサイクリックボルタモグラム（CV）を Fig. 1 に示す。この図から、グリセリン酸化電流の立ち上がり電位は、Ag/Pt 電極の方が Pt 電極よりも負電位側にシフトし、酸化電流密度は大きくなった。これらの結果は、Ag/Pt 電極が Pt 電極よりグリセリン酸化活性が高くなったことを示唆している。

種々の電位における IRAS 測定より、Pt 電極では、-0.5 V vs. Hg/HgO 付近から第二級炭素と第一級炭素に結合した OH 基の酸化生成物に起因する吸収ピークが観察され、前者のピーク強度が後者より大きくなったことから、第二級炭素に結合した OH 基の酸化が第一級炭素に結合した場合より起こりやすいことが分かった。これに対して、Ag/Pt 電極でも似た傾向が認められたが、Pt 電極とは異なる電位依存性を示した。

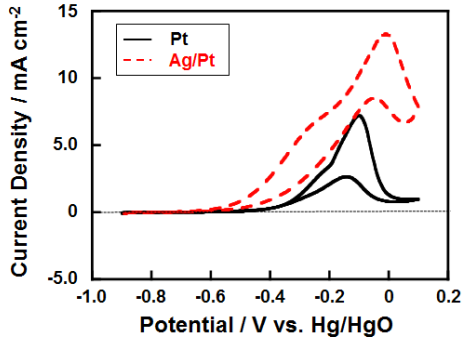


Fig. 1　CVs of Pt and Ag/Pt electrodes in (1.0 M KOH + 0.5 M glycerol) solution. Sweep rate: 20 mVs^{-1}.

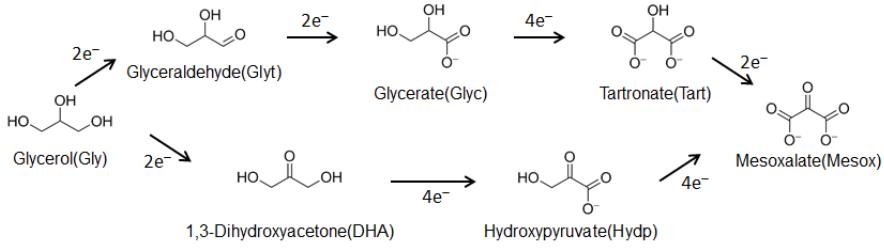


Fig. 2　Reaction mechanism for electrochemical glycerol oxidation reaction[2].

(1) B. T. X. Lam et al., *J. Power Sources*, **297**, 149 (2015).
(2) M. Simoes et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, **93**, 354 (2010).

3Q08

Ag 修飾 Pd 電極上でのグリセリン酸化反応機構の解析

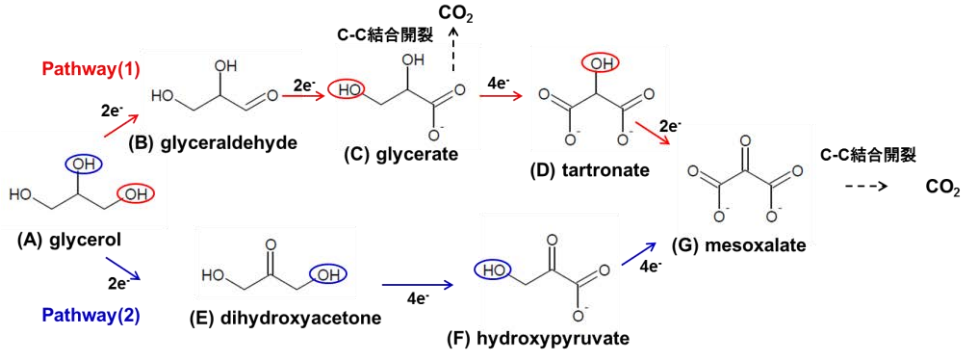
○寺岡夕希，知久昌信，樋口栄次，井上博史（阪府大）

Analysis of Glycerol Oxidation Mechanism on Ag-Modified Pd Electrode

Yuki Teraoka, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

当研究グループでは、Ag 修飾 Pd ナノ粒子触媒が Pd ナノ粒子触媒より高いグリセリン酸化活性を示すことを見出している [1]。しかし、Ag 添加がグリセリン酸化反応機構にどのような影響を及ぼすかについてはまだ明らかでない。グリセリンの酸化反応については Scheme 1 のような反応機構が提案されている [2]。本研究では、反応機構を解析するために Pd 電極上に Ag 原子層を修飾したモデル電極を作製し、in-situ 赤外反射吸収分光法（IRAS）を用いて、グリセリン酸化生成物の同定を行い、その結果に基づいてグリセリン酸化反応機構を推定した。



Scheme 1 Glycerol oxidation mechanism.

２．実験

Cu-upd 法により Cu 単原子層を Pd 電極に修飾した後、この電極を Ag^+を含む溶液中に浸すことにより Ag を置換析出させた（Ag/Pd）。電解液には、1 M KOH 水溶液または 0.5 M グリセリンを含む 1 M KOH 水溶液を用いた。

３．結果および考察

グリセリンを含む KOH 水溶液中での Ag/Pd および Pd 電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を図 1 に示す。Ag/Pd 電極でのグリセリン酸化電流の立ち上がり電位は、Pd 電極より低電位側、すなわち低過電圧側にシフトした。また、グリセリン酸化電流も増大することが明らかになった。

種々の電位で測定した in-situ IRAS の結果から、Ag/Pd 電極の方が Pd 電極よりも低電位側から酸化生成物が検出されることがわかった。また、両電極ともに、立ち上がり電位付近では、第二級炭素に結合したヒドロキシ基が酸化されて化合物 E が生成し、高電位では、第一級炭素に結合した水酸基も酸化され、化合物 B や C などが生成した。また、Ag 添加により、化合物 E から F への酸化反応も促進されることがわかった。

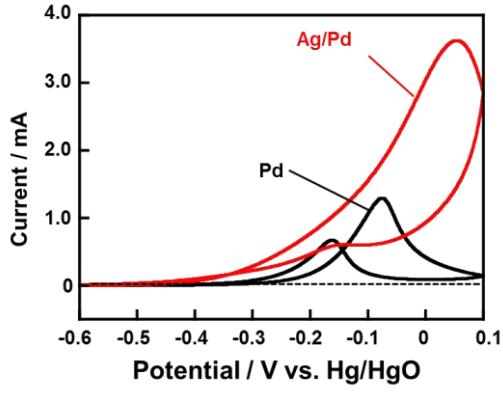


Fig. 1 CVs of Ag/Pd and Pd electrodes in (0.5 M glycerol + 1 M KOH) solution.

(1) L.X.T. Binh et al., *J. Power Sources*, **297**, 149 (2015).
(2) M. Simoes et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, **93**, 354 (2010).

3Q09

高原子価 Mn(V)酸化物 $Ba_3(MnO_4)_2$ を用いた水の電極酸化反応

○小林泰星[1]，青木芳尚[1]，朱春宇[1]，　辻悦司[2]，　幅崎浩樹[1]（北海道大学[1]，鳥取大学[2]）

Electrochemical Water Oxidation by High Valence State Manganese Oxide $Ba_3(MnO_4)_2$

Taisei Kobayashi,[1] Yoshitaka Aoki,[1] Chunyu Zhu[1], Etsushi Tuji[2], and Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido Univ.[1] Tottori Univ.[2])

１．目的

過電圧の小さな酸素発生電極触媒の創成は，人工光合成プロセス (水電解) の効率向上のために欠かすことができない要素である．植物の光化学系 II における酸素発生中心は $CaMn_4O_5$ マンガン 4 核クラスターで構成され，そこではわずか 0.16 V 程度の過電圧で酸素発生反応が進行する．この反応過程では，Mn の一部が高原子価 V 価状態に変化し，これが酸素発生反応の律速段階とされる O-O ペルオキシ結合の形成を促進するため，反応に重要な役割を担うとされる[1]．このような高原子価金属酸化物では，金属 d 軌道の披占準位と酸素の p 軌道がエネルギー的に非常に近いため強い混成を起こし，興味深い物性を発現する．本研究では $Mn^{V}O_4^{3-}$ オキソ酸からなる $Ba_3(MnO_4)_2$ を電極として用いた際のアノード分極時における酸化反応についての検討をおこなった．

２．実験

$BaCO_3$, MnO_2 を化学量論比で混合し，乾燥空気中 900°C で 8 h 焼成した．再度混合した後，同様の条件下で 48 h 焼成することで $Ba_3(MnO_4)_2$ 粉末を得た．$Ba_3(MnO_4)_2$，カーボンブラック (Valcan XC-72R) , PTFE バインダーを混合し，15 MPa で一軸成形することで $Ba_3(MnO_4)_2$ ペレット電極を作製した．作製したペレットを作用極とし，過塩素酸ナトリウム中性水溶液中で電気化学測定をおこなった．電極試料は XRD，XAS および Raman 分光法により評価した．

３．結果および考察

XRD および Mn L_{III}-edge XAS 測定より，合成した試料は 5 価 Mn 酸化物単一相であることを確認した．作製したペレット電極を用いて電気化学測定をおこなったところ，0.6 V (vs. Ag/AgCl) 付近からアノード電流の立ち上がりが観察された．しかし，アノード分極中に酸素の発生は確認できず，長時間分極すると 4 価の還元生成物が形成することが *in-situ* XANES 測定より明らかとなった．また，試料を ATO 導電助剤と混合した場合には，0.6 V において電流の立ち上がりは見られなかった．アノード分極時の電極表面を *in-situ* Raman 分光法で観察したところ，アノード電流が流れる電位において O-O ペルオキシ結合に帰属されるピークが出現した．これはアノード分極により $Mn^{V}O_4^{3-}$ の O^{2-}アニオンが H_2O とレドックスを起こし，さらにこの反応により生じた強い酸化力をもった Mn オキソ酸が，カーボンと反応することでアノード反応が進行していると推測される．

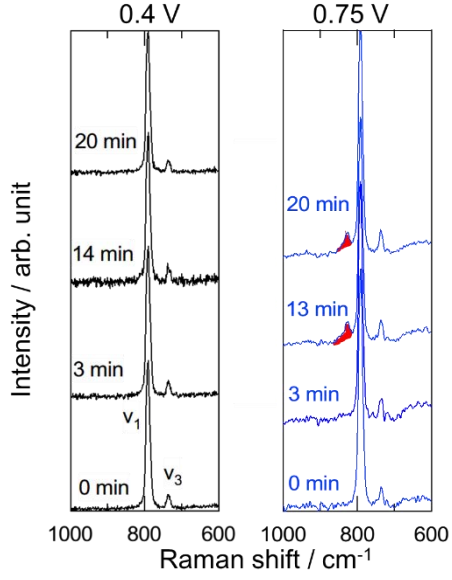


Fig.1 *in-situ* Raman spectra of $Ba_3(MnO_4)_2$ electrode during anodic polarization in 0.1 mol dm^{-3} $NaClO_4$ solution.

(1) J. P. McEvoy et al. Chemical Reviews, 106, 4455 (2006).

3Q10

p 型酸化銅電極の特性

○千野光貴,三浦恭平,河野芳海,前田康久 (静岡大学)

Characteristics of p-type Cu_2O electrode

Koki Chino, Kyohei Miura, Yoshimi Kohno, Yasuhisa Maeda (Shizuoka Univ.)

１．目的

Cu_2O は、約 2.0 eV のバンドギャップを有した p 型半導体であり、可視光応答型光触媒や太陽電池への応用が期待されている。Cu_2O の伝導体の下端のエネルギー位置は水の還元電位よりも負であり、可視光吸収により生じた伝導体の励起電子の高い還元力により、種々の化学種の光還元反応が起こるものと予想される。本研究では、電位パルス電析により Cu_2O 膜の作製を行い、調製した Cu_2O 膜の半導体電極特性を明らかにすることを目的とした。

２．実験

0.15 M 乳酸を含有した 10 mM $CuSO_4$ 水溶液を電解液として、電位パルス電析(カソード電位：-0.40 V，アノード電位：0.00 V vs Ag/AgCl，パルス幅 τ ：0.1~1.0 s，電析時間：1~2 h)により、チタン基板上に膜を析出させた。析出膜を空気下 350℃にて 1 時間熱処理をすることにより Cu_2O を得た。SEM および XRD により膜の表面状態と構造を調べた。また、電極/溶液界面での Mott-Schottky プロット、光電流のアクションスペクトルにより、作製した Cu_2O 膜の半導体電極特性を検討した。光源にはキセノンランプを用いた。

３．結果および考察

電位パルス電析によりチタン基板上に析出した膜の SEM 像を Fig.1 に示す。パルス幅が短くなるにつれ粒子サイズが小さくなる傾向が見られた。析出膜の XRD 測定では、Cu ピークのみが現れ、熱処理後に Cu_2O と Cu ピークが確認された。熱処理後の膜の深さ方向の分析により、膜の厚さは約 5 μm で、表面からの約 1 μm までの Cu_2O 層とより深いところで Cu 層となっていることが示唆された。Fig.2 は種々のパルス幅にて析出させた Cu_2O 膜の可視光(波長：490 nm，強度：4.8 mW/cm^2)照射に対する光電流応答である。τ =1.0 s から τ =0.5 s とパルス幅が短くなると応答電流値は大きくなり、τ =0.5 s で最大値となった。粒径の小さい Cu_2O では、励起電子と正孔の分離がスムーズに進むものと考えられる。τ =0.5 s で作製した Cu_2O 膜の光電流量子効率は 10.0%となった。

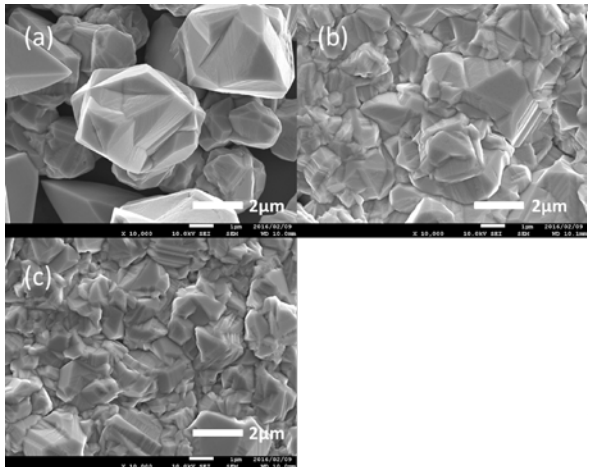


Fig.1 SEM images of the films by potential pulse deposition
a： τ =0.9 s , b： τ =0.5 s , c： τ =0.1 s

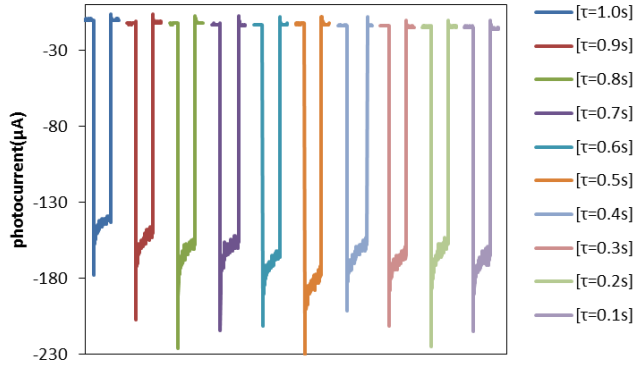


Fig.2 Photocurrent response of the Cu_2O film to visible light irradiation

3Q11

金属フタロシアニン系触媒の電気化学的炭酸ガス還元特性

○坂本遥一郎[1]，高瀬聡子[1,2]，清水陽一[1,2]（九工大院工[1]，JST・ACT-C[2]）

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide of Metal-Phthalocyanines

Yoichiro Sakamoto,[1] Satoko Takase[1,2] and Youichi Shimizu [1,2] (Kyushu Inst. of Tech.,[1] JSC・ACT-C[2])

１．目的

温暖化ガスの CO_2 固定化法として電気化学的還元法による炭化水素化が検討されている。しかし、過電圧が大きく競争反応が存在するために電流効率が低く、高選択性の触媒が必要である。本研究では、CO_2 還元触媒として報告がある金属フタロシアニン(MPc）に着目し、反応効率向上のためにガス拡散型カーボン電極に担持し CO_2 還元反応活性を評価し電極抵抗をインピーダンス法により調べた。

２．実験

市販粉末の MPc（MnPc, CoPc, CuPc, NiPc, ZnPc, SnPc）を担持した触媒層カーボン粉末とガス拡散層用カーボン粉末をニッケルメッシュ集電体とともにホットプレスにより一体形成してガス拡散型カーボン電極(GDE)を作製した。これらの MPc-GDE をフォルダーに取り付け、電極のガス拡散層側から CO_2 または N_2 を流通させ、0.1M-$KHCO_3$ 水溶液中 30℃で分極測定を行った。なお対極には Pt を、参照極には Ag / AgCl 電極を用いた。反応生成物は定電位条件で得られたサンプルをガスクロマトグラフィー(GC) を用いて分析した。また同様の測定系を用いて交流インピーダンス測定により抵抗成分を分析した。MPc のキャラクタリゼーションは、XRD、UV-vis 等により行った。

３．結果および考察

市販粉末の XRD パターンより MnPc, CoPc, CuPc, NiPc, ZnPc は β 相であり電極担持後も結晶相は変化がないことを確認した。IV 曲線から-1000mV vs. Ag/AgCl において CO_2 雰囲気と N_2 雰囲気で電流値の比較を行ったところ、MnPc, CoPc, NiPc, CuPc-GDE では CO_2 流通時の電流値が大きく、CO_2 との反応活性が大きいことが示唆された。一方、MPc なし、ZnPc、SnPc-GDE では、その傾向が見られなかった。そこで、電解生成物の分析結果から、-1000mV vs. Ag/AgCl 定電位条件において CoPc-GDE で CO と H_2、CuPc-GDE では H_2 を確認した。CoPc-GDE の CO 生成のファラデー効率は、5.24%であった。また-1200mVvs. Ag/AgCl 条件では、CoPc、NiPc、CuPc、ZnPc-GDE で CO 生成を確認し、生成量は CoPc > CuPc > NiPc > ZnPc の順番になった。ファラデー効率についても同様の順番となった。交流インピーダンス測定より分極抵抗(Rp)をもとめた。（表１）CoPc-GDE で N_2 雰囲気時と比較して CO_2 雰囲気時に大きく分極抵抗が低下したことより、CoPc の CO_2 還元触媒活性が示された。

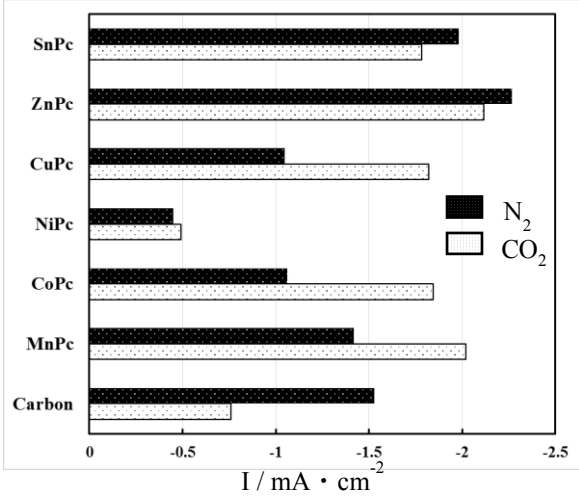


Fig. 1 The current value of the GDEs loaded with various MPcs at 1000 mV vs. Ag/AgCl in N_2 or CO_2 atmosphere.

Table 1 The products concentration and the Rp values for the electrolysis of the GDEs loaded with various MPcs at -1000 mV vs. Ag/AgCl.

	CO / ppm	H_2 / ppm	Rp(N_2) / Ω	Rp(CO_2) / Ω
Carbon	**ND**	**ND**	**1.467**	**1.97**
MnPc	**ND**	**ND**	**1.847**	**1.282**
CoPc	**36.425**	**205.208**	**3.307**	**1.82**
NiPc	**ND**	**ND**	**2.672**	**2.794**
CuPc	**ND**	**160.656**	**2.057**	**2.382**
ZnPc	**ND**	**ND**	**4.09**	**2.754**
SnPc	**ND**	**ND**	**1.609**	**1.66**

3Q12

新規な貴金属的性質を有する遷移金属リン化合物系水電解用酸素生成アノード材料

○鈴木伸明，堀江俊男，北原　学，村瀬雅和，篠崎数馬，森本　友（豊田中央研究所）

Novel Noble-Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction in Acidic and Alkaline Media

Nobuaki Suzuki, Toshio Horie, Gaku Kitahara, Masakazu Murase, Kazuma Shinozaki, and Yu Morimoto (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc.)

１．目的

本報の目的は新規複合遷移金属リン化合物 TiMP(M: 3d 遷移金属)の固体高分子膜水電解用アノードとしての特性を把握し、既存材料と比較することにある。遷移金属リン化合物(TiP, VP, etc.)の耐酸導電性[1]と M の触媒活性(ハーバーボッシュ法の Fe 等)とから本材料に注目し、スパッタで薄膜を作製し電気化学評価を行った。

２．実験

試料:薄膜.

① RF スパッタ膜：TiMP(M = Cr-Ni), IrO_2, RuO_2,　室温成膜　膜厚 150~400nm
　基板：ガラス板(コーニング社)、または、酸洗 Ti 板(1M HF + 2M H_2O_2 + 3g/L カフェインで 3 分)
② 焼き付け膜：IrO_2, RuO_2,　基板：Ti 箔
③ Pt 箔(濃硝酸で表面洗浄 30s)

測定：三極式標準セル(固定電極方式)

① 電解液：0.5M H_2SO_4 (pH = 0), 1M Na_2SO_4 (pH = 6.8), 0.1M K-Pi (pH = 6.8, 9.3), 1M KOH (pH = 14)
② サイクリックボルタンメトリー(掃引速度 50mV/min, 200mV/s)
　アノード分極曲線(掃引速度 50mV/s)
　クロノアンペロメトリー(2.199V/RHE)
③ 対極：Pt, 参照電極：Ag/AgCl

３．結果および考察

① TiMP(M=Mn を除く)は、貴金属的な耐食導電性を示した.
② 図 1 に TiMP の酸素発生活性(OER 活性)として、0.5M H_2SO_4, 2.199V/RHE における、電流密度 i_{ox} を示す。OER 活性は M の d 電子数に対して火山型の依存性を示す。これは、M が OER の活性中心となっていることを示唆する.
③ 図 2 に TiCoP の OER 活性の指標となる酸素発生過電圧(i = 1mA/cm^2)の pH 依存性を示す。TiCoP は、IrO_2, RuO_2 には及ばぬものの、Pt と同程度の OER 活性を示すことが分かった.

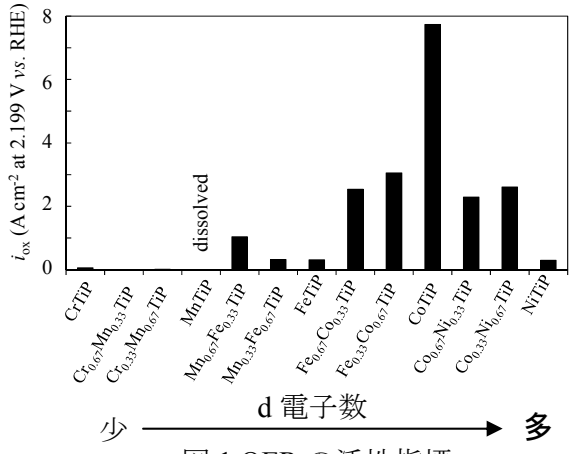


図 1.OER の活性指標
電流密度(0.5M H_2SO_4, RHE=2.199V)

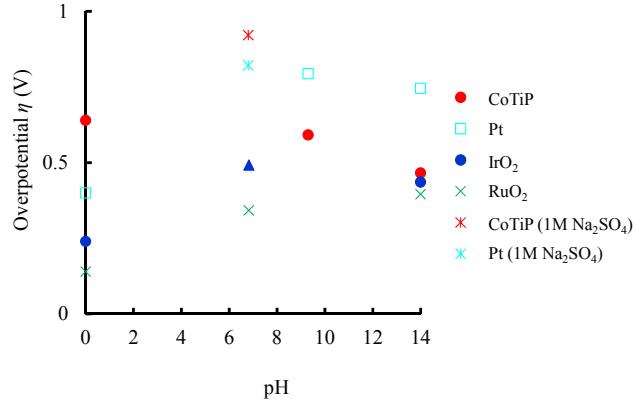


図 2.OER の活性指標
酸素発生過電圧(i = 1mA)

(1) M. V. Gerasimov, and Yu. N. Simirskii, *Metallurgist* 52 7-8, 477 (2008).

3Q17

Development of novel electrocatalyst for oxygen evolution reaction based on iridium-based nanoparticles loading on carbon nanotubes

Yilei Shi[1], Jun Yang[1], Tsuyohiko Fujigaya[1,2,3] and Naotoshi Nakashima*[1,2]
(Department of Applied Chemistry, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan,[1] WPI-I2CNER, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan,[2] PRESTO, JST, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan.[3])

1. Introduction

Water electrolyzer using polymer electrolyte membrane (PEM) has been attracting intensive attention to produce hydrogen due to its high efficiency and gas purity. IrO_x is the best choice for oxygen evolution reaction (OER) catalyst due to its high OER activity and stability in strong acid media. To reduce the use of such a noble metal oxide, IrO_x needs to be dispersed on conductive supporting materials. However, IrO_x on the conventional supporting material such as carbon black (CB/IrO_x) showed the short stability at the high potential on anode due to CB corrosion. In this regard, multi-walled carbon nanotube (MWNT) is expected to be a suitable support for IrO_x owing to its highly graphitized surface. However, loading of metal nanoparticle on pristine MWNT is difficult unless MWNT was highly oxidized since the MWNT surface possesses no anchoring group. In this study, therefore, we attached the IrO_x nanoparticles on polybenzimidazole (PBI) coated pristine MWNT (MWNT/PBI) in which PBI acts as the anchoring layer and expect for enhanced durability for OER.

2. Experimental

10mg of MWNT/PBI dissolved in 30 mL ethylene glycol/water solution (v/v=6:4) and 7.9mg of $IrCl_3 \cdot xH_2O$ dissolved in 20 mL ethylene glycol/water solution was mixed and set in the oil bath and reflux at 160 ºC for 6 hours under N_2 gas. The MWNT/PBI/Ir was collected by filtration. The catalyst was oxidized by an electrochemical method to get MWNT/PBI/IrO_x. For comparison, CB/IrO_x and CB/PBI/IrO_x were prepared by the same method.

3. Results and Discussion

The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis and found ca. 25 wt% of Ir was loaded. Scanning transmission electron microscopy revealed the particle size was ca. 1.2±0.2 nm. The catalysts were polarized at a constant current density of 1 mA cm^{-2} and the potential was monitored against time in 0.05 M H_2SO_4 at 25 °C. Fig. 1 shows that MWNT/PBI/IrO_x exhibited the constant potential up to ca. 21 h while CB/IrO_x and CB/PBI/IrO_x showed the constant potential up to ca. 5 h. Such an enhanced durablity for MWNT/PBI/IrO_x makes it a promising OER catalyst in acid media.

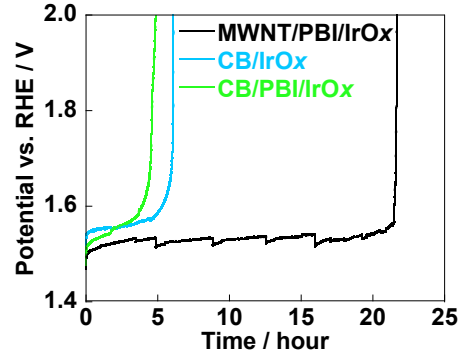


Fig. 1 Plots of the potential of MWNT/PBI/IrO_x (black), CB/IrO_x (blue) and CB/PBI/IrO_x (green) as the function of time, at a constant current density of 1 mA cm^{-2}.

References

(1) P. Strasser et al., *ACS Catal.*, **2**, 1765-1772 (2012).
(2) C. Mertenb et al., *J.Power Sources*, **176**,444-451 (2008).
(3) N. Nakashima et al., *small*, **5**, 735-740 (2009).

3Q18

過電圧自己制御機能を有するナノ／アモルファスハイブリッド触媒の開発

○川口健次*，盛満正嗣（同志社大）

Development of the Nano/Amorphous Hybrid Catalyst with Self-controlled Overpotentials

Kenji Kawaguchi* and Masatsugu Morimitsu (Doshisha Univ.)
*E-mail: kkawaguc@mail.doshisha.ac.jp

１．目的

鋼板の電気亜鉛めっきに代表される硫酸水溶液を用いる工業電解プロセスでは，チタン基板を IrO_2 と Ta_2O_5 の混合酸化物触媒層で被覆した電極が酸素発生用アノードとして実用化されている[1]．この IrO_2-Ta_2O_5/Ti 電極を銅電解採取や電解銅箔製造プロセスに適用すると，電解浴中に不純物として溶存する Pb^{2+}がアノード上に PbO_2 として電着し，更に，アノード上に電着した PbO_2 は電解停止時に非導電性の $PbSO_4$ に部分的に還元され，連続的な使用において電解電圧が上昇するという問題があった[2,3]．本講演者らは，電極作製時の熱分解温度と前駆体溶液中の金属組成を変化させて，5-10 nm 程度の IrO_2 粒子が非晶質の Ta_2O_5 マトリックス中に高分散した，ナノ／アモルファスハイブリッド触媒の作製に成功し[4,5]，このハイブリッド触媒上では，電解時の PbO_2 電着を完全に抑制できることを既に報告した[5,6]．本講演では，IrO_2-Ta_2O_5 ハイブリッド触媒の作製方法，結晶構造および表面形態，酸素発生開始電位や PbO_2 電着開始電位などの電気化学特性について，従来から用いられている IrO_2-Ta_2O_5 触媒との比較とともに報告する．

２．実験

IrO_2-Ta_2O_5/Ti 電極は，前処理したチタン基板上に Ir (IV)と Ta (V)を含む前駆体溶液を浸漬塗布後，熱分解する工程を繰り返して作製した．前駆体溶液中の Ir と Ta の組成を 80 : 20～50 : 50 mol%，熱分解温度を 380 ºC～470 ºC の範囲で変化させた．作製した電極は，硫酸浴および硝酸浴を用いてサイクリックボルタメトリーで酸素発生特性を評価し，硫酸鉛浴および硝酸鉛浴中における定電流電解により PbO_2 の電着試験を行った．また，表面形態を SEM により観察し，結晶構造を XRD により解析した．尚，電極作製方法，電気化学測定，SEM，XRD の詳細は既報[1-6]の通りである．

３．結果および考察

熱分解法により作製した IrO_2-Ta_2O_5 触媒（組成 Ir : Ta = 80 : 20 mol%，熱分解温度 470 ºC）の典型的な表面は，IrO_2 偏析粒子部，平坦部，クラック部から構成され，偏析した IrO_2 粒子のサイズは 100 nm 以上である[1]．Fig. 1 に組成 Ir : Ta = 50 : 50 mol%，熱分解温度 380 ºC で作製した IrO_2-Ta_2O_5 触媒の表面形態を示した．この場合，100 nm 以上の IrO_2 粒子は完全に消失し，高倍率の SEM で確認すると 5-10 nm 程度の IrO_2 粒子が非晶質の Ta_2O_5 マトリックス中に高分散されていることが判った．

上記 2 種類の電極について，硫酸浴と硝酸浴中におけるアノード分極曲線から酸素発生特性を評価した結果，Ir : Ta = 50 : 50 mol%，380 ºC の電極の方が酸素発生開始電位は卑な値を示した．更に，硝酸鉛浴中での PbO_2 電着試験の結果，Ir : Ta = 80 : 20 mol%，470 ºC の電極では電流効率が 95.8 %であったのに対し，Ir : Ta = 50 : 50 mol%, 380 ºC の電極では PbO_2 の電着は完全に抑制された．

以上の結果から，IrO_2 粒子の形態を 100 nm 以上の偏析した状態からナノ粒子として非晶質の Ta_2O_5 マトリックス中に高分散させることにより酸素過電圧が低下し，更に，PbO_2 の結晶化過電圧が増加したことが明らかとなった．

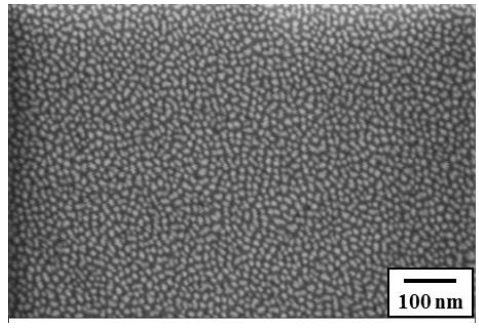


Fig. 1 Surface morphology of the nano/amorphous hybrid catalyst.

(1) K. Kawaguchi and M. Morimitsu, *Electrochemistry*, **83**, 256 (2015).
(2) K. Kawaguchi and M. Morimitsu, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 282 (2015).
(3) K. Kawaguchi and M. Morimitsu, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 673 (2015).
(4) K. Kawaguchi, G. M. Haarberg, and M. Morimitsu, *Electrochemistry*, **77**, 879 (2009).
(5) K. Kawaguchi, G. M. Haarberg, and M. Morimitsu, *ECS Trans.*, **50(19)**, 75 (2013).
(6) K. Kawaguchi and M. Morimitsu, *Journal of MMIJ*, **131**, 129 (2015).

3Q19

アルカリ形燃料電池・水電解による重水素同位体分離係数の測定

○小河亮太[1]，松島永佳[2]，上田幹人[2]（北大工[1]，北大院工[2]）

The measurement of separation factor of deuterium isotope by alkaline fuel cell and water electrolysis

Ryota Ogawa[1], Hisayoshi Matsushima[2] and Mikito Ueda[2]
([1]Faculty of Engineering, Hokkaido Univ., [2]Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ.)

１．目的

福島第一原子力発電所から排出される多量の汚染水には、水素放射性同位体であるトリチウムが含まれており、その分離・回収技術の確立が急務である。水電解法は、他の方法と比べ格段に高い分離効率を有することが知られているが[1]、消費電力が莫大であるため汚染水処理への応用は非現実的と考えられている。我々は、水電解と燃料電池を組み合わせることで、電解時に発生する水素ガスや酸素ガスを燃料電池発電に利用し電気エネルギー回収を図る、新たな省エネルギー型水電解法を研究している。

以前の発表では、Nafion 膜を用いた固体高分子形燃料電池（PEMFC）において、発電中に水素同位体である重水素が優先的に反応し、同位体分離が可能であることを報告した[2]。一方でアルカリ形水電解への応用を考慮した場合、プロトン導電膜が劣化する問題がある。そこで本研究では、PEMFC に代わりアルカリ膜形燃料電池（AMFC）を用いた重水素同位体分離を調べた。また、AMFC に水素ガスを供給するニッケル・コバルト系合金を電極に用いたアルカリ形水電解も併せて検討し、その重水素分離係数 α を測定した。

２．実験

AMFC では電解質膜にアニオン交換膜（株式会社トクヤマ製）、アノードおよびカソードにはカーボンに白金触媒を担持（Pt 0.5 mg cm^{-2}）したガス拡散電極を用いた。ガス流量はマスフロー制御装置で調整し、軽水素（H）と重水素（D）の混合比を 10:1 に固定し、発電前後の水素ガス中に含まれる D/H の割合を四重極質量分析計（Q-Mass）で計測した。水電解では、カソードに種々の電極材料（Ni、$NiCo_2O_4$、$NiCo_{0.2}La_{0.8}O$）、アノードに Ni を用いた。電解質は D を 10 at %含む 1 M KOH とし、定電流電解（0.1-5.0 A）で実験を行い、そのとき発生する水素ガス中の D/H 比を Q-Mass で計測した。

３．結果および考察

AMFC に H_2 と D_2 の水素混合ガスを供給し、室温にて電流 0.1 A（水素利用率 21 %）で発電させた。Fig.1 に発電前後の Q-Mass で得られた各質量数のイオン化電流を示す。発電開始前では、AMFC を介したガス中には、供給混合ガスに存在しなかった質量数 3 のイオン化電流が大きく検知された。これは、白金触媒上で同位体交換反応（$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$）が起きたためと考えられる。また Fig.1 より、発電後に質量数 3（HD）と質量数 4（D_2）のイオン化電流が顕著に減少し、PEMFC と同様に AMFC でも重水素が優先的に反応し、生成水中に重水素が濃縮されることがわかった。このときの分離係数を算出すると α ＝2.2 であった。

水電解では、電流 5.0 A にて電解を行うと、Co 合金系では Ni 単体より 0.2 V 程度セル電圧が増加し、重水素分離係数 α ＝8.0 となった。

以上の結果から、水電解法に AMFC を組み合わせる省エネルギー型電解法では、エネルギー回収のみならず、水素同位体の液中への濃縮を水電解単独よりも効率的に行えることが示唆された。

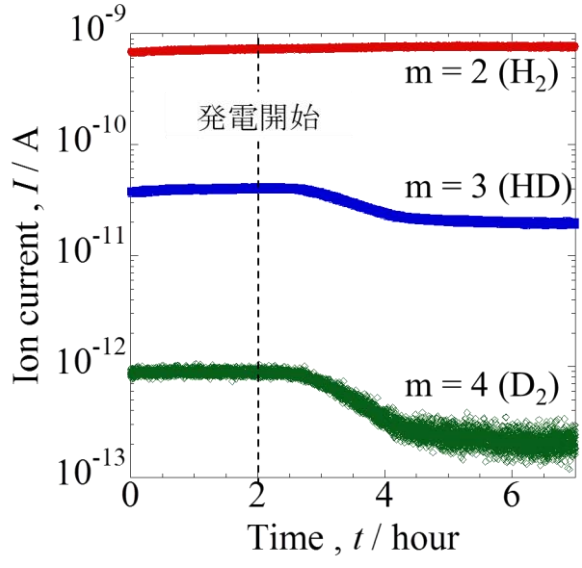


Fig. 1 Transient behavior of Q-Mass ion current for mass number m = 2, 3 and 4 during AMFC operation (0.1 A, 0.45V, 25℃).

参考文献

[1] D. L. J. Stojic et al., *Int. J. Hydrogen Energy* , **19** , p.587 (1994)

[2] 渋谷章太、松島永佳、上田幹人、2015 年電気化学秋季大会（埼玉工業大学 ， p. 129）

3Q20

バイポーラ型電解槽のリーク電流および逆電流の評価

○小林貴之[1]，内野陽介[2]，長谷川伸司[2]，永島郁男[3]，砂田良雄[4]，真鍋明義[5]，松澤幸一[1]，河野雄次[1]，光島重徳[1,6]（横浜国大院工[1]，旭化成(株)[2]，川崎重工業(株)[3]，ティッセンクルップ・ウーデ・クロリンエンジニアズ(株)[4]，デノラ・ペルメレック(株)[5]，横浜国大 IAS[6]）

Evaluation of leak and reverse current in a bipolar electrolyzer
Takayuki Kobayashi,[1] Yousuke Uchino,[2] Shinji Hasegawa,[2] Ikuo Nagashima,[3] Yoshio Sunada,[4] Akiyoshi Makabe,[5] Koichi Matsuzawa,[1] Yuji Kohno,[1] and Shigenori Mitsushima[1,6] (Graduate School of Engineering. Yokohama National Univ.,[1] Asahi Kasei, Corp.,[2] Kawasaki Heavy Industries, Ltd.,[3] ThyssenKrupp Uhde Chlorine Engineers, Ltd.,[4] De Nora Permelec, Ltd.,[5] IAS. Yokohama National Univ.[6])

１．目的

バイポーラ型電解槽はモノポーラ型と比較して小さな電流で運転可能であるため，高電流密度での大規模電解槽に適する[1]．しかし，電解液のマニフォールドがイオン電流の漏洩回路を形成しリーク電流が流れる．電解停止時には，電極上で電解時とは逆向きの酸化還元反応が進行し，マニフォールドにも逆電流が流れる[2]．逆電流は電極劣化の原因となると考えられている[3-4]．再生可能エネルギーのような変動電源を利用するためには逆電流の低減が必要であるが，その発生機構など不明な点も多い．そこで本研究では，逆電流の基礎検討として 2 エレメントの電解槽の運転条件と逆電流の関係を調査した．

２．実験

アノード，およびカソードは Ni メッシュ，隔膜には Nafion 膜(デュポン，NRE212CS)を使用した．なお，電極投影面積は 27.8 cm^2 である．アノード室，カソード室には 7M(= mol dm^{-3})水酸化ナトリウム水溶液を常に 100 mL min^{-1} 供給した．100~600 $mAcm^{-2}$ で 60 分間定電流電解してリーク電流を，電解停止後外部を開路として 150 分間逆電流を測定した．また，アノードターミナル側のセルのセル電圧を U_1，カソードターミナル側のセルのセル電圧を U_2 として測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 にリーク電流と逆電流(Fig. 1-a)ならびにセル電圧(Fig. 1-b)の挙動を示した．ここで，60 分(破線)より前がリーク電流，後が逆電流である．負荷電流密度とともに，リーク電流も大きくなった．ただし，リーク電流は各々の U_1，U_2 が分解電圧以下でも U_1+U_2 は分解電圧以上であるため，小さな電流密度のときはリーク電流の割合が高かった．また，負荷電流密度を大きくすると，逆電流が流れる時間が長くなった．U_1 は電解直後から約 1.3V であったのに対し，U_2 は逆電流が流れた約 80min まで約 1.3V であり，その後，約 0.3V に減少した．電解停止時には電解槽の両端の電極では状態変化は起こらないと考えられるので，バイポーラプレート上のアノード側の変化が逆電流と対応していると考えられる．アノード側の電極表面の $NiOOH/Ni(OH)_2$，あるいは溶存，残留の O_2/OH^-，カソード側の電極表面の $Ni(OH)_2/Ni$，あるいは溶存，残留の H_2/OH^-のうち 1.3V を示す組み合わせは，アノードの還元と溶存水素の酸化であると考えられる．

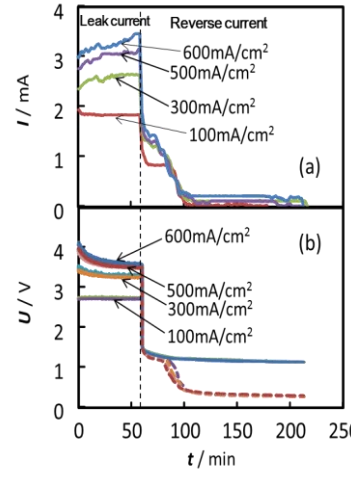


Fig. 1 Leak or reverse current (a) and cell voltages for U_1(solid line) and U_2(dashed line) (b) as a function of time.

Fig. 2 に負荷電流密度と逆電流の電気量 $Q_{r,total}$ との関係を示す．$Q_{r,total}$ は負荷電流密度とともに増加した．逆電流が流れている間のセル電圧はほとんど負荷電流密度に関わらないことから，電解時に負荷電流密度が大きいほどアノードの酸化が進むため，電気量が大きくなったと考えられる．

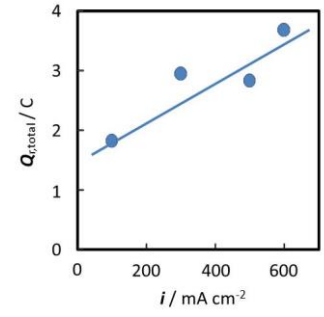


Fig. 2 Electric charge of the reverse current as a function of the current during electrolysis

付記　本研究はアルカリ水電解研究部会の活動の一環として行った．

参考文献

1) 日本ソーダ工業会編，ソーダ技術ハンドブック， p. 28 (2009).
2) WO 2013/141211 A1.
3) J. DIVISEK, *J. APPL. Electrochem*., **20**, 186 (1990).
4) F. Hine, Handbook of Chlor-Alkali Technology, vol. **2**, p. 394 (2005).

3Q21

マイクロエマルションを用いたトルエンの電解水素化反応

○脇坂　暢[1,2]，國武雅司[3]（山梨大[1]，JST さきがけ[2]，熊本大[3]）

Electrochemical Hydrogenation of Toluene by Using a Microemulsion Method

Mitsuru Wakisaka[1,2] and Masashi Kuniatke[3] (Univ. of Yamanashi,[1] JST PRESTO,[2] Kumamoto Univ.[3])

１．目的

トルエン/メチルシクロヘキサン(MCH)系に代表される有機ハイドライド法は，近年，優れた水素貯蔵輸送技術として注目を浴びている[1]．再生可能エネルギーの余剰電力の有効活用，総合的なエネルギー変換効率の向上といった観点から，水とトルエンから MCH を直接電解合成することが望まれている．これまでに，膜電極接合体(MEA)を用いたトルエンの直接電解水素化の成功が報告されている[2-4]．

本研究では，MEA ではなくマイクロエマルションを反応場とした 新規トルエン電解水素化の検討を行った．

２．実験

本研究では，　1-ドデカンスルホン酸ナトリウムと t-ブチルアルコールを界面活性剤として添加したトルエン/1 M H_2SO_4 水溶液系マイクロエマルションを電解液に用いた．Fig. 1 左は調製したマイクロエマルションの写真であり，室温において油相，界面活性剤中間相，水相に分離する．この相分離構造を利用し，一室型電解槽においてトルエンの電解水素化を試みた．中間相にカソード(鏡面 Pt 平板または Pt 黒電極)を配置し，水相にアノード(Pt 黒電極)をそれぞれ配置した(Fig. 1 右). 参照極には 1 M H_2SO_4 溶液の可逆水素電極(RHE)を用いた. 油相をガスクロマトグラフィー分析することで生成物の定量を行った．

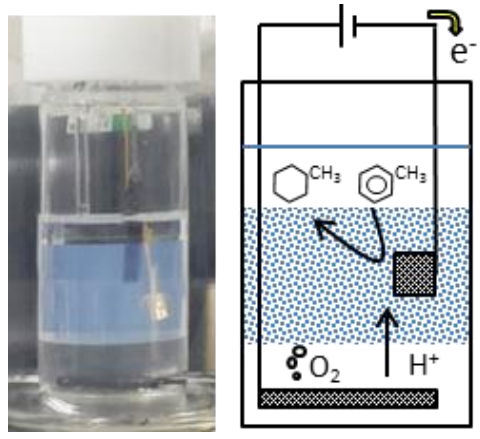


Fig. 1. A photo of the prepared toluene microemulsion and a schematic diagram of the single-compartment cell for the hydrogenation.

３．結果および考察

Fig. 2 にカソードに Pt 平板電極を用いた時のトルエンの定電位電解のクロノアンペログラムを示す. トルエンを含まない 1 M 硫酸水溶液中における水素発生電流に比べ約 5 倍の還元電流が得られ，トルエンの水素付加反応がマイクロエマルション中で進行することが明確に示された[5]．

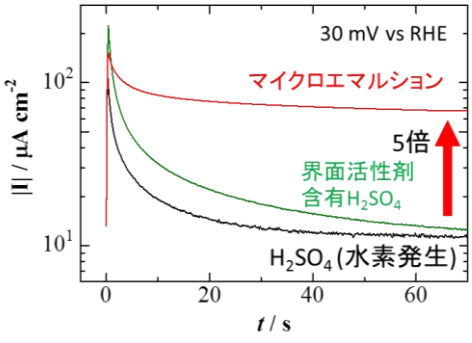


Fig. 2. Chronoamperograms at a flat Pt electrode.

トルエン/MCH 変換ファラデー効率は Pt 電極の表面構造に強く依存することが初めて明らかとなった．平滑な鏡面 Pt 平板電極を用いた場合，ファラデー効率は 20%未満であった．この低いファラデー効率は，生成したメチルシクロヘキサンがさらに水素化され，シクロヘキサンとメタンに分解してしまったためである．他方，比表面積の大きい Pt 黒電極を用いた場合，ファラデー効率は約 80%まで向上し，シクロヘキサンの生成は確認されなかった[5]．

本研究は科学技術振興機構さきがけの支援のもと実施された．関係各位に深く感謝する．

(1) Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo and H. Nishijima, *Int. J. Hydrog. Energy*, **31**, 1348 (2006). (2) P. Wang, T. Minegishi, G. Ma, K. Takanabe, Y. Satou, S. Maekawa, Y. Kobori, J. Kubota and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2469 (2012). (3) V. Kalousek, P. Wang, T. Minegishi, T. Hisatomi, K. Nakagawa, S. Oshima, Y. Kobori, J. Kubota and K. Domen, *ChemSusChem*, **7**, 2690 (2014). (4) S. Mitsushima, Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato and Y. Nishiki, *Electrocatalysis*, 2015. DOI: 10.1007/s12678-0289-3. (5) M. Wakisaka and M. Kunitake, *Electrochem. Commun.*, **64**, 5 (2016).

3Q22

大電極面積化トルエン電解水素化用電解槽の性能評価及び特性向上

○長澤兼作[1]，澤口裕喜[1]，森田直人[1]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，加藤昭博[2]，錦善則[2]，光島重徳[1,3]
（横浜国大院工[1]，デノラ・ペルメレック(株)[2]，横浜国大 IAS[3]）

Improvement of electrolyzer of toluene hydrogenation for scale-up technology
Kensaku Nagasawa,[1] Yuki Sawaguchi,[1] Naoto Morita,[1] Yuji Kohno,[1] Koichi Matsuzawa,[1] Akihiro Kato,[2]
Yoshinori Nishiki,[2] and Shigenori Mitsushima,[1, 3]
(Eng. Yokohama Nat. Univ.,[1] De Nora Permelec Ltd,[2] IAS Yokohama Nat. Univ.[3])

１．目的

近年、温室効果ガスの排出量抑制の為、再生可能エネルギーの有効利用が期待されている。再生可能エネルギーを有効利用するインフラ構築の為のエネルギーキャリア技術として、水素の大規模輸送、貯蔵システムの確立が重要になると考えられる。本研究室ではトルエン（TL）- メチルシクロヘキサン（MCH）系有機ハイドライドの高効率直接水素化法として電解合成技術の向上に取り組んでおり [1]、これまで電極面積 16 cm^2 の電解槽を用いた電気化学特性の評価を行ってきた [2]。本報告では、将来的な目標となる数 m^2 級電解槽開発への基礎データとする為、新たに開発した電極面積 100 cm^2 の電解槽を用いて、電極面積大型化による電解特性への影響を調べると共に、各要素の改善を行い、電解特性の向上を図る事を目的とした。

２．実験方法

TL - MCH 系有機ハイドライドの電解水素化は、アノードに 1 M（=mol dm^{-3}）H_2SO_4（流量 5 ml min^{-1}）、カソードに TL（流量 10 ml min^{-1}）を循環して実施した。アノードに酸素発生用 DSE®（デノラ・ペルメレック（株））電極、イオン交換膜に Nafion®（117 or 212, DuPont）を使用し、バーコータを用いて触媒インク（Pt-Ru/C, TEC61E54, TKK）を塗布したカーボンペーパ（35BC, SGL carbon ltd.）をカソード電極とした。カソード電極はイオン交換膜に 120°C、1 MPa で 1 分間ホットプレスし膜電極接合体（MEA）とした。以上の電解槽の構造を基準として、各要素改善のための評価を行った。電気化学測定は運転温度 60 °C でリニアスイープボルタンメトリ（LSV）、クロノアンペロメトリ（CA）及びインピーダンス測定（EIS）を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に電極面積 16 cm^2 及び 100 cm^2 電解槽の LSV 曲線を示す。100 cm^2 MEA は膜強度確保の為に Nafion 117 をイオン交換膜に用いており、16 cm^2 MEA で使用した Nafion 212 より面抵抗率が高いにも関わらず、LSV 曲線は 16 cm^2 MEA と比較してとくに低電流密度域では同等もしくはそれ以上の低いセル電圧を示した。これは 100 cm^2 電解槽が 16 cm^2 電解槽と異なり、スプリングユニットを用いたため、大面積にも関わらず、アノード電極と MEA が均一に締結できるゼロギャップ構造となったことに起因していると考えられる。100 cm^2 電解槽おいて、MEA の締結圧力を 0.3~3.0 kgf cm^{-2} として LSV 測定を行った結果、1.0 kgf cm^{-2} 以下では加圧により電解特性は急激に向上するが、1.0 kgf cm^{-2} 以上ではその傾向が緩やかであった。また、カソード電極構造を CCM（catalyst coated membrane）方式にした結果、0.4 A cm^{-2} で約 8%のセル電圧低減を達成した。以上の結果から電解槽特性向上の為にはセル及び電極構造の内部抵抗を低減することが重要な要素の一つであることが分かった。

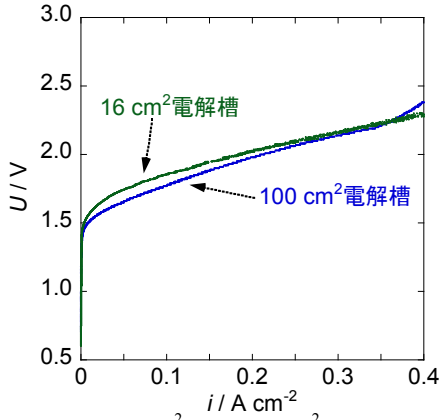


Fig. 1. 16 cm^2 及び 100 cm^2 電解槽の LSV 曲線の比較

４．謝辞

本研究は，総合科学技術・イノベーション会議の SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「エネルギーキャリア」（管理法人：JST）によって実施された。DSE®はプログラム参画機関であるデノラ・ペルメレック（株）の提供を受けた。横浜国立大学先端科学高等研究院（IAS）は文部科学省国立大学改革強化推進事業の支援を受けている。関係各位に感謝する。

(1) S. Mitsushima , Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato, Y. Nishiki., *Electrocatalysis*, (in press) available online; DOI 10.1007/s12678-015-0289-3.
(2) 長澤兼作, 澤口裕喜, 森田直人, 高桑靖知, 河野雄次, 松澤幸一, 加藤昭博, 錦善則, 光島重徳, *電気化学秋季大会講演要旨集* p. 10 (2015).

3Q23

トルエン電解水素化用電解槽におけるアノード構造の検討

○森田直人[1]，澤口裕喜[1]，長澤兼作[1]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，加藤昭博[2]，錦善則[2]，光島重徳[1,3]
（横浜国大院工[1]，デノラ・ペルメレック(株)[2]，横浜国大 IAS[3]）

Anode structure for electrolyzer of toluene hydrogenation

Naoto Morita[1], Yuki Sawaguchi[1], Kensaku Nagasawa[1], Yuji Kohno[1], Koichi Matsuzawa[1], Akihiro Kato[2], Yoshinori Nishiki[2], and Shigenori Mitsushima[1,3]
(Eng. Yokohama Nat. Univ.,[1] De Nora Permelec Ltd,[2] IAS Yokohama Nat. Univ.[3])

１．目的

再生可能エネルギーの大規模導入は持続可能な社会の構築に必要不可欠であると考えられている。その実現のためには風力、太陽光等の再生可能エネルギーを水素に変換し、安定に貯蔵・輸送するシステムを確立する必要がある。このシステムの候補として有機ハイドライド水素化法が挙げられる。本研究室では簡略なプロセスで高効率に有機ハイドライドを合成する方法として、トルエン直接電解水素化法を開発している。[1] 本研究では電解槽の性能向上を目指し、電解質膜－電極間距離やアノード構造が及ぼす、酸素気泡の挙動や性能に対する影響について検討した。

２．実験

アノードは開孔率が 3%, 35%のエキスパンドメタルを基板とした酸素発生用 DSE®（デノラ・ペルメレック(株)）、カソードはカーボンペーパー（35BC、SGL carbon ltd.）にバーコーターで触媒（Pt-Ru/C、TEC61E54、TKK）を塗布したものを用いた。なおカソードは電解質膜 Nafion®（NRE-212、DuPont）に 120℃、1.5 MPa、5 分間でホットプレスしてカソード - 膜接合体とした。また、標準水素電極をアノード室側に挿入し、電極電位を測定した。カソードにトルエン流量 5 ml min^{-1}、アノードに 1 M H_2SO_4 流量 10 ml min^{-1} で循環し、運転温度を 60℃としてリニアスイープボルタンメトリ（LSV）、クロノアンペロメトリ（CA）及びインピーダンス測定（EIS）を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に通電部の膜面積基準の電流密度とセル電圧の関係を示す。開孔率 3%の電極は通電開始初期の低電流密度域で 35%の電極より低いセル電圧を示した。両電極のエキスパンドメタルの幾何面積基準の電流密度とアノード電位の関係は 10 mA cm^{-1} 以下の領域でほぼ等しかったこと、開孔率 3%の電極の方が、エキスパンドメタルの幾何的な表面積が大きかったことから、膜面積基準の電流密度に対するアノードの見かけの過電圧が低減した為と考えられる。また、開孔率が 3%の電極の方が低い電流密度からセル電圧 - 電流密度曲線に乱れが生じ、膜面積基準の電流密度が約 100 mA cm^{-2} 以上の電流密度域では開孔率が 3%の電極のセル電圧が高くなった。これは発生した酸素気泡が電流を乱し、セル電圧を増大させていると考えられる。以上より、アノードの開孔率を最適化し、酸素気泡の挙動を制御することは電解槽のセル電圧を低減させるために有効であると考えられる。

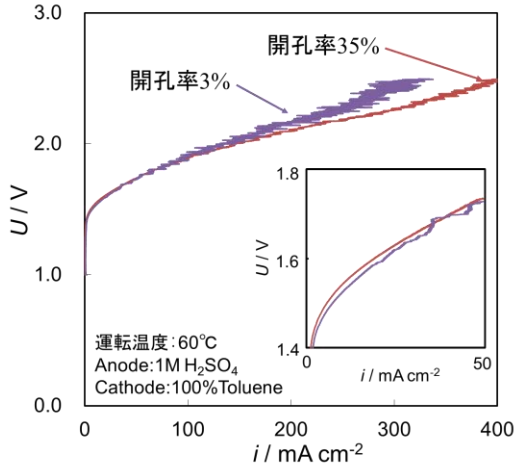


Fig. 1. 電極開孔率と電解槽性能の関係

４．謝辞

本研究は，総合科学技術・イノベーション会議の SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「エネルギーキャリア」（管理法人：JST）によって実施された．DSE®はプログラム参画機関であるデノラ・ペルメレック（株）の提供を受けた。横浜国立大学先端科学高等研究院（IAS）は文部科学省国立大学改革強化推進事業の支援を受けている。関係各位に感謝する。

(1) S. Mitsushima , Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato, Y. Nishiki., *Electrocatalysis*, (in press) available online; DOI 10.1007/s12678-015-0289-3.

3Q24

プロトン交換膜のトルエン透過度への影響

○谷本圭亮[1]，池上芳[1]，長澤兼作[1]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，光島重徳[1,2]
（横浜国大院工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Influence of Toluene Permeation across Proton Exchange Membrane

Keisuke Tanimoto,[1] Kaoru Ikegami,[1] Kensaku Nagasawa,[1] Yuji Kohno,[1] Koichi Matsuzawa,[1] and Shigenori Mitsushima[1, 2]
(Eng. Yokohama Nat. Univ.,[1] IAS Yokohama Nat. Univ.[2])

１．目的

地球温暖化など環境問題への対応として、本質的にクリーンな再生可能エネルギーを導入する必要がある。時間的、空間的に偏在性のある再生可能エネルギーを大規模に利用するためには、エネルギーキャリアに変換して大規模に貯蔵・輸送する技術の確立が不可欠である。本研究室ではその方法の１つとしてトルエン–メチルシクロヘキサン系の有機ハイドライドに着目し、理論的に変換効率が高く、水の分解と水素化反応を一段階で行うトルエンの直接電解水素化の開発を進めており、優れた特性を有することを明らかにしている[1]。電解槽の長時間運転時には、トルエンがプロトン交換膜を通してカソード側からアノード側へ透過することで、アノードの劣化の原因になると考えられる。しかし、プロトン交換膜中のトルエン透過度はほとんど明らかになっていない。そこで、本研究では、プロトン交換膜中のトルエンの透過度の評価法を確立し、その基礎物性を明らかにすることを目的とした。

２．実験

150 ml のトルエン(Aldrich)と 1 M(= mol dm^{-3}) 硫酸を Nafion®117(DuPont)で仕切った二室型セルの硫酸側に透過したトルエン濃度を定量してトルエンのプロトン交換膜中の透過度を評価した。実験温度は 21℃とし、トルエン、硫酸とも均一になるように撹拌を行った。適当な時間毎に硫酸を分取し、適当量のジメチルスルホキシドと混合して濃度定量の試料とした。トルエン濃度はガスクロマトグラフィー（GC-2014, 島津製作所（株)）を用いて定量した。

３．結果および考察

トルエンの透過がフィックの法則に従うとして物質収支の式と練成すると $\ln C(t) = (SDH/Vd)t - \ln C_{\mathrm{sat}}$ となる。ここで、$C(t)$、S、D、H、V、d、t、及び C_{sat} はそれぞれ硫酸室のトルエン濃度、膜の透過面積、膜中のトルエンの拡散係数、硫酸中と膜中のトルエンの分配係数、硫酸の体積、膜厚、時間、及び硫酸中のトルエンの飽和溶解度である。本式より見かけの拡散係数: DH を求めた。

Fig.1 に硫酸中のトルエン濃度対数と時間の関係を示す。トルエンの濃度は基礎式に従い時間に対して 1 次の挙動を示した。見かけの拡散係数は 5.2 × 10^{-9} m^2 s^{-1} であり、水溶液中の溶質やプロトン交換膜中の溶存ガス[2]と同程度であった。

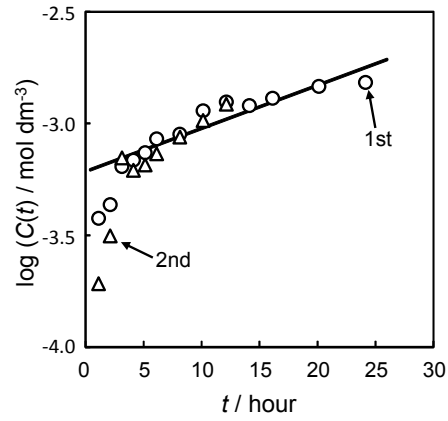


Fig.1 Permeated toluene concentration in the sulfuric acid as a function of time at 21°C.

４．謝辞

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議の SIP（戦略的イノベーション創造プログラム)「エネルギーキャリア」(管理法人：JST）によって実施された。横浜国立大学先端科学高等研究院（IAS)は文部科学省国立大学改革強化推進事業の支援を受けている。関係各位に感謝する。

(1) S. Mitsushima , Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato, Y. Nishiki., *Electrocatalysis*, (in press) available online; DOI 10.1007/s12678-015-0289-3.
(2) S. Mitsushima, N. Araki, N. Kamiya, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1370 (2002).

3Q25

Method of Evaluating of Toluene Electro-Hydrogenation Reaction: Charge and Mass Transfer

○Bao Yun[1], Teko Napporn[2, 3], Kohei Nagai[1], Yuji Kohno[1], Koichi Matsuzawa[1], Shigenori Mitsushima[1, 2]
(Eng. Yokohama Nat. Univ.,[1] IAS Yokohama Nat. Univ.,[2] Univ. of Poitiers[3])

Introduction

For modern society, renewable "Green" hydrogen energy has been considered as the most prospective candidate able to resolve the current energy problem from global warming and exhaustion of fossil energy. In order to store hydrogen produced from renewable energies (generated by wind, solar, hydraulic), our group focused on the toluene (TL) / methylcyclohexane (MCH) couple, as the agent of hydrogen reservoir[1]. By applying this conception with high energy conversion efficiency, direct electrolysis process was investigated, and several electro-catalysts were examined for direct-electrohydrogenation. In this study the performance of the catalyst was evaluated. Therefore, one certain potential step technique was established for determining the kinetic parameter of the catalyst. Furthermore, the role of carbon support of Pt/C to TL mass transfer and the accumulation of TL in the catalyst layer have been discussed.

Experiment

The conventional Pt wire (99.9%, 0.5mm, TKK) and Pt/C powder catalyst (TEC10E50E, TKK) were applied as working electrode in a three electrodes cell system. Pt/C was loaded on the glassy carbon through a catalyst ink and dried. At first, the catalyst layer was immersed in 0.5 M sulfuric acid solution before adding toluene. The electrode was placed below a two-phase boundary of toluene (anhydrous 99.8%, Sigma-Aldrich) and 0.5 M sulfuric acid (95%, Wako pure chemical industry).

The kinetic current was determined with extrapolation to the time of 0 with a chronoamperogram at 0.05 V vs. RHE at 60°C as a function of square root of time. The geometrical current densities at 3 min were almost diffusion currents because they were the same for all experiments. The interval of the chronoamperometry was defined as adsorption time at rest potential.

Results and discussion

Fig. 1 shows the kinetic current as a function of adsorption time for the bare Pt wire and Pt/C at 0.05 V vs. RHE and 60°C. The kinetic current for the Pt wire was nearly constant, which can be explained by the direct adsorption of TL on the surface of Pt wire. Furthermore, the amount of TL adsorbed does not change along the increase of adsorption time. On the contrary, the kinetic current of Pt/C catalyst increased with the adsorption time. This can be explained by the mass transfer on the carbon surface and coverage on the Pt of the TL. In this experiment, with the increase of time, TL will transfer to the carbon, and accumulate on the carbon and the Pt catalyst until 150 min. After this time, the adsorbed TL will reach its saturation on the carbon support. The increase of TL coverage can enhance the charge transfer current of the hydrogenation.

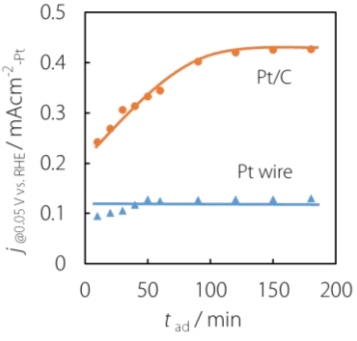


Fig. 1. Kinetic current as a function of adsorption time at 0.05 V vs. RHE and 60°C.

Fig. 2 shows the charge pass for hydrogenation of the adsorbed TL on Pt/C divided by the charge of H adsorption in pure sulfuric acid. Ratio of Pt wire remains constant, while that of Pt/C increases during the adsorption. For Pt/C, since the coverage of the TL increases, the charge pass through was larger than that of bare Pt wire. In this experiment, the TL mass transfer on carbon support and increase of TL coverage on Pt with reverse spillover effect were found. Carbon will act as a bridge connect Pt surface with TL.

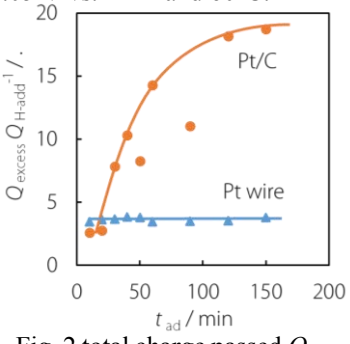


Fig. 2 total charge passed Q_{excess} divided by hydrogen adsorption charge $Q_{H\text{-}add}$ as a function of

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Council for Science, Technology and Innovation (CSTI), Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program (SIP), "energy carrier" (Funding agency: JST). The Institute of Advanced Sciences (IAS) in YNU is supported by the MEXT Program for Promoting the Reform of National Universities. We appreciate all persons involved in this study.

Reference

(1) S. Mitsushima , Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato, Y. Nishiki., *Electrocatalysis*, (on the internet) available online; DOI 10.1007/s12678-015-0289-3.

3Q26

Pt_3Ru/CB 担持ガス拡散電極を用いるトルエンの電解水素化

○樋口栄次，上田陽介，宮脇直弥，知久昌信，井上博史（阪府大）

Electrochemical Hydrogenation of Toluene Using the Pt_3Ru/CB Catalyst–Loaded Gas Diffusion Electrode

Eiji Higuchi, Yousuke Ueda, Naoya Miyawaki, Masanobu Chiku, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.,)

１．目的

水素はクリーンな代替エネルギーとして注目されているが、常温で気体であり、可燃性であるため、安全かつ大量に貯蔵・運搬するには課題が多い。そのため、可逆的に水素化・脱水素を行う物質を水素キャリアとして利用することが検討されている。その中でも、トルエン（TL）/メチルシクロヘキサン（MCH）系は、常温常圧で液体であり、ガソリンスタンドなどの石油系インフラの利用が可能である[1]。一般的な TL の化学的な水素化反応は、適切な触媒下でさえ高温高圧条件を必要とするが、電解水素化反応は常温常圧下でも進行する。また、アノード反応として酸素発生反応と組み合わせたときの理論分解電圧（1.08 V）は水の理論分解電圧（1.23 V）よりも低くなるため、再生可能エネルギーをより高効率に有機ハイドライドとして貯蔵可能である[1]。本研究室では、最近、組成比の異なる PtRu 合金ナノ粒子を担持したカーボンブラック（CB）触媒を塗布したガス拡散電極を作製し、TL の電解水素化活性を評価した結果、Pt_3Ru/CB が最も高活性であることを見出した[3]。本研究では、Pt_3Ru/CB を担持したガス拡散電極と Nafion 膜からなる膜電極接合体（MEA）を用いてハーフセルを構築し、TL の電解水素化反応を行い、生成物を定性・定量し、MCH 生成のファラデー効率や転化率を評価した。

２．実験

Pt_3Ru/CB 触媒は、Bönnemann 法を改良した手法[2]に従って合成した。まず、$PtCl_2$ と $RuCl_3$ を 200 mL の THF に溶解させ、Ar 雰囲気下で温度を 40 °C に保った。この溶液に、安定化剤兼還元剤である 0.3 M $N(Oct)_4[BEt_3H]$/THF をゆっくり加え、3 時間反応させた後、反応を完結させるためにアセトンを加えた。得られた Pt_3Ru コロイド溶液にケッチェンブラック（KB）を加え、60 分間超音波照射して Pt_3Ru コロイドを KB 上に担持させた。吸引ろ過、洗浄後、真空乾燥して約 50 wt.%-PtRu/CB 触媒を得た。最後に、この触媒から安定化剤を取り除くため、空気中、200 °C で 30 分間熱処理した。MEA は、Pt_3Ru/CB 触媒をバーコーター法によりガス拡散電極に塗布し、Nafion 膜（厚さ 50 μm）を用いて作製した。電極の活性化処理として、0.05~1.2 V の電位範囲を 50 mV s^{-1} で 100 サイクル電位走査した。TL の電解水素化反応活性は、ハーフセルの温度を 50 °C に設定し、アノード側に加湿水素、カソード側に種々の TL/MCH 溶液を供給しながら定電流電解により評価した。生成物は、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて分析した。

３．結果および考察

定電流電解中、所定の時間ごとに GC/MS を用いて溶液分析した結果、MCH に帰属されるピークのみが認められ、他にはピークが観察されなかったことから、電解水素化生成物は MCH のみであることが分かった。Pt_3Ru/CB 電極および市販の PtRu/CB-TKK（TEC66E50, 田中貴金属工業）電極を用いた場合の MCH 生成のファラデー効率を Fig. 1 に示す。Pt_3Ru/CB 電極、PtRu/CB-TKK 電極ともに、50 vol. %の TL 溶液中、−0.4 A cm^{-2} で定電流電解を行った場合には、TL 濃度が 30 vol. %（TL 濃度 50 vol. %からの転化率 40 %に相当）に達したときにも MCH 生成のファラデー効率は 95 %以上を示したが、それ以下の TL 濃度ではファラデー効率は急激に低下し、水素生成が認められた。このことから、TL 濃度が低く、電流密度が高い場合、TL の拡散が律速となり、水素生成が起きやすくなったと考えられる。一方、20 vol. %の TL 溶液中、−0.05 A cm^{-2} で定電流電解を行った場合には、TL 濃度が 3 vol. %になってもファラデー効率は 95 %以上を保った。この場合、TL 濃度 50 vol. %からの転化率は 94 %に相当することから、低い TL 濃度でも高いファラデー効率が維持されていることが分かった。

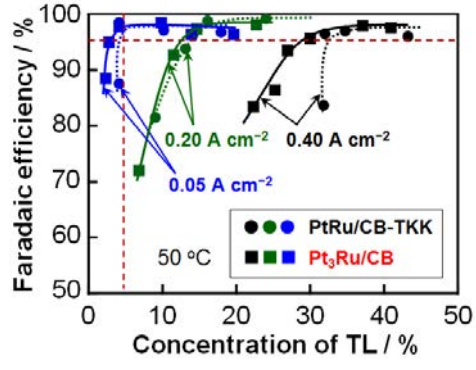


Fig. 1 Faradaic efficiency for MCH production at different current densities.

参考文献

(1) 佐藤康司ら、電気化学会第 80 回大会、講演要旨集 p. 420 (2013).
(2) 上田陽介ら、第 39 回電解技術討論会、要旨集 pp. 58-61 (2015).

謝辞

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「エネルギーキャリア」の支援のもと行われた。関係者各位に深く感謝する。

3Q27

ダイヤモンド電極による水溶液中の p-ニトロフェノールの酸化特性

○水野貴文[1]，小玉大雄[1]，河野芳海[1]，前田康久[1]、櫻井正俊[2]，羽生博之[2]（静岡大[1]，オーエスジー[2]）

Anodic oxidation of p-nitrophenol in aqueous solution by using diamond electrode

Takafumi Mizuno[1], Daiyu Kodama[1], Yoshiumi Kohno[1], Yasuhisa Maeda[1], Masatoshi Sakurai[2], Hiroyuki Hanyu[2]
(Shizuoka Univ.[1], OSG[2])

１．目的

ホウ素をドープしたダイヤモンド(BDD)電極は従来の電極では見られない特徴を示すことから、機能性電極として化学センサー、オゾン製造、工業電解等への応用が期待されている。本研究では、水溶液中での電解合成における BDD 電極の特性を明らかにすることを目的として p-ニトロフェノール(以下 PNP)の酸化について検討した。

２．実験

BDD 平板電極(オーエスジー社製、面積 32.3 cm^2、基板にチタン、膜厚 ：12 μm、ホウ素ドープ量 ：2×10^4 ppm)にリードを接続し、電極とした。BDD 電極の前処理として 0.1 M H_2SO_4 水溶液中で 100 mA、5 分間の通電による電気化学酸化処理を行った。電解セル中に BDD 電極、グラッシーカーボン(以下 GC)対極を設置し、両電極間を陽イオン交換膜で分離した。BDD 電極側の電解液として 1 mM PNP および 1 mM Na_2SO_4 を含有した水溶液、対極側の電解液として 10 mM Na_2SO_4 を用い、両溶液の体積をともに 420 mL とした。PNP の酸化は定電流および定電位により行った。酸化生成物の検出には HPLC を用いた。作用極を Pt 電極とした場合の比較も行った。

３．結果および考察

BDD 電極を用いた PNP の定電流(10 mA)酸化においては、HPLC 分析により保持時間 2.1、2.3、3.2、および 4.2 分にそれぞれベンゼントリオール(BT)、ヒドロキノン(HQ)、ベンゾキノン(BQ)、4-ニトロカテコール(4-NC)のクロマトグラムピークが確認された。この場合 BDD 電極の電位は、3.4 V vs.Ag/AgCl であった。Fig.1 は PNP の定電流(10 mA)酸化において生成量が最も多い BQ の濃度と酸化時間の関係を、BDD 電極と Pt 電極で比較したものである。BDD 電極に比べ、Pt 電極上での BQ の生成量は少なく、6 時間の酸化にて 20 μM 以下であった。BQ 生成の電流効率は、BDD 電極で 52.9 %、Pt 電極で 1.4 %となり、BDD 電極の高い反応性は明らかである。BDD 電極上の PNP 酸化プロセスの電位依存性を調べるために、異なる電位での酸化について検討した。Fig.2 は BDD 電極を 2.0～2.6 V の各電位に 3 h 保持した後のクロマトグラムを示したものである。電位が正になるに伴い、HQ、BQ、および 4-NC のピーク強度の増大が明瞭に現れた。保持時間 3.5 分のピークは電位とともに大きくなり、PNP の別の酸化体に由来するものと思われる。BDD 電極 2.0 V での生成物の電流効率は BQ : 13.10 %、HQ : 0.81 %、4-NC : 1.10 %であるのに対し、Pt 電極 2.0 V での電流効率は BQ : 0.9 %、HQ : 0.01 %、4-NC : 0.01 %となった。

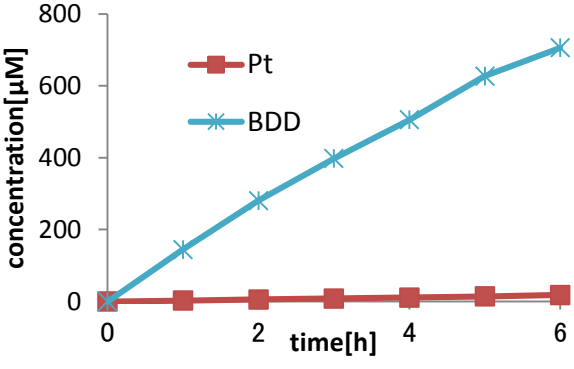


Fig.1 Relationship between concentration of benzoquinone and oxidation time on BDD and Pt electrodes in the anodic oxidation of p-nitrophenol with constant current of 10 mA

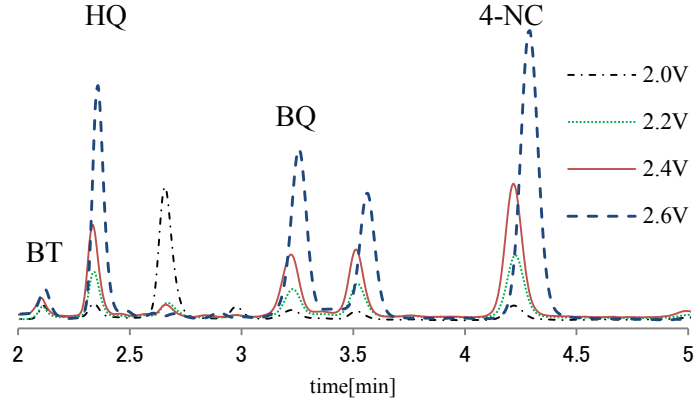


Fig.2 Chromatograms after oxidation of p-nitrophenol at different potentials for 3 hours by using BDD electrode

3Q28

フルオロハイドロジェネート室温溶融塩における フッ素ガス発生反応に及ぼす電極材料の影響

○井上貴弘、田和慎也、松本一彦、萩原理加（京都大）

Effects of cathode materials on fluorine-gas generation in a fluorohydrogenate room-temperature molten salt

Takahiro Inoue, Shinya Tawa, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

１．目的

近年、工学、医農薬分野などで、単体フッ素ガスを用いた様々な研究が注目されており、研究室レベルにおいてもフッ素ガスを用いた研究が行われている[1,2]。現在、フッ素ガスは工業的には $K(FH)_2F$ 溶融塩(融点: 71.7 ºC)の電気分解により製造されている[3]。この方法では電気分解の際に、稼働温度が約 90 ºC と高温であることやアノード・カソードそれぞれで発生するフッ素・水素ガスの圧力調整、分離、冷却などが必要となり、装置が大型化するなど、研究室あるいは小規模な工業レベルでのフッ素電解製造は難しい。本研究では、実験室レベルでのフッ素ガス製造法の開発を目的とし、電解浴に $Cs(FH)_{2.45}F$ 室温溶融塩[4,5]を用いた電解プロセスの可能性を調べた。$Cs(FH)_{2.45}F$ 溶融塩は、融点が 16.9 ºC と低い、HF の解離圧が低い、電気伝導率が高いなど、コストの点を除けばフッ素ガス製造の電解浴として優れた性質を示す。また、全反応としてフッ化水素の分解ではなく、陰極でフッ化物からの F^- 生成、陽極で F^- からの F_2 発生を検討した。本発表では特に、$Cs(FH)_{2.45}F$ 溶融塩中でのフッ化銅(CuF_2)、フッ化銀(AgF)、ポリカーボンモノフルオライド($(CF)_n$) の還元反応挙動と、CuF_2 を過飽和させた $Cs(FH)_{2.45}F$ 溶融塩の還元反応挙動を報告する。

２．実験

本研究では、PFA チューブ、テフロン製ユニオンなどで作製した三電極式電解セルを用いた。また電解セル側面に取り付けられているバルブを通しアルゴンガスを流すことで、電解時にアノードとカソードで発生するガスを別々に押し流せるようになっている。アノードはグラッシーカーボン棒を、カソードは CuF_2、AgF、あるいは$(CF)_n$ を AB (acetylene black)、PTFE (polytetrafluoroethylene)と重量比 80:15:5 で混錬して成型した薄膜を Cu メッシュに圧着したものと、Ni 板を用いた。参照極には Cu 表面を電解酸化することで作製した CuF_2/Cu 電極を用いた。

３．結果および考察

作用極を CuF_2、AgF、$(CF)_n$ 電極として−0.5 V vs. CuF_2/Cu、または −0.4 V vs. CuF_2/Cu での定電位電解を行った。$(CF)_n$ 電極を用いた定電位電解ではほとんど電流は観測されなかった、CuF_2 および AgF 電極では還元電流が流れた。得られた電流の時間変化を Fig. 1 に示す。この定電位電解中、対極のグラッシーカーボン電極上ではフッ素ガスの発生が確認されたが、作用極の CuF_2、AgF 電極上では水素ガスの発生は目視で確認はされなかった。定電位電解後の CuF_2、AgF 電極は X 線回折(XRD)測定により、それぞれ Cu、Ag に帰属できる回折ピークを示し、CuF_2 から Cu、および AgF から Ag への還元が示唆された。次に CuF_2 を飽和させた $Cs(FH)_{2.45}F$ を電解液に用い、作用極を Ni 板電極に変更して、−0.5 V vs. CuF_2/Cu での定電位電解により得られた電流挙動を Fig. 2 に示す。作用極の Ni 板電極上では水素ガスの発生は目視で確認されなかった。この定電位電解後のカソード電極は XRD 測定により、Cu に帰属できる回折ピークを示し、溶融塩中のイオン種からの Cu 析出が示唆された。このことから CuF_2 を飽和させた場合でも溶液からの Cu 金属への還元は可能であるが、CuF_2 の薄膜を使用した場合と比較して、電解初期 2h で電解挙動が異なっていることが示唆された。当日はこの違いについて詳細に述べる。

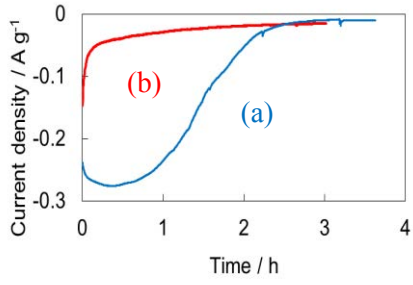


Fig.1 Current profile during the potentiostatic electrolysis on (a) a CuF_2 electrode at −0.4 V vs. CuF_2/Cu and (b) a AgF electrode at −0.5 V vs. CuF_2/Cu in the $Cs(FH)_{2.45}F$ molten salt at 298K.

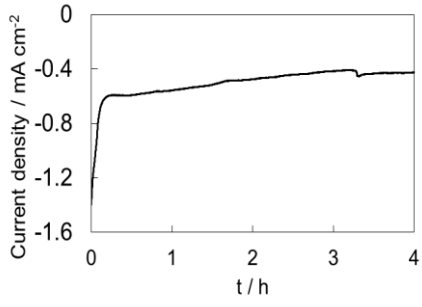


Fig.2 Current profile plot during the potentiostatic electrolysis on a Ni electrode at −0.5 V vs. CuF_2/Cu in the $Cs(FH)_{2.45}F$ molten salt saturated by CuF_2 at 298K.

参考文献

[1] S. Kimura *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, 2014, **166**, 22–27.
[2] T. Okazoe, *J. Fluorine Chem.*, 2015, **174**,120–131.
[3] H. Groult, *J. Fluorine Chem.*, 2003, **119**, 173–189.
[4] R.V. Winsor *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1500–1502.
[5] K. Matsumoto *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, 2006, **127**, 1339–1343.

3Q29

酸化マンガン電極膜を用いた水中のトリチウムの分離と回収

○古屋仲　秀樹[1]，五十棲　泰人[2]，（ＦＳＬ[1]，京都大[2]）

Separation and recovery of tritium from water using an electrode made of manganese oxide

Hideki Koyanaka,[1] and Yasuhito Isozumi [2] (Forward Science Laboratory [1], Kyoto Univ.[2])

１．目的

水中に水分子（H_2O）の同位体異性体（HTO）として溶存するトリチウム（T）を、室温下で分離・回収することは従来極めて困難である [1]. 最近、著者はスピネル型の結晶構造を有する水素イオン含有酸化マンガン（HMn_2O_4）の粉末を、T を含む室温の水に弱酸性下で添加すると、T 濃度が有意に低下する現象を報告した [2]. しかしながら、T 濃度の再上昇が生じる事、処理水中にマンガンイオン（Mn^{2+}）の溶出が生じる事など、実用上の問題があった．これらの解決が本研究の目的である.

２．実験

実験にあたり、はじめに白金またはステンレスメッシュ（100 mesh, 3 cm×6 cm）に上記の水素イオン含有酸化マンガン粉末（0.8 g）をカーボンフィラー含有の導電性塗料で固着し、さらに同電極の片面にプロトン導伝材（Nafion®）を塗布・乾燥することによって、酸化マンガン電極膜を作成した．酸化マンガンの分析には、XRD および XANES を用いた．つぎに、同電極膜の酸化マンガン露出面が T 含有試験水（150 mL）と接触し、Nafion 面が希硝酸と接触する反応容器を製作した．T 含有試験水は、PerkinElmer 製の T 標準液を蒸留水で希釈して調合した．上記の反応容器に配した、初期 pH をアルカリ性に調節した室温の T 含有試験水、及び希硝酸から一定時間経過毎にサンプル（1 mL）を採取し、T 濃度の経時変化を液体シンチレーションカウンターで測定した．さらに、同様の反応容器を密閉条件下に配して、ヘッドスペースの気体をトリチウムガス（HT）モニタリングシステム（IsoShield 製）に 5×10^4 秒間、流量 300 mL/min で導入し、比例計数管からの出力信号を解析することによって、ヘッドスペースの気体成分を分析した.

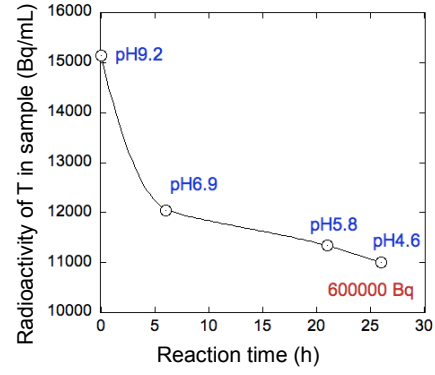


Fig. 1. Effect of tritium absorption using an electrode made of manganese oxide.

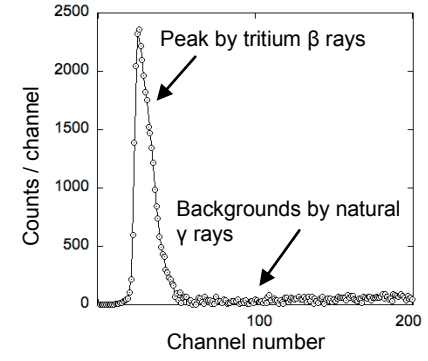


Fig. 2. Rise-time spectrum of radiation signals from a proportional-counter system [3].

３．結果および考察

Fig. 1 に示した様に、反応容器に配した T 含有試験水（水温 26℃）中の T 濃度は、初期値の 15000 Bq/mL から 26 hrs 経過時点で 11000 Bq/mL に低下した．この T 濃度の低下量は、放射能の絶対量として 600000 Bq の T が同試験水から除去されたことを示す．また、酸化マンガン電極膜を用いた本実験においては、粉末状の同酸化マンガンを T 含有試験水に適用した際にみられた Mn^{2+} の顕著な溶出や T の再溶出は生じなかった．つぎに、密閉反応容器内のヘッドスペースの気体を分析した結果、**Fig. 2** に示した結果を得た．同結果は、使用したモニタリングシステムの検出特性 [3] から、同ヘッドスペースに HT が発生している事を証明した．さらに、同ヘッドスペースの気体をガラス管内に導入し、モレキュラーシーブで脱水後、約 400℃に加熱した一酸化銅（CuO）の粉末に接触させた．この結果、HT は HTO へと酸化され、CuO の後段に配したガス洗浄瓶中の蒸留水に HTO として回収する事ができた．本反応系における HT の発生は、T 含有試験水の pH が 4 以下で顕著であった．また、T 吸収材として用いた HMn_2O_4 の粉末を XANES によって分析した結果、マンガンの価数は+4 価であった．この結果は、スピネル結晶内においてプロトン（H^+）が酸素イオンに弱い共有結合（強い水素結合）[4] で捕捉された状態 (H^+, e^-) Mn_2O_4 が形成されている事を示唆した.

(1) S.Villani, *Isotope Separation*, Chap. 9; Am. Nucl. Soc., U. S. (1976).
(2) H. Koyanaka, and H. Miyatake, *Separation Science and Technology*, **50**, 2142 (2015).
(3) 五十棲康人, 戸崎充男, 河野孝央, 日本放射線安全管理学会第 14 回学術大会, 環境放射能 2A1-2, (2015).
(4) H. Koyanaka, Y. Ueda, K. Takeuchi, and A. I. Kolesnikov, *Sensors & Actuators: B*, **183**, 641, (2013).

R 会 場

第 1 日

1R07-1R33

1R07

「鈴鹿高専の専門力を結集して三重の海を守ろう」プロジェクト～3 年を経過して～

甲斐穂高[1]，山口雅裕[1]，○平井信充[1]（鈴鹿高専[1]）

Activity Report for 3 Years of "Protection of the Sea of Mie Based on Academic Abilities of NIT, Suzuka College"

Hotaka Kai,[1] Masahiro Yamaguchi,[1] and Nobumitsu Hirai[1] (National Institute of Technology, Suzuka College[1])

１．目的

高専学生の潜在能力を最大限引き出すために，基礎学力と並び社会人基礎力[1]の強化が必須である．鈴鹿高専では，1～3 年時に後者を強化する場として，ロボットコンテスト，プログラミングコンテスト，エコカープロジェクト，小水力発電プロジェクト，デザインコンテスト等の各種創造活動プロジェクト等があるものの，専門を最大限生かすことができる機械工学科，電気電子工学科，電子情報工学科と比較して，生物応用化学科の学生については必ずしも適切な場が十分とは言えない状況である．以上の背景を元に，学生が社会人基礎力を強化することが可能な場を提供すると同時に，地域に根ざした学科横断的な研究成果を発信する目的で，「鈴鹿高専の専門力を結集して三重の海を守ろう」プロジェクトを平成 25 年度に開始した．そのコンセプトと 1 年目の活動内容（受講生 24 名）については既報の通りである[2]．本発表では，2 年目（平成 26 年度，32 名）と 3 年目（平成 27 年度，42 名）の活動内容の概要を報告するとともに，学生に対して行ったアンケート結果を元に，本プロジェクトの教育効果について検討した結果について報告する．

２．活動内容概要

2 年目は，1 年目に引き続き，海を守るためにはまず知ることからというコンセプトに基づき，三重県鈴鹿市の白子海岸で海水を採水し，顕微鏡によるプランクトン観察，COD_{OH} 分析，さらに 2 年目から新規に取りくんだクロロフィル分析の 3 つについて，7 月から 12 月にわたり調査を行った．プランクトン観察の結果，沢山の種類のプランクトンが観察されたが，数が多かったのは，ツノケイソウ，セボネケイソウ，ナンカイセボネケイソウ，ツノフタヒゲムシ，コヒゲミジンコであり，ケイソウ類や暖海性のプランクトンが多く観察された．クロロフィル分析では，分析の手順，分析するまでの経過時間の影響，光照射の有無の影響について検討した．また，並行して調査結果から学生自身が感じた疑問（日照時間によって COD_{OH} は変化するのか？，COD_{OH} はプランクトンの量によって変化するのでは？等）について，仮説を立て，検証実験を行うとともに，得られた結果について更に考察を行った．

3 年目は，受講者が増加したことにともない，三重県津市河芸町田中川干潟を対象とした以下の 3 つのテーマ，「干潟に生息するカニの塩分耐性の調査」，「牡蠣殻を用いた改質剤の調査と作製」「干潟のヘドロを用いたヘドロ電池の作製」を設定し，学生にその中から選択させる形を取った．

カニの塩分耐性については，干潟に生息する代表的な 4 種のカニを選び，これらの種がどの程度の塩分に耐性を示すか調べるとともに，生息地での海水塩分濃度を測定した．その結果，カニは種によって異なる塩分耐性を示し，特にアシハラガニはきわめて強い淡水耐性を示す一方，ヤマトオサガニは淡水への耐性が低かった．また，0.5%食塩水では全ての種が生存可能だが，3% 食塩水は全ての種に急性の致死的な影響を与えた．しかし，生息地の水の塩濃度は 3% 食塩水よりもむしろ高く，浸透圧以外の致死要因が考えられた．

牡蠣殻を用いた改質剤の調査と作製は，アサリの成長を促進させるための改質剤作成を大目的としている．今年度は，日本におけるアサリの生育状況と課題，および改質剤について論文と特許の検索を行った．そして，これらの文献を基に，室内におけるアサリの飼育条件をパックテストによる水質分析結果からの確立を試みた．その結果，天然の海水でばっ気状態を維持し，１日１回の植物プランクトンの給餌を行い，毎日水替えを行うことで２週間以上アサリを人工的に飼育する条件を確立できた．

ヘドロ電池の性能評価は，ヘドロ中に設置した負極電位に及ぼす電極，海水中への添加物及び電池設置条件の影響を調査した．以下の負極電位は全て Ag/AgCl 電極基準で示している．ヘドロ電池を作製直後冷蔵庫に入れ，約 1 週間置くと負極電位は約 0V を示した．しかしその後日向に約 1 週間置くと約－0.4Ｖを示し，その後は設置場所によらず電位はほぼ一定だった．一方，作製直後に日向に設置した電池は 1 週間後に約－0.4Ｖを示し，その後は設置場所によらず電位はほぼ一定だった．また，海水（ヘドロ電池の電解液）に乳酸ナトリウムや酵母エキスなどを添加すると無添加の場合と比較して，電位がより低くなる傾向が見られた．

なお，学生に対して行ったアンケート結果を元に，本プロジェクトの教育効果について検討した結果については当日報告する．

(1) 経済産業省ホームページ http://www.meti.go.jp/policy/kisoryoku/index.htm
(2) 平井信充，甲斐穂高，山口雅裕，黒田大介，兼松秀行，*鈴鹿工業高等専門学校紀要*, **47**, 11 (2014).

1R08

炭酸系水溶液電解質中における亜鉛の電気化学的酸化還元挙動

○石田 智也，山田 裕久，片倉 勝己（奈良高専）

Electrochemical behavior of Zn in carbonate-based aqueous solutions
Tomoya ISHIDA, Hirohisa YAMADA, and Katsumi KATAKURA (NIT, Nara College)

１．目的

近年、情報化社会の発達や持続可能な社会構築に向け、現行のリチウムイオン二次電池(LIB)以上に安価で安全且つ高エネルギー密度を有するポスト LIB が注目されている。空気亜鉛二次電池は安価でエネルギー密度が高く、水溶液系への適用も可能な二次電池であるが、充電時のデンドライト形成や空気極からの CO_2 混入等の課題も存在する。デンドライト抑制の報告例として低亜鉛溶解性電解質を用いる方法 [1]や陰イオン交換能を有する層状複水酸化物(LDH)を修飾する方法 [2]、多孔質電極を用いて亜鉛イオンの拡散を物理的に制御する方法 [3]などがあるがいずれも実用化には至っていない。我々は、濃厚な炭酸塩水溶液系電解質がデンドライト抑制に効果的であることをすでに報告してきた [4]が、この系における亜鉛の酸化還元機構は未だ明確になっていない。そこで、本研究では炭酸系水溶液中での亜鉛の電気化学的酸化還元挙動を明らかにすることを目的とした。

２．実験

作用極に 0.05 μm アルミナ粒子で鏡面研磨した Zn 板(0.8×10×10 mm)、対極に Zn 板(0.8×20×20 mm)、参照極に 1M Hg/HgO を用いた 3 電極からなる開放系の電気化学セルを構築し、0.5~6 M(mol･dm^{-3}) K_2CO_3 水溶液、5 M K_2CO_3+KOH 混合水溶液中における亜鉛の電気化学挙動を調べた。EQCM 法, RDE 法を併用して亜鉛の酸化還元反応挙動を検討するとともに，XRD による生成物の定性と光学顕微鏡による表面観察を行った。

３．結果および考察

EQCM による 1 M K_2CO_3 水溶液中での CV 中の亜鉛電極の質量変化を Figure 1.に示す。アノード走査において、-1.2 V 付近にシャープな酸化電流ピーク A_1 が、-0.8 V 付近にブロードな酸化電流ピーク A_2 が認められた。同時に測定した QCM より A_1 では質量減少が、A_2 では質量増加が認められた。アノード走査において亜鉛の酸化反応が進行し始める-1.2V を基準にして、CV の酸化電流から算出した酸化電気量変化に対して、QCM の質量変化と電気量から算出した亜鉛の理論溶解質量、酸化物皮膜質量をプロットしたところ Figure 2.のようになった。A_1 では、亜鉛の溶解とよく相関した質量減少が、A_2 では ZnO、又は $Zn(OH)_2$ の生成と相関した質量増加が認められたことから、最初に亜鉛の溶解反応が進行したのち皮膜形成反応が進行しているものと推定され、Conway らが報告した反応機構 [5]を支持する結果であった。本講演では様々な濃度における炭酸系及び 5 M K_2CO_3 + KOH 混合系における反応についても報告する。

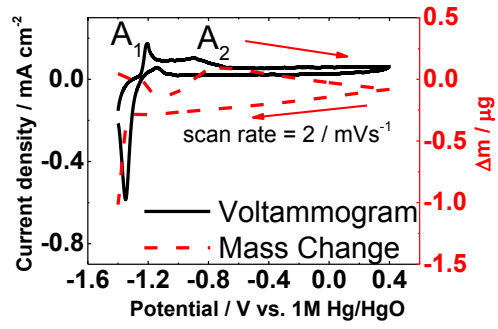


Figure 1. The cyclic voltammogram and mass change of Zn on Au / QC in the potential range between -1.4 and 0.4 V in 1 M K_2CO_3 aq. under Ar atmosphere.

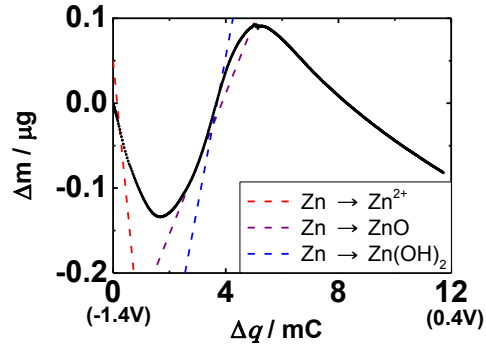


Figure 2. The dependence of mass change on anodic electricity in 1 M K_2CO_3 aq. under Ar atmosphere.

４．参考文献

1) T. C. Adler, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns,J. Electrochem. Soc. 289, **140**(1993)
2) Y-S. Lee, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, Chemistry Letters, 44, 1359-1361 (2015).
3) Ryo Koda et. al, ECS Electrochemistry Letters, 2 (2) D9-D11 (2013)
4) Tomoya ISHIDA, and Katsumi KATAKURA, Electrochemistry, 83(10), 864–866 (2015)
5) C. W. Kannangara and B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., 134, 894 (1987).

謝辞　本研究は、高専–長岡技術科学大学共同研究の推進経費の支援を受けて実施されたものである。

1R09

電解沈降法を用いた金属空気二次電池用 LDH イオノマーの合成と評価

○北口　雄也，山田　裕久，片倉　勝己（奈良高専）

Synthesis of LDH ionomer for new generation batteries prepared by electrochemically co-precipitated method

Yuya Kitaguchi, Hirohisa Yamada, and Katsumi Katakura (NIT, Nara Collage.)

１．目的

LDH (Layered Double Hydroxides) は $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)^{2}][A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]$であらわされる不定比化合物である。ここで、$M^{2+}$は 2 価金属、$M^{3+}$は 3 価金属、および A^{n-}は層間陰イオンである。正八面体の 2 価金属水酸化物基本層の一部が 3 価金属に x = 0.2 ~ 0.33 のモル比で置き換わることにより、正電荷を帯び、その電荷補償として層間に陰イオンと層間水が挿入される。LDH は層間にアニオン交換能を有するため、アルカリ型の燃料電池や金属空気電池用の電解質材料として期待されており、特に層間に CO_3^{2-}がインターカレートした炭酸系 Mg - Al LDH が高い OH^-イオン伝導率を有することが報告されている [1]。

LDH の合成法として共沈法が一般的に用いられているが、不均一沈殿法であるため粒子の組成や粒径の制御が困難である。我々の研究室ではこれまでに Mn-Al 系において電解沈降法により直接電極に LDH 薄膜を合成することに成功している [3]。そこで、本研究では電解沈降法を用いて Mg - Al LDH を合成し、そのイオン伝導率について検討した。

２．実験

電解沈降用電気化学セルとして 2 極式セルを用いた。作用極に 1.5×1.5 cm の白金板、対極に Pt 被覆チタン板を用いた。電解液として Ar 脱気した 0.075 mol dm^{-3} $Mg(NO_3)_2$ + 0.025 mol dm^{-3} $Al(NO_3)^3$ 水溶液を用いた。作用極で還元反応が起こるように種々の電流密度で 10 分間、定電流電解により作用極上へ Mg - Al LDH 薄膜を析出させた。電極上に析出した生成物を超純水で洗浄し、Ar 脱気した 1 mol dm^{-3} NaOH に 30 分間浸漬した。作製した試料は XRD を用いて同定し、その形態について SEM で観察した。析出物の組成比は ICP で測定した。また、LDH のイオン伝導率は、80ºC、80%RH の条件下で電気化学インピーダンス法を用いて測定した。

３．結果および考察

各電解電流に対する析出物の XRD パターンを Fig. 1 に示す。すべての条件において、LDH 特有の(003)と(006)倍角ピークを確認した。Fig. 2 に各電解電流値で合成した LDH の組成比 x を示す。($x = Al^{3+} / (Mg^{2+} + Al^{3+})$) 電解電流が増加するにつれて LDH の組成比が増加し、電解電流により組成比を制御できることがわかった。Fig. 3 に調製した LDH の SEM 写真を示す。- 64 mA cm^{-2} で電解沈降した LDH 薄膜の表面は比較的平らで緻密になっていることがわかる。一方、 - 8 mA cm^{-2} で電解沈降した LDH は、a - b 軸面が基板に対して垂直方向にある程度配向しながら析出していることがわかった。Fig. 4 に各電解電流値で析出させた LDH のイオン伝導率を示す。電流密度が小さくなるにつれてイオン伝導率が高くなることがわかった。したがって、析出形態や LDH 組成により、イオン伝導度が変化している可能性が示唆された。

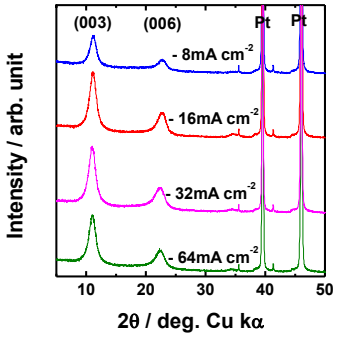


Fig. 1 XRD patterns of electrochemically precipitated sample. (electrolyte density -8, -16, -32 and -64 mA cm^{-2}.)

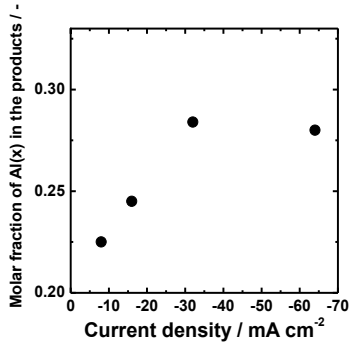


Fig. 2 Molar fraction of prepared samples (electrolyte density at -8, -16, -32 and 64 mA cm^{-2}) measured by ICP.

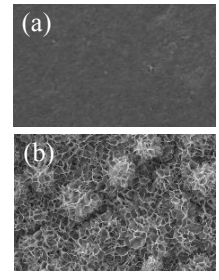


Fig. 3 SEM images on electrochemically precipitated method. (a) -64 mA cm^{-2} for 10 min. (b) -8 mA cm^{-2} for 10 min.

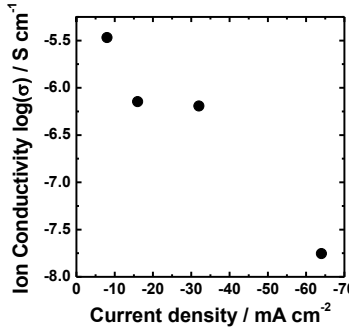


Fig. 4 Ion conductivity on electrochemically precipitated LDH at 80ºC under 80%RH.

1) Yoshihiro Furukawa, Kiyoharu Tadanaga, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago, *Solid State Ionics* **192**, 185 (2011).
2) Chihiro OBAYASHI, Mituru ISHIZAKA, Takayoshi KONISHI, Hirohisa YAMADA, and Katsumi KATAKURA, *electrochemistry*, **80(11)**, 1-4(2012).

1R10

PEFC 用 Pt/C 触媒上での酸素還元反応の解析と反応機構の考察

○川上　望美[1]，山田　裕久[1]，小林　貴宣[1]、城間　純[2]、稲葉　稔[3]（奈良高専[1]，産総研[2]、同志社大学[3]）

Stuties on Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction Reaction on Pt/C catalysts for PEFC.

Nozomi Kawakami,[1] Hirohisa Yamada,[1] Takanori Kobayashi [1] ,Zyun Siroma[2],Katsumi Katakura[1],and Minoru Inaba[3]
(NIT, Nara College[1], AIST[2], Doshisha Univ.[3])

１．目的

現在、民生用・自動車用電源として固体高分子形電池（PEFCs）が注目されている。PEFCは、燃料を水素とした場合、生成物が水のみであるためクリーンなエネルギーデバイスである。しかしながら、空気極で起こる酸素還元反応(ORR)では、中間体として過酸化水素が生成することが報告されている[1,2]。過酸化水素は強酸化性であるため、イオノマーや電解質の劣化、触媒の自蝕を加速させる可能性がある[1,2]。そこで、本研究では回転リングディスク電極法(RRDE)を用いてPt/C触媒の担持密度を変化させたときのORR挙動について解析した。また、同様にして過酸化水素還元反応(HPRR)についても評価した。得られた結果よりORR中の過酸化水素の生成機構について考察した。

２．実験

Pt/C を GC 電極上に担持したモデル電極を作製し､ORR および HPRR についてそれぞれ RRDE および RDE 法を用いて評価した[1)]。直径 6mm の GC ディスク電極に、キャスト法により触媒懸濁液を所定量塗布し、電極を作成した。触媒懸濁液は 1-ヘキサノールを分散媒とし、Pt/C(TKK 社製, TEC10E-50E)触媒を超音波分散させた。リング電極は Pt であり、対極には ORR 測定および HPRR 測定では時は Pt 線および Au 線をそれぞれ用い、参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用いた。ORR 測定では酸素雰囲気でディスク電極電位を 0.05～1.0 V の範囲で貴な方向へ掃引した。このとき、同時にリング電極電位を過酸化水素の酸化反応が拡散限界に十分に達する 1.2V に保持し､ディスク電極上で生成した過酸化水素をリング電極上で検出した。一方、HPRR 測定では、Ar 雰囲気下で酸素飽和度と同濃度になるように過酸化水素を添加し、同様にディスク電極を電位掃引した。どちらの実験でも電極の回転数は 400-3000 rpm とした。

３．結果および考察

Pt/C 担持密度を変化させたときの各電極上で得られた CV を Pt 質量あたりに換算して Fig. 1 にまとめた。いずれの電極においても Pt の特徴的な CV 波形が得られた。このとき､Pt 質量あたりの電流値は同程度であり、ECSA もほぼ一定となったことから各担持密度で正確に触媒が担持されていることがわかる。Fig. 2 に RRDE 測定結果より得られた過酸化水素の生成率を示す。電極電位が 0.8V 以下において、電位が低下する、あるいは、Pt/C の担持密度が低下するとともに過酸化水素の生成率が増加することがわかる。Fig. 3 に、各担持密度における HPRR の LSV 測定結果を示す。14.1 μg_{Pt} cm^{-2} では 0.8 V 以下の電位より一定の電流が流れており拡散限界に達していることがわかる。一方、14.1 μg_{Pt} cm^{-2} 以下では電位の低下とともに HPRR の還元電流が増加しており、拡散限界に至っていないことがわかる。

発表では、以上の結果より得られた知見を元に ORR 反応機構について考察した結果について報告する予定である。

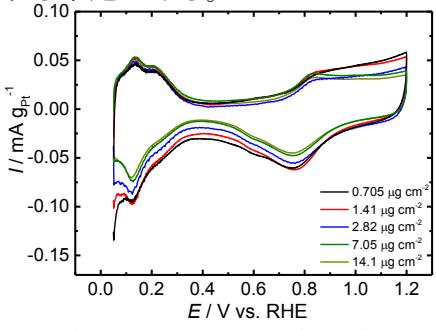


Fig. 1 CVs on 46wt% Pt/C catalysts at different catalyst loading on GC in Ar saturated 0.1 M $HClO_4$.
Scan rate : 50 mV s^{-1}.

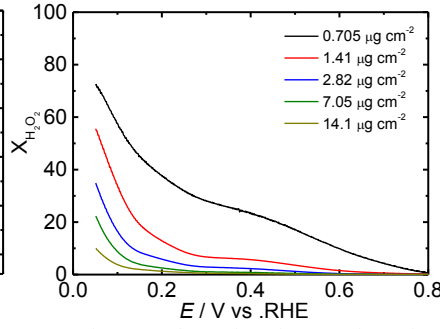


Fig. 2 The ratio of H_2O_2 formation upon ORR at 46wt% Pt/C loaded with different catalyst loadings on GC in O_2 saturated 0.1 M $HClO_4$. Rotating rate : 1600 rpm.

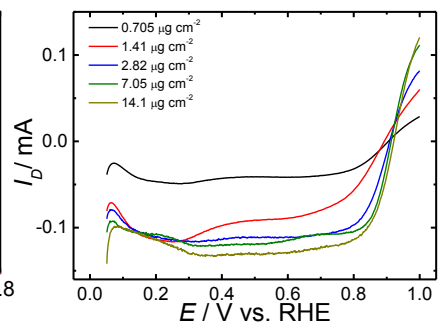


Fig.3 Hydrodynamic voltammograms for ORR at 46wt% Pt/C in Ar saturated 0.1 M $HClO_4$ + 43.01 μmol H_2O_2. Rotating rate : 1600rpm.

4. 参考文献

1) M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (12), A474-A476 (2004).
2) M. Inaba, H. Yamada, R. Umebayashi, M. Sugishita and A. Tasaka, *Electrochemistry,* 75 (2), 207-212 (2007).

1R17

イオン半導体由来の活性種に対する物性と熱的性質の考察

苅野　仁[1]，○田村　健治[2]（(有)イオン化学[1]，首都大・産技高専品川[2]）

A Consideration of Physical Property and Thermal Property for the Active Species Derived from the Ionic Semiconductor

Hitoshi Karino[1] and Kenji Tamura[2] (Ion-Kagaku, Ltd.,[1] TMCIT.[2])

１．はじめに

イオン半導体[1]は、消費電力などの各種環境負荷が非常に小さい環境適合型の装置である。各種溶媒あるいは雰囲気に対して本半導体を作用させることにより、被作用流体に対して非常に強力な還元作用、すなわち抗酸化作用を付与することが可能となることを見出してきた[2]。本半導体および関連技術を導入することにより発現される新規活性種は、①各種二次電池用バッテリー活性強化剤[3]、②再生二次電池を基盤とする夜間電力あるいは再生可能エネルギーを指向した電力エネルギー貯蔵システム[4]、③冷媒などの循環効率向上に伴う省エネルギー型熱交換システム[5]、④内燃機関における燃焼効率の向上に起因する燃費向上効果および排気ガス清澄効果を発現する燃油あるいはエンジンオイル向け添加剤[6]、⑤食品揚げ加工工程における食用油劣化防止システム[7]、⑥食品の鮮度保持および選択的な熟成促進を実現する冷凍・解凍システム[8]などの開発に応用・利用され、それぞれ実用段階まで開発されつつある。これらのうち、新規活性種由来の強力な抗酸化作用（酸化還元電位の低下）に基づく装置・システムは、①②⑥である。また、新規活性種の発現に伴う流体物性の変化（粘度あるいは表面張力の低下）に基づく装置・システムは③④である。さらに、これらの両者を活用する装置・システムは⑤である。

２．研究の概要

本半導体が付与する抗酸化作用は、半導体処理を行った水などの極性溶媒、あるいは食用油・鉱物油などの非極性溶媒の物性値や各種データより、溶媒和電子型の新規活性種が溶液バルク内に発生されるために発現されるものと推定している（存在寿命やスペクトルデータなどから、本活性種は、従来型の溶媒和電子[9]とは異なるものと断定される）。本半導体由来の活性種の発生に伴い、酸化還元電位が低下されるだけでなく、粘度や表面張力などの物性値も大きく低下されることから、溶液バルクを形成する溶媒分子の有効分子量の低下が示唆される（この傾向は非極性溶媒よりも極性溶媒について顕著に発現する現象であり、水素結合や静電気的な相互作用に基づく溶媒分子の会合状態の分散化に寄与するものと考えられる）。

本報では、これまでの試験分析により得られた物性値に併せて、熱的性質の試験結果についても報告する。

３．おわりに

各種流体に対する本半導体の作用は、流体物質の分散化を促進するため（有効分子量の低下）、粘度が低下する。これに伴って、対流による熱エネルギーの伝熱が大きく促進されるものと推定される（熱交換効率の向上）。

参考文献等

(1) a) Yamanoi, N.; Karino, H. *Japan Kokai Tokkyo Koho*, JP2002-069476, (2002). b) Yamanoi, N.; Karino, H. *Japan Tokkyo Koho*, JP3463660, (2003). (2) a) Karino, H.; Tamura, K. *2nd Int. Symp. Org. Elec. Trans. Chem.*, PP-22, Yokohama, (2007). b) Karino, H.; Tamura, K. *ISESS-SEST2007*, P03, Shizuoka, (2007). (3) Karino, H.; Tamura, K. *1st Asian Conf. Electrochem. Power Sour.*, 1P17, Kyoto, (2006). (4) Karino, H.; Tamura, K. *18th Symp. Envir. Chem.*, P208, Tsukuba, (2009). (5) Karino, H.; Tamura, K. *2013 Symp. Envir. Eng. JSME*, 439, Tokyo, (2013). (6) Karino, H.; Tamura, K. *7th Asian Conf. Electrochem. Power Sour.*, 2P-51, Osaka, (2013). (7) a) Karino, H. *The Food Industry*, **45**, 73, (2002). b) Tamura, K. Research aid by *"Kieikai Research Foundation 2012"*. c) Karino, H.; Tamura, K. *World Cong. Oleo Sci. 2012*, P-123, Sasebo, (2012). (8) a) Karino, H.; Tamura, K. *53rd Ann. Meet. Jpn. Soc. Food Sci. Tech.*, 2Hp16, Fujisawa, (2006). b) Tamura, K. Research aid by "*Nissui Research Fund 2006"*. c) Tamura, K. *Int. Food Mach. Tech. Exh.*, 1, Tokyo, (2011). d) Tamura, K. *Int. Food Mach. Tech. Exh.*, 44, Tokyo, (2015). (9) a) Hart, E. J. *Science*, *146*, 19, (1964). b) Hart, E. J. "*Solvated Electron*", ACS, Washington, (1965). c) Hart, E. J.; Anbar, M. "*The Hydrated Electron*", Wiley, New York, (1970). d) Swallow, A. J. "*Radiation Chemistry*", Longman, London, (1973).

1R18

サインシートの使用期間延長に対する関連技術の開発

原田　明美[1]，○田村　健治[2]（(株)ニッソク[1]，首都大・産技高専品川[2]）

Development of Relation Technologies for Extension in Endurance Period of the Functional Sign Sheet

Akemi Harada[1] and Kenji Tamura[2] (Nissoku Co.,[1] TMCIT.[2])

１．はじめに

電柱、看板・標識、あるいは壁面などの構造物に貼紙を無断で貼付する行為に対抗するための貼紙防止シートは、数例が既に実用化されている。これらは、種々の表面加工などが施されているため、粘着性テープや糊・接着剤を用いた貼紙の貼付を阻止し、街並みの景観保全とこれに付随して治安悪化の抑制などにも大きく寄与している。また、電柱あるいは壁面などの構造物に看板・標識のように必要な情報を表示する掲示機能を追加させる要請も多い。

本報では、これまでに開発した貼紙防止シート（シート表面に多数の凹凸加工を施したもの[1]）に対して、直接インクジェット印刷を施した情報掲示機能を付与した機能性シート（すなわち貼紙防止サインシート[2]）の屋外設置における印刷視認性保持期間の延長に対する耐候性劣化（耐紫外線・耐降雨など）の影響を検討したので報告する[3]。また、これらの技術の応用として、壁面などへの設置に加えて、防滑性床敷材[4]の開発経験を活かした床材への展開についても検討したので、併せて報告する。

２．研究の概要

シート本体の素材は、主に汎用性プラスチックであり、屋外での使用耐久年数は長期間（15～20 年程度）となる。しかし、このシートに情報を掲示する場合、シート本体の使用耐久年数と同等な期間における情報掲示の視認性を担保することが併せて要求されることとなる。

情報の掲示方法としては、屋外設置の耐候性を鑑み、シートへの直接印刷が適切であるが、画一的な大量印刷でなく、掲示すべき情報（自治体や官公庁からの公共情報（スクールゾーン・避難場所）、企業や商店街からの商用情報（店舗案内・駐車場））などに個別・柔軟に対応することが可能な多品目少量印刷が要求されるため、インクジェット印刷が検討の対象となる。

本研究では、表面に凹凸加工を施した汎用性プラスチックシート[1]に直接インクジェット印刷し[2]、これに①紫外線防止シートを熱圧着させる手法、あるいは②紫外線防止塗料を塗布させる手法などを検討した。これらの手法の最適条件を探索した後、試験用サインシートを作製し、それらを第三者試験機関において、耐候性試験（屋外設置を鑑み、耐紫外線および耐降雨などの劣化試験を実施）・物理的強度に関する試験分析（壁面以外の設置・利用を鑑み、耐摩擦・耐剥離・防滑性などの耐久試験を実施）を行った結果について詳細に報告する[3]。

３．おわりに

貼紙防止機能発現のために、表面の凹凸加工を施した汎用性プラスチックシートに、鮮明なインクジェット印刷を行うことが可能かという検討から開始し、耐候性とりわけ紫外線に対する耐光性の付与を行うための保護シートや保護塗料などの検討を行った。貼紙防止機能を有する凹凸シート表面に紫外線防止シートを熱圧着させる工程についても、相反する技術的な検討であった。

貼紙防止シートの使用耐久年数（15～20 年程度）と比較して、従来法による直接インクジェット印刷後、屋外設置する場合の印刷視認性は非常に短い期間しか保持されなかった。本研究の成果により、印刷視認性の飛躍的な長期化を担保する方法論の確立が達成され、貼紙防止機能を有する機能性サインシートを開発した。本品は、屋外設置が基本であるが、設置場所によらず、長期視認性による情報掲示が可能な床材などとしての利用についても検討を推進している。

参考文献等

(1) Yamazaki, I. *Japan Jitsuyou Shinan Koho*, JP1993-006046, (1993). (2) Harada, A. *Japan Tokkyo Syutsugan*, JP2014-060884, (2014). (3) a) Harada, A.; Tamura, K. *25th Symp. Envir. Eng. JSME*, 204, Tokyo, (2015). b) Harada, A.; Tamura, K. *96th Chem. Soc. Jpn.*, 1PC-032, Kyotanabe, (2016). (4) Harada, A. *Japan Jitsuyou Shinan Koho*, JP2014-3190228, (2014).

特 1R19

日本発科学技術を教育的立場から顧みて

○吉村　忠与志（福井高専名誉教授）

Looking back at the Japan Science and Technology Agency as my educational pinnacle

Tadayosi Yoshimura (Fukui National College of Technology, Emeritus professor)

１．はじめに

長年福井高専で教鞭をとる傍ら、科学技術立国を自負・サポートする工業系高等技術教育(高等専門学校、技術科学大学など)を実践してきた。コンピュータがパソコンというパーソナルユースを重視した形態に発展するのと並行して、コンピューティングを教育課題として学術活動してきた。その一つの活動として、コンピュータと化学の学域を専門とする学術団体を創設して 33 年が経過した。他に、本シンポジウムを主催する技術・教育懇談会をサポートしてきた。

これらの学術活動を通して、教員生活 40 余年の集大成として“日本発科学技術を顧みる”ことで、日本から発せられた科学技術の偉大さと後世に引き継ぐべく報告する。

２．技術・教育研究懇談会のサポート

西宮辰明先生の定年を機に、2001 年より事務局と査読付き論文誌の発行を任された。西宮先生の偉業をそのまま継続することもできないので、編集方針を変更させていただいた。しかし、日本語で論文主張できる学術雑誌の発行は会発足当初の方針のまま継続した。

技術・教育論文誌(Journal of Technology and Education)の編集方針は、論文誌である以上査読審査が必須である。しかし、西宮先生が担当していた研究発表と同時に論文誌を発行することは筆者力量では出来ないことなので、研究発表後に投稿された論文を査読審査したうえウェブで事前公開し、年 2 号の冊子体での論文誌[1]を発行することとした。年 2 回発行は 6 月と 12 月なので、その間に審査が済み掲載可となった論文は即ウェブ(http://bigjohn. ce.fukui-nct.ac.jp /journal/に電子出版し掲載している[2]。

３．日本発!発明・発見物語

日本人発の科学技術を歴史的に顧みることの重要性を感じ、月刊化学(化学同人発行)で「日本発!発明・発見物語」[3]を 2014 年より連載中である。2016 年も連載継続を予定している。取り上げたコラム(記事)のタイトルを数えると、2014 年 36 件、2015 年 24 件で総じて 60 件を数え、2016 年は 24 件を予定している。月刊化学においては、電子出版による電子ファイル(PDF)を無償でウェブ公開しているので一読されたい。

日本人が開発した科学技術(発明・発見)の偉大さと極めの細かさに触れ、その語り部となることを自負して執筆中である。

４．実験ノートの書き方

長年の研究教育活動の中で、実験ノートの必要性を学生指導とともに重要視してきた。それを受けて、研究生活の集大成として学生研究支援のための「実験ノートの書き方」という教科書[4]を技術評論社より著作した。本題である「実験ノートの書き方」には多くのページを割いた。

学生時代から実験ノートを取る習性ができていないと実験中の出来事を適当に扱ってしまい、結局事実・事象に基づかない不正を犯し、ずさんと疑われるような報告を起こしかねないのである。実験事実に基づいた実証・事象をノートにメモ書きした記録は実験結果を立証するものとして極めて重要である。

この教科書では発展的課題として、実験ノートを基とする、次に繋がる整理法および情報の探索法、研究に関するサイテーションなどについても記述したので参考にされたい。

引用文献

1) 吉村忠与志、特集明日をひらく電気化学技術・教育「明日をひらく技術・教育シンポジウムを支えて」、*Electrochemistry*, vol.79, No.1, pp.30-34(2011)
2) ウェブ HP: http://bigjohn.ce.fukui-nct.ac.jp/journal/
3) 月刊「化学」連載「日本発!発明・発見物語」2014 年 1 月号から現在至る
4) 吉村忠与志、“実験ノートの書き方”、技術評論社(2016)

1R21

色素増感型太陽電池を用いたエネルギー教育の取り組み

○綱島克彦
（和歌山工業高等専門学校物質工学科）

Energy Education Using Dye-Sensitized Solar Cells

Katsuhiko Tsunashima
(Department of Materials Science, National Institute of Technology Wakayama College)

１．目的

エネルギー問題の解決や地球環境改善への取り組みが進められるなかで，エネルギーの安定供給，地球温暖化対策，新エネルギー源の確保および省エネルギーを目標にしたエネルギー教育は極めて重要な位置づけにある．和歌山工業高等専門学校では，和歌山県の地域環境を考慮したエンジニア育成のための工学教育が実施されており，エネルギー教育もまた重要な工学教育の一環となっている．また，当校物質工学科では，和歌山県の特産品を活用した創造化学実験プログラムが推進されている.[1] 本講演では，色素増感型太陽電池をエネルギー教育の題材として取り上げ，創造化学実験と融合させた最近のいくつかの教育事例を報告する．

２．方法

和歌山工業高等専門学校物質工学科での教育課程の中から，第３学年および第４学年の学生実験科目を対象とした．第３学年の物質基礎実験では，自由課題研究グループの中から色素増感型太陽電池を課題としているグループを選出し，和歌山県の特産品を用いた独創的な研究展開を考案させた．第４学年の物質工学実験の無機化学部門では，まず電極材料の製造工程を考察させるために，ゾルゲル法による酸化チタンの合成を行った．得られた酸化チタンを粉砕してペーストを調製し，透明電極上に塗布してから焼成して酸化チタン電極を作製した．これに色素（エオシンＹ）を吸着させたものを光電極とするセルを構築し，光電流と電圧を測定して発電性能を評価させた．その結果をもとに，発電効率の改良方法を各実験グループに考案させた．

３．結果および考察

第３学年の物質基礎実験では，省エネルギーの観点を学生に考えさせることに主眼を置いたところ，色素増感型太陽電池を自由研究課題とする学生グループが，和歌山県産梅干しの製造工程で大量に排出される梅廃液（梅酢）の有効利用を構想した．梅廃液による電解液を用いたセルを作製して光電流-電圧特性を調べたところセルが発電することを確認し，廃棄物の利用が製造プロセスの省エネルギーにつながるという結論を導くに至った．なお、この課題は高校化学グランドコンテスト（2015 年 10 月，大阪府立大学）にて表彰され，当学生グループの独創性が評価された．



Fig. 1 色素増感型太陽電池の電流電圧特性を解析中の学生グループ（４年生）.

第４学年の物質工学実験では，色素増感型太陽電池作製の一連の実験を通して，より高いエネルギー変換効率を目指したセルの要素技術や製造コストの改善方法を各実験グループ自ら考案させることに主眼を置いた．その結果，電極材料，色素および電解液など各部材の問題点の改良に関する実験と考察を、各実験グループが独自のアイデアをもって実行するという課題解決型学生実験を構築することができた．

以上の取り組みから，色素増感型太陽電池は，それ自体が自然エネルギーによるクリーンな発電デバイスであるため新エネルギー源や地球温暖化対策の考察に有利であり，さらにセルや各部材の製造コストを考えることによって省エネルギーに関する考察を図ることもできるため、創造力を育むエネルギー教育の題材として好適であることが分かった．

謝辞：本教育は，経済産業省資源エネルギー庁主催「エネルギー教育モデル校」事業の一環として実施された．関係各位に感謝の意を表する．

(1) 綱島，奥野，電気化学会第 82 回大会講演要旨集，1S27 (2015).

1R22

高校教科書に見るリチウムイオン電池正極活物質と、リチウムイオン電池の正極電位決定反応

○神崎　愷，佐藤　生男（神奈川工科大学）

On the Cathodic Active Materials of Lithium-ion Battery Observed in the High-school Text, and Potential-determining Reaction of Lithium-ion Battery

Yasushi Kanzaki, Ikuo Satoh (Kanagawa Institute of Technology)

１．目的

リチウムイオン電池は高等学校の教科書で代表的電池の例として取り上げられている。その中で正極活物質は $LiCoO_2$、$Li_{0.5}CoO_2$ などと、放電終了後、または放電途中の物質で他の電池の表記法とは明らかに異なる。その不適切な記載法の原因の一つが、研究者間でリチウムイオン電池の正極の電位決定反応が正しく議論されていないことであると考えた。そこで演者等は、λ-MnO_2 の水溶液中でのリチウムイオンの（取込／脱離）反応で得られた知見から正極での電位決定反応について従来法とは異なる考察を試みた。

２．実験

高校化学の教科書として実教出版（活物質の記述なし）、啓林館（$Li_{1-x}CoO_2$）、数研（$Li_{0.5}CoO_2$）、および東京書籍（$LiCoO_2$）を取り上げた。水溶液中でのリチウムイオン取込／脱離反応は、先ず焼成法でスピネル型 $LiMn_2O_4$（または $Li_{0.5}MnO_2$）を合成、次に硝酸処理してリチウムイオンを脱離させ、目的とするλ-MnO_2 を得た。リチウムイオンの取込は LiOH 水溶液中でλ-MnO_2 と反応させ、リチウムイオンの取込を行った。

３．結果および考察

・いずれの教科書も、マンガン電池とリチウム（一次）電池の正極活物質は MnO_2、銀電池は Ag_2O、空気電池は O_2、鉛蓄電池は PbO_2、ニッケル電池は NiOOH と記述している。これだけ見てもリチウムイオン電池の扱いが不適切であることは明らかで、正しい教育を受けた高校生であればそれらの矛盾に簡単に気づくであろう。速急な改善が望まれる。

・λ–MnO_2 のカソード（正極）反応と Li^+ の取り込み反応：

従来、正極での遷移金属酸化物のカソード反応は金属イオンの 4 価から 3 価への還元反応と考えられてきた。本研究では「水溶液中」でのスピネル型 $LiMn_2O_4$ からの Li^+の脱離、およびλ-MnO_2 をへの Li^+の取り込みの化学量論性、MnO_4^-の生成副反応、および NMR などの分光学的研究から正極のカソード反応は pH 依存性のない別の電位決定反応を考えざるを得ないとの結論に達した。以下にカソード反応の要点を記す。

(i) 従来法 : $8Mn(IV)O_2 + 4Li^+ + 4OH^- = 4LiMn(IV)Mn(III)O_4 + O_2 + 2H_2O$; $4Mn(IV) + 4e^- = 4Mn(III)$ （電位決定）

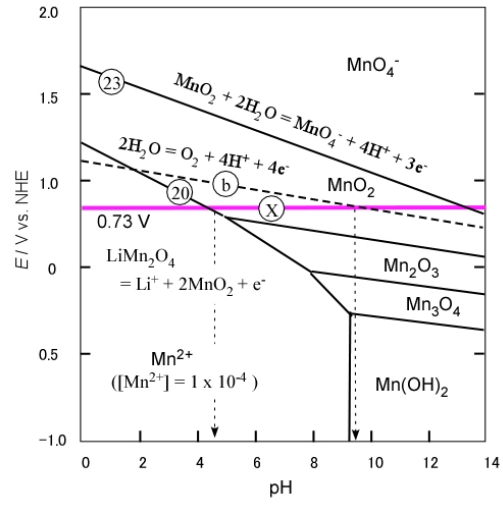
(ii) 本研究：$4Li(I) + 4OH^- + 8Mn(IV)O_2 = 4Li(0)Mn(IV)_2O_4 + O_2 + 2H_2O$ ；$2Li(I) + 2e^- = 2Li(0)$ （電位決定）

(iii) 副反応： $Mn(IV) = Mn(VII)O_4^- + 3e^-$

特に注目すべきは、Li^+の取り込み（還元反応）に伴って、pH 依存的に 7 価の MnO_4^-が生成することである。

本研究では化学量論性を含むこれらの実験結果を矛盾なく説明するために、NHE で約+0.73 V 付近に、pH 依存性のない電位決定反応が存在しなければならないとの結論に至った（右図、文献(1)）。本研究では便宜上その反応を $Li^+ \rightarrow Li(0)$としたが、この反応は伝導バンドへの電子の挿入でも構わない。

この結論は「そのようなことはあり得ない」と言われる。しかしこの結論は実験事実から導かれたものであり、リチウムイオン電池の正極反応に Li^+ が関わっていない事自身、疑問を持たざるを得ない。これまで、正極反応に Li^+ を積極的に取り入れた研究は数少ない（文献(2)など）。高等学校化学教科書での正極活物質の取扱の不備はこのような電池研究者の正極活物質への取り組みの不十分さが原因であると演者は考える。



マンガン系の電位-pH 図

(1) Y. Kanzaki, M. Abe 他, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 333 (1991).

(2) A. Van der Ven, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **59**, 742 (1999).

1R23

ホスホニウムイオン液体を電解質として用いたチオフェン類の電解重合反応

○西畑慶一[1]，綱島克彦[1]，松宮正彦[2]，小野恭史[3]
（和歌山工業高等専門学校[1]，横浜国立大学[2]，富山大学[3]）

Electropolymerization of Thiophenes Using Phosphonium Ionic Liquids as Electrolytes

Keiichi Nishihata,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Masahiko Matsumiya,[2] and Yasushi Ono[3]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Yokohama National University,[2] Toyama University[3])

１．目的

イオン液体は常温で液体の有機塩であり，通常の分子性液体とは異なる物理化学特性を示すことから，種々の電気化学系に用いる新規電解質として期待されている．その応用例として，導電性高分子合成における電解質として用いる試みが挙げられる．一方，これまでに我々は，高導電性のイミダゾリウムイオン液体をピロールの電解重合反応に用いることによってアニオン種のドーピングを促進させ，重合膜に高い導電性を付与できることを報告してきた[1]．さらに，高い導電性と熱安定性を有する四級ホスホニウム型イオン液体をピロールの電解重合反応に適用し，得られたポリピロール重合膜の特性に及ぼすホスホニウムイオン液体の影響を調査してきた[2]．本発表では，高い導電性を有する Bis-(fluorosulfonyl)amide（FSA）アニオン型ホスホニウムイオン液体の中から Triethylpentylphosphonium FSA（P2225-FSA，Fig. 1）を採りあげ，それを電解質として用いたチオフェン類の電解重合反応をサイクリックボルタンメトリー（CV）を用いて調査した結果を報告する．

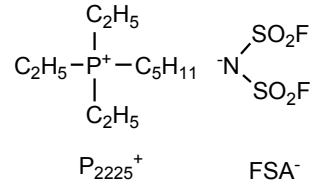


Fig. 1 Chemical structure of P2225-FSA.

２．実験

P2225-FSA については既報[3]に従って合成し，真空加熱脱水してから使用した．これにチオフェンモノマーを 0.1 M となるように加えて電解液を調製した．チオフェン類の電解重合反応については，白金または透明電極（ITO）を作用極，および Ag/Ag^+を参照極とする三極式セルを用いて，Ar 雰囲気下での CV 測定により観測した．

３．結果および考察

P2225-FSA を電解質としたチオフェンの電解重合反応の CV 挙動を Fig. 2 に示す．1.2 V および 2.2 V vs Ag/Ag^+付近で不可逆的な酸化ピークが見られた．それらのうち 2.2 V vs Ag/Ag^+でのピーク電流値は，サイクル数を重ねるごとに増加した．これは作用極表面に生成した重合膜に起因する酸化電流が，アニオン種のドーピングにより増幅される現象であると考えられる．一方，1.2 V vs Ag/Ag^+で観測されたピークは減衰傾向を示しており，チオフェンモノマーの酸化重合によるものと推測される．それに伴って，作用極表面には茶色を呈するポリチオフェン薄膜の形成が確認された．また，P2225-FSA に対応する bis(trifluoromethylsulfonyl)amide（TFSA）型イオン液体（P2225-TFSA）においても，チオフェンモノマーの電解酸化に起因する電流が観測され，ポリチオフェン膜の形成も確認されたが，アニオン種のドーピングによる酸化電流の増幅は P2225-FSA の場合には及ばなかった．この CV 挙動の差異は，ドーピングされるアニオンの構造や静電的相互作用によるものと考えられる．得られたポリチオフェン膜のモフォロジーについても議論する予定である．

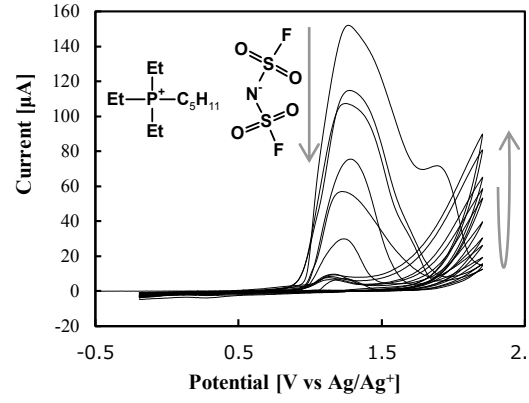


Fig.2 Cyclic voltammograms for electropolymerization of thiophene in P2225-FSA.

(1) K. Tsunashima, et al, *ECS Electrochem. Lett*., **3**, G1 (2014).
(2) 本間，綱島，小野，松宮，電気化学会第 82 回大会講演要旨集，PS27 (2015).
(3) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun*., **13**, 178 (2011).

1R24

種々の芳香族ジアミン化合物の電気化学挙動解析

○南　尚希[1]，綱島克彦[1]，井本充隆[2]，森　清一[2]，竹田元則[2]
（和歌山工業高等専門学校物質工学科[1]，セイカ株式会社[2]）

Analysis of Electrochemical Behavior of Aromatic Diamine Compounds

Naoki Minami,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Mitsutaka Imoto,[2] Seiichi Mori,[2] and Motonori Takeda[2]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] and SEIKA Corporation.[2])

１．目的

芳香族ジアミン化合物はビフェニル等の芳香環骨格を主体としたジアミン化合物であり，顔料や高分子材料のモノマーとして古くから用いられている．一方，芳香族ジアミン化合物はアニリンのような芳香族アミン化合物に類似した化学構造を有しているにも拘わらず，それらの電気化学的挙動を精査した研究報告例は少ない．[1,2] そこで，本研究では種々の置換基を有するベンジジン型芳香族ジアミン化合物（Fig. 1）の電気化学的挙動の解析を目的とし，それをサイクリックボルタンメトリー（CV）によって調査した結果を報告する．また，電解酸化反応で電極表面上に析出した被膜について解析した結果についても報告する．

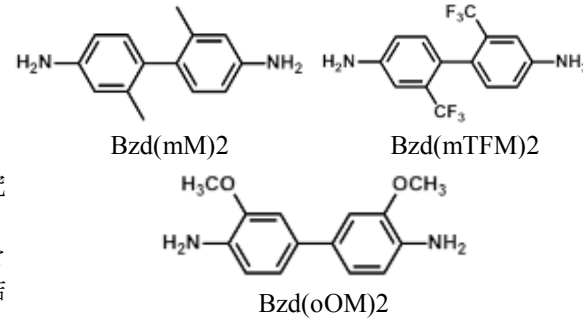


Fig. 1 Aromatic diamines used in this work.

２．実験

CV 測定には，白金を作用極および Ag/Ag^+を参照極とする三極式セルを用いた．電解液にはプロトン源を含む 0.1 M Tetrabutylammonium Hydrogen Sulfate (TBA-HS)／MeCN を用い，芳香族ジアミン化合物濃度を 0.1 M として測定した．また，CV 掃引後に白金電極上に形成した被膜を取り出して洗浄後，再び 0.1 M TBA-HS／MeCN 中で CV を測定した．さらに，同様の方法により透明電極（ITO 電極）上に形成された被膜について，直流４端子法により電気抵抗値を測定した．

３．結果および考察

Fig. 2 に，2,2’-位にそれぞれメチル基およびトリフルオロメチル基を有する化合物（Bzd(mM)2 および Bzd(mTFM)2）について測定された CV を示す．いずれの場合も，それぞれ 0.2 および 0.7 V vs Ag/Ag^+付近に不可逆的な酸化ピークが観測された．これは，電子吸引性のトリフルオロメチル基を有すため，Bzd(mTFM)2 のときに酸化ピーク電位がポジティブシフトしたことを示している．しかしながら，いずれの場合にも作用極表面には被膜形成は観察されなかった．

一方，3,3’-位にメトキシ基を有する Bzd(oOM)2 の場合にも同様の CV 挙動が観測されたが，メトキシ基の電子供与性によりピーク電流値の増幅効果が観測され，さらに作用極表面上に被膜形成が観察された．この被膜の抵抗値を測定して電気伝導率を算出したところ，1.2 Scm^{-1} という数値が得られた．このことから，当該ジアミン化合物の電解酸化反応により導電性の化合物が得られる可能性が示唆された．得られた被膜のモフォロジーについても議論する予定である．

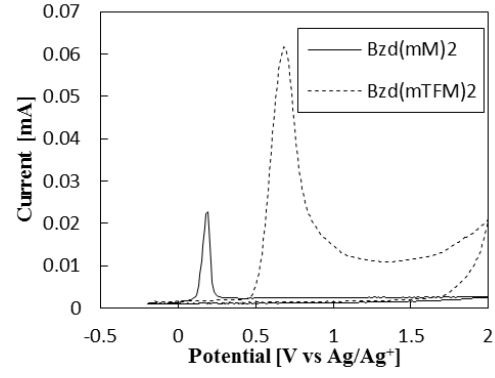


Fig. 2 First cycle of cyclic voltammograms for various aromatic diamines with a 100 mV s^{-1} potential sweep rate.

(1) L. Xin-Gui, et al., *Chem. Rev.*, **102**, 2925 (2002).
(2) F. D'Eramo, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **382**, 85 (1995).

1R25

ホスホニウムイオン液体を含有するポリメチルメタクリレート系ポリマー電解質の調製と物理化学特性

○土田裕介，綱島克彦
（和歌山工業高等専門学校物質工学科）

Preparation and Physicochemical Properties of Poly(methylmethacryrate)-Based Electrolytes Containing Phosphonium Ionic Liquids

Yusuke Tsuchida, Katsuhiko Tsunashima
(Department of Materials Science, National Institute of Technology Wakayama College)

１．目的

近年，イオン液体とポリマー電解質を複合的に用いたポリマーゲル電解質の開発が進んでいる[1]．イオン液体系ポリマー電解質に用いられるイオン液体は，これまでイミダゾリウム塩のような窒素系カチオン型イオン液体が主として検討されてきた．一方，リン系の四級ホスホニウム型イオン液体は高い導電性や熱安定性を有するにも拘わらず，これまでポリマー電解質へ応用された報告例は極めて少ない．そこで本発表では，Fig. 1 に列挙したホスホニウムカチオンからなるイオン液体をポリメチルメタクリレート樹脂に適用してポリマー電解質を調製し，その物理化学特性を調査した結果を報告する．

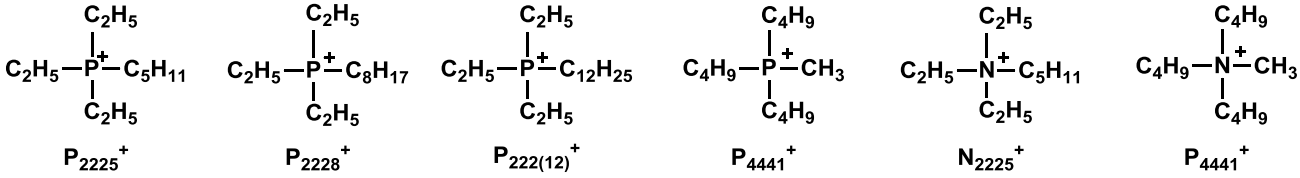


Fig.1 Cation components of Ionic Liquids in this work (anion: $N(SO_2CF_3)_2^-$,TFSA).

２．実験

ホスホニウムイオン液体については既報[2]に従って合成し，真空加熱脱水してから使用した．Methyl methacrylate（96 mol%），Benzoyl peroxide（2 mol%）および Ethyleneglycol dimethacrylate（2 mol%）を混合した重合剤を調製したのち，イオン液体と重量比 7 : 3 で混合し，80℃で 24 時間加熱し，その後さらに 140℃で 30 分加熱して電解質を調製した[1]．得られたポリマー電解質について，導電率（交流インピーダンス法）および熱分解温度（TGA）を測定した．

３．結果および考察

Fig. 2 に，P_{4441}-TFSA および N_{4441}-TFSA，さらにそれらを含有するポリマー電解質の導電率の温度依存性を示す．いずれのポリマー電解質も，上に凸の典型的なアレニウス型イオン伝導性を示すことがわかった．また，いずれの場合もポリマー化することで導電率の低下を招いたが，その低下の割合はホスホニウム系の方が低く抑えられる傾向が見られており，ホスホニウムイオン液体の優位性が明らかとなった．現時点ではこの効果について詳細は不明であるが，ホスホニウムイオン液体とポリマー鎖との相互作用が対応するアンモニウム系に比べて相対的に低いことに起因すると推測される．

さらに，得られたポリマー電解質の熱分解温度を比較すると（Fig. 3），ホスホニウムイオン液体の方がより高温域で分解することがわかり，高い熱安定性も示唆された．

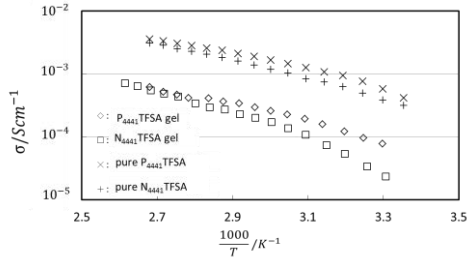


Fig. 2 Conductivity of various electrolytes.

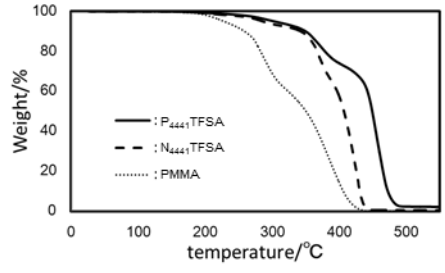


Fig. 3 Thermogravimetric traces for various polymer electrolytes.

(1) M. Watanabe, et al, *J. Am. Chem. Soc.* **127,** 4976 (2005).
(2) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commum.,* **9**, 2353 (2007).

1R26

液相還元法を用いて合成した Pt-Cu 合金触媒のメタノール酸化活性

○渡邉祐作，久貝潤一郎（神戸高専）

Methanol oxidation activity of Pt-Cu alloy catalyst synthesized by a liquid-phase reduction method

Yusaku Watanabe, Junichirou Kugai (Kobe City College of Technology)

１．緒言

直接メタノール型燃料電池（DMFC）は環境に配慮した小型機器用電源として優れている一方で、メタノール酸化の際に生じる一酸化炭素（CO）中間体が DMFC 用アノード触媒である Pt を被毒し、これが過電圧の原因となっている。これに対し Pt に卑金属元素 M を添加し、Pt–M 合金触媒とすることで、Pt の電子構造、表面の Pt の集合状態や原子配列、原子間結合距離が変わり、CO 被毒を低減する効果があることが報告されている[1]。本研究では CO 被毒低減効果に期待でき、安価で粒子構造の制御が比較的容易な Pt-Cu/C 触媒について、ナノ粒子の構造・形状及び Cu/Pt 組成比と触媒特性との関係から触媒活性および耐 CO 被毒特性を高める構造的要因を探る。

２．実験

カーボン粉末をメタノール水溶液中に分散させ、ヘキサクロロ白金酸（Ⅳ）水溶液、硫酸銅（Ⅱ）水溶液、保護剤としてクエン酸ナトリウム水溶液を添加した後、これを 75 ˚C で 2 時間加熱還流し、金属イオンを還元することで、カーボン粉末に Pt-Cu 合金が担持した触媒を得た。以降、触媒名は Pt_1-Cu_x/C (c)と表記する（x は仕込 Cu/Pt 比、(c)は保護剤にクエン酸ナトリウムを用いたことを示す）。

粉末 X 線回折測定（XRD）により Pt-Cu 合金の結晶構造を、誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP−AES）により触媒組成を測定した。また、透過型電子顕微鏡（TEM）により触媒粒子の凝集状態や形状を観察した。触媒活性は、三極式セルを用いてサイクリックボルタンメトリー（CV）及びクロノアンペロメトリー（CA）により評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に ICP-AES および Pt-Cu 合金の(111)面の X 線回折角から算出した Pt-Cu/C (c) 触媒の仕込 Cu/Pt 比に対する触媒中の Cu/Pt 比及び合金中の Cu/Pt 比をそれぞれ示す。Cu 仕込量が低い領域では仕込量と含有量がよく一致したが、Cu 仕込量が高い領域では仕込 Cu/Pt 比と触媒の Cu/Pt 比が著しく低くなった。また、触媒中の Cu/Pt 比と比較して合金中の Cu/Pt 比は少なく、合金として形成可能な Cu 量は Cu/Pt=0.26 であった。合金に取り込まれなかった Cu は XRD で結晶として検出されなかったことから、非晶質の酸化銅として存在すると考えられる。

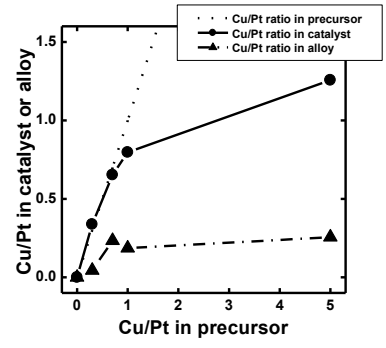


Fig.1 Compositions of catalyst and alloy

Fig.2 には Pt 表面積あたりのメタノール酸化電流（0.7 V vs. RHE での CA 測定で得られた比活性）と被毒耐性の指標である被毒耐性の指標とされる I_f/I_b 値（0.1 V/s で正・負の両方向への電位走査における最大電流値の比）を触媒中の Cu/Pt 比に対してプロットした。Cu を添加した Pt_1-$Cu_{0.7}$/C (c) 触媒は Pt 単元触媒に比べて比活性において優れていることが分かった。Pt_1-$Cu_{0.7}$/C (c) 触媒の活性が最も高く、Cu 含有量をさらに増やすと比活性は低下した。I_f/I_b 値は触媒中の Cu 量に対して明確な相関は得られなかった。講演では CO ストリッピングの結果を加えて活性向上の要因について議論する。

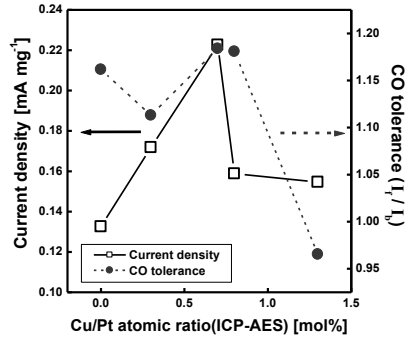


Fig.2 Specific activity for methanol oxidation and CO tolerance of Pt-Cu/C (c) catalysts.

４．参考文献

(1) M. A. Rigsby, W. Zhou, A. Lewera, H. T. Duong, P. S. Bagus, W. Jaegermann, R. Hunger, and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 15595 (2008).

1R27

$Pb_xIn_{2-x}Ru_2O_{7-\delta}$触媒による光化学的水の酸化およびプロトン還元能の研究

○大堀　歩[1]，高橋　優[1]，城石　英伸[1]，齋藤　守弘[2]，田中　優実[3]
（東京高専[1]，東京農工大[2]，東京理科大[3]）

Study of photochemical water oxidation and proton reduction using $In_2Ru_2O_{7-\delta}$ catalysts
Ayumi Ohori[1], Yu Takahashi[1], Hidenobu Shiroishi[1], Morihiro Saito[2], and Yumi Tanaka[3]
(National Institute of Technology, Tokyo College[1], Tokyo University of Agriculture and Technology,[2] Tokyo University of Science[3])

１．目的

堂免らによって 2006 年に報告された可視光半導体を用いた水の光分解では，Pt や Rh 等の貴金属に Cr_2O_3 シェルを被覆したコアシェル助触媒が用いられている [1]．水の光分解の実用化のためには，より安価で高活性な貴金属代替助触媒の開発が求められている．我々は，$Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ がより安価でかつ水の可視光分解を達成する助触媒として有望であることを報告してきたが [2-3]，貴金属触媒に比較して活性が低く，更なる改善が必要であった．そこで本研究では，A サイトを In に置換した $Pb_xIn_{2-x}Ru_2O_{7-\delta}$ を液相法により合成し，XPS，XRD，BET 等を用いて触媒のキャラクタリゼーションを行うとともに，増感剤および犠牲的電子供与体または電子授与体存在下において，本触媒のプロトン還元および水の酸化触媒能の評価を行った．

２．実験

$Pb_xIn_{2-x}Ru_2O_{7-\delta}$ (x = 0, 0.6, 1.2, 1.6)は液相法により以下の手順で合成した．$RuCl_3 \cdot 3H_2O$，$InCl_3 \cdot 4H_2O$ を所望のモル比で混合し，24 時間酸素気流下で還流した．沈殿を遠心分離し，24 時間真空乾燥し，試料粉末を得た．その粉末を 500°C，空気下で 1 h 焼成し，各助触媒を得た．各助触媒の XRD は，D8 Advance (Bruker AXS 社，40 kV，40 mA)を用いて測定した．

触媒のプロトン還元能は以下のように測定した．ガスクロバイアル中に 2 wt% 助触媒-Na_2EDTA 0.5 mg と 0.186 g Na_2EDTA を加え，増感剤として 2.5 mM トリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム(III) 溶液 2 mL と，電子伝達体として 2.5 mM メチルビオロゲン溶液 2 mL を加え，0.1 M リン酸緩衝溶液 (pH7)を 1 mL 加えて全体を 5 mL とした．ガスクロバイアルを 30 分間 Ar ガスで置換した後，光量を 0.714 kW m^{-2} 固定した LED ライトで光を照射し，30 分ごとにガスクロマトグラフ(GC-8A，島津製作所)を用いて発生した水素の定量を行った．

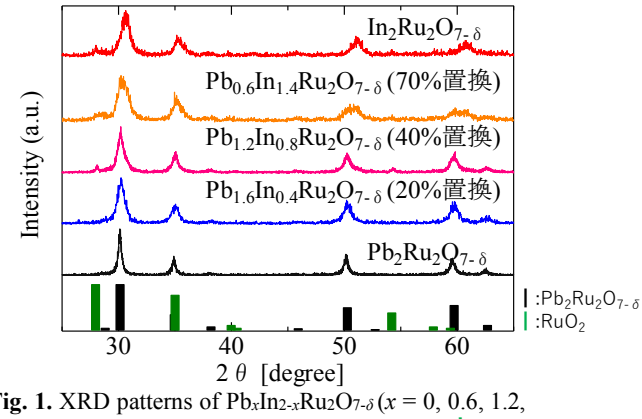


Fig. 1. XRD patterns of $Pb_xIn_{2-x}Ru_2O_{7-\delta}$ (x = 0, 0.6, 1.2, 1.6, and 2) and schematic patterns of RuO_2 (|) and $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ (|).

３．結果および考察

合成した触媒の XRD 測定結果を Fig. 1 に示す．いずれ置換率においてもパイロクロア型構造に由来する回折パターンが得られるとともに，置換率の上昇に伴ってピークが高角度側にシフトしたことから目的化合物が調製できたと考えられる．有していることが確認された．

Fig. 2 に犠牲的電子供与体存在下における水素発生量の経時変化を示す．$In_2Ru_2O_{7-\delta}$ の水素発生量は，$Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ に比べて約 5 倍であった．XPS を用いて触媒活性と電子状態の関係を明らかにする予定である．

各置換率の助触媒を用いた際の水素発生量および酸素発生量については当日報告する．

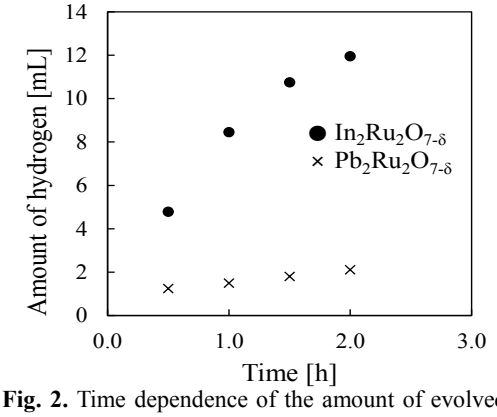


Fig. 2. Time dependence of the amount of evolved H_2 during light irradiation. ●, $In_2Ru_2O_{7-\delta}$; ×, $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$.

(1) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7806 (2006).
(2) N. Mori et al., *Key Eng. Mat.*, **388**, 297 (2009).
(3) 羽生真也，城石英伸，齋藤守弘，田中優実，太陽/風力エネルギー講演論文集, 183 (2014).

1R28

Pt 担持多層カーボンナノチューブ触媒の酸素還元および アンモニア酸化触媒活性に与える分散法の影響(2)

○原田祐弥[1]，大屋彼野人[1]，白坂亮[1]，城石英伸[1]，蒲生西谷美香[2] 長井圭治[3]
（東京高専[1]，東洋大学[2]，東京工業大学[3]）

Effect of dispersion methods on oxygen reduction reaction and ammonia oxidation activity for multiwall carbon nanotube supported Pt (2).

Yuya Harada[1], Kayato Ooya[1], Ryo Shirasaka[1], Hidenobu Shiroishi[1], Mikka Nshitani-Gamo[2] , Keiji Nagai[3]
(National Institute of Technology, Tokyo College[1], Toyo University[2], Tokyo Institute of Tecnology[3])

１．目的

触媒微粒子の酸素還元反応活性等を，回転リングディスク電極法(RRDE 法)を用いて評価する場合，種々の条件で作製した触媒懸濁液をグラッシーカーボンディスク電極(以降 GC 電極)にキャスト，乾燥し，触媒修飾電極として評価する手法が一般的である．様々な分散法が提唱されてきたが [1)]，触媒の種類によっては良好な分散性が得られない場合があり，触媒活性の正確な評価を妨げてきた．本研究では，種々のアルコールを用いて Pt 担持多層カーボンナノチューブ触媒(以降 Pt/MWCNT)懸濁液を調製し，それぞれを GC 電極上にキャスト，乾燥後の GC 電極上の分散状態をデジタル顕微鏡およびレーザー表面粗さ計により観察し，触媒分散状態を数値化することにより評価することを目的とした．

２．実験

マイクロウェーブ-ポリオール法 [2)]を用いて合成した 30.0 wt% Pt/MWCNT(Pt 粒子径: 4.26±0.09 nm)触媒を 2 mg/mL となるように 0.1 wt% Nafion®- MeOH または 0.1 wt% Nafion®-EtOH に加え，超音波照射 10 分を行うことで触媒懸濁液を調製した．また，調製直後の各分散液を GC 電極上に 5 μL ずつ 2 回キャストし, 1 時間風乾することで触媒修飾電極を調製し，デジタル顕微鏡（MSP-3080, PANRICO）により表面写真を撮影した．その後，表面粗さ計(SV-C4500 CNC, Mitutoyo)を用いて輪郭測定を行った．また，GC 電極表面上での触媒微粒子の分散状態を当研究室が開発した Roughness Analyzer[3)]を用いて数値化した．

３．結果および考察

Fig. 1 に各溶媒で調製した分散液をキャストした GC 電極表面のデジタル顕微鏡写真を示す．電極の表面の明るい部分が触媒微粒子であり，暗い部分が GC 部分を表す．また，Roughness Analyzer により凝集状態(クラスター)を分析した結果も併せて示す．MeOH を分散溶媒として用いた場合，大きなクラスターの割合が多かった．

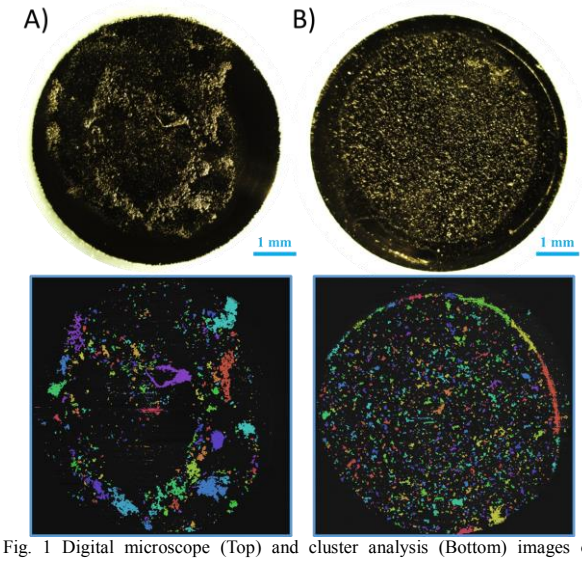


Fig. 1 Digital microscope (Top) and cluster analysis (Bottom) images of GC|0.1 μm Nafion [30.0 wt% Pt/MWCNT] electrodes prepared by A) MeOH and B) EtOH.

Fig. 2 に累積クラスター体積分布を示す. EtOH を溶媒にした場合は，3×10^{-4} mm^3 以上のサイズのクラスターは存在せず均一に分散していることが示された．また，MeOH の場合では約 8×10^{-4} mm^3 のクラスターの体積割合が大きいこと示され，凝集状態を定量化することができた．

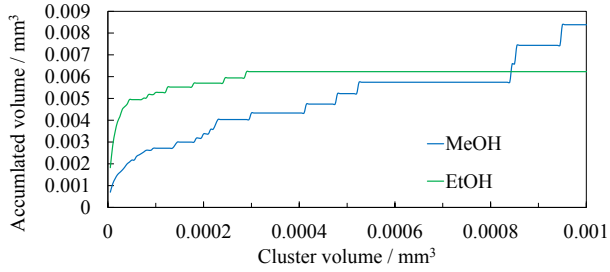


Fig. 2 Cumulative cluster volume distribution for GC|0.1 μm Nafion [30.0 wt% Pt/MWCNT] electrodes prepared by MeOH and EtOH as solvents.

参考文献

(1) T. Okajima, *Electrochemistry*, **81**, 717 (2013).
(2) Z. Liu et al., *J. Power Sources*, **139**, 73 (2005).
(3) 本実験において使用したソフトウェアの詳細ついては本大会の 3K17 で発表する予定である．

1R29

水溶性チタンおよびニオブ錯体を前駆体とした非白金系酸素還元触媒の開発

○大屋彼野人[1]，城石英伸[1]，齋藤守弘[2]，田中優実[3]，関 志朗[4]（東京工業高等専門学校[1]，東京農工大[2]，東京理科大[3]，(一財)電力中央研究所[4]）

Development of non-platinum-based oxygen reduction catalysts using water-soluble titanium and niobium complexes as precursors

Kayato Ooya[1], Hidenobu Shiroishi[1], Morihiro Saito[2], Yumi Tanaka[3] and Shiro Seki[4]
(National Institute of Technology, Tokyo College[1], Tokyo University of Agriculture and Technology[2], Tokyo University of Science[3], Central Research Institute of Electric Power Industry[4])

１．目的

燃料電池や金属空気電池に用いられている空気極触媒は，その触媒活性や耐久性ならびに脱レアメタルの観点から常により高活性な触媒の開発が求められている．近年，石原らによって，チタンニオブ酸化物は酸素還元反応に対して過電圧が小さいことが報告され，注目が集まっている [1)]．本研究では，チタンとニオブの水溶性錯体を多層カーボンナノチューブに担持し，アンモニア気流下において熱処理を行うことによって高活性な酸素還元触媒を調製することを目的とした．

２．実験

水溶性チタン錯体ならびに水溶性ニオブ錯体は，30%過酸化水素水と 25%アンモニア水を体積比 4 : 1 で混合した溶液に各金属粉末を加え，これらが完全に溶解するまで静置することにより調製した [2)]．その後，両水溶性錯体を所望の比率で混合し，金属担持量が 20 wt%となるよう多層カーボンナノチューブ (MWCNT) (ϕ = 20~30 nm)を加え，24 時間撹拌した．この懸濁液を蒸発乾固し，アンモニア気流下で 1 h, 600°C 焼成を行い，酸素還元触媒を得た(x Ti-(1-x) Nb-MWCNT-NH_3 (600°C)」と称す)．合成した触媒のキャラクタリゼーションは XRD，XPS，FE-SEM により行った．また触媒の酸素還元能は回転リングディスク電極法によって評価した．触媒インクは触媒 10 mg を 0.1 wt% Nafion®-メタノール溶液 1 mL に加え，振とう器で 500 rpm, 1 h 攪拌することによって調製した. 触媒インク 10 μL を Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極の GC ディスク電極上にキャストし 1 h 室温で乾燥させることで修飾電極を得た．測定には，電解液として 0.1 M $HClO_4$ 水溶液，対極と参照極にはそれぞれ Au 線および RHE 電極を用いた．また劣化加速試験(ADT)は，窒素下において矩形波(1.2 V-1 s→0.1 V-1 s)を印加することによって行った．

３．結果および考察

XRD 分析より，9Ti-1Nb-MWCNT-NH_3(600°C)よりアナターゼ型の TiO_2 ならびに NbO に似た回折パターンが得られ，NbO のピークは高角度側にシフトしていた．一方，XPS 測定では，Ti_{2p} の結合エネルギーは TiO_2 よりも高エネルギー側にシフトしていた．これらの結果より Ti が一部 NbO へ固溶したことが示唆された．また Scherrer 式よりそれぞれの粒子径を求めたところ，TiO_2 は 7.2 ± 0.4 nm，NbO は 5.4 ± 0.4 nm と算出された．

Fig. 1 に本触媒の酸素還元反応に関する分極曲線ならびに 4 電子還元率の ADT 時間依存性を示す．酸素還元活性は ADT の時間が長くなるほど向上し，12 時間後では酸素還元開始電位は 0.52 V vs. RHE に達した．また 4 電子還元率も同様に向上し，12 時間後は約 95%と非常に高い値を示した．触媒の熱処理温度依存性については当日報告する．

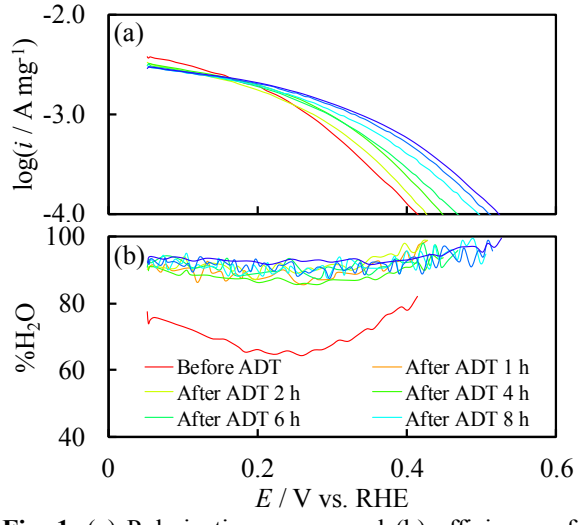


Fig. 1. (a) Polarization curves and (b) efficiency of 4-electron reduction of oxygen (%H_2O) for 9Ti-1Nb-MWCNT-NH_3. Rotating speed: 600 rpm. Scan rate: 5 mVs^{-1}.

参考文献

(1) A. Ishihara et al., *Catalysts*, **5**, 1289 (2015).
(2) V. Petrykin et al., *Inorg. Chem.*, **45**, 9251 (2006).

1R30

低電圧ソリューションプラズマ法による金属ナノ粒子の合成(6)

○平出有吾[1]，近岡　優[1]，城石英伸[1]，白石美佳[2]，安藤圭祐[2]，蒲生西谷美香[2]，
上原雅人[3]，松田直樹[3]，亀田直弘[3]（東京高専[1]，東洋大[2]，産総研[3]）

Synthesis of metal nanoparticles by low voltage solution plasma processing

Y. Hirade[1], Y. Chikaoka[1], H. Shiroishi[1], M. Shiraishi[2], K. Ando[2], M. Nishitani-Gamo[2],
M. Uehara[3], N. Matsuda[3], and N. Kameta[3] (National Institute of Technology, Tokyo College[1], Toyo University[2],
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology[3])

1．目的

低電圧低周波ソリューションプラズマ(LVLF-SP)法は高電圧高周波を用いる従来の方法とは異なり，低消費電力かつ低コストで数 nm の金属ナノ粒子を合成できる方法である．さらにマイクロバブルを組み合わせることで低電解質濃度での合成が可能となり，約 4 nm の Pt ナノ粒子を炭素担体へダイレクトに担持できることを報告してきた[1]．本研究では LVLF-SP 法により炭素以外の担体への Pt ナノ粒子の担持を目指し，種々の酸化物担体に Pt ナノ粒子を担持する方法を研究した．

2．実験

Pt 担持 ITO 触媒の合成は以下の手順で行った．フローセル中に電極として Pt 線(ニラコ，φ1.0 mm)及び W 線(ニラコ, φ1.5 mm)を電極間距離 0.2 mm で対向させた．窒素雰囲気下，40°C に加熱した種々の濃度の KNO_3 水溶液中で，マイクロバブル発生装置(OK エンジニアリング[2], OKE-MATRIX-MB01)を用いてマイクロバブル懸濁液を調製し，任意の割合で ITO を混合させた KNO_3 水溶液とマイクロバブル懸濁液の両者の混合溶液をフローセルへ 12 mL/min の流速で供給した．電源トランス(豊澄電源機器, SD41-02KB)を用いて電極間に半波整流した 440 V の電圧を任意の時間印加し，ソリューションプラズマを発生させることで Pt ナノ粒子の合成を行った．一晩撹拌の後，濃縮，遠心分離，真空乾燥を行うことで Pt 担持 ITO 触媒を得た．

Pt 担持 TiO_2 触媒の合成は以下の手順で行った．フローセル中に電極として Pt 線(ニラコ, φ1.0 mm)及び W 線(ニラコ, φ1.5 mm)を電極間距離 0.2 mm で対向させた．加熱した KNO_3 水溶液中で，上記同様にマイクロバブル懸濁液を調製し，任意の割合で TiO_2(JRC-TIO-2)を混合させた KNO_3 水溶液とマイクロバブル懸濁液の両者の混合溶液をフローセルへ供給し，電圧を印加することで Pt ナノ粒子の合成を行った．一晩撹拌の後，濃縮，遠心分離，真空乾燥を行うことで Pt 担持 TiO_2 触媒を得た．得られたサンプルのキャラクタリゼーションは 200 kV の加速電圧で測定した TEM(JEM-2100，日本電子(株))および XPS 等により行った．

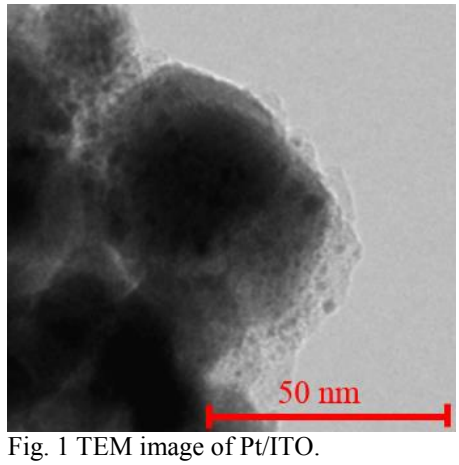


Fig. 1 TEM image of Pt/ITO.

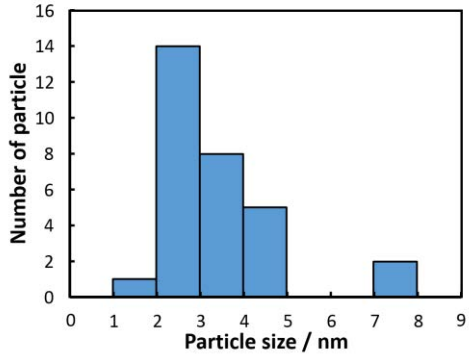


Fig. 2 Particle size distribution of Pt metal on ITO.

3．結果および考察

上記の条件で調製した Pt 担持 ITO 触媒の TEM 像を Fig. 1 に示す．Pt ナノ粒子が ITO 上に存在していることから，LVLF-SP 法を用いてカーボン担体以外に Pt ナノ粒子をダイレクトに担持できることが示された．

TEM 像から読み取った Pt 粒子径のヒストグラムを Fig. 2 に示す．約 8 nm の Pt 粒子も一部存在していたが，Pt の平均粒子径は 3.5±1.4 nm と比較的均一であった．また，EDS 分析から質量比 1.49%で Pt が ITO 上に存在することが確認された．Pt ナノ粒子を ITO 以外の酸化物へダイレクトに担持させた触媒についての報告は当日行う．

謝辞　(有)OK エンジニアリング 松永様にはマイクロバブルに関する有用なアドバイスを頂きました．心より感謝申し上げます．

(1) 近岡優, 城石英伸, 上原 雅人, 松田直樹, 2015 年電気化学会秋季大会要旨集(1L22).
(2) OK エンジニアリング, HP: http://www. k3.dion.ne.jp/~matrix/

1R31

鉄コバルト金属有機構造体を前駆体とした非白金系酸素還元触媒の開発

高橋勝國[1]，○新堀雄麻[1]，城石英伸[1]，齋藤守弘[2]，田中優実[3]（東京高専[1]，東京農工大[2]，東京理科大[3]）

Development of non-platinum oxygen reduction catalysts prepared from iron and cobalt metal organic frameworks as precursors

Masakuni Takahashi,[1] Yuma Shimbori,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Morihiro Saito,[2] and Yumi Tanaka[3] (National Institute of Technology, Tokyo College,[1] Tokyo University of Agriculture and Technology,[2] Tokyo University of Sience[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の更なる普及のためには，白金代替カソード触媒の開発が急務である．近年，Zn の金属有機構造体(MOF)を触媒前駆体として用いた非白金系酸素還元触媒が Pt に迫る活性有することが報告され，MOF に注目が集まっている[1]．本研究では，4,4’-ビピリジン配位子による鉄コバルト金属有機構造体を多層カーボンナノチューブ(MWCNT)に担持した複合体を前駆体とし，これを NH_3 ガス雰囲気下で熱処理することによって非白金系酸素還元触媒を調製した．また，X 線光電子分光法(XPS)，回転リングディスク電極(RRDE)法を用いた酸素還元メカニズムの検討，劣化加速試験による電気化学的安定性の評価を行った．

２．実験

鉄およびコバルト原子に対し 2 当量分となる配位子(4,4’-ビピリジン(4,4’-bpy))を用いて金属有機構造体を調製，多層カーボンナノチューブ(MWCNT)に担持した．得られた前駆体を 600°C，NH_3 ガス雰囲気下で熱処理を行うことで，FeCo 担持 MWCNT 触媒を合成した (以後，調製した触媒は FeCo(4,4’-bpy)/MWCNT と称す).

調製した触媒は XPS 測定によって物性評価を行った．また，4 つの表面窒素化学種(Pyridine 型，Pyrrole 型，Quaternary (Graphite)型，Pyridone 型)の割合を算出した[2].

触媒の酸素還元能は RRDE 法によって評価した．作用極として使用した修飾電極は以下のように作製した．2.0 mg mL^{-1} FeCo(4,4’-bpy)/MWCNT 触媒-0.1 wt% Nafion-MeOH 懸濁液を Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極の GC ディスク電極上に 10 µL キャストし，1 時間室温で乾燥させた．測定には，電解液として 0.1 M 過塩素酸水溶液，対極と参照極にはそれぞれ Au 線および RHE 電極を用いた．酸素還元電流は窒素下で測定したブランク電流を差し引いて見積もった．劣化加速試験は，窒素雰囲気下において触媒に対して一定時間 0.1 V – 1.2 V の矩形波印加による劣化の後，酸素還元電流の増減をモニタリングすることによって行った．

３．結果および考察

Fig. 1(a)に担持率別の FeCo(4,4’-bpy)/MWCNT の酸素還元反応の分極曲線，(b)に 4 電子還元率を示す．劣化加速試験を行う前の酸素還元活性は，15 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 3 wt%の順で高い値を示した．表面窒素化学種の表面濃度と ORR 電流または 4 電子還元率の相関係数 r_{xy} を算出した結果，Quaternary 型窒素の ORR 電流との相関係数は 0.941 と高い正の相関を示した．また，Pyridine 型および Pyridone 型窒素と 4 電子還元率との相関係数は–0.751，–0.815 と高い負の相関を示した．また，酸素還元電流および 4 電子還元率の劣化加速試験時間依存性において，240 分後の酸素還元電流および 4 電子還元率は，劣化加速試験前と比較して向上することが示された．

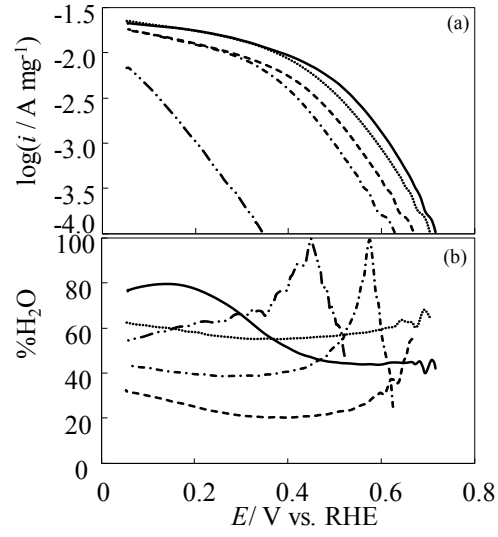


Fig. 1. (a) Polarization curves for oxygen reduction and (b) dependence of the efficiency of $4e^-$ reduction $\%H_2O$ on applied potential in 0.1 M $HClO_4$. Rotating speed is 600 rpm. Scan rate is 5 mVs^{-1}. 20 wt% (- - -), 15 wt% (—), 10 wt% (⋯), 3 wt% (-・-), MWCNT (-・・-).

(1) J.P. Dodelet et al., *Nat. commun.* **2**:416 DOI: 10.1038/ncomms1427 (2011).
(2) Z. Chen et al., *Carbon*, **48**, 3057-3065 (2010).

1R32

中温作動型燃料電池用固体電解質としての ZrO_2-1.6P_2O_5 とその改良(3)

○小笠原 気八[1]，城石 英伸[1]，齋藤 守弘[2]，田中 優実[3]（東京高専[1]，東京農工大[2]，東京理科大[3]）

Improvement of ZrO_2-1.6P_2O_5 electrolyte for intermediate temperature fuel cells (3)

Kiya Ogasawara[1], Hidenobu Shiroishi[1], Morihiro Saito[2] and Yumi Tanaka[3] (National Institute of Technology, Tokyo College[1], Tokyo University of Agriculture and Technology[2], Tokyo University of Science[3])

１．目的

ZrO_2-1.6P_2O_5 固体電解質は中温域(100~300˚C)において優れたプロトン導電率(3.2×10^{-3}~3.2×10^{-2} Scm^{-1})を有しており，中温作動型燃料電池への応用が期待できる[1]．本電解質はコア-シェル型の構造であり，非晶質のシェル層をプロトンが移動することにより高い導電率を発現するが，シェル層の耐水性が極めて低いため実用化に向けて耐水性を向上させる必要がある．我々は，耐水性を向上させる手法として，水溶性無機塩と ZnO-2P_2O_5 プロトン導電ガラスを焼成，脱塩処理することにより作製した多孔性ガラスマトリクスに ZrO_2-1.6P_2O_5 固体電解質を充填し，ハイブリッド化する方法の開発を行ってきた[2]．本研究では，多孔性ガラスマトリクスおよびハイブリッド電解質に対してシランカップリング剤を用いたシラン処理を行うことによって，それらの機械的強度および耐水性の向上を目的とした．

２．実験

ZrO_2-1.6P_2O_5 電解質(以後 EL と称す)は，$(NH_4)_2HPO_4$ と $ZrCl_2O\cdot8H_2O$ を化学量論比にて混合し，10%加湿空気下 500˚C で熱処理を行うことによって合成した．また，CaO 添加 ZnO-2P_2O_5 ガラス粉末(以後 ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO と称す)は以下の方法で作製した．Zn 粉末を 86 wt%リン酸に化学量論比にて溶解させた後，加えたリン酸の体積に対して 0.3 mol/L になるように CaO 粉末を添加し，900˚C で溶融させた．これを 300˚C の金属板上でプレス・急冷することでガラス化させ，メノウ乳鉢で粉砕した．

多孔性ガラスマトリクスの作製およびシラン処理は，以下の手順で行った．ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO ガラス粉末に NaCl 粉末(ボールミル処理した後，篩過により分級)を体積比で 55%相当になるように混合後，340 MPa でプレスを行い，300˚C で 30 分間焼成した．得られたペレット(12 mmϕ)を超純水 300 mL に浸漬してペレット中の NaCl 粉末の除去を行うことにより多孔性ガラスマトリクスを作製した(試料名を ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO)-EL(NaCl 粒子径)と称す)．また，作製した多孔性ガラスマトリクスを 1%オクタデシルトリクロロシラン-トルエン溶液に 3 分間浸漬した後，吸引ろ過しながら更に 1 mL 滴下することでシラン処理を行った．また，多孔質ガラスマトリクスへの電解質の充填は，86 wt%リン酸に EL を分散させて得られた懸濁液に，多孔質ガラスを浸漬して吸引することによって行った．その後，再度上記トルエン溶液に 3 分間浸漬を行いハイブリッド電解質のシラン処理を行った(試料名の末尾に-SP を付記する)．シラン処理をした電解質作製した電解質のキャラクタリゼーションとして，1)プロトン導電率(交流2端子法)，2)溶出速度，3)水素ガス透過率測定を行った．

３．結果および考察

シラン処理を施した多孔性ガラスマトリクスに EL を充填し再度シラン処理を施したハイブリッド電解質の耐水性試験の結果を Fig. 1 に示す．シラン処理を施した試料において，NaCl 粉末の粒子径が 76 μm の場合は，水素イオンの溶出初期速度が 4.12×10^{-8} mol s^{-1} cm^{-2} となり，9.7 μm では 8.28×10^{-8} mol s^{-1} cm^{-2} と算出された．上記の値は，多孔性ガラスマトリクスに電解質を充填した試料の水素イオンの溶出速度に比べそれぞれ 1/31，1/43 と小さい値となった．従って，シラン処理を行うことにより複合電解質の耐水性は，ZrO_2-1.6P_2O_5 電解質担体と比較して約 64 倍向上することが明らかとなった．

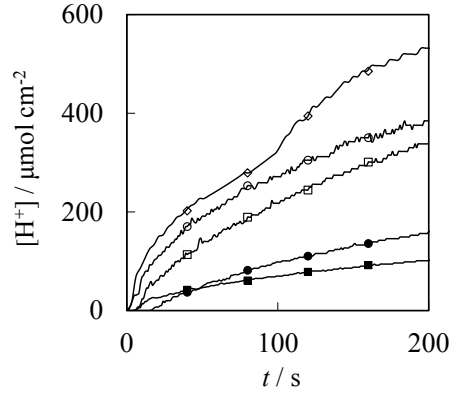


Fig. 1. Time dependence of proton concentration for EL (◇), (ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO)-EL(9.7±3.7 μm) (○), (ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO)-EL(76±18 μm) (□), (ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO)-EL(9.7±3.7 μm) -SP(●), and (ZnO-2P_2O_5+0.3 M CaO)-EL(76±18 μm)-SP (■) in 200 mL water.

謝辞 本研究は科研費若手 B(23760704)の援助を受けて実施いたしました。関係各位に感謝申し上げます．

(1) M. Yonekawa et al., *Key Eng. Mater.*, **485**, 145 (2011).

(2) 小笠原 気八，大屋 彼野人，城石 英伸，齋藤 守弘，田中優実，電気化学会大 83 回大会(1L23)，埼玉工業大学.

1R33

ソルボサーマル法による形状を制御した $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ 触媒の合成

○小林 昌広[1]，城石 英伸[1]，木島 匡彦[2]，田中 優実[2]
(東京高専[1]，東京理科大学[2])

Synthesis of shape-controlled $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ catalyst by a solvothermal method

Masahiro Kobayashi[1], Hidenobu Shiroishi[1], Masahiko Kijima[2], Yumi Tanaka[2]
(National Institute of Technology, Tokyo College[1], Tokyo University of Science[2])

１．目的

人工光合成は，太陽エネルギーを利用して，燃料生産をすることができ，化石燃料に替わるエネルギー源として期待されている．2006 年，堂免らによって，Cr_2O_3 シェル-ロジウムコア助触媒を担持した GaN:ZnO 固溶体微粒子によって可視光による水の光分解が報告された [1)]．しかし，助触媒に使われるのは主に高価な貴金属であり，より安価な貴金属代替助触媒の開発が求められている．我々は，これまでに $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ がプロトン還元および水の酸化触媒として機能し，再結合速度が白金と比較して遅いことを報告してきたが，Cr_2O_3 で被覆し，水素-酸素再結合を更に抑制しなければ，可視光半導体微粒子に担持しても，水を光分解できないことが問題であった．近年，阿部らは，ソルボサーマル法を用いると高い反応選択性を有する形状制御された光触媒を調製できることを見いだした [2)]．そこで本研究では，ソルボサーマル法または液相-ソルボサーマルハイブリット法を用いて形状が制御された $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ の合成を行うことを目的とする．

２．実験

液相-ソルボサーマルハイブリット法による調製法を以下に示す．量論比の $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ と $Pb(NO_3)_2$ に 45 mL Milli-Q 水を加え，所望の pH になるように 1 M KOH 溶液を加え，酸素下で 24 時間還流した．その後，溶液に 1,4-ブタンジオールを加え，加熱温度 100°C で 48 時間還流した後，溶液をオートクレーブ(TAF-SR，耐圧硝子工業(株))に移し，ソルボサーマル処理(173°C，24 時間加熱)を行った．ソルボサーマル処理後，生成物を遠心分離し，メタノール，Milli-Q 水で洗浄し乾燥させ，試料を得た(試料名は，L-S-PbR-pH と称す)．一方，通常のソルボサーマル法では，50 mL の 1,4-ブタンジオールに，量論比の $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ と $Pb(NO_3)_2$ を加え，酸素下で 24 時間還流した後，溶液をオートクレーブを用いて，173°C で 24 時間，加熱することによって試料を調製した(試料名は，S-PbR と称す)．また，これらの試料をボックス炉(AS ONE，ROP-001)にて空気下，700°C で 1 時間焼成した(試料名に-HT を付記する)．合成した触媒は，XRD，FE-SEM/EDX 測定等でキャラクタリゼーションを行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に調製した触媒の XRD を示す．ソルボサーマル法，液相-ソルボサーマルハイブリッド法で合成した触媒は，RuO_2 を含むものの $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ が生成することが明らかとなった． Fig. 2 に L-S-PbR-pH 7-HT の FE-SEM 像を示す．所々に存在する 1～5 μm 程度の八面体結晶は，EDX による元素分析の結果， Pb，Ru，O の元素成分を含んでいることから，$Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ であることが示唆された．また，八面体のまわりに存在する微粒子が，RuO_2 だと考えられる．八面体型の結晶は，pH が 3 以下あるいは 10 以上ではほとんど生成しなかった．一方，ソルボサーマル法で合成された触媒は， 10～30 μm の異なった形状の $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ が生成することが明らかとなった．これより，液相-ソルボサーマルハイブリット法を用いると，結晶形状が異なる小さな $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ が生成することが示された．

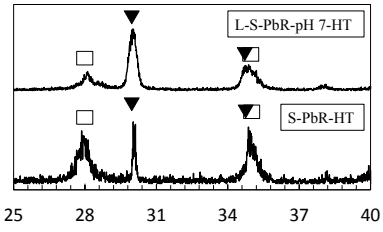


Fig. 1. XRD patterns of samples. $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ (▼) and RuO_2 (□).

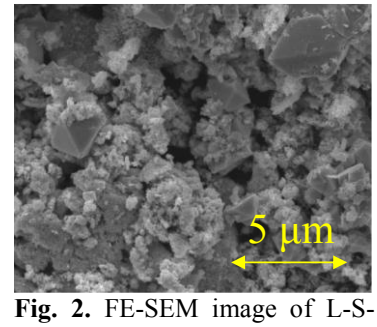


Fig. 2. FE-SEM image of L-S-PbR-pH 7-HT.

1) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7806-7809 (2006).
2) A. Nakamura, O. Tomita, M. Higashi, S Hosokawa, T. Tanaka, and R. Abe, *Chem. Lett.*, **44**, 1001-1003 (2015).

S　会　場

第　1　日

1S05-特1S29

1S05

自己ドープ型導電性高分子ポリアニリンホスホン酸の開発

○雨夜　徹[1]，阿部　靖[1,2]，杉原良介[1]，倉田和泉[1]，秦　大[1]，稲田雄飛[1,3]，山本洋揮[3]，古澤孝弘[3]，平尾　俊一[1,3]（阪大院工[1]，大八化学工業[2]，阪大産研[3]）

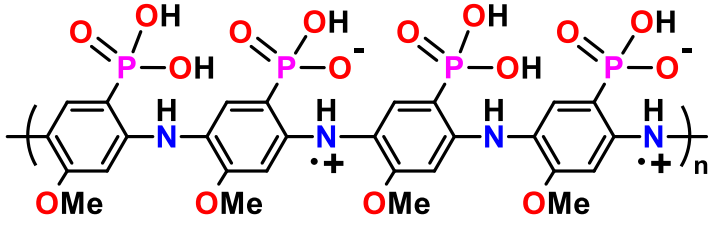
Development of Self-doped Conductive Polymer Poly(anilinephosphonic acid)
Toru Amaya[1], Yasushi Abe[1,2], Ryosuke Sugihara[1], Izumi Kurata[1], Dai Hata[1], Yuhi Inada[1,3], Hiroki Yamamoto[3], Takahiro Kozawa[3], and Toshikazu Hirao[1,3] (Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.[1], Daihachi Chemical Industry[2], Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.[3])

１．目的

導電性高分子は有機エレクトロニクスを担う重要な材料である．なかでもポリアニリンはポリチオフェンやポリピロールなどの導電性高分子と異なり，プロトンのドーピングにより導電性を発揮するという特徴がある．そのため，主鎖に酸性基を有するポリアニリンが自己ドープ型導電性高分子として報告されてきた．我々は，酸性基としてホスホン酸に着目した．ドーピングに必要な酸性基以外に遊離酸性基を持つため，これを活用した機能化が期待できる。本研究では，ポリアニリンホスホン酸 **1** を中心とした自己ドープ型導電性高分子の開発を目的とした．

２．結果

酸化重合により **1** を合成した[1,2]．また，ホスホン酸モノエステル体のポリアニリンも合成した[3]．それらの導電率，吸収スペクトル，電荷キャリアの非局在化，ドーピング効率を調べた[4]．**1** の吸収スペクトルでは pH 変化に対してポーラロンに由来する吸収の興味深い挙動が観察された[5]．さらに，電子線リソグラフィーにおける帯電防止剤としても機能することを明らかにした[6]．長鎖アルキル基を有する４級アンモニウムと塩形成させることで，自己ドーピング機能を保持した有機溶剤に可溶な導電性高分子を調製できた[7]．



1

References
(1) Amaya, T.; Abe, Y.; Inada, Y.; Hirao, T. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3976.
(2) Abe, Y.; Amaya, T.; Hirao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 1026.
(3) Abe, Y.; Amaya, T.; Inada, Y.; Hirao, T. *Synth. Met.* **2014**, *197*, 240.
(4) Amaya, T.; Abe, Y.; Inada, Y.; Hirao, T. *Synth. Met.* **2014**, *195*, 137.
(5) Amaya, T.; Abe, Y.; Hirao, T. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8115.
(6) Amaya, T.; Abe, Y.; Yamamoto, H.; Kozawa, T.; Hirao, T. *Synth. Met.* **2014**, *198*, 88.
(7) Amaya, T.; Sugihara, R.; Hata, D.; Hirao, T. *RSC Adv.* accepted.

1S06

光学活性熱応答性グラフト炭素電極を用いた水中での分子認識と電解還元反応

○石船　学，小城　明日香（近畿大）

Molecular recognition and electrochemical reactions in water
by using the optically active thermoresponsive polymer-grafted carbon electrodes

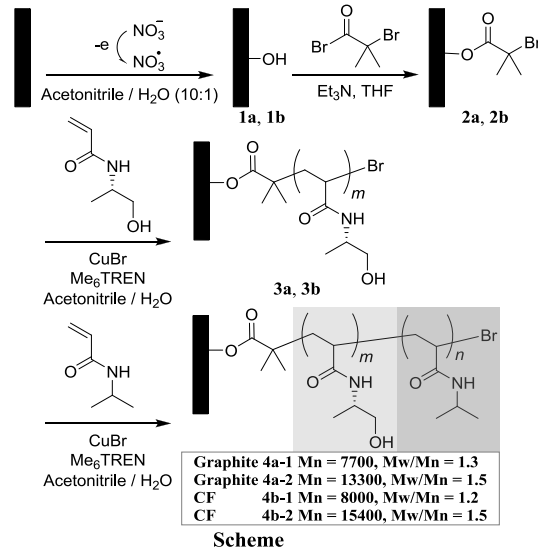
Manabu Ishifune, and Asuka Kojo (Kinki University)

１．目的

水中, 下部臨界共溶温度 (LCST) 以上で疎水的な空間を形成する Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) 鎖中に機能性分子を導入し，その高分子反応場の電極界面への導入と高機能化を進めている．本研究では，光学活性熱応答性高分子を用いたエナンチオ選択的分子認識に関してこれまでに得ている結果[1]を基盤として，電解不斉反応を水中で行うことを目指し，Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) 法により，アミノ酸から誘導した光学活性部位を有する高分子鎖を界面に配置するかたちで NIPAAm とのブロック共重合体を，Graphite あるいは Carbon Fiber (CF) に固定化した．さらに，これらを用いることでエナンチオ選択的基質捕集を確認するとともに，モデル反応として Acetophenone の電解還元を実施した．

２．実験

当研究室で開発した電解酸化法により[2]，Graphite あるいは CF を陽極とし，支持電解質として $LiNO_3$ を用いて，定電流条件下で通電を行うことで Oxidized graphite (**1a**), CF (**1b**) を調製した (**Scheme**)．導入された水酸基を手掛かりに，ATRP 法の開始点となる Bromoisobutyloxy (BIB) 基を導入し，BIB-grafted graphite (**2a**), CF (**2b**) を調製した。続いて，ATRP 法により Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-alaninol)-grafted graphite (**3a**), CF (**3b**) を，さらに NIPAAm をグラフト共重合させ，Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-alaninol)-*block*-PNIPAAm-grafted graphite (**4a**), CF (**4b**) をそれぞれ調製した．得られた Graphite **4a** を作用極とし，水溶媒中，3-(3,4-Dihydroxyphenyl)-(D/L)-alanine ((D/L)-DOPA) の，LCST 前後での CV 測定を行うとともに，CF **4b** を用いた(D/L)-DOPA の水中からの捕集実験も行った．



Scheme

３．結果および考察

調製した graphite (**4a**), CF (**4b**) については，XPS によりその表面元素組成を確認し，固定化されている高分子については, 溶液中から回収されたサンプルから分子量, ユニット組成を評価した．Graphite **4a** を用い，室温で DOPA の CV 測定を行った結果, D 体と比較して電流値が L 体の基質存在下で増加した. 続いて, LCST 以上にすることで電流値の増加がより顕著に観測され，さらに，電位がポジティブシフトしていることが確認されたことから，熱応答性による相転移挙動によって形成された疎水場によって DOPA の置かれた環境が変化していることが示唆された．次に，CF **4b** を用いて，LCST 以上に温度を上げることにより，水溶媒中, (DL)-DOPA の捕集を行った結果，28%の (DL)-DOPA が取り込まれ，旋光度測定から評価したエナンチオ比は，L 体 92%，D 体 8%となり，L 体の選択的取り込みが確認された(**Table**).

Table. Enantioselective flocculation by using grafted CF.

CF	Copolymer (%)[a]		Concentration (mM)[b]			Optical rotation[c]	*L*-DOPA[d]	*D*-DOPA[e]
	m	*n*	*DL*-DOPA			($[\alpha]^{D}_{26.5}$)	(%)	(%)
			(in polymer phase)					
4b-1	20	48	7.6	→	1.5	-0.32	58	42
4b-2	20	136	7.6	→	2.1	-2.427	92	8

[a] Determined by GPC. [b] Determined by UV-vis spectrometer. [c] Measurement conditions : Solvent, Water; Temperature 26.5°C. [d] *L*-DOPA $^{lit}[\alpha]^{D}_{26.5}$ = -10.4°. [e] *D*-DOPA $^{lit}[\alpha]^{D}_{26.5}$ = +9.3°.

(1) T. Uemukai, M. Torisaki, T. Hamanaka, M. Ishifune, *J. Appl. Polym. Sci.* **130** *(5)*, 3458-3464 (2013).
(2) R. Suzuki, M. Ishifune, Y. Mima, K. Uchida, *Electrochemistry* **74** *(3)*, 226-232 (2006).

1S07

ニート及び高濃度モノマー溶液を利用する電解重合に関する研究

○田中栄作[1]，松村吉将[1]，中林康治[2]，跡部真人[1]（横浜国大[1]，九州大[2]）

A Study on Electropolymerization Using Neat and High Concentrated Monomer Solutions
Eisaku Tanaka,[1] Yoshimasa Matsumura,[1] Koji Nakabayashi,[2] and Mahito Atobe[1]
(Yokohama National Univ.,[1] Kyushu Univ.[2])

１．目的

近年、導電性高分子を用いた固体電解コンデンサや固体型色素増感太陽電池が盛んに研究されており、これらの基盤には高い表面積を有する多孔質基板が用いられている。細孔を有する多孔質基板上に導電性高分子を形成させる有力な方法の一つとして電解重合法は広く利用されている。しかしながら、モノマーを有機溶媒等に溶解させる従来法では、細孔内部に密に導電性高分子を形成させることは困難であり、結果として基板との密着性や電気的特性の低下を招く。この原因の一つとして、比較的低濃度のモノマー溶液を使用したことにより、細孔内部への物質供給が制限されてしまった可能性が挙げられる。したがって、非常に高濃度のモノマー溶液、あるいは無溶媒系で電解重合を行うことで、上記の問題を克服できるものと期待される。

そこで本研究では、高濃度のモノマー溶液、あるいはニートモノマー溶液（無溶媒系）で電解重合を行うことにより、多孔質基板内部へ緻密な導電性高分子膜を形成させることを試みた。

２．実験

電解セルには作用極、対極 (Pt plate) 、参照極 (Ag ワイヤ) を配した円筒型のガラス容器を用いた。また、作用極にはグラファイトフェルト ($5\times5\times5\,mm^3$) に Pt ワイヤをリードとして取り付けたものを用いた。

この電解セルを用いて、1.0 M の Bu_4NBF_4 を支持電解質として含むニートピロール溶液（25℃、75℃）中において定電位電解重合 (1.0 V vs. Fc/Fc^+) を実施した。また、比較実験のために 1.0 M Bu_4NBF_4 を支持電解質として 50 vol%、100 mM のピロールを含むアセトニトリル溶液中においても同様の電位で電解重合を行った。電解後の作用極内部の様子は走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察し、重合物の付き回りを評価した。

３．結果および考察

Figure 1 に電解重合後のグラファイトフェルト電極内部の SEM 像を示す。その結果、ニートピロール溶液を用いて電解重合を行った場合、グラファイトフェルト電極内部にまでポリピロールが形成されていることが明らかとなった (Figure 1(a)) 。また、昇温条件下 (75˚C) においてニートピロール溶液中で電解重合を行うことによって更に効率よく電極内部にまでポリピロールが形成された (Figure 1(b)) 。これに対し、昇温条件下においてアセトニトリル溶液中で電解重合を行った場合、重合後のグラファイトフェルト電極内部でポリピロールをほとんど観察することができなかった (Figure 1(c)) 。これは、前述したとおり、細孔内部へモノマーが十分に供給されなかった為と考えられる。昇温条件下では電解液の抵抗が低下したために付き回りの向上に寄与したものと考えられる。更に、少量のアセトニトリルを添加することによって昇温することなく電極内部にまで効率よくポリピロールを形成させることに成功した (Figure 1(d)) 。本講演では、それぞれの電解液について交流インピーダンス測定も行ったので合わせて報告する。

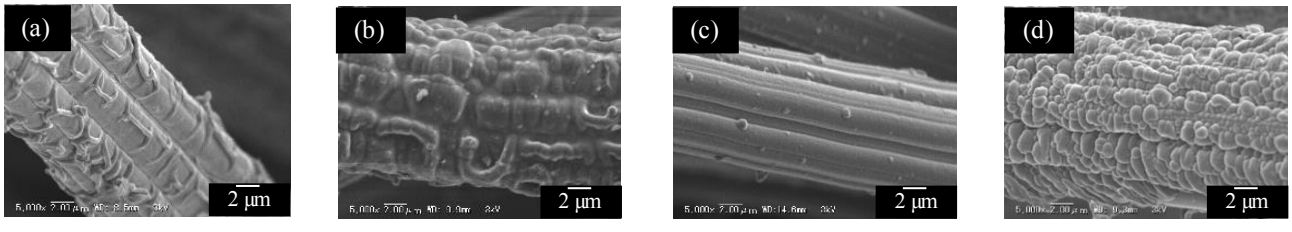


Figure 1. SEM images of inner parts of porous graphite felt electrodes after electropolymerization in (a) neat pyrrole solution at 25˚C, (b) neat pyrrole solution at 75˚C, (c) 100 mM pyrrole solution at 75˚C, and (d) 50 vol% pyrrole solutions at 25˚C.

1S08

電解法を利用する Ni 金属と導電性高分子の交互多層構造体の作製

○木村 隆広，舘野 拓之，松村 吉将，跡部 真人（横国大院環境情報）

Preparation of Mutual Multi-layer Structure Composites of Metal and Conducting Polymer Using Electrochemical Deposition

Takahiro Kimura, Hiroyuki Tateno, Yoshimasa Matsumura, and Mahito Atobe (Yokohama National Univ.)

１．目的

導電性高分子は金属に変わる導電性材料として注目されているが，金属に比べ脆いほか，有機溶媒に不溶であるため成形加工が難しいことがデメリットとなっている．そこで本研究では，貝殻の真珠層のような多層構造を導電性高分子へと適用することで，より高い強度を有する材料として利用できるのではないかと考えた．

本研究では電解法を採用した．電解法を用いた導電性高分子の合成では，電極上に膜として生成物が得られるため，成形加工を必要としない．そのため，続く多層構造体の作製へと連続的に利用することが可能になる．また電解法では，電極との電子移動反応によって，陽極でのモノマーの酸化重合などの酸化反応と，陰極での金属イオンの還元による金属析出などの還元反応が同時に起こる．これらの特徴から，陽極と陰極を入れ替えるだけで，1 つの系内で簡便に導電性高分子と金属からなる交互多層構造体の作製ができるものと考えられる．そこで本研究では，電解法に基づく簡便な導電性高分子と金属の交互多層構造体の作製法の開発を目的とした。

２．実験

電解法による交互多層構造体の作製は，1.0 M 硫酸ニッケル，0.65 M ホウ酸，0.1 M ピロールを含む水溶液中（25 mL）で，一室型セルを用いた定電流電解法により行った．出来上がった 4 層から成る交互多層構造体の表面と断面を，走査型電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型 X 線分析（EDX）により観察した．最後に，出来上がった 4 層から成る交互多層構造体と同じ厚さのポリピロール膜を用いて，それぞれの抵抗値と最大引張荷重を測定した．

３．結果および考察

出来上がった4層から成る交互多層構造体の写真及び，表面・断面のSEM像と，この交互多層構造体断面のEDXによる元素マッピングの結果をFig. 1，Fig. 2にそれぞれ示す．これらを見るとポリピロール層とニッケル層が交互に折り重なった構造が作製できていることが分かる．

この4層から成る交互多層構造体の抵抗値と最大引張荷重を測定したところ，抵抗値はポリピロールと同等な値を示し，最大引張荷重はポリピロールの1.3～1.4倍であった．このように，電解法を利用することで4層から成る交互多層構造体の簡便な作製に成功した。

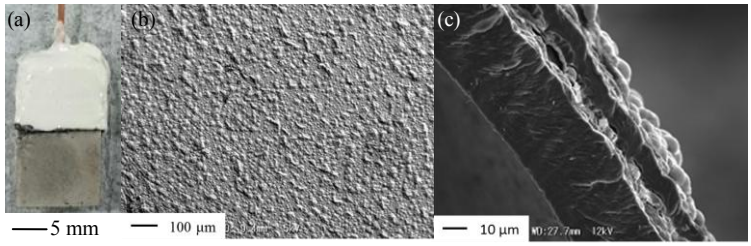


Fig. 1. (a) A photograph and SEM image of (b) surface and (c) cross-section view of the composite after electrochemical deposition of 4th layer.

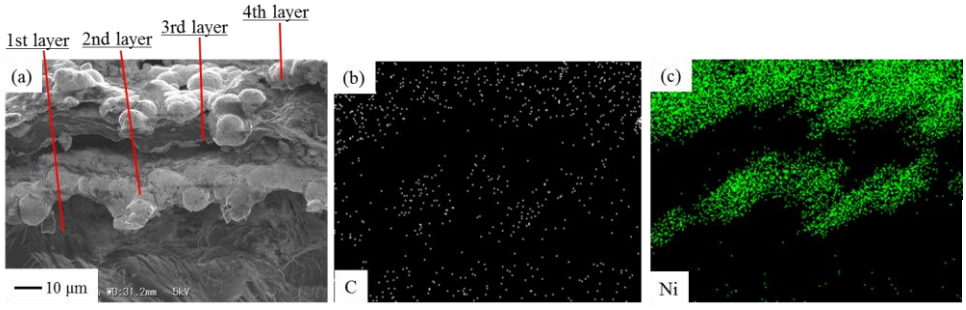


Fig. 2 (a) SEM image and (b, c) EDX mappings of cross-section after electrochemical deposition of the 4th layer.

1S09

カルコゲノフェン含有π共役高分子の電解塩素化反応

○岡崎大地[1]，信田尚毅[1]，西山寛樹[1]，冨田育義[1]，稲木信介[1]（東工大院[1]）

Electrochemical Chlorination of π-Conjugated Polymers Containing Chalcogenophene Units

Daichi Okazaki,[1] Naoki Shida,[1] Hiroki Nishiyama,[1] Ikuyoshi Tomita[1] and Shinsuke Inagi[1] (Tokyo Tech[1])

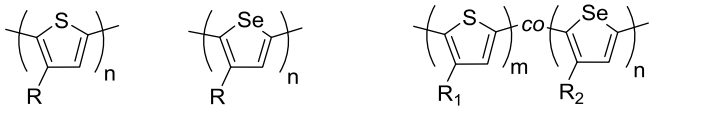
１．目的

当研究室ではこれまでに、様々なπ共役高分子の電解反応（ポスト機能化）に成功しており、「高分子電解反応」として確立している[1]。例えば、ポリチオフェン類の電解酸化およびハライドの求核攻撃によるチオフェン環上のハロゲン化などを報告している。高分子電解反応では、電極に直接塗布した高分子薄膜の固相反応が進行することに加え、酸化剤、還元剤が不要であることから、グリーンケミストリーの観点でも優れている。

本研究では、種々のカルコゲノフェン含有 π 共役高分子の電解塩素化反応を検討した。特に、ポリ（3-アルキルチオフェン）の電解塩素化における位置規則性の影響について調べ、また、側鎖に分岐鎖を持つポリ（3-アルキルチオフェン）やポリ（3-アルキルセレノフェン）などのポリマーの化学構造と反応効率の相関を詳細に調査した。

２．実験

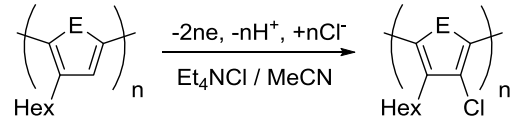
既報[2]に従い位置規則性の高い（レジオレギュラリティー， r.r. > 90%）ポリマー**1-7** を合成した。また、3-ヘキシルチオフェンの化学酸化重合により **1'**（r.r. = 70%）を合成した。これらポリマーを陽極上に製膜後、0.1 M テトラエチルアンモニウムクロリド（Et_4NCl）を含むアセトニトリル中で電解塩素化反応を行った。モノマーユニットに対する通電量をモニターしながら、NMR 等により反応の進行を追跡した。



1 : R = Hex (r.r. = 90%) **3** : R = Hex
1': Hex (r.r. = 70%) **4** : EH
2 : EH

5 : R_1 = Hex R_2 = Hex (block)
6 : EH Hex (block)
7 : Hex Hex (random)

Figure 1. Chemical structures of polymers **1-7**.



1 : E = S
3 : E = Se

Scheme 1. Electrochemical chlorination of **1** and **3**.

３．結果および考察

まず、位置規則性の異なるポリ（3-ヘキシルチオフェン）（**1** および **1'**）の電解塩素化反応の反応効率を比較した。モノマーユニットに対し、48 F/mol まで反応を追跡したところ、位置規則性の高い **1** の方がより効率的に反応が進行することがわかった。また、反応初期においてその反応効率の差が顕著であった。

1 とポリ（3-ヘキシルセレノフェン）（**3**）の反応効率を比較した場合、**3** の反応がより効率的であった。さらに、ブロック共重合体とランダム共重合体における反応効率の比較では、ブロック共重合体の方がより効率的であった。電気化学測定の結果と合わせ、酸化オンセット電位の低いポリマーの反応が効率的に進行することが示唆された。

分岐側鎖を持つポリマーでは、反応の進行はほとんど認められず、直鎖と分岐鎖の両方を側鎖にもつブロック共重合体では、直鎖ユニットを有するポリマー部位への選択的な塩素化が確認された。これは、分岐側鎖の立体障害により、ポリマーの反応点に対する塩化物イオンの求核攻撃が妨げられたためであると考えられる。

(1) S. Inagi, T. Fuchigami, *Macromol. Rapid Commun*. **35**, 854 (2014).
(2) J. Hollinger, D. Seferos, *Macromolecules* **47**, 5002 (2014).

1S10

電解還元によるβ-アセトキシスルホン類のオレフィン化反応

○仙北久典[1,2]，鈴木裕登[2]，片山朝陽[2]，原 正治[1,2]（北大院工[1]，北大院総合化学[2]）

Olefination Reaction of β-Acetoxy Sulfones by Electrochemical Reduction

Hisanori Senboku,[1,2] Yuto Suzuki,[2] Asahi Katayama,[2] and Shoji Hara[1,2]
(Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.,[1] Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.[2])

１．目的

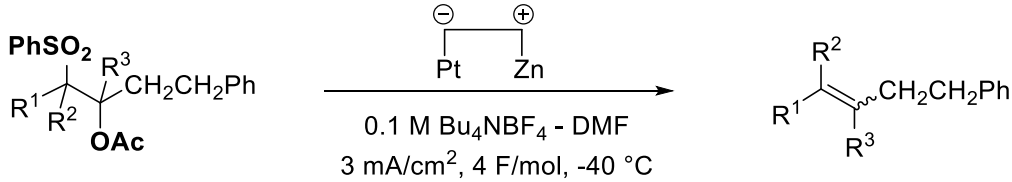
Julia-Lythgoe 反応はβ-アシロキシスルホンに対してナトリウムアマルガム（Na/Hg）を作用させてアルケンを合成する有用な反応であるが、毒性の高い水銀を試薬として用いる必要があった。また、電解還元によるβ-アシロキシスルホンのオレフィン化反応についても多くの研究がなされているが、殆どの例では陰極には水銀が用いられていた。一方、当研究室では、スルホン類の電解還元反応は陰極に水銀を用いなくとも進行し、位置選択的な C-S 結合の還元的開裂によって相当する炭素アニオンが生成することを既に見出している。そこで今回私は、電解還元の基質としてβ-アセトキシスルホンを用いると、水銀試薬や水銀電極を用いることなく相当するアルケンを生成できるのではないかと考え、検討を行った。

２．実験

陰極に白金板（2×2 cm^2）、陽極に亜鉛版（2×2.5 cm^2）を備えた一室型セルに支持電解質として 0.1 M Bu_4NBF_4 を含む DMF（10 mL）、β-アセトキシスルホン **1**（1 mmol）を加え、-40 ℃にて通電量が 4 F/mol となるまで定電流電解を行った。常法の後処理の後シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、相当するアルケン **2** を得た。また、生成した(*E*)-ならびに(*Z*)-アルケンの異性体比は ^{1}H NMR により決定した。

３．結果および考察

種々の反応条件を検討したのち、β-アセトキシスルホン **1a** および **1b** を下記の反応条件下で電解還元すると、二置換アルケン **2a** および **2b** をそれぞれ 83%、68%の収率で合成することに成功した。また、同様の反応を **1c** ならびに **1d** に対して行うと三置換アルケン **2c** ならびに **2d** がそれぞれ 76%、69%の収率で得られることも見出した。その他の基質を用いた結果や反応機構の考察についても併せて報告する。



1a: R^1 = Ph, R^2, R^3 = H
1b: R^1 = *n*-Pr, R^2, R^3 = H
1c: R^1 = *n*-Pr, R^2 = H, R^3 = Me
1d: R^1 = *n*-Pr, R^2 = Me, R^3 = H

2a: 83% (*E*/*Z* = 95/5)
2b: 68% (*E*/*Z* = 79/21)
2c: 76% (*E*/*Z* = 55/45)
2d: 69% (*E*/*Z* = 63/37)

1S11

電気化学的な反応点制御による両末端にアミノ基を有するπ拡張ブタジインの合成と蛍光ソルバトクロミズム

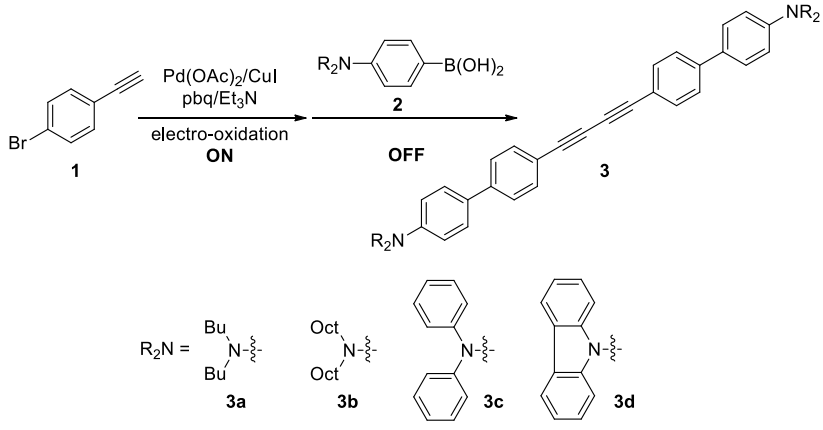
○光藤耕一，神本奈津代，中村成明，堤 明菜，菅 誠治（岡山大）

Synthesis of π-Extended Butadiynes Bearing Two Amino Groups on the Terminals by Electrochemical Reaction Site Switching and Their Solvatochromic Fluorescence

Koichi Mitsudo, Natsuyo Kamimoto, Nariaki Nakamura, Akina Tsutsumi, and Seiji Suga (Okayama Univ.)

１．目的

当研究室では最近、電気化学的に複数の反応点を制御して連続的なカップリング反応を行い、テトラアレーンやビス(ジアリール)ブタジイン等の拡張π電子系分子を一挙に構築する手法を開発している[1]。本法の適用範囲を探索する中､我々はアミノ基を両末端に有するビス(ジアリール)ブタジインが溶解させる溶媒によって蛍光波長が変化する蛍光ソルバトクロミズムを示すことを見出した。一般的に知られる蛍光ソルバトクロミック分子はドナー部位とアクセプター部位を分子内に有し、大きな双極子モーメントを持つことが多い。これに対し、分子が対称で双極子モーメントが小さく、かつ強いアクセプター部位を有さない分子が蛍光ソルバトクロミズム特性を示すのは珍しい。今回我々は、その現象を解明するため、新たにジアルキルアミノ基を有するビス(ジアリール)ブタジイン **3a**, **3b** とジフェニルアミノ基、カルバゾイル基を導入したビス(ジアリール)ブタジイン **3c**, **3d** を電気化学的な反応点制御による分子変換により効率的に合成することと、その光学特性を解明することを目的とした。



Scheme 1. 電気化学的な反応点制御に基づく連続的カップリング反応によるアミノ基を有するビス(ジアリール)ブタジインの合成

２．実験

分離型セルの陽極室に 4-bromophenylacetylene (**1**, 0.50 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.025 mmol), CuI (0.10 mmol), *p*-benzoquinone (pbq) (0.077 mmol), Et_3N (1.00 mmol) と 0.1 M $KClO_4$ を溶かした CH_3CN/H_2O (7/1, 5 mL) 混合溶液を入れ、陰極室に 0.1 M $KClO_4$ を溶かした CH_3CN/H_2O (7/1, 5 mL) 混合溶液を入れた。両極室に白金電極 (1.0×1.5 cm^2) を浸し、30 °C にて定電流電解した (10 mA, 2 F mol^{-1})。電解後、陽極室の溶液をシュレンク管に移し、DME (5 mL), Cs_2CO_3 (3.0 mmol), P(*t*-Bu_3)•HBF_4 (0.05 mmol), アリールボロン酸 (**2**, 0.75 mmol) を加え、24 時間加熱還流した。反応後、濃縮し、カラムクロマトグラフィーにより精製した。

３．結果および考察

ビス(ジアリール)ブタジイン **3a**–**d** を良好な収率で得た。そのうち、**3a**–**c** は蛍光ソルバトクロミズムを示したのに対し、**3d** は蛍光ソルバトクロミズムを示さなかった。そこで、得られた分子の UV/Vis 吸光分析、FL 測定、量子収率測定、CV 測定、結晶構造解析をおこない、基本的な物性を精査すると共に、DFT 計算、TD-DFT 計算を行い、計算化学的に発光メカニズムを検証した。その結果、蛍光ソルバトクロミズムの発現のためには、窒素上の非共有電子対がπ共役系と共役していることが重要であることがわかった。また、ジイン骨格の代わりにモノイン骨格を有する類縁体とアルキンを含まないテトラアレーン骨格を有する類縁体を合成し、その物性を調べたところ、これらの分子も蛍光ソルバトクロミズムを示すものの、その波長のシフト幅はアルキン鎖長が長いほど大きくなることを見出した。すなわち、アミノ基が優れたドナー部位として、ジイン骨格がアクセプター部位として機能することが明らかとなった[2]。

(1) Mitsudo, K.; Kamimoto, N.; Murakami, H.; Mandai, H.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Suga, S. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 9562. (2) Kamimoto, N.; Nakamura, N.; Tsutsumi, A.; Mandai, H.; Mitsudo, K.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Hasegawa, J.; Suga, S. *Asian J. Org. Chem.* Early View (doi: 10.1002/ajoc.201500502).

招 1S17

分子燃料電池

○松本崇弘 [1,2,3]，中井英隆 [1,2,3]，日比野高士 [2,4]，小江誠司 [1,2,3]
（九大院工 [1]，九大小分子エネルギーセンター[2]，WPI-I2CNER[3]，名大院環境 [4]）

Molecular Fuel Cell
Takahiro Matsumoto,[1,2,3] Hidetaka Nakai,[1,2,3] Takashi Hibino,[2,4] and Seiji Ogo[1,2,3]
(Kyushu Univ.,[1] sMol,[2] WPI-I2CNER,[3] Nagoya Univ.[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池は，小型化が可能で出力密度が高く，移動用電源として有用である．しかし，電極触媒に枯渇性資源の白金を使用しているため，その代替触媒の開発が必要である．本研究では，白金代替触媒として，生体分子触媒（NiFe ヒドロゲナーゼ）とそのモデル分子触媒を用いた分子燃料電池の開発を行った．NiFe ヒドロゲナーゼは水素の酸化を高効率に触媒する水素活性化酵素であるが，標準型は酸素に耐性が無く、酸素存在下では水素酸化能を失ってしまうため，取り扱いが困難である．近年，阿蘇山で見つけられた NiFe ヒドロゲナーゼ S–77 は酸素耐性能を持ち，酸素存在下でも水素酸化能を維持することが可能であり，空気中でも容易に取り扱うことができる．その NiFe ヒドロゲナーゼ S–77 をアノード触媒に応用し，燃料電池を作製した（Fig. 1a）[1]．そのような酸素耐性 NiFe ヒドロゲナーゼは，酸素を水に還元することによって酸素酸化から身を守っている．即ち，水素の酸化と酸素の還元を両方触媒することができ，これらは燃料電池のアノードとカソードの反応と同じである．この酸素耐性 NiFe ヒドロゲナーゼの活性中心構造とその機能を範とするモデル分子触媒（Fig. 1b–c）を開発し，燃料電池に応用した [2–4]．

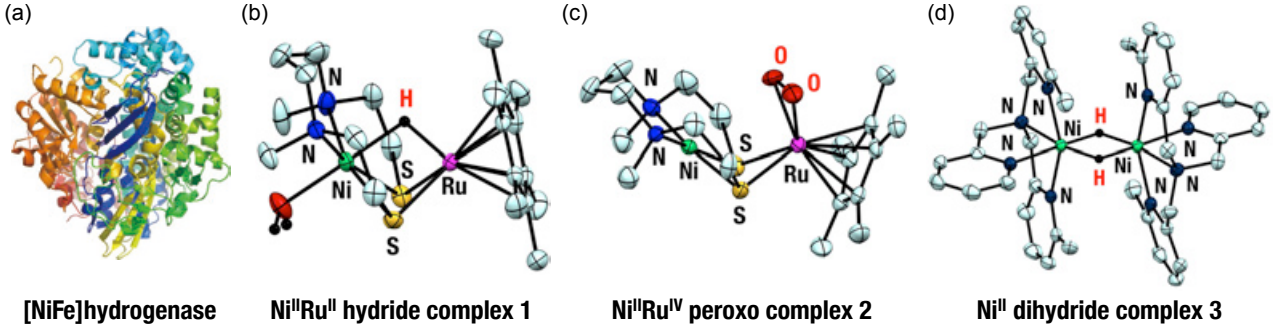


Fig. 1. [NiFe]hydrogenase and its mimics for fuel cell electrodes.

２．実験

[NiFe]ヒドロゲナーゼ S–77 と $Ni^{II}Ru^{II}$ ヒドリド錯体 **1** はアノード触媒として，$Ni^{II}Ru^{IV}$ ペルオキソ錯体 **2** と Ni^{II} ジヒドリド錯体 **3** はカソード触媒として用いた．錯体 **1**，**2**，**3** の構造は、X 線構造解析により決定した。これらを電極触媒とし，ナフィオン膜（212）をプロトン透過膜に用いて膜電極接合体を作製し，60 °C で固体高分子形燃料電池の評価実験を行った．

３．結果および考察

[NiFe]ヒドロゲナーゼ S–77 をアノード触媒，白金をカソード触媒に用いた固体高分子形燃料電池は，開放電圧が 0.95 V であり，最大電力密度は 180 mW/cm^2 を示した．酵素を用いたこのような高出力の燃料電池は本研究が初めてである．アノードの *iR* フリー過電圧に対して質量活性をプロットすると，50 mV で 547 A/mg という値を示した．また，ターフェルプロットにより，交換電流密度を 211 mA/cm^2 と決定し，アーレニウスプロットにより活性化エネルギーを 10.1 kJ/mol と決定した．

(1) T. Matsumoto, S. Eguchi, H. Nakai, T. Hibino, K.-S. Yoon, and S. Ogo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 8895 (2014).
(2) T. Matsumoto, K. Kim, and S. Ogo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 11202 (2011).
(3) T. Matsumoto, K. Kim, H. Nakai, T. Hibino, and S. Ogo, *ChemCatChem* **5**, 1368 (2013).
(4) K. Takashita, T. Matsumoto, T. Yatabe, H. Nakai, and S. Ogo, *Chem. Lett.* **45**, 137 (2016).

1S19

アジン環を電子求引性吸着基として有する D-π-A 色素の開発と色素増感太陽電池特性

○大山陽介，上中康史，大下浄治（広島大）

Development of D-π-A Dyes with Azine Ring and Their Photovoltaic Performances of Dye-Sensitized Solar Cells

Yousuke Ooyama, Koji Uenaka, and Joji Ohshita (Hiroshima Univ.)

１．目的

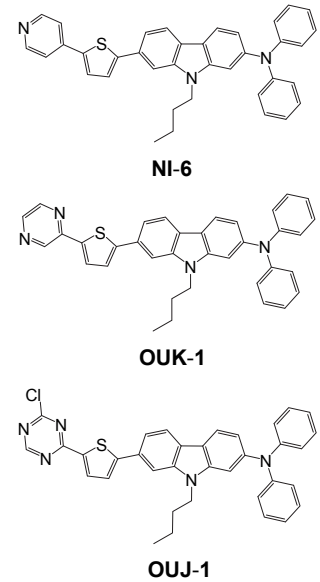
光増感色素を吸着させた酸化チタン(TiO_2)電極を用いる色素増感太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cell : DSSC)の実用化を達成するためには，特に，高効率な光増感色素の開発が鍵となる．これまでに，電子供与性基(D)としてのアミノ基と電子求引性基(A)かつ TiO_2 表面への吸着基(An)としてのカルボキシル基(COOH)が互いにπ共役で結ばれた D-π-A 型光増感色素が開発されてきた．これらのカルボキシル系 D-π-A 色素は，色素のカルボキシル基と TiO_2 電極表面のブレンステッド酸サイト(Ti-OH)間でエステル結合(COO-Ti)を形成して吸着している．カルボキシル系 D-π-A 色素の中には，Ru 錯体色素(光電変換効率 11%)に匹敵する性能を有しているものもあるが，ここ数年間において D-π-A 色素の光電変換特性が停滞しているのが現状である。この理由として，カルボキシル系 D-π-A 色素のカルボキシル基は，電子求引性基および吸着基としては優れているが，「電子注入性基」としては不十分であるためと考えられる [1, 2]．そこで本研究では，DSSC 用色素開発のブレークスルーを図るために，ピリジン環 [3]，ピラジン環 [4]，およびトリアジン環 [5] などのアジン環を電子求引性・注入性吸着基として導入したアジン系 D-π-A 光増感色素を分子設計・合成した．これらのアジン系 D-π-A 光増感色素の光学・電気化学特性，および TiO_2 電極上での色素の吸着様式が，DSSC の光電変換特性に及ぼす影響について調べた結果について報告する．

２．実験

ピリジル系 D-π-A 色素 **NI-6**，ピラジニル系 D-π-A 色素 **OUK-1**，およびトリアジニル系 D-π-A 色素 **OUJ-1** を用いた．色素の TiO_2 表面への吸着様式を調べるために，色素吸着させた TiO_2 薄膜の FT-IR 測定(ATR 法)を行った．DSSCs を作製し，AM1.5, 100 mW/cm^2 の疑似太陽光照射下で電流－電圧(*I–V*)測定を行った．

３．結果および考察

1,4-dioxane 中での光吸収スペクトル測定から，アジン系 D-π-A 色素の光吸収極大波長は，**NI-6** (396 nm)，**OUK-1** (402 nm)，**OUJ-1** (431 nm)の順に長波長シフトしており，この結果はアジン環の電子求引性の強さに起因している。色素吸着させた TiO_2 薄膜の FT-IR 測定から，**NI-6** は色素のピリジン環の窒素(N)と TiO_2 電極のルイス酸サイト(Ti^{n+})間で配位結合(N-Ti^{n+})を形成して吸着していることがわかった。一方，**OUK-1** と **OUJ-1** は TiO_2 電極のブレンステッド酸サイトに，水素結合およびピラジニウムイオンあるいはトリアジニウムイオンを形成して吸着していることがわかった。さらに，TiO_2 電極への色素吸着量は，**OUJ-1**，**OUK-1**，**NI-6** の順に多くなった．このことから，アジン系 D-π-A 色素の TiO_2 電極への吸着能力は，アジル基の塩基性や電子密度に影響されており，その結果として，アジン系 D-π-A 色素の TiO_2 電極への吸着量や吸着様式に変化を引き起こしていることが示唆された．これらのアジン系 D-π-A 色素を用いて DSSC を作製し，光電変変換特性を評価したところ，光電変換効率は，**OUJ-1** (0.54%)，**OUK-1** (0.89%)，**NI-6** (1.47%)の順に高くなった．本研究から，ピリジル基 - TiO_2 電極間の配位結合は，色素から TiO_2 電極への電子注入効率を高める効果があり，ピリジル基は「電子求引性・注入性吸着基」として有望であることがわかった．しかしながら，ピラジニル基やトリアジニル基が TiO_2 電極に水素結合およびピラジニウムイオンあるいはトリアジニウムイオンを形成して吸着することでも，比較的効率良く TiO_2 電極へ電子注されることが明らかとなった．



Scheme 1. D–π–A dye sensitizers **NI-6**, **OUK-1** and **OUJ-1** with azine rings.

(1) Y. Ooyama and Y. Harima, *Eur. J. Org. Chem.* **18**, 2903 (2009). (Review).
(2) Y. Ooyama and Y. Harima, *ChemPhysChem*, **13**, 4032 (2012). (Review).
(3) Y. Ooyama, S. Inoue et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7429 (2011).
(4) Y. Ooyama, K. Uenaka et al., *RSC Adv.* **4**, 30225 (2014).
(5) Y. Ooyama, K. Uenaka et al., *RSC Adv.* **5**, 21012 (2015).

1S20

ピレン誘導体である液体発光体の光物性および電気化学発光特性

田代修也[1]，○石松亮一[1]，笠原崇史[2]，大島寿郎[3]，水野　潤[2]，安達千波矢[1,4],中野幸二[1]，今任稔彦[1]
（九大[1]，早大[2]，日産化学工業[3], JST ERATO[4]）

Photophysical Properties and Electrogenerated Chemiluminescence of a Liquid Pyrene Derivative
Shuya Tashiro,[1] Ryoichi Ishimatsu,[1] Takashi Kasahara,[2] Juro Oshima,[3] Jun Mizuno,[2] Chihaya Adachi,[1,4] Koji Nakano,[2]and Toshihiko Imato[2] (Kyushu Univ.,[1] Waseda Univ.,[2] Nissan Chemical Industries, LTD.[3,] JST ERATO[4])

１．目的

常温で液体状態の蛍光分子は電圧駆動の液体発光デバイスへの応用が期待される．有機 EL や LED といった固体発光デバイスと異なり，液体発光デバイスでは，異なる液体発光材料の注入による発光スペクトルの制御や交換による発光強度の回復が可能になる．近年ピレン誘導体であり，室温で液体状態の 1-pyrenebutyric acid 2-ethylhexyl ester (PLQ)が発光デバイスへと応用され，その液体デバイス特性が報告されたが[1]，PLQ の詳細な光物性や電気化学特性は報告されていない．これらの特性はデバイスの発光特性を決定する重要な因子であり，詳細な研究が必要である．本発表では，PLQ の光物性と電気化学特性および電気化学発光(ECL)について報告する．溶媒として，アセトニトリル(MeCN)とホスホニウム系のイオン液体(IL)を用いた．

２．実験

光物性として，PLQ の UV-Vis，Photoluminescence (PL) スペクトル，PL 寿命，PL 量子収率(PLQY)を測定した．電気化学測定では，白金 disk 電極(d = 1.6 サイクリックボルタモグラムから PLQ の酸化還元ピーク電位を見積もり，これらの電位を 0.1～0.2 V 程度超えた矩形波電圧（01～50 Hz）を印加することによって ECL を発生させた．光ファイバー分光高度計を用いて ECL スペクトルを取得し，ECL 発光強度はパワーメータを用いて算出した．IL として，triethylpentylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([P_{2225}][TFSI])を用いた．

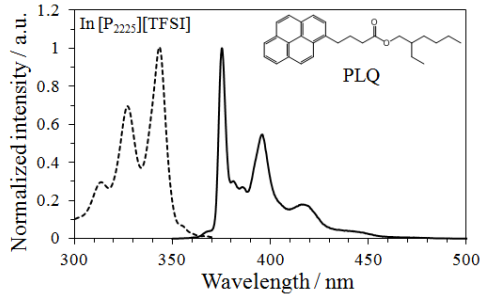


Fig. 1. Normalized UV-Vis (broken line) and PL spectra (solid line) of PLQ in [P_{2225}][TFSI]. Concentration: 10 μM.

３．結果および考察

図 1 に[P_{2225}][TFSI]中における PLQ の UV-Vis および PL スペクトルを示す．UV-Vis と PL スペクトルは鏡像に近い関係となり、最大波長はそれぞれλ_{abs} = 341 nm, λ_{PL} = 375 nm であった．これらのスペクトルは MeCN 中のものとよく一致した．PLQ の濃度を増加させると，PL スペクトルでは375 nm付近のピークが減少し, 490 nm 付近に極大を持つブロードな PL スペクトルが観察された．これは PLQ の二量体からの発光（エキシマー発光）が原因である。MeCN 中では[P_{2225}][TFSI]中に比べてより低濃度でエキシマー発光が観察され，[P_{2225}][TFSI]中の見かけの 2 量体の生成定数はアセトニトリル中に比べて 10 分の 1 程度であることが分かった．[P_{2225}][TFSI]中でエキシマー発光が減少した理由として、[P_{2225}][TFSI]の高い粘性による PLQ の拡散係数の低減が挙げられる．拡散係数の低下によって 2 量体形成に必要な衝突頻度が減少し，見かけの 2 量体生成定数が減少したと考えられる．

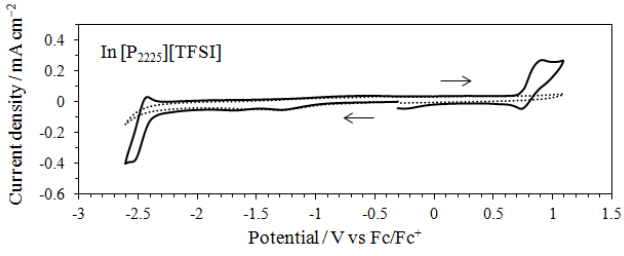


Fig. 2. Cyclic voltammograms of 10 mM PLQ (solid line) and background solution (broken line) in [P_{2225}][TFSI]. Scan rate: 100 mV s^{-1}. Electrode area: 0.02cm^2.

図 2 に[P_{2225}][TFSI]中における PLQ のサイクリックボルタモグラムを示す. 酸化および還元のピーク電位はそれぞれ−2.53 V，0.87 V であった．酸化波は非可逆的であり，PLQ のラジカルカチオンは不安定であることがわかる．矩形波電圧を印加して発生させた ECL は 485 nm 付近に極大を示すブロードな発光スペクトルであったことから，ECL ではエキシマー発光が支配的であると考えられる．PLQ のその他の光物性，電気化学特性および電気化学発光は当日発表予定である．

(1) T. Kasahara, S. Matsunami, T. Edura, J. Oshima, C. Adachi, S. Shoji, and J. Mizuno, Sens. Actuators. A, *195*, 215 (2013).

1S21

軟 X 線吸収分光によるキノンのレドックス反応過程での電子状態解析

○谷木良輔 (PD, r.taniki@tagen.tohoku.ac.jp)[1]、北田祐太[1]、永村直佳[1,2]、本間格[1]（東北大[1], 物材機構[2]）

Analysis of electronic states in redox reaction process of quinones by soft-XAS
Ryosuke Taniki[1], Yuta Kitada[1], Naoka Nagamura[1,2], Itaru Honma[1] (Tohoku Univ.,[1] NIMS[2])

１．目的

キノン分子は多電子レドックス反応に基づく高エネルギー密度を有し、大容量蓄電池への応用が期待されている。分子設計によって電気化学特性の最適化が可能、レアメタルフリー、本質的に安価といった特徴を有し、現在主流の無機正極材料の代替材料として注目されている。レドックス反応過程で分子構造が変化するので、その電子状態変化を追うことでレドックス反応の詳細を理解することができる。軽元素材料における電子状態の有効な分析手法として真空環境下軟 X 線吸収分光 (XAS)分析が挙げられる。しかし、有機分子の導電性の悪さや不安定性により技術的な困難が伴うため、実験的な知見は少ない。そこで、本研究ではキノンのレドックス前後の電子状態について試料の測定条件を工夫した X 線分光で分析し、理論計算と併せて評価を行うことでレドックス反応過程での電子状態の変化と電位との相関関係を調査した。

２．実験

実験に用いたキノンの構造を Fig. 1 に示す。キノンの電子状態分析は XAS、XPS および理論計算により行われた。XAS 測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-7A で行われた。キノンの酸化体は購入したものを用い、還元体は電気化学的に以下の通り作製した。キノン、AB、PTFE からなるペーストを電極として放電試験を行い、電解液に溶出した還元体を取り出すことで、還元体粉末を得た。試料は Cu 及び In 板に圧着し、全電子収量法を用いて C K 吸収端および O K 吸収端近傍の測定を行った。理論計算は Gaussian09 を用い、B3LYP/6-311G(d,p)の条件で行った。また、GaussSum を用いて各原子間の結合における重なり積分 S_{ij} を求め[3]、XAS 測定で得られたスペクトルを同定した。

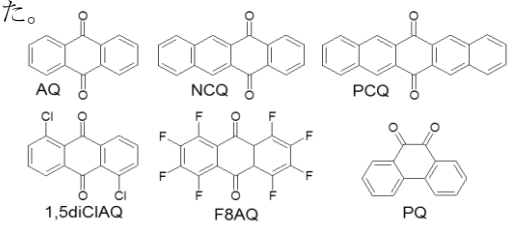


Fig. 1 Structures of quinones.

３．結果および考察

AQ、NCQ、PCQ 酸化体の C K 吸収端近傍の XAS スペクトルを Fig. 2 に示す。285 eV 付近に存在する LUMO 由来のピークについて、芳香環数が減るにつれて低エネルギー側へシフトしていることが観測された。この結果は、理論計算により求めた内殻準位から LUMO への遷移エネルギー変化の傾向とも一致した。また、各原子間の重なり積分を求めたところ、LUMO のエネルギー準位において AQ、NCQ、PCQ では芳香環の少ない分子ほど C-O 間の重なり積分が大きくなることがわかった。これは芳香環数の減少に伴って LUMO へのカルボニル基の影響が大きくなったためであると考えられる。このカルボニル基の影響の増大により LUMO が低エネルギーへシフトしたと思われる。次にキノン還元体の XAS 測定を行ったところ、O K 吸収端近傍において、酸化体で 528 eV のピークが消失し、新たに 533 eV にピークが出現した。キノンの還元の際、カルボニル基の酸素由来の電子軌道に電子が主に入り、電子軌道に大きな変化が見られたと考えられる。

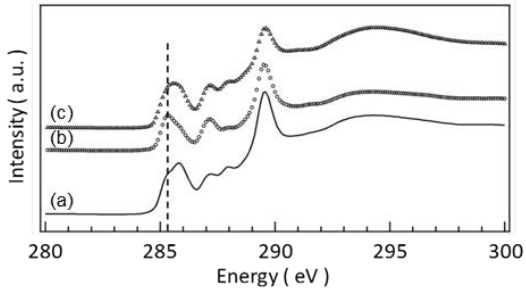


Fig. 2 XAS spectrum of (a) AQ, (b) NCQ, and (c) PCQ.

還元反応により酸化体の LUMO に電子が入るが、電子の入った分子構造は酸化体の構造のままである。そのため還元体の分子構造へと変化する過程をレドックス反応に導入する必要がある。そこで、レドックス反応過程を三つ、①酸化体の LUMO に電子が入る過程②LUMO に入った電子が非局在化する過程③Li イオンが還元体に配位する過程、に細分化し、各状態間のエネルギー差を理論計算により求めた。詳細については当日に発表する。

1S22

酸素酸化を利用するイソキノリン誘導体のカップリング反応

○黒野暢仁，記野　順（浜松医大）

Aerobic Oxidative Coupling Reactions of Isoquinoline Derivatives
Nobuhito Kurono, Jun Kino (Hamamatsu Univ. School of Medicine)

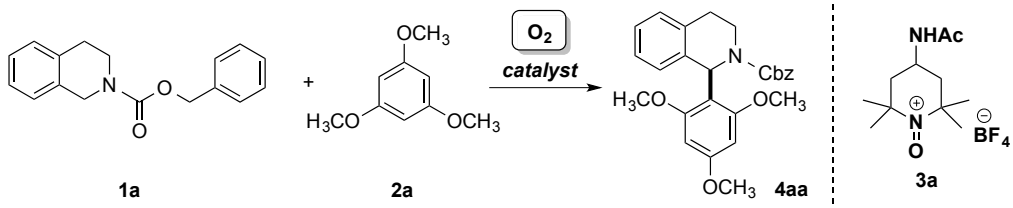
１．目的

酸素を酸化剤とした合成反応は，環境調和的な合成方法の一つとして重要であり，近年，効率的な反応が報告されている．例えば，アルコールの触媒的酸化反応において，開放系の条件下においても相当するカルボニル化合物を高収率で与えることが報告されている[1]．炭素−炭素結合生成反応においても，窒素を*N*-アリール-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン類に対して，銅触媒の存在下，酸素雰囲気で様々な求核種を作用させる酸化的カップリング反応が報告されている[2].

また，カップリング反応後に容易に除去できるカルバモイル基を導入した*N*-カルバモイル-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン類から相当する過酸化物を調製して，炭素−炭素結合生成反応に利用する例[3]やオキソアンモニウム塩を酸化剤としたカップリング反応[4]も報告されている．しかし，いずれの報告も過酸化物やオキソアンモニウム塩を量論量必要であることなど改善の余地がある．そこで我々は，酸素酸化を利用する酸化的カップリング反応を検討し，硝酸オキソアンモニウム塩が触媒活性を示し，温和な条件でカップリング反応が進行することを見出した．

２．実験と結果

ベンジルオキシカルボニル基（Cbz）を導入した *N*-Cbz-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン(**1a**)と 1,3,5-トリメトキシベンゼン (**2a**) のカップリング反応をモデル実験として，各種条件検索を行った (Scheme 1)。既報 [4] を参考に，4-acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxopiperidinium tetrafluoroborate (**3a**) を酸化剤として用いた。その結果，アセトニトリルを反応溶媒に用いた場合に，量論的反応が円滑に進行することが明らかになったが，酸素による再酸化を指向した触媒反応は達成できなかった。次に，既報 [1] を参考にして，イミダゾールやテトラフルオロホウ酸銅の添加を試みたが，触媒化には至らなかった。検討の結果，TEMPO 類−濃硝酸の触媒系（いずれも 10 mol%）を用いることで，反応は 8 時間で完結して **4aa** を 92%の収率で与えた。さらに①硝酸のかわりに硝酸銅や硝酸鉄を用いた場合にも同様の触媒活性を発揮したが，硝酸リチウムでは反応が全く進行しないこと，②アルゴン雰囲気下で反応を行った場合には，15%程度の収率に低下したこと，③別途調製した硝酸オキソアンモニウム塩も触媒能を示したことから，この硝酸オキソアンモニウム塩がカップリング反応の触媒活性種として作用し，酸素による再酸化を経て，触媒反応が進行すると考えている。講演では基質適用性についても報告する。



Scheme 1

(1) M. Shibuya, Y. Osada, Y. Sasano, M. Tomizawa, Y. Iwabuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 6497 (2011), J. M. Hoover, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16901 (2011), J. M. Hoover, B. L. Ryland, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2357 (2013). (2) E. Böß, C. Schmitz, M. Klußmann, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5317 (2012), E. Böß, D. Suvarajulu, A. Sud, C. Wirts, C. Farés, M. Klußmann, *ibid*, **133**, 8106 (2011). (3) B. Schweitzer-Chaput, M. Klußmann, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 666 (2013). (4) H. Richter, R. Fröhlich, C.-G. Daniliuc, O. G. Mancheño, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 8656 (2012).

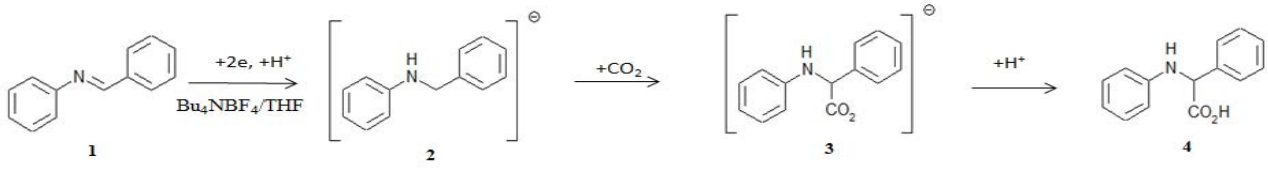
1S23

フローマイクロリアクター中での電解カルボキシル化を用いたアミノ酸の合成

○常石千晶[1]，舘野拓之[2]，松村吉将[2]，跡部真人[2](横浜国大理工[1]，横浜国大院環境情報[2])

1．目的

アミノ酸は医薬品や食品などへ幅広く利用される有用な化合物であることから、人工的なアミノ酸の合成手法について広く研究されている。効率的な合成手法の一つとして、二酸化炭素(CO_2)によるイミン類の直接カルボキシル化を用いた方法[1]が報告されている。この手法では、有毒なシアン化物を経由することなくアミノ酸を得ることができるものの、CO_2 の反応性が低いために、取り扱いの困難な有機金属試薬が必要である。一方で、有機金属試薬を必要としない電解カルボキシル化は、有機化合物に CO_2 を直接付加する有力な方法の一つとして期待される。特に我々は、電解カルボキシル化反応にフローマイクロリアクターを用いることで、反応が極めて効率的に進行することを以前報告している[2]。これらの知見を基に今回我々は、フローマイクロリアクター中でのイミン類の電解カルボキシル化に基づいたアミノ酸の新規合成手法について検討したので報告する(Scheme 1)。



Scheme 1. Electrochemical carboxylation of benzylideneaniline.

2．実験

CO_2 を 30 分間バブリングする方法で飽和溶解させた 70 mM Bu_4NBF_4/THF 溶液に、benzylideneaniline(**1**: 60 mM)を加え、これを電解液とした。バッチ型リアクター中での反応は、作用極としてグラッシーカーボン板（1 × 3 cm^2）、対極として白金板（1 × 3 cm^2）を用いて室温下、定電流電解法にて行い、反応終了後、1M の希塩酸を加えプロトン化した。また，Figure 1 に示した構造のフローマイクロリアクターを用い、電流密度：15 mA cm^{-2}, 流速：7.3 mL h^{-1} にて電解反応を行った。

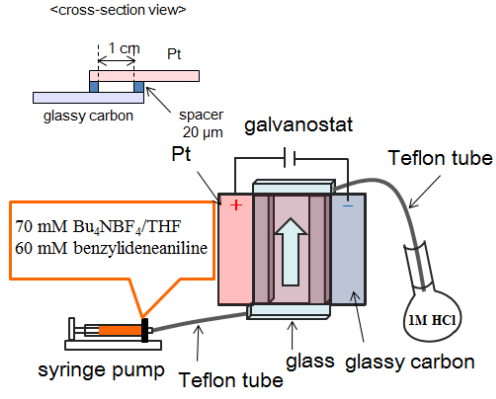


Figure 1. Schematic illustration of the flow microreactor system.

3．結果および考察

電解反応の結果、バッチ型リアクターを用いた場合には目的物(**4**)は34%と極めて低い収率であった(Table 1)。これは、反応中間体(**3**)が不安定であるため副反応が進行したためと考えられる。これに対して、フローマイクロリアクターを用いた場合には70%と比較的高収率で**4**を得た。すなわち、マイクロリアクターを用いることで不安定な反応中間体(**3**)が失活する前に目的の反応を選択的に進行させることに成功しており、本反応プロセスがアミノ酸の合成手法として極めて有用であることが示唆された。本発表では、フローマイクロリアクターを用いたイミン類の電解カルボキシル化の詳細な反応条件の検討結果についても併せて報告する。

Table 1. Chemical yield of **4** using batch type reactor and flow microreactor.

Entry	Reactor type	Charge passed [F mol^{-1}]	Yield [%]α
1	Batch type reactor	4	34
2	Flow microreactor	4	70

α: Detemined by HPLC.

(1) A. A. Sathe, D. R. Hartline, and A. T. Radosevich, *Chem. Commun*, **49**, 5040 (2013).
(2) H. Tateno, Y. Matsumura, K. Nakabayashi, H. Senboku, and M. Atobe, *RSC. Adv.* **5**, 98721 (2015).

1S24

ジアリールテルロフェン類の電解酸化による超原子価テルロフェンの合成

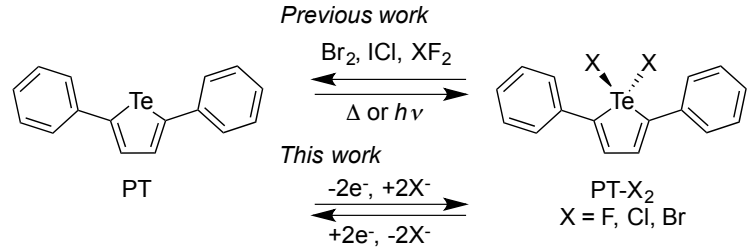
○信田尚毅[1]，小松崎佑介[1]，Dwight Seferos[2]，西山寛樹[1]，冨田育義[1]，稲木信介[1]
（東工大院[1]，トロント大学[2]）

Synthesis of Hypervalent Tellurophenes by Anodic Oxidation

Naoki Shida,[1] Yusuke Komatsuzaki,[1] Dwight Seferos,[2] Hiroki Nishiyama,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi[1]
(Tokyo Tech,[1] Univ. of Toronto[2])

１．目的

硫黄、セレンと同族の 16 族元素であるテルルを含むテルロフェンは、チオフェンおよびセレノフェンの誘導体と同様に、電子材料等への応用が期待される。テルロフェンは Te(II)を有するが、種々のハロゲン類に酸化的付加することで超原子価状態 Te(IV)をとることが知られている(Scheme 1)[1]。この特徴的な化学変換には可逆性があり、テルル上に付加したハロゲン類が光や熱により脱離し Te(II)に戻ることが知られている[1]。本研究は、テルロフェンのテルルの価数を電極電子移動により可逆的に変化させる、新たなテルロフェンの化学修飾法の確立を目的とした(Scheme 1)。



Scheme 1. Chemical and electrochemical transformation of PT into extended valence adducts.

２．実験

ジフェニルテルロフェン(PT)は既報に従い、フェニルアセチレンと低原子価チタン錯体との反応によるメタラサイクル化、それに続く四塩化テルルとの反応により合成した[2]。電解反応の追跡には、分光電気化学測定を用いた。1 mM PT、0.1 M 支持塩を含むアセトニトリル溶液を電解液とし、作用極に白金メッシュ、対極に白金線、参照電極に銀線を用いて測定を行った。

３．結果および考察

Figure 1a に、0.1 M Et_4NCl/MeCN 中での PT の酸化に伴う UV-vis スペクトルの変化を示す。2 つの等吸収点が確認され、55 秒間でスペクトル変化は完了した。得られたスペクトルは 417 nm に吸収極大を示し、既報[1b]の PT-Cl_2 のスペクトルと一致したことから、PT が陽極酸化に伴い速やかに PT-Cl_2 へと変換されたことが示唆された。また、作用極の電位を-0.4 V vs SCE に切り替えると再びスペクトルに変化が見られ、70 秒後には原料である PT のスペクトルが得られた(Figure 1b)。以上より、電極電子移動によりテルロフェンの可逆的な化学変換に成功した。また、支持塩として KF/PEG や Et_4NBr を用いることで PT-F_2、PT-Br_2 も同様に得られ、特徴的なスペクトルを示した (Figure 2)。発表ではバルク電解によるこれらの化合物の合成についても併せて報告する。

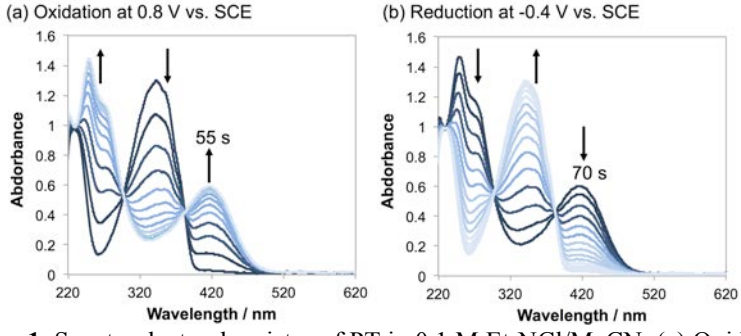


Figure 1. Spectroelectrochemistry of PT in 0.1 M Et_4NCl/MeCN. (a) Oxidation at 0.8 V vs. SCE for 55 s. (b) Reduction at -0.4 V vs. SCE for 70 s.

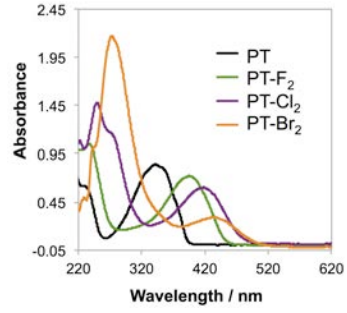


Figure 2. UV-vis spectra of PT and PT-X_2 (X = F, Cl, Br)

(1) a) McCormick, T. M.; Jahnke, A. A.; Lough A. J.; Seferos, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3542. b) Carrera, E. I.; Seferos, D. *Dalton Trans*. **2015**, *44*, 2092.
(2) Nishiyama, H.; Tomita, I. *Polym. Prepr. Jpn,* **2012**, *61*, 2343.

1S25

有機電気化学的手法による芳香族化合物と官能基を有する第一級アミンとのクロスカップリング

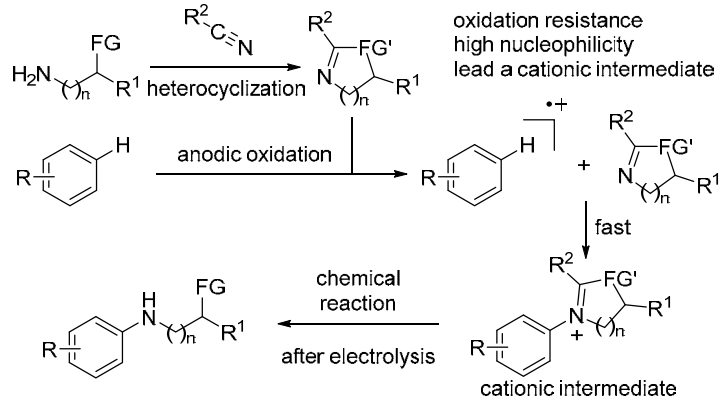
○清水章弘，諸藤達也，吉田潤一（京大院工）

Electrooxidative Coupling of Functional Primary Alkylamines with Aromatic Compounds
Akihiro Shimizu, Tatsuya Morofuji, and Jun-ichi Yoshida (Grad. Sch. Eng., Kyoto Univ.)

１．目的

我々は有機電解酸化により電子豊富芳香族化合物のC–H結合をアミノ化する反応を開発してきた[1-3]。今回、ヒドロキシ基やアミノ基などの官能基を有する第一級アルキルアミンと電子豊富芳香族化合物のクロスカップリング反応を開発した[4]。

本反応の鍵は官能基を有する第一級アルキルアミンをあらかじめヘテロ環化合物に変換することにある。ヘテロ環にすると、窒素原子が sp^2 混成になるので、第一級アルキルアミンよりも酸化されにくくなるが、芳香族化合物の電解酸化により生じたラジカルカチオンと反応するのに十分な求核性は保持される。また、電解酸化によりカチオン中間体が生成するので過剰酸化が抑制されると期待される。さらに、電解酸化終了後にカチオン中間体のヘテロ環部分を化学的に変換することにより、官能基を有するアルキルアミノ基が導入された芳香族化合物が得られると考えた。



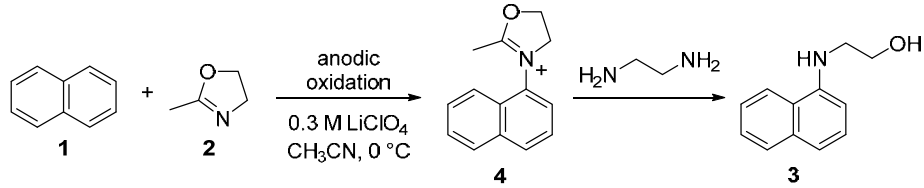
２．実験

官能基を有する第一級アミンから合成したヘテロ環化合物の存在下、電子豊富芳香族化合物を電解酸化し、カチオン中間体を得た。電解酸化終了後にカチオン中間体を塩基で処理し、官能基を有する第一級アルキルアミノ基が芳香環に導入された生成物を得た。

３．結果および考察

2-ヒドロキシエチルアミンから合成した2-メチルオキザゾリン(**2**)存在下ナフタレン(**1**)を電解酸化したところ、カチオン中間体 **4** が得られた。カチオン中間体 **4** をエチレンジアミンで処理すると、ヒドロキシエチルアミノ基が導入された化合物 **3** が得られた。

ヒドロキシ基のかわりにアミノ基を有する第一級アミンから合成されるヘテロ環化合物も用いることができ、五員環だけでなく六員環のヘテロ環化合物も用いることができた。電子豊富芳香族化合物の官能基許容性は高く、ヨウ素、アミド、シアノ、*t*-ブチル基を有するアニソールを用いることができた。また、本反応はフェナントレン、フルオレン、インドール、ベンゾチオフェンにも適用することができた。



(1) Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5000.
(2) Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc*. **2014**, *136*, 4496.
(3) Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *Chem. Eur. J*. **2015**, *21*, 3211.
(4) Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9816.

1S26

電解グリコシル化反応の立体選択性に対する支持電解質の影響

○野上敏材，磯田悠太，佐々木紀彦，北村京，佐藤匠，伊藤敏幸（鳥取大院工）

Effects of Supporting Electrolytes on Stereoselectivity of Electrochemical Glycosylation

Toshiki Nokami, Yuta Isoda, Norihiko Sasaki, Kei Kitamura, Takumi Sato, and Toshiyuki Itoh (Tottori Univ.)

１．目的

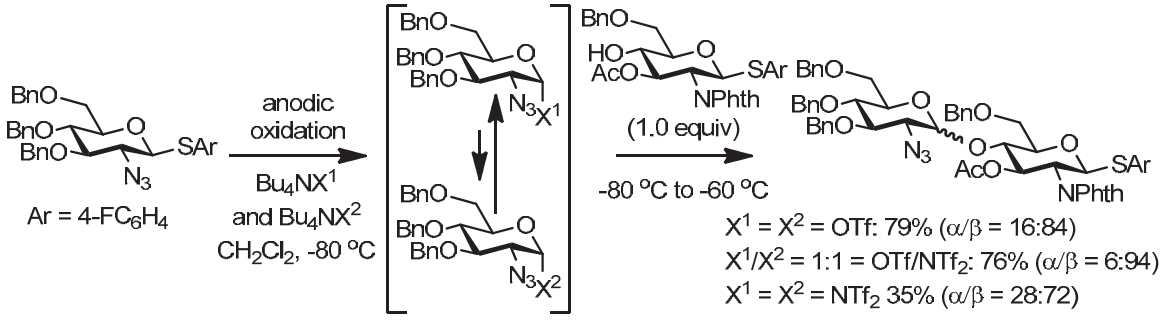
グリコシル化反応の立体制御方法として最も一般的なのは 2 位水酸基上保護基の隣接基関与を用いる手法であり，電解グリコシル化反応においても適用可能である[1]．しかしながら，2 位水酸基に隣接基関与可能なアセチル基などを選択的に導入する必要があり，加えてその電子求引性に起因して糖供与体の反応性が低下するという問題もある．従って 3-6 位の水酸基と同じく，反応性を損なわないベンジルエーテルなどの保護基を導入し，添加剤などの分子間制御でグリコシル化反応の立体制御が完全に行えれば，保護基の種類が減ることで脱保護段階も短縮出来る．これまでに我々は電気化学的に発生・蓄積させたα－グリコシルトリフラートと糖受容体との反応がβ選択的に進行することを見出している．今回，従来の支持電解質テトラブチルアンモニウムトリフラート(Bu_4NOTf)にテトラブチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド(Bu_4NNTf_2)などの支持電解質を共存させると，立体選択性が向上することを見出した．

２．実験

グリコシル化反応中間体の発生・蓄積は隔膜付 H 型電解セルを用いて CH_2Cl_2 中，支持電解質 Bu_4NX を加え低温(-80 ºC)条件下でチオグリコシドの定電流条件での電解酸化により行った[2-6]．通電終了後に糖受容体を CH_2Cl_2 溶液として加えたのち所定の温度でグリコシル化反応を行い，チオグリコシド二糖を得た．

３．結果および考察

これまでの反応系では支持電解質として添加したBu_4NOTfがトリフラートアニオンの供給源にもなっており，2 位にアジド基を有する糖供与体を用いてグリコシル化反応を行った場合には，84%のβ選択性で進行する[6]．このBu_4NOTfの半分をBu_4NNTf_2に置き換えるとわずかに収率低下が見られるもののβ選択性が向上し，糖二級水酸基との反応でも 94%のβ選択性が発現した．しかしながら，支持電解質を Bu_4NNTf_2 のみにしてしまうと収率が著しく低下するのに加えてβ選択性も低下する．この結果は混合支持塩系においても蓄積されているグリコシル化反応中間体がグリコシルトリフラートであり，中間体がグリコシルビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミドへと変化した為では無いことを示唆している．また，支持電解質としてテトラブチルアンモニウムビス（フルオロスルホニル）アミド($Bu_4NN(SO_2F)_2$)やテトラブチルテトラキス（ペンタフルオロフェニルボレート）($Bu_4NB(C_6F_5)_4$)を添加した場合に，同様の立体選択性向上が見られた．これらのアニオンは Tf_2N^- と配位力が同程度あるいは弱いことから，グリコシルトリフラートより反応性が高く与えるβ選択性も高い二次的なグリコシル化反応中間体を平衡から発生させる役割を担っていると考えられる．従って，本手法は隣接基関与に頼らない立体選択的なグリコシル化反応の簡便かつ実用的な新手法である．



(1) Nokami, T.; Tsuyama, H.; Shibuya, A.; Nakatsutsumi, T.; Yoshida, J. *Chem. Lett.* **2008**, 37, 942. (2) Nokami, T.; Shibuya, A.; Tsuyama, H.; Suga, S.; Bowers, A. A.; Crich, D.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10922. (3) Nokami ,T. Shibuya, A.; Manabe, S.; Ito, Y. Yoshida, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2252. (4) Nokami, T.; Nozaki, Y.; Saigusa, Y.; Shibuya, A. Manabe, S.; Yoshida, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1544. (5) Nokami, T.; Hayashi, R.; Saigusa, Y.; Shimizu, A.; Liu, C.-Y.; Mong, K.-K.; Yoshida, J. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4520. (6) Nokami, T.; Isoda, Y.; Sasaki, N.; Takaiso, A.; Hayase, S.; Itoh, T.; Hayashi, R.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1525.

1S27

生体分子の間接電解による分子内ジスルフィド結合の形成

○髙橋 優士[1]，川島 里紗[2]，半田　明弘[2]，千葉　一裕[1]（東農工大[1]，キユーピー（株）[2]）

Intramolecular disulfide bonds formation of biomolecule with mediated electrolysis reaction

Masahito Takahashi,[1] Risa Kawashima,[2] Akihiro Handa[2] and Kazuhiro Chiba[1] (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,[1] Kewpie Co.[2])

１．目的

食品成分の化学的修飾による食品の機能改変は工業的に広く行われており，新たな手法が求められている．

食品中の主要成分の一つであるタンパク質中のジスルフィド結合形成は，タンパク質の立体構造の変化やタンパク質同士の重合体形成をもたらし，食品の機能改変手法として有用である．

しかし，食品中のタンパク質重合による機能強化は乾燥卵白において既に実用化されているが，膨大な時間とエネルギーコストがかかるため，代替方法が望まれている．一方，電子を試薬として用いる有機電解反応はコストを抑えつつ，安全に食品中のタンパク質を酸化可能であると期待される．

私たちは陽極酸化によってペプチド分子内にジスルフィド結合を形成することに成功しており[1]，この手法を応用することでタンパク質中のジスルフィド結合形成を行えるのではないかと考え，研究を行った．

２．実験

電極は陽極，陰極共にグラッシーカーボン電極を使用し，無隔膜，定電流の条件で電解反応を行った．

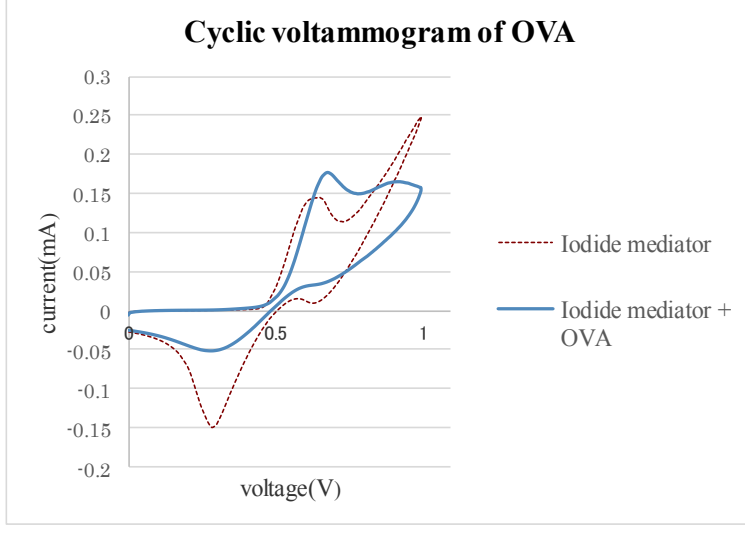
モデルペプチドの合成は可溶性担体を用いた Fmoc 法による液相合成法によって行った．タンパク質は卵白アルブミン（以下 OVA）を使用し，これを 0.1 M のリン酸緩衝液（pH 7.0）に溶解させたものを反応溶液とした．

電解後のペプチドの酸化は TLC および MALDI-TOF-MS によって確認した．タンパク質中チオールの酸化は 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid)を用いた Ellman 法および SDS-PAGE によって確認した．

３．結果および考察

まず間接電解に用いるメディエーターの検討を行った．0.45%の OVA 溶液に対し，10 mM になるようにハロゲン塩メディエーターを加えて電解反応に供したところ，ヨウ素メディエーターを用いたときに反応が進行し Ellman 法によって SH 基の酸化が確認された．

SH 基の状態を確認するために低分子のペプチドで同様の反応を行ったところ，質量分析によって分子内ジスルフィド結合が形成されていることが確認された．また，電解後の OVA 溶液について SDS-PAGE を行ったところ，OVA のバンドが強く検出され，分子内ジスルフィド結合が形成されていることが示唆された．その一方で，OVA の二量体，三量体のバンドも存在しており，分子間ジスルフィド結合の形成も確認された．



また，OVA のヨウ素塩による陽極酸化について，サイクリックボルタンメトリー測定をしたところ，OVA の添加によって酸化電流の増大および還元波の減衰が見られた．このことから，OVA の酸化はメディエーターを介した間接酸化で起きていることが確認された．

本発表では詳細な反応条件や反応メカニズムについて考察する．

(1) [a] S. Kitada, M. Takahashi, Y. Yamaguchi, Y. Okada, K. Chiba. *Org. Lett*. **14,** 5960-5963(2012)
[b] M. Takahashi, Y. Okada, Y. Kitano, K. Chiba *Tetrahedron. Lett*. **55,** 3622-3624(2014)
(2) Y. Okada, H. Suzuki, T. Nakae, S. Fujita, H. Abe, K. Nagano, T. Yamada, N. Ebata, S. Kim, K. Chiba. *J. Org. Chem.* **78**, 320-327(2013)

1S28

Alkene Reduction Followed by C-F Bond Activation using B_{12}-TiO_2 Hybrid Catalyst

○田　輝，嶌越　恒，久枝　良雄　（九大院工）

Hui Tian, Hisashi Shimakoshi, and Yoshio Hisaeda (Kyushu Univ.)

1．Introduction

B_{12}(cobalamin)-TiO_2 hybrid catalyst, which is an unique catalyst that B_{12} derivative cobyrinic acid is immobilized on TiO_2 by carboxylic groups, has been reported to mediate various molecular transformations with the B_{12} function by UV light irradiation[1]. Most reactions are mediated by the cobalt-alkylated complex which is generally formed by the reaction of the Co^I state of B_{12}.[2] However, for the alkene reduction reactions, coblat-hydride complex is thought to be an intermediate which could be formed by the reaction of Co^I and a proton.[3] Moreover, C-F bond is the strongest bond in organic chemistry and elimination of fluoride ion under basic condition is often problematic in synthesis. So, this study is to verify the formation of coblat-hydride intermediate in alkene reduction reactions and investigate the ability of C-F bond activation in alkene reduction by B_{12}-TiO_2.

2．Experiment

B_{12} derivative, cobyrinic acid, and TiO_2 (AMT-600, anatase) were used. B_{12}-TiO_2 was prepared by suspending TiO_2 and B_{12} into methanol and stirring for 24 hours. Then characterized by UV-vis and diffuse reflectance (DR) UV-vis. The content of B_{12} complex was 1.465×10^{-5} mol cm^{-2}. Cobalt-hydride was detected by electron spin resonance(ESR). Catalytic reaction of α-(trifluromethyl)styrene was done under N_2 atmosphere by UV-light irradiation and analyzed by GC-MS.

3．Results and Discussion

To detect the formation of cobalt-hydride intermediate of B_{12}-TiO_2 hybrid catalyst, ESR experiments were done under solvent CH_3OH and CH_3OD, respectively. H radical trapped by DMPO was observed in CH_3OH. However, there was no H radical observation when B_{12}-TiO_2 was changed to bare TiO_2, which conformed the formation of cobalt-hydride intermediate for B_{12}-TiO_2 hybrid catalyst.

For the catalytic reaction of α-(trifluromethyl)styrene by B_{12}-TiO_2 hybrid catalyst, two products were obtained, reduced product (2,2,2-trifluoro-1-propanyl)benzene and defluorinated product (1,1-difluoroprop-1-en-2-yl)benzne. Interestingly, the ratio of these two products can be simply controlled by adjusting the amount of H source in the reaction system. The best condition for defluorination is shown as follows:

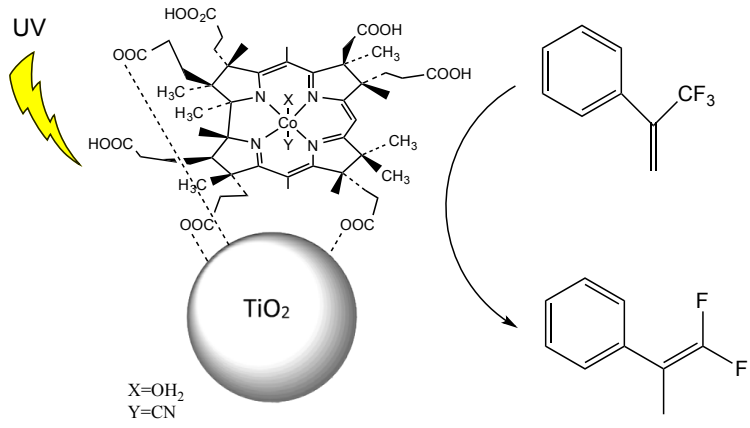


Fig.1 Photoinduced alkene reduction followed by C-F bond activation by B12-TiO2 hybrid catalyst

solvent: acetonitrile; sacrificial reagent: MeOH (500 equiv. mol to α-(trifluromethyl)styrene); α-(trifluromethyl)styrene: 4×10^{-3} M; B_{12}-TiO_2: 10 mg (B_{12}=1.9×10^{-5} M); reaction time: 24 hours. Under this condition, the conversion of substrate is 83%, the yield of reduced product (2,2,2-Trifluoro-1-propanyl)benzene is 24% and the yield of defluorinated product (1,1-difluoroprop-1-en-2-yl)benzne is under calculating.

References

(1) (a) K. Gruber, B. Puffer, B. Kraütler, *Chem. Soc. Rev*. **40**, 4346 (2011); (b) W. Buckel, B.T. Golding, *Annun. Rev. Microbiol*. **60**, 27 (2006); (c) K. L. Brown, *Chem. Rev.* **105**, 2075 (2005); (d) T. Toraya, *Chem. Rev.* **103**, 2095 (2003).

(2) (a) H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, *Angew*. *Chem. Int. Ed.* **54**, 15439 (2015); (b) *Rapid Commun. Photosci*. **4**, 9 (2015); (c) *Chem. Commun*, 6427 (2009).

(3) H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, *ChemPlusChem*, **79**, 1250 (2014).

特1S29

金属添加光触媒を用いた芳香環の直接的官能基化反応

○吉田寿雄（京都大）

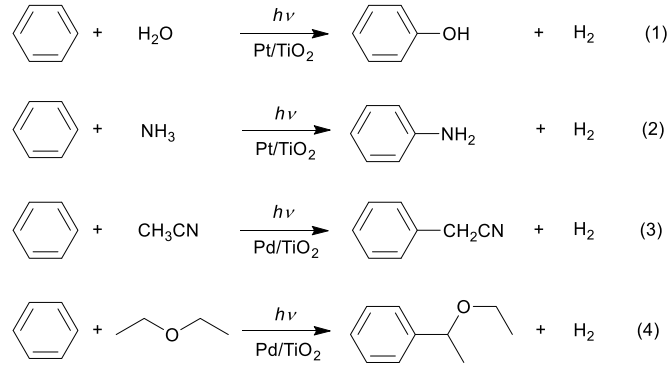
Direct Functionalization of benzene ring with metal-loaded photocatalysts
Hisao Yoshida (Kyoto Univ.)

１．緒言

光触媒は光を駆動力として全く新しい化学反応を促進することができる．これは，光励起された電子と正孔が還元反応と酸化反応を同時に独立に引き起こすという従来の触媒とは異なったメカニズムで進行することによる．通常，安定な分子を基質とする合成反応においては，その分子の反応部位をあらかじめ有効な脱離基で置換しておくか，強力な反応助剤を用いる必要がある場合が多いが，光触媒反応ではそれらを使用することなく，また余分な副生物もなく，反応を進行させ得る場合が見出されてきた．本講演では，芳香環を直接的に官能基化する光触媒反応をいくつか紹介し，その特徴をまとめる[1].

２．実験

主に高比表面積な酸化チタン（アナターゼ）に光析出法で Pt または Pd を少量添加したものを光触媒とし，基質と混合し閉鎖系反応器内で光照射し，一定時間後に生成物を GC-MS で分析した．

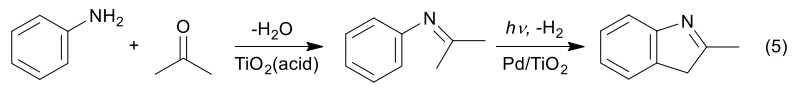


３．結果および考察

Pt/TiO_2 光触媒は水分子を活性化させ，直接的に芳香族をフェノール化させた（式 1）[2,3]．正孔によって，酸性・中性条件では表面酸素ラジカル種（≡Ti－O･）を，塩基性条件ではヒドロキシラジカル（･OH）を，それぞれ形成し，これらが芳香環を攻撃し，付加脱離機構によってヒドロキシル基が付加され水素ラジカルが脱離しフェノールが生成し，この水素ラジカルは還元反応により生成した水素ラジカルと反応し水素分子となると示唆された．また，アンモニア水中で同光触媒を用いると，アンモニアはアミドラジカル（･NH_2）へと酸化され，同様な付加脱離機構により芳香環をアミノ化させた（式 2）[4,5]．これらの場合には白金は励起電子を受け入れ電子と正孔の再結合を軽減し，プロトンへの電子移動を促進する助触媒としての機能を持つと考えられる．

Pd/TiO_2 光触媒はアセトニトリルを酸化しシアノメチルラジカル（･CH_2CN）とし，直接芳香環に置換させた（式 3）[6]．Pt/TiO_2 光触媒ではこの反応は進行しなかったことなどから，Pd は金属触媒として機能していると考えられる．同様に Pd/TiO_2 光触媒を用いて，エーテルを置換させることもできた（式 4）[7]．エーテルの α 炭素がラジカル化され，Pd 触媒によりベンゼン環と反応すると考えられる．これらの系では Pd/TiO_2 光触媒は光触媒と金属触媒の二元機能触媒であるといえる．

さらに，Pd/TiO_2 触媒を用いてアニリンとアセトンを反応させると，酸化チタンの固体酸性によるイミン生成，光触媒的なラジカル生成，パラジウム触媒によるラジカルの付加脱離反応により，インドールが生成した（式 5）．この反応では Pd/TiO_2 触媒は，酸・光・金属触媒の機能を発揮する三元機能触媒であるといえる．



(1) H. Yuzawa, and H. Yoshida, *Chem. Lett.* **42**, 1336 (2013).
(2) H. Yoshida, H. Yuzawa, M. Aoki, K. Otake, H. Itoh, and T. Hattori, *Chem. Commun.* 4634 (2008).
(3) H. Yuzawa, M. Aoki, K. Otake, T. Hattori, H. Itoh, and H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C* **116**, 25376 (2012).
(4) H. Yuzawa, and H. Yoshida, *Chem. Commun.* **46**, 8854 (2010).
(5) H. Yuzawa, J. Kumagai, and H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C* **117**, 11047 (2013).
(6) H. Yoshida, Y. Fujimura, H. Yuzawa, J. Kumagai, and T. Yoshida, *Chem. Commun.* **49**, 3793 (2013).
(7) A. Tyagi, T. Matsumoto, T. Kato, and H. Yoshida, *Catal. Sci. Technol.*, accepted (2016).

S　会　場

第　2　日

招2S05-特2S10

招 2S05

生体関連分子を規範とした金属錯体分子の基板修飾による機能性電極材料の開発

○猪股智彦（名工大院工）

Development of Functional Electrodes Modified with Metal Complexes Based on Bio-related Molecules

Tomohiko INOMATA (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

種々の機能性分子を合目的に電極などの基板表面へ修飾することで、センサーや触媒材料など様々な機能性電極を作製することが可能である。本講演では、生体関連分子を規範とした機能性金属錯体分子の基板上への修飾を利用した、様々なセンサー材料や触媒電極の開発に関する最近の成果について紹介する。

２．実験

様々なタンパク質や生体由来分子の機能を模倣した機能モデル金属錯体分子を合成し、各種分光法および元素分析等により同定した。続いて、得られた金属錯体を直接あるいはイオン修飾電極を用いて電極上に固定化し、微生物や小分子に対するセンシングおよび触媒電極としての性能を種々の測定法により評価した。

３．結果および考察

①人工シデロフォア錯体分子を修飾した金基板による微生物センシング

シデロフォアとは微生物が必須金属イオンである鉄イオンを摂取する際に産出する天然のキレート分子であり、鉄イオンと安定な鉄錯体を形成した後に微生物内へと取り込まれる。我々はこの性質に着目し、天然シデロフォアの機能モデルである人工シデロフォアの鉄錯体を金電極や金微粒子上へ修飾することにより、微生物のセンシングが可能な材料の開発を行った（Fig. 1）[1]。

人工シデロフォア錯体を修飾した金基板は、修飾された人工シデロフォア錯体の構造の違いに応じて選択的に微生物を吸着した。これは微生物の表面に存在するシデロフォア認識部位が基板上の人工シデロフォア錯体の構造を認識し、特異的に結合しているためと考えられる。また水晶振動子マイクロバランス（QCM）用センサーに人工シデロフォア錯体を修飾することで、周波数変化による微生物の検出が可能な素子を開発した。更に人工シデロフォア錯体を修飾した金微粒子と QCM センサーを組み合わせることで、微生物の検出感度を大幅に上昇させることに成功した。

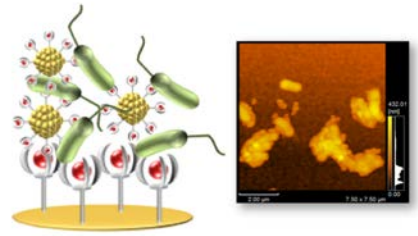


Fig. 1 人工シデロフォア修飾金電極および金微粒子（左）とそれらを用いた微生物の吸着・凝集の AFM 観察像（右）

②嵩高いイオン液体の修飾による反応場の構築と金属錯体分子修飾による機能性電極の開発

嵩高い 4 級ホスホニウムおよびアンモニウム型イオン液体を基板上に修飾することで、分子の嵩高さに起因した空間（反応場）を基板上に構築することが可能となる。この反応場に様々な外来性の分子を固定化することで、種々の機能性電極を開発することができる（Fig. 2）[3]。

イオン液体修飾電極を利用して、酸素活性化が可能なタンパク質の活性中心を模倣した鉄複核錯体を固定化し、酸素との反応を行ったところ、部分的に酸素の 4 電子還元反応が進行した。錯体を直接電極上に修飾した場合は、酸素の 2 電子還元反応に止まることから、イオン液体により構築された反応場が金属錯体の反応性に大きく影響していることが示唆された。

また一酸化窒素（NO）と特異的に結合するタンパク質の機能を模倣したコバルト錯体をイオン液体反応場に固定化することで、高感度に溶液中の NO 濃度を検出可能な材料を開発した。

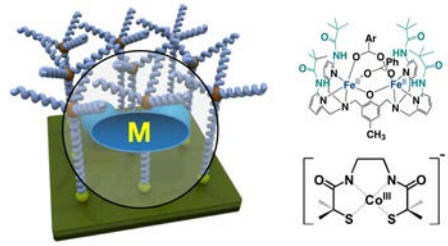


Fig. 2 嵩高いイオン液体を修飾した金電極（左）とイオン液体修飾電極上に構築された反応場に固定化した金属錯体（右）

(1) T. Inomata, *et al.*, *Biosens. Bioelectron.* **23**, 451 (2007); T. Inomata, *et al.*, *Langmuir.* **28**, 611 (2012); T. Inomata, *et al.*, *Dalton Trans.*, **43**, 16043 (2013); T. Inomata, *et al.*, *Chem. Lett.,* **43**, 1146 (2014).
(2) T. Kitagawa, *et al.*, *Chem. Commun.* **49**, 10184 (2013); T. Kitagawa, *et al.*, *Chem. Lett., in press*.

2S07

ビタミン B_{12} をメディエーターとするアルケン類の電解還元

○嶌越　恒，羅　中力，久枝良雄（九大院工）

Electrochemical Reduction of Alkenes Mediated by Vitamin B_{12} Model Complex
Hisashi Shimakoshi, Luo Zhongli, and Yoshio Hisaeda (Kyushu Univ.)

１．目的

アルケン類を還元するには、各種ヒドリド試薬を用いる必要があり、禁水条件や反応後の廃試薬の処理など、有機合成化学的およびグリーンケミストリーの観点から、改善の余地が含まれている．有機電解法は、電子試薬を用いるクリーンな物質変換法であり、また多彩な有機化学反応への応用が実現されている.[1] しかし、アルケン類を直接還元するには、例えばスチレンの場合-2.8 V *vs*. $Ag/AgNO_3$ と多大な負荷電位が必要となる.[2] そこで本研究では、電解メディエーターを用いる事で、より正の電位での電解反応について検討した.

２．実験

電解メディエーターとして、天然ビタミン B_{12} を化学修飾したコバルト錯体を用いた.[3] 錯体の酸化還元挙動は CV から評価した．電解反応は、隔膜付きの二層型セルを用い、作用極にカーボンフェルト、対極に亜鉛を使用し、スチレン $5x10^{-2}$ M、B_{12} 錯体 $5x10^{-4}$ M、および支持電解質 0.1 M (n-Bu_4NClO_4) を含むアセトニトリル中窒素雰囲気下、-1.1 V *vs*. Ag/AgCl で行った．生成物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、GC-MS により解析した.

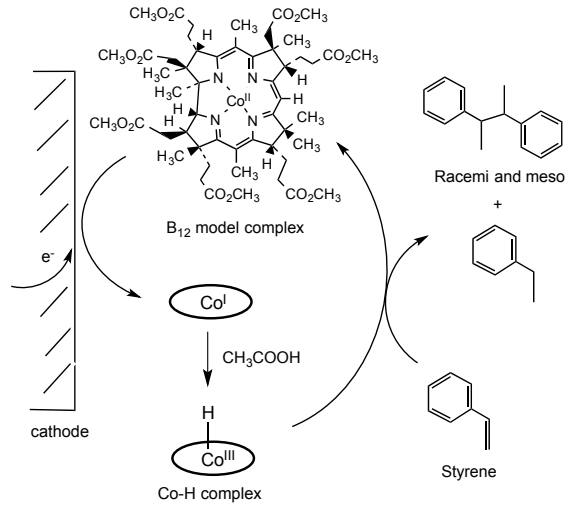


Fig. 1 Electrolysis of styrene at -1.2 V vs. Ag/AgCl in CH_3CN under N_2 catalyzed by B_{12} in the presence of AcOH.

３．結果および考察

上記条件で電解反応を行った場合、反応はほとんど進行せず基質が回収されたのみであった．そこでプロトン源として酢酸(スチレンに対して 20 モル等量)を加えて電解反応を行ったところ、効率良く反応は進行し（基質の転化率 99%~)、生成物として 2,3-ジフェニルブタン（ラセミ：メソ=1：1）および少量のエチルベンゼン（1%~）が得られた．この反応は、B_{12} 錯体不在下では、酸共存下においても全く進行しなかった．以上の事から、Fig.1 に示す反応機構により反応が進行したものと推察した．陰極で還元生成した B_{12} 錯体の Co(I)種は酸と反応し、中間体として Co-H 錯体を生成する．本 Co-H 錯体を経由しスチレンが還元される．生成物として還元二量体である 2,3-ジフェニルブタンが主生成物として得られたことから、ラジカル機構で反応が進行していると考えられる.[4] 近年 Co-H 錯体は水素発生の中間体として着目されているが[5]、有機合成反応の中間体としても有用である.[6] 講演では、ESR スピントラッピング法や電解還元 UV-VIS スペクトル解析などを用いた、反応機構解析の詳細も併せて報告する予定である.

4．参考文献

(1) a) M. F. Nielsen and J. H. P. Utley, in *Organic Electrochemistry,* H. Lund and O. Hammerich ed., Chapter 21, 795 (2001); b) M. Fruianu, M. Marchetti, G. Melloni, G. Sanna, and R. Seeber, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*., **2**, 2039 (1994).
(2) J. M. Ortega, S. Menolasina, O. P. de Márquez, and J. Márquez, *Polymer*, **27**, 1304 (1986).
(3) a) Md. A. Jabbar, H. Shimakoshi, and Y. Hisaeda, C*hem. Commun*., **16**, 1653 (2007); b) H. Shimakoshi, M. Tokunaga, Y. Hisaeda, *Dalton Trans*., 878 (2004).
(4) H. Shimakoshi and Y. Hisaeda, *ChemPlusChem*, **79**, 1250 (2014) (Back cover article).
(5) a) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, and M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed*., **50**, 7238 (2011), b) W. T. Eckenhoff, R. Eisenberg, *Dalton Trans*, **41**, 13004 (2011).
(6) G. Li, A. Han, M. E. Pulling, D. P. Estes, and J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc*., **134**, 14662 (2012).

2S08

Rh ポルフィリンを利用した新規錯体系アルコール酸化触媒

○山崎眞一，朝日将史，藤原直子，城間 純，永井つかさ，五百蔵勉（産総研・電池技術研究部門）

New catalysts for the electro-oxidation of alcohols using Rh porphyrins

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

１．目的

アルコールの電極酸化触媒はダイレクトアルコール燃料電池の開発にとって重要である。また、カルボニル化合物の電解合成やアルコールセンサにも利用できる触媒である。この反応の触媒としては白金系の触媒が用いられていることが多いが、貴金属を大量に使用することや反応の選択性が低いことが問題である。そこで、発表者らは錯体系のアルコール系酸化触媒に着目した。既に、発表者らは Rh ポルフィリン錯体からなる CO 酸化電極触媒を開発し、この触媒をアノードに用いた燃料電池で発電できることを見出している [1]。本研究では、この Rh ポルフィリン錯体をアルコール酸化の電極触媒として応用することを検討した。

２．実験

Rh ポルフィリンは対応する配位子にロジウム塩（$[RhCl(CO)_2]_2$）を加熱還流で導入することにより合成した。得られた錯体をカーボンブラック（Vulcan XC72R）に蒸発乾固法で担持した。担持量は 30 μmol/g に固定した。

３．結果・考察

この触媒のアルコール酸化活性を示すボルタモグラムを図 1 に示す。脂肪族アルコール・芳香族アルコールともに低い過電圧 (onset potential は可逆水素電極基準 0.3 V 付近)で酸化した。Rh ポルフィリンがアルコールを酸素により酸化する反応は知られているが [2]、このように電気化学的に酸化する反応はこれまで知られていなかった。

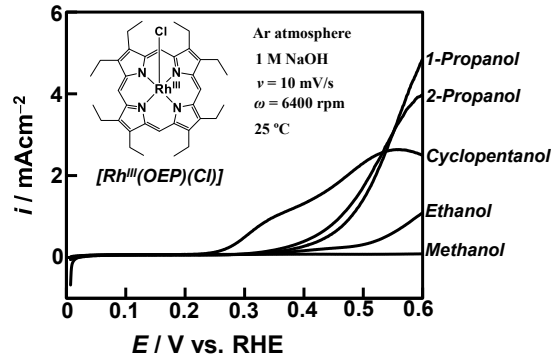


Fig. 1 Voltammograms of Rh-OEP/C in the presence of aliphatic alcohols (10 mM) in 1 M NaOH

このような低い過電圧はアルコール燃料電池のアノード触媒として使用できる可能性がある。白金系の触媒は多くの白金原子で一つの活性点を形成しているのに対し、錯体系触媒の場合は一つの貴金属原子で一つの活性点を形成できるので、金属当たりの活性は白金系触媒を大きく上回った。また、ベンジルアルコールの酸化生成物は安息香酸とベンズアルデヒドであり、カルボニル化合物合成反応として使用できる可能性も見出された。

次に、この触媒の反応特性について検討した。反応基質の特異性に関しては、1 級アルコールのみならず 2-プロパノールやシクロペンタノールなどの 2 級アルコールも酸化した。ただし、メタノールはほとんど酸化されなかった。1-プロパノールの場合、アルコール濃度が高くなると逆に活性が低下する現象がみられたが、2-プロパノールの場合はこのような現象は見られなかった。この現象は、1-プロパノールの酸化生成物であるプロピオンアルデヒドによる阻害効果で説明できた。また、pH 12 以下では反応が進行せず、α 炭素に結合している H を D に変えると反応速度が顕著に低下した。この部分の水素の引き抜きが律速段階に含まれていることが推測された。発表では、この反応の意義や反応機構に関して議論したい。

４．文献

(1) S. Yamazaki, T. Ioroi, Y. Yamada, K. Yasuda, and T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3120 (2006).
(2) L. Liu, M. Yu, B. B. Wayland, X. Fu, *Chem. Commun.* **46**, 6353 (2010).

2S09

ノルトロピン型ニトロキシルラジカルを用いたアミン類の中性水溶媒系電解触媒酸化反応

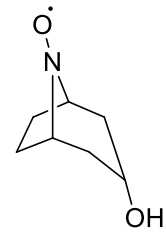
○柏木良友[1]，和泉かおる[1]，小野哲也[1]，佐藤勝彦[2]，吉田健太郎[1]（奥羽大[1]，東北大院[2]）

Electrocatalytic oxidation of amines by nortropine *N*-oxyl in neutral aqueous solution

Yoshitomo Kashiwagi,[1] Kaoru Izumi,[1] Tetsuya Onoi,[1] Katsuhiko Sato,[2] and Kentaro Yoshida[1]
(Ohu Univ.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

TEMPO に代表されるニトロキシルラジカル化合物は、有機合成における重要な反応の 1 つであるアルコール酸化反応を触媒的に達成することから注目され、様々な研究が行われてきた。近年では、活性部位周辺の立体障害が軽減され、広い反応場を供給することが可能なアダマンタンやビシクロ骨格を有するニトロキシルラジカルが高い触媒活性を示すことも明らかとなり、その適用性について多数報告されている。その一方で、TEMPO はアミン類の酸化反応にも利用可能であるが、温和な水溶媒系でのアミン類の酸化反応についての報告は少ない。そこで本研究では、広い反応場と適度な水溶性を有するノルトロピン型ニトロキシルラジカル（NNO）を用いて、温和な条件下でのアミン類の水溶媒系電解触媒酸化反応について検討を行った。



Nortropine N-oxyl (NNO)

２．実験

電解触媒酸化反応およびその評価は、すべてサイクリックボルタンメトリー（CV）により行った。CV は作用電極に金電極（φ3 mm）、参照電極に銀－塩化銀電極、対極に白金線を用いた 3 電極方式とし、リン酸緩衝液（pH 7.4）を主な電解液とし、NNO（0.5 mM）、基質としてアミン類（0 ～ 100 mM）を含む電解液中で、0 V ～ ＋ 0.7 V の範囲で電位掃引を行った。

３．結果および考察

リン酸緩衝液（pH 7.4）中に NNO（0.5 mM）存在下、基質としてプロリンを 0.5，1，3，5，10，50，100 mM と濃度変化させたときの CV 図を示す。プロリンの濃度の増加とともに、NNO の酸化ピーク電流値も増加したことから、NNO がプロリンを触媒的に電解酸化していることが明らかとなった。この酸化ピーク電流値の増加は、プロリンの濃度に依存して大きくなったことから、NNO の利用により温和な条件でプロリンの電解触媒酸化反応が可能であり、プロリンの定量にも応用可能であることが示唆された。また、この反応は 2 級または 3 級アミン類に選択的に進行し、カルボン酸など他の官能基を含むアミノ酸などにおいても適用可能であった。

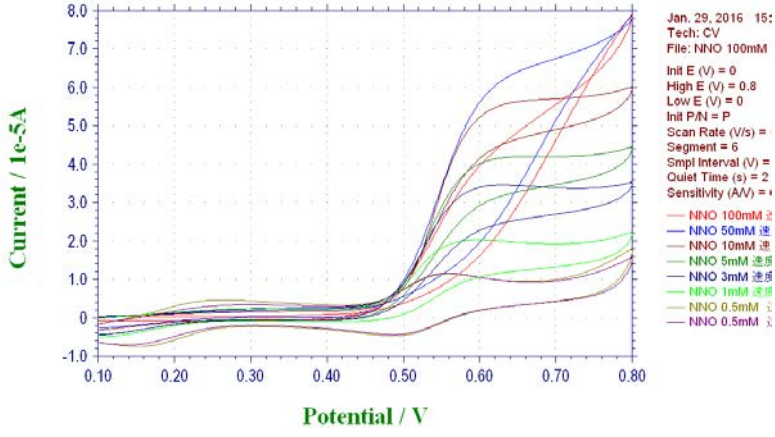


図　リン酸緩衝液（pH 7.4）中 NNO（0.5 mM）存在下、プロリン（0 ~ 100 mM）の CV

特 2S10

光エネルギーを利用した過酸化水素合成とその利用技術

○山田裕介（阪市大）

Utilization of Hydrogen Peroxide Produced by Using Solar Energy

Yusuke Yamada (Osaka City Univ.)

１．目的

第一次石油ショック以来, 水素をクリーンな次世代エネルギー媒体として利用する水素社会の構築を目指した研究が行われてきた. 水素は水をはじめとする様々な物質からの合成が可能であり, 燃焼後は水しか排出しないため空気を汚さず, また, 固体高分子形燃料電池を用いればスケール効果のない高効率な発電も可能である. しかし, 現在のところ水素製造は, 天然ガスなどの水蒸気改質で行うのが主流であり, 結局は化石燃料に頼っている. また, 水素は単位重量あたりのエネルギー密度は高いが, 沸点が非常に低く液化しにくいため, 体積あたりのエネルギー密度を上げることが容易ではなく, 移動体での利用が難しいといった問題点がある. 大気中の酸素を水中で二電子還元することで得られる過酸化水素(H_2O_2)は, 水素に比べると還元電位が高いのでより容易に合成できる. また, この H_2O_2 を燃料電池で利用することで, 電力を得ることも可能である[1,2]. 特に H_2O_2 を燃料と酸化剤の両方で利用する場合には, 理論開放電圧は 1.0 V であり, 反応後に無害な水と酸素しか発生しないので, 水素と同じくクリーンな次世代のエネルギー媒体となる可能性を秘めている. そこで, ①電気または光エネルギーを用いた酸素還元による H_2O_2 合成[3-6], ならびに②合成した H_2O_2 を利用した発電技術の開発を行った[7-10]. さらに, H_2O_2 は選択酸化反応に適した酸化剤としても注目されている. そこで, ③芳香族化合物の水酸化反応への利用に関する研究も行った[11].

２．実験

①H_2O_2 合成：電極触媒または有機光触媒を用いて, シュウ酸を電子源とする H_2O_2 合成を行った. また, 水の酸化触媒と光触媒である Ru 錯体を組み合わせて用いて水を電子源とする H_2O_2 合成系の構築も行った. ②発電技術：正極にシアノ架橋金属錯体, 負極に Ni 箔を用いて H_2O_2 水溶液中での発電実験を行った. ③芳香族化合物の酸化：Mn や Fe などの遷移金属を活性点とする金属錯体を用いてベンゼンなどの芳香族化合物の水酸化反応を行った.

３．結果および考察

①H_2O_2 合成 : シュウ酸を含む水溶液に酸素を飽和させた後, Mn フタロシアニン錯体で修飾した炭素電極に 1.2 V (vs Ag/AgCl)を印加したところ, 反応溶液中の H_2O_2 濃度が通電時間とともに増加した. また, 酸素を飽和させたシュウ酸溶液に, 有機光触媒である 2-フェニル-4-(1-ナフチルキノリニウム)イオン (QuPh$^+$-NA)を加えて光照射を行ったところ, 光照射時間とともに H_2O_2 濃度が上昇した. ②発電技術：$[Fe^{II}(H_2O)_3]_2[Co^{III}(CN)_6]$ を担持したカーボンクロスと Ni 箔を H_2O_2 を含む水溶液に浸漬し, 導線でつないだところ 0.8 V 程度の起電力を得ることに成功した. また, 反応溶液に Sc^{3+}イオンを添加したところ, 電極表面での H_2O_2 の分解が抑えられ, より長時間の発電が可能となった. ③芳香族化合物の水酸化： $[(tpa)Mn]^{2+}$ (tpa: tris(2-pyridylmethyl)amine) を固定化したシリカ–アルミナをアセトニトリルに懸濁させ, ベンゼンと H_2O_2 水溶液を加えて室温で攪拌したところ, 選択酸化生成物であるフェノールが選択的に得られた. 通常, H_2O_2 を酸化剤とする芳香族水酸化反応では, フェノール誘導体のみならずキノン類も副生する. しかし, 本反応系では, フェノール類が選択的に得られた. これは担体に用いたシリカ-アルミナの表面にあるブレンステッド酸点が生成したフェノールをプロトン化することで, 逐次酸化が防がれたためと考えられる.

(1) Y. Yamada, Y. Fukunishi, S. Yamazaki, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **46**, 7334 (2010). (2) S. Fukuzumi, Y. Yamada, K. D. Karlin, *Electrochim. Acta* **82**, 493 (2012). (3) Y. Yamada, A. Nomura, T. Miyahigashi, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **48**, 8329 (2012). (4) Y. Yamada, A. Nomura, T. Miyahigashi, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **117**, 3751 (2013). (5) Y. Isaka, S. Kato, D. Hong, T. Suenobu, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem. A* **3**, 12404 (2015). (6) Y. Isaka, K. Oyama, Y. Yamada, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 681 (2016). (7) Y. Yamada, S. Yoshida, T. Honda, S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.* **4**, 2822 (2011). (8) Y. Yamada, M. Yoneda, S. Fukuzumi, *Chem.–Eur. J.* **19**, 11733 (2013). (9) Y. Yamada, M. Yoneda, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* **53**, 1272 (2014). (10) Y. Yamada, M. Yoneda, S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.* **8**, 1698 (2015). (11) Y. Aratani, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **51**, 4662 (2015).

T　会　場

第　1　日

1T04-1T37

1T04

ISS 車用鉛蓄電池の硫酸イオン拡散性に及ぼす親水セパレータの表面張力の影響

○原田素子[1]，荒城真吾[2]，柴原敏夫[2]，岩崎富生[1]，高橋　心[1]，大越哲郎[2]（日立製作所[1]，日立化成[2]）

Influence of surface tension of hydrophilic separator on diffusion coefficients of sulfate ions in lead-acid batteries for Idling-Stop (ISS) Vehicles

Motoko Harada,[1] Shingo Araki,[2] Toshio Shibahara[2], Tomio Iwasaki[1], Shin Takahashi[1] and Tetsuro Okoshi[2]
(Hitachi Ltd.,[1] Hitachi Chemical Co.,Ltd.[2])

１．目的

不織布とポリエチレン(PE)セパレータを併用した新型セパレータを適用することで，アイドリングストップ（Idling Stop System, ISS)車用鉛蓄電池の課題である成層化の抑制が可能である[1,2,3]。さらにこの不織布を親水処理することで，硫酸イオンの拡散性の維持により内部抵抗上昇の抑制も可能な特徴を有する[3]。

本研究の目的は，不織布の化学的特性である表面張力と不織布の構造特性である空孔率に着目し，それぞれが硫酸イオンの拡散性に及ぼす影響を明らかにすることである。

２．実験

本研究では，硫酸イオンの濃度拡散による導電率変化から拡散性を評価する体系を構築し，物質移動モデルより拡散係数を算出した。評価には，親油的な不織布①，SiO_2 膜を形成した不織布②，Al_2O_3 膜を形成した不織布③を用いた[3]。不織布②と③は，親水処理プロセスを変えてそれぞれ 2 種類ずつ検討した。また，不織布の空孔率は大と小（大より約 20%減)の 2 種類を用いた。電解液濃度の硫酸水溶液とヘキサデカンを溶媒として不織布の接触角をそれぞれ測定し，Young-Dupre の式[4]と Owens-Wendt の式[5]を用いた解析により不織布の表面張力を算出した。

３．結果および考察

図1に不織布(空孔率大)の表面張力と，不織布①を基準とした場合の不織布②と③の拡散係数比の関係を示す。不織布②と③の拡散係数は不織布①の約30倍であった。不織布の表面張力が大きく，親水性が高い場合は不織布側に硫酸水溶液を引き寄せる力が強く働くことで，不織布表面に硫酸水溶液が速く馴染んで硫酸イオンが拡散しやすくなると考えられる。したがって，硫酸イオンの拡散性には不織布の表面張力が重要な因子であることが示唆された。

図2に不織布の空孔率と拡散係数比の関係を示す。空孔率が大きい不織布では不織布②と③の拡散係数比が約30であったのに対し，空孔率を約20%小さくした不織布では共に約2と大きく減少した。これは，空孔率の減少と共に細孔径も減少し，硫酸イオンと細孔壁の衝突頻度が増加した結果，空孔率が大きい場合よりも不織布への親水処理の効果が得られにくくなったためであると考えられる。これらの結果より，硫酸イオンの拡散性は不織布の構造特性で主に規定され，空孔率が大きい不織布では拡散係数に及ぼす親水処理の効果が顕著に見られることが明らかになった。

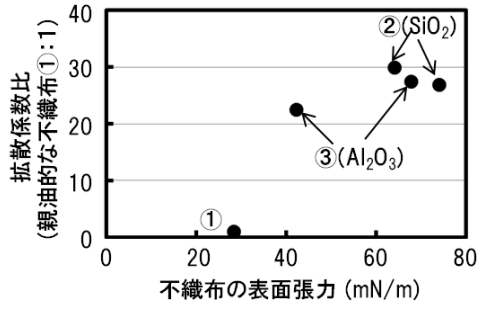


図 1 不織布の表面張力と拡散係数比の関係

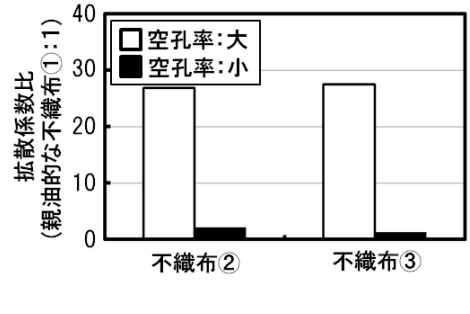


図 2 不織布の空孔率と拡散係数比の関係

1) 荒城真吾，柴原敏夫，日立化成テクニカルレポート **57** (2014-12)
2) 原田素子，荒城真吾，柴原敏夫，岩崎富生，高橋心，大越哲郎，電気化学会第82回大会1K02 (2015-3)
3) 原田素子，荒城真吾，柴原敏夫，岩崎富生，高橋心，大越哲郎，2015 年電気化学秋季大会 1C05 (2015-9)
4) 奥村　剛訳，表面張力の物理学，p17
5) 梅原　徳次，「高温用超低摩擦・耐摩耗金型コーティング材料の研究」

1T05

ニッケル水素二次電池の劣化を抑制する正極導電ネットワーク形成と性能改善に関する検討

○森本勝哉[1,2]，中山耕輔[1]，牧　秀志[2]，井上博史[3]，水畑　穣[2]（川崎重工[1]，神戸大学[2]，大阪府立大学[3]）

Improvement of the conductive network of positive electrodes and the performance of Ni-MH battery

Katsuya Morimoto[1,2], Kousuke Nakayama[1], Hideshi Maki[2], Hiroshi Inoue[3], and Minoru Mizuhata[2]
(Kawasaki Heavy Industries[1], Kobe Univ.,[2] Osaka Prefecture Univ.[3])

１．目的

ニッケル水素電池の劣化要因の一つとして正極導電ネットワークの劣化があげられる。正極活物質には、導電材として $Co(OH)_2$ で表面コートした $Ni(OH)_2$ が用いられているが、$Co(OH)_2$ コート $Ni(OH)_2$ 正極を最初の充電前に所定の時間放電(還元)する「前処理」の後に活性化すると高率放電能が向上することを見出している[1), 2)]。本現象は、表面の $Co(OH)_2$ が溶解－再析出して、均一な導電ネットワークが形成されたためと考えているが、実際の電池にこの手法を適用すると、負極等他の構成材料への影響や、製造時のコスト上昇などの懸念があるため、本研究では前処理の効果を実際の電池へ適用するための、効果的な方法を検討した。

２．実験

電極の前処理は、電池組み込み前に電池外で実施する方法の他、同条件で電池を過放電処理する方法、過放電処理後、正極以外の電池材料（負極など）を取り替える方法、前処理時に正極にかかっている電位を印加して、一定時間保持する方法、などを検討した。

電池での評価には 4Ah 級の小型電池を用いて実施し、2C-80%（1Vcut-off）での電流効率と、約一ヶ月毎の容量試験等により評価した。

３．結果および考察

通常の組立後、電池を活性化前に過放電処理する方法は、初期の充放電特性には変化がないものの、1,000 サイクル程度で充放電効率の低下が始まり、前処理を実施しない場合の方が耐久性が高い結果が得られた。しかし、電気化学測定結果によると、正極の電荷移動抵抗の低減は確認されているため、前処理時に酸素が発生するために負極が酸化されるなど、正極以外の材料に影響を及ぼしていると考えられる。

定電位を付与する前処理を実施した際の内部インピーダンス測定結果の一例を Fig.1 に示す。未処理の場合に比べて、1400 サイクル後のインピーダンスの上昇は抑えられており、定電位付加法でも正極前処理の効果が確認できた。

電池外で正極のみを過放電処理した 4Ah 級電池と、定電位付加法で前処理した電池の容量測定試験結果を Fig.2 に示す。未処理の電池が 1,000 サイクル経過後、徐々に容量が低下しているのに対し、前処理を施した電池については、6,000 サイクル経過後も高い容量を維持しており、また、両方法の効果は遜色ないことがわかった。

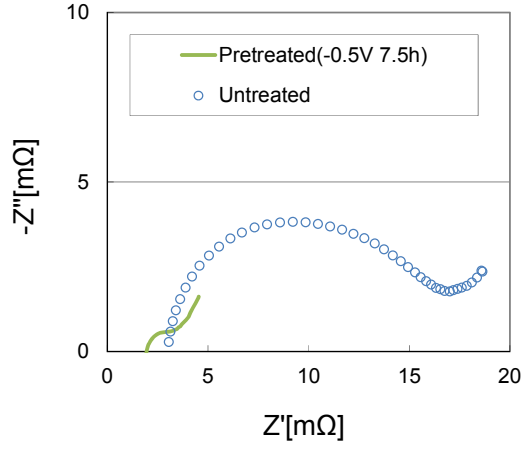


Fig.1. EIS analysis of internal circuit of Ni-MH battery with pretreated cathode at -0.5V for 7.5h and untreated one after 1400 cycles at SOC=20%.

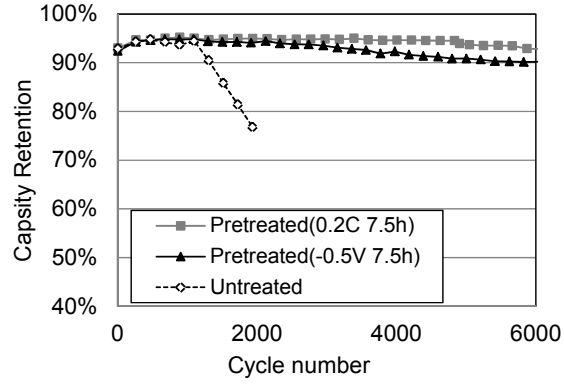


Fig.2. Capacity test results of 4Ah class Ni-MH batteries for (a) pretreated cathode at 0.2 of C rate for 7.5h and (b) at -0.5V for 7.5h.

1) E. Higuchi, T. Mizuta, and H. Inoue, *Electrochemistry,* **78**, 420 (2010)
2) E. Higuchi, H. Otsuka, M, Chiku, and H. Inoue, *Journal of Power Sources.* **248**, 762 (2014).

1T06

Ni-Al 層状複水酸化物の電荷移動反応における層間距離依存性

○井上 将慶，牧 秀志，水畑 穣（神戸大）

Dependence on Interlayer Distance in Charge Transfer Reaction of Ni-Al Layered Double Hydroxides

Masayoshi Inoue, Hidesi Maki, and Minoru Mizuhata (Graduate School of Engineering, Kobe University)

１．目的

近年ニッケル水素二次電池(Ni-MH)の正極活物質として、Ni-Al 層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide ; LDH)が挙げられている。Ni-Al LDH は Ni^{2+}イオンの一部が三価の Al^{3+}イオンに置換された α-$Ni(OH)_2$ 型の結晶構造を有しており、アルカリ電解液中における構造安定性、及び充放電時における体積変化の少なさの為に正極容量を飛躍的に向上させることが可能であることから、新規 Ni-MH 正極材料としての応用が期待されている [1]。また、LDH は結晶が正電荷過剰のために電荷補償による層間アニオン交換特性を有しており、層間に様々なアニオンをインターカレートすることで自身の層間距離を多様に変化させることが知られている。そこで本研究では液相析出法(LPD 法)を用いて Ni-Al LDH の合成を行い、LDH のアニオン交換特性を利用し種々のアニオン径を有するアニオンを LDH 層間へと取り込み層間隔を変化させた LDH 試料を電極として用いることで、Ni-Al LDH の層間距離による電極の内部抵抗への影響の検討を行った。

２．実験

$Ni(NO_3)_2$ 水溶液に 15 vol% NH_3 aq.を添加して得られた沈殿物である β-$Ni(OH)_2$ を 0.5 mol L^{-1} HF 水溶液で溶解させ、反応母液を得た。母液に所定量の HF aq.と 2.0 mol L^{-1} NH_3 aq.を加えて pH を 8.2 に調整後、希釈し反応溶液を調製した。反応溶液にフッ素捕捉剤かつ Al のドープ剤である $Al(NO_3)_3$ 水溶液と表面親水化処理を施したアルミナプレート、カーボンブラック(CB)粉体または発泡ニッケル(Ni foam)を基材として添加し、50ºC で 48h LPD 反応を行った。作成した LDH(As-dep.LDH)を所定の溶液中に加え、24 h 層間アニオン交換反応を行った。試料の評価方法として、SEM 、SEM-EDX、ICP-AES、XRD を用いた。また、CB 基材の Ni-Al LDH 試料と PVA を混練し、Ni foam 基材の Ni-Al LDH 試料に圧着後、80℃で 1 時間真空乾燥させて電極を作製した。電解液として 6 mol·L^{-1} の KOH を用い、Hg/HgO 電極を参照電極として交流インピーダンス(EIS)測定により電極反応における電荷移動抵抗 R_{ct} の測定を行った。

３．結果および考察

製膜直後の As-dep.LDH 及び $ZnSO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, ドデシル硫酸ナトリウム(SDS), ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)溶液によりそれぞれアニオン交換を行った LDH の XRD 測定結果より、アニオン径が増加するに従い、Ni-Al LDH の層間距離(d_{003})が増加することが確認された。また、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$は八面体構造の立体障害を有しているため層間に取り込む際には As-dep.LDH からの直接的な取り込みはできず、予めある程度の大きさを有する SO_4^{2-}を取り込み層間を増加させた後に取り込みが可能となることが確認された。

次に、Ni foam 基材上の Ni-Al LDH の層間アニオン交換を行った電極を用いた EIS 測定結果を Fig. 1 に、それより算出した電荷移動抵抗 R_{ct} を各層間距離に対しプロットしたものを Fig. 2 にそれぞれ示す。これより、層間距離が増加するにつれ R_{ct} の値が減少していることが確認された。これは、層間が拡張されることで層間のイオン拡散が起こりやすくなり、電極反応性が向上したことで R_{ct} が減少していくことが示唆された。一方で同様に CB 基材上の Ni-Al LDH の層間アニオン交換を行った電極を用いた場合の各 R_{ct} 値には変化がほとんど現れなかった。これは、CB 上の LDH の総量が Ni foam 上のものと比較して少量であるために抵抗値に与える影響が少ない為であると考えられる。

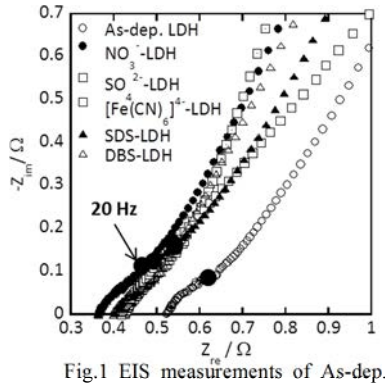


Fig.1 EIS measurements of As-dep. LDH / Ni foam electrode and anion exchanged LDH / Ni foam electrodes

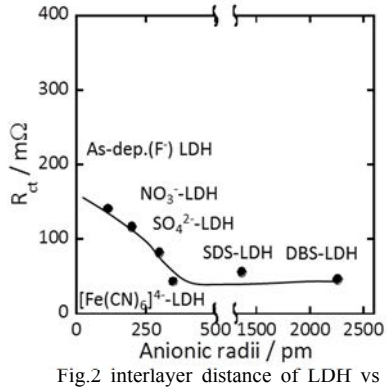


Fig.2 interlayer distance of LDH vs charge transfer resistance R_{ct}

謝辞

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「安全・低コスト・高性能ニッケル水素蓄電池および蓄電池システムの開発」の元に行われた。

(1) H. Maki, et al., *Mater. Chem. Phys.*, 141, **2013**, 445.

1T07

ニッケル水素ガス電池の負極特性向上

○上野智裕[1]，久保和也[1]，兜森俊樹[2]，田中博樹[2]，堤香津雄[2]
（(株)日本製鋼所[1]，エクセルギー・パワー・システムズ(株)[2]）

Improvement of negative electrode for Ni-Metal Hydride battery
Tomohiro Ueno,[1] Kazuya Kubo,[1] Toshiki Kabutomori,[2] Hiroki Tanaka,[2] and Kaduo Tsutsumi[2]
(The Japan Steel Works, LTD.,[1] Exergy Power Systems,Inc.[2])

１．目的

ニッケル水素電池の製造コストの中でも負極の水素吸蔵合金の占める割合が多いことから、合金量を低減させることができれば電池の低コスト化が可能となる。そこで、負極の水素吸蔵合金の使用量を減らして活物質の水素をガスとして電池容器内に貯蔵させるニッケル水素ガス電池を製作し、2015 年 3 月の電気化学会で報告した。ここでは負極に用いる水素吸蔵合金の粒径などを変化させることで性能の向上を図った。

２．実験

AB_5 系水素吸蔵合金をアーク溶解により作製し、所定の粒径にしたものをバインダーとともに 30mm×30mm×0.25mm^t の多孔質ニッケルに塗布し、0.2mm^t まで圧延してリード線を接続したものを負極とした。このセルの負極容量は 102mAh である。これを容量が 280mAh の水酸化ニッケル正極とともに負極規制の構成で密閉式の電気化学セルに組み込んだ。セルに水素ガスを印加し、充放電試験を行ったときのセル電圧と正負極電位、内圧の変化を測定した。

３．結果および考察

体積平均径（MV）5 μm の AB_5 合金を使用したニッケル水素ガス電池セルの放電曲線を図 1 に示す。負極に対して 2C（204mA）の放電を行ったところ放電電流に対応した水素ガスの消費による内圧減少が確認され、この速度を電流に換算した水素ガス消費電流は放電電流に等しくなった。しかし、5C（510mA）放電では放電初期の内圧減少速度が緩やかであり、水素ガス消費電流が放電電流に追従しなくなった。放電初期は合金内の水素による放電反応が優先的に進むことで水素ガスの消費速度が緩やかになったと推察される。

MV の異なる AB_5 合金で負極を作製し、図 1 と同様の放電レート試験により水素ガス消費電流を測定した結果を図 2 に示す。MV5 μm の負極で水素ガスとの反応性が最大となった。粒径が細かくなることで水素ガスと反応できる面積が上昇するが、粒径が小さすぎると合金粒子どうしが凝集することでかえって反応面積が少なくなったものと推察される。さらに、MV5μm の粉末に対する前処理として 6M の KOH 中で 90℃×1h のアルカリ処理を行ったところ水素ガス消費電流の追従性が大幅に上昇した。アルカリ処理により表面の清浄度が増したことで水素ガスとの反応性が向上したものと考えられる。

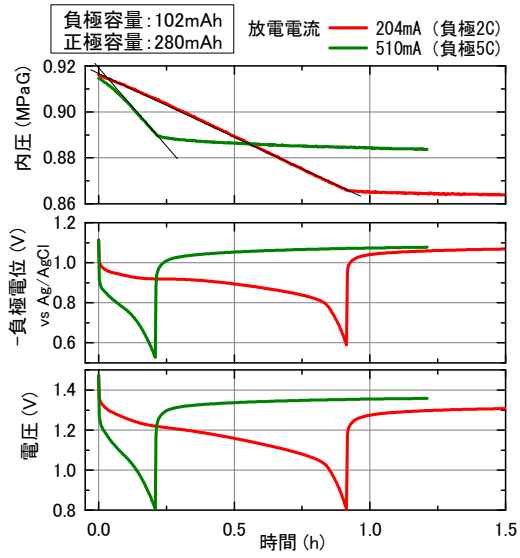


図１　ニッケル水素ガス電池の放電曲線
（AB_5 合金、体積平均径 5μm）

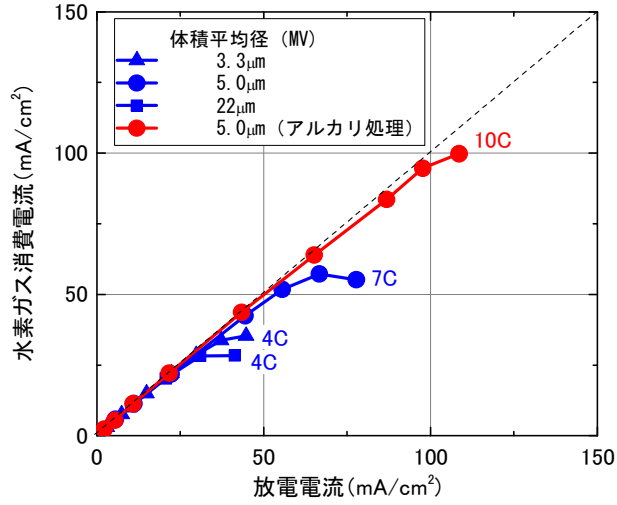


図２　体積平均径の異なる合金での
放電電流と水素ガス消費電流の関係

1T08

HEV 用電池の再利用評価（3）
～交流インピーダンス解析による負極 SOC 推定～

〇木庭大輔[1]，西弘貴[1]，伊藤慎一郎[1]，八尾剛史[1]，
向山大吉[2]，奈良洋希[2]，津田信悟[2]，門間聰之[2]，逢坂哲彌[2]
（プライムアース EV エナジー[1]，早大理工学術院[2]）

Evaluation of HEV Batteries for Recycle
~SOC Estimation of Negative Electrode by Electrochemical Impedance Spectroscopy~

Daisuke Koba[1], Hiroki Nishi[1], Shinichiro Ito[1], Takeshi Yao[1],
Daikichi Mukoyama[2], Hiroki Nara[2], Shingo Tsuda[2], Toshiyuki Momma[2] and Tetsuya Osaka[2]
(Primearth EV Energy Co., Ltd.,[1] Faculty of Science and Engineering, Waseda University[2])

1．目的

HEV 用電池として市場で最も多く使用されているニッケル水素蓄電池（Ni-MH 電池）の再利用のため、主な劣化現象である「負極要因による電池容量の低下」を非破壊で検知する技術が求められている。

これまでに、インピーダンス解析にて上記劣化現象を検知可能なことを見出した[1,2]。しかし、従来の技術では、電池容量が減少し始める負極の SOC0% 近傍でしか検知できないため、電池容量の低下に至っていない電池に対して、正確な余寿命の推定ができなかった（Fig.1）。

そこで、負極による容量低下寿命を予測するために、交流インピーダンスの等価回路解析を行い、負極 SOC 中間領域での SOC 推定法を検討した。

2．実験

本評価では、HEV 用 Ni-MH 電池（7.8Wh の単セル）を用いて試験を実施した。また、正負極のインピーダンス挙動の分離には対称セルを用いた。インピーダンスの測定は電池温度 25℃、振幅 0.15C、周波数範囲 100kHz-1mHz で実施した。

3．結果および考察

Fig.2 に Ni-MH 電池の負極を用いた対称セルの Nyquist plots を示す。Nyquist plots は 100Hz 以上の高周波数側と 100Hz 以下の低周波数側に表れる電荷移動過程由来の 2 つの半円と拡散由来の直線から成り、SOC の変化に伴い低周波数側の円弧が変化することが分かった。

更に、等価回路フィッティング解析をした結果、低周波数側の半円の頂点を示す周波数（fmax）が、SOC に対して線形相関を示すことが分かった（Fig.3）。このことから、fmax を用いることで負極 SOC を推定可能なことが示唆された。

当日は、セルのインピーダンスに対する等価回路フィッティング解析や、負極 SOC によって fmax が変化するメカニズムの詳細についても報告予定である。

参考文献
(1)西　他, 第 56 回電池討論会予稿集, 1M25 (2015)
(2)木庭　他, 第 56 回電池討論会予稿集, 1M26 (2015)

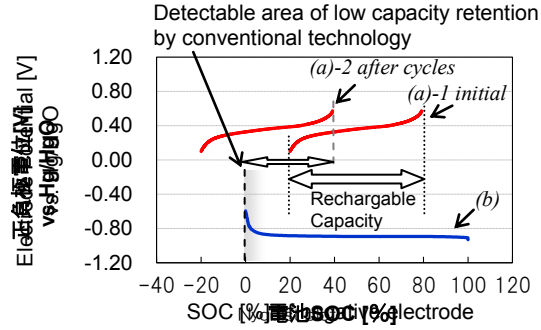


Fig.1 Discharge curves image of (a) positive and (b) negative electrode of Ni-MH batteries.

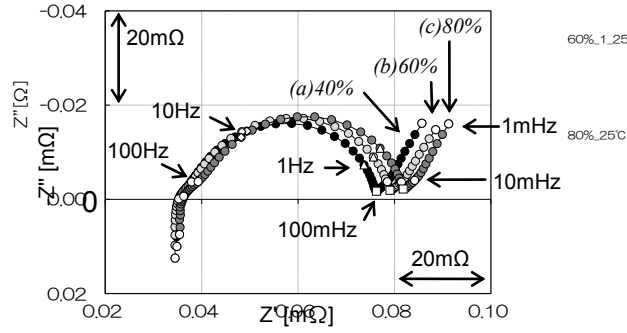


Fig.2 Nyquist plots of negative electrode at 25°C. SOC of negative electrode are (a)40%, (b)60% and (c)80%.

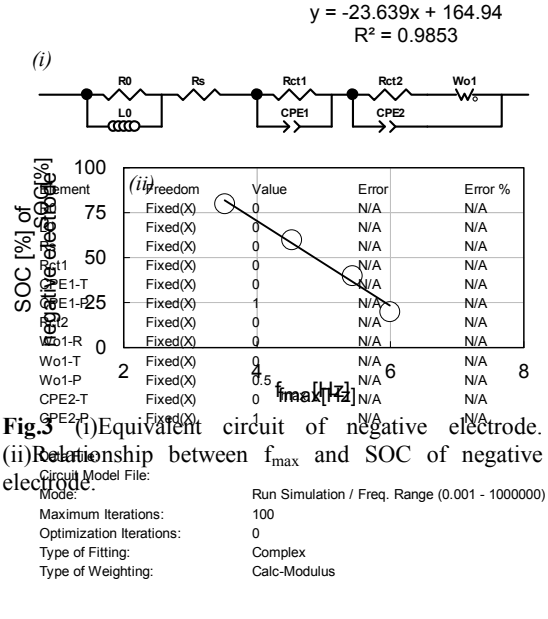


Fig.3 (i)Equivalent circuit of negative electrode. (ii)Relationship between f_{max} and SOC of negative electrode.

1T09

HEV 用電池の再利用評価（4）
～交流インピーダンス解析を用いた負極活性状態の検知による SOC 推定精度の向上～

○西弘貴[1]，木庭大輔[1]，伊藤慎一郎[1]，八尾剛史[1]，
向山大吉[2]，奈良洋希[2]，津田信悟[2]，門間聰之[2]，逢坂哲彌[2]
（プライムアース EV エナジー[1]，早大理工学術院[2]）

Evaluation of HEV Batteries for Recycle
~Improvement the Accuracy in Estimating SOC
by Detecting Activation of Negative Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy~

Hiroki Nishi,[1] Daisuke Koba,[1] Shinichiro Ito[1], Takeshi Yao[1],
Daikichi Mukoyama[2], Hiroki Nara[2], Shingo Tsuda[2], Toshiyuki Momma[2] and Tetsuya Osaka[2]
(Primearth EV Energy Co., Ltd.,[1] Faculty of Science and Engineering, Waseda University[2])

１．目的

市場走行を完了した HEV 用 Ni-MH 電池を再利用する為には、電池の余寿命を推定する技術が必要不可欠となる[1,2]。そこで、前報告（1T08）では、交流インピーダンス解析によって得られた fmax を利用し負極の SOC を検知する事で余寿命が推定できる可能性を示した。一方で、Ni-MH 電池の負極材料である水素吸蔵合金は、繰り返し充放電を行う事で構成元素の溶出により合金表面に金属ニッケルが生成し、水素吸蔵反応の触媒として機能する事が知られている。その為、この触媒の増加による活性状態の変化がインピーダンス挙動に影響を及ぼす可能性がある。そこで、SOC 推定精度の向上に向けて、交流インピーダンス解析を用いた負極の金属ニッケル量の推定法を検討したので報告する。

２．実験

本評価では、7.8Wh 級の Ni-MH 電池を用いた。また、負極活物質の磁化率を測定する事で負極に含まれる金属ニッケルの量を計算した。インピーダンス測定は電池温度 25℃、振幅 0.15C、周波数範囲 100kHz-10mHz で実施した。

３．結果および考察

Fig.1 に金属ニッケル量の異なる負極を用いた単セルの Nyquist Plots を示す。Nyquist Plots が負極活物質の金属ニッケル量によって顕著に変化している事が分かった。そこで、Fig.2(a)に示す等価回路モデルにてフィッティング解析を行った。フィッティング解析によって得られた fmax を金属ニッケルの量に対してプロットした結果を Fig.2(b)と(c)に示す。前報告の通り、負極の SOC が変化すると fmax は変化するが、金属 Ni が変化する事でも fmax が変化している事が分かった。つまり、負極の SOC 推定の精度を向上させる為には負極の金属ニッケル量の推定が必要である。

そこで、Nyquist Plots をフィッティング解析して得られた CPE 成分を Fig.3 に示す。負極の金属ニッケル量の変化によって CPE 成分が変化している事が分かった。この結果から、CPE 成分により金属ニッケル量が推定できた為、fmax による SOC 推定精度向上の可能性が示唆された。

参考文献
(1)西　他, 第 56 回電池討論会予稿集, 1M25 (2015)
(2)木庭　他, 第 56 回電池討論会予稿集, 1M26 (2015)

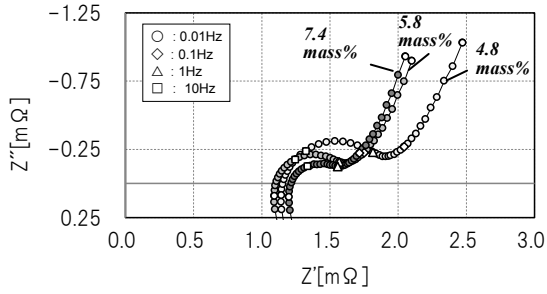


Fig.1 Nyquist plots of Ni-MH cells including various states of activation (weight ratio of Ni metal) of negative electrodes. SOC of negative electrodes are 60%.

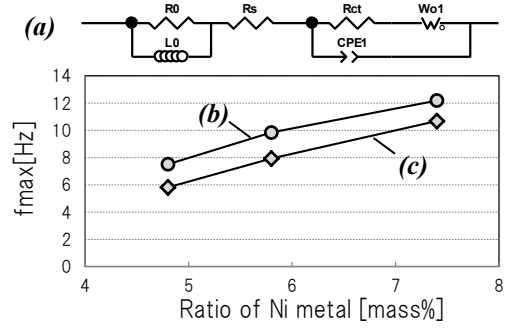


Fig.2 (a)The Equivalent circuit model. The plots of fmax versus weight ratio of Ni metal in the negative electrodes. SOC of negative electrodes are (b)42% and (c)60%.

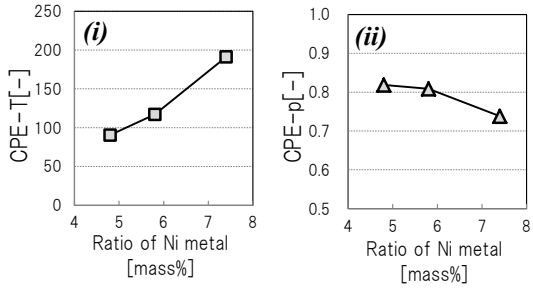


Fig.3 The plots of (i)CPE-T and (ii)CPE-p versus weight ratio of Ni metal in the negative electrodes. SOC of negative electrodes are 60%.

1T10

小粒径アセチレンブラックを用いた電極構造とリチウムイオン二次電池特性

○永井 達也，園田 峻，伊藤 哲哉，名古 裕輝，與田 晃，大角 真一朗，堀越 蓉子，武内 豊，横田 博
（デンカ株式会社）

Relationship between electrode structure and battery performance using small particle acetylene black in Li-ion battery

T. Nagai, T. Sonoda, T. Itoh, Y. Nako, A. Yoda, S. Osumi, Y. Horikoshi, Y. Takeuchi and H. Yokota
(Denka Co., Ltd.)

１．目的

リチウムイオン二次電池（LIB）は民生用途から車載用途まで幅広く使用され、その需要はますます拡大している。また、民生用途においてはスマートフォンやタブレット等の高機能化、車載用途においては電気自動車等の普及により更なる高エネルギー密度化が必要とされている。更なる高エネルギー密度化の実現には、正極合材中の導電剤添加量を低減しても高い電池特性を維持可能な小粒径アセチレンブラック（AB）が効果的であり[1]、更に高い電池特性を維持するためには難分散性を示す小粒径 AB を電極中で均一に分布させることが重要であることも併せて報告してきた[2,3,4,5]。しかしながら、小粒径 AB は大粒径 AB と比較して、電極合材とアルミ集電体界面での結着性が低下することが課題であった。本研究では、一次粒子径の異なる AB を用いて、各種粉体特性及び電極中の導電剤分布が電極の結着性に与える影響について電池特性と併せて検討した。

２．実験

一次粒子径の異なる 3 種類の AB（AB-1, AB-2, AB-3：Table1）を導電剤に使用し、正極活物質には $LiCoO_2$（LCO）、結着剤には PVdF を用いた。組成は LCO／AB／PVdF=98.5／0.5／1（wt%）とし、固練り混練及び塗工可能粘度まで希釈することでペーストを得た。そのペーストを塗工・乾燥・プレスしたものを正極とした。作製した正極中の導電剤分布を評価するために、正極表面と断面について SEM 観察を行い、結着性を評価するために、180° ピール強度試験を行った。負極には人造黒鉛を用い、作製した正極と負極を組み合わせて、50mAh の単層ラミネート型フルセル電池を作製した。電池特性評価は、充放電試験（初期容量、DCR 測定、レート特性、サイクル特性）と、交流インピーダンス測定を AB-1, AB-2, AB-3 をそれぞれ使用した正極について行った。

３．結果および考察

導電剤に AB-1, AB-2, AB-3 をそれぞれ使用し作製した正極のピール強度を比較すると、AB の一次粒子径が小さい程、低いピール強度を示し、それら正極を使用した電池による 3C 時の放電容量維持率（レート特性）については AB の一次粒子径が小さい程、高い特性を示した（Fig.1）。以上の結果より、AB の一次粒子径を小粒径化することで、0.5wt%の少ない導電剤添加量においても、多くの電子伝導パスが形成され、レート特性の向上に寄与したが、同時に電子伝導パスの増加が結着性の低下に繋がったと示唆された。

当日の発表では、導電剤分布が異なる正極を用い、導電剤分布が電極の結着性に与える影響と併せてサイクル特性の結果についても詳細に報告する。

(1)坂下　拓志　他、電気化学会第 80 会大会(2013)
(2)齋藤　達也　他、電気化学会第 81 会大会(2014)
(3)齋藤　達也　他、第 55 回電池討論会(2014)
(4)永井　達也　他、第 56 回電池討論会(2015)
(5)名古　裕輝　他、第 56 回電池討論会(2015)

Table.1 Powder characteristics of AB

	AB-1	AB-2	AB-3
Primary Particle Size (nm)	37	23	21
Specific Surface Area (m^2/g)	58	133	202
DBP Absorption Number (ml/100g)	200	267	313

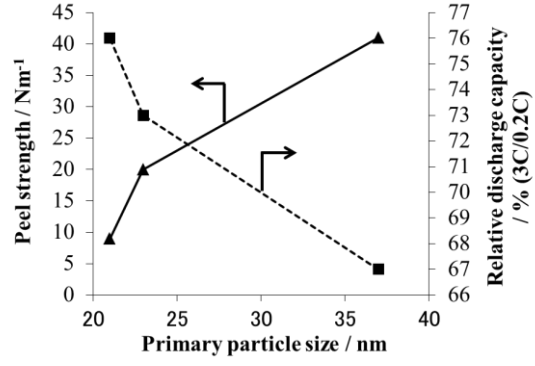


Fig.1 Relationship between primary particle size of AB, peel strength and rate property

1T11

アセチレンブラックを用いたリチウムイオン二次電池における高分子分散剤 PVP 添加の影響

○大角真一朗，永井達也，園田峻，與田晃，名古裕輝，堀越蓉子，武内豊，伊藤哲哉，横田博
（デンカ株式会社）

Impact of PVP Addition on Lithium-Ion Secondary Battery Composed of Acetylene Black

S. Osumi, T. Nagai, T. Sonoda, A. Yoda, Y. Nako, Y. Horikoshi, Y. Takeuchi, T. Ito, and H. Yokota
(Denka Co., Ltd.)

１．目的

一次粒子径の小さなアセチレンブラック（AB）を用いたリチウムイオン二次電池は、より少ない導電剤量でも高い電池特性を維持できるため、高エネルギー密度化が期待できる[1]。しかし、小粒径 AB は、粒子間相互作用が強いため、電極中において難分散性を示し、電池特性の低下をもたらすことが課題である[2,3]。そのため、効率的かつ簡便に AB を分散させる手法の開発が求められている。

本研究では、高分子分散剤ポリビニルピロリドン（PVP）の添加が、AB の分散性および電気化学特性に及ぼす影響について調査した。

２．実験

一次粒子径 23 nm の AB を導電剤とし、高分子分散剤として PVP を用いた系（PVP 添加系）と用いない系（PVP 無添加系）の 2 種類の電極を作製した。PVP 添加量は、AB に対し 5wt%とし、活物質には LCO、結着剤には PVdF を用いた。各部材の配合比は、LCO/AB/PVdF/(PVP) = 97.5~98.0/1/1.5~1.0/(0.05)とした。作製した電極内の AB の分布を評価するため、電極表面と断面について SEM 観察を行い、電極の極板抵抗測定を行った。電池特性に与える影響を評価するため、金属リチウムを負極とした 5mAh のコインセルを作製し、充放電試験とインピーダンス測定を行った。

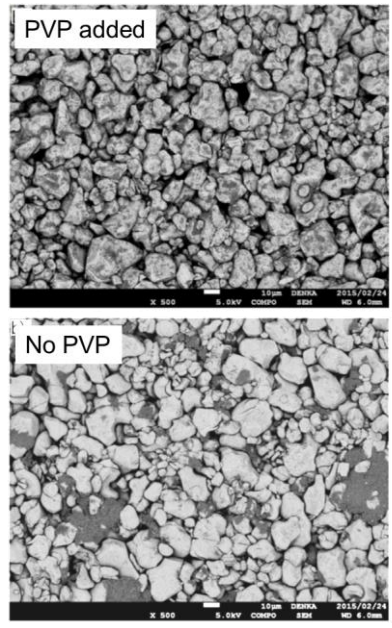


Fig. 1. SEM image of electrode surface.

３．結果および考察

電極表面の SEM 観察結果より、PVP 添加系は AB が電極中に均一に分布しているのに対し、PVP 無添加系は AB が電極中に不均一に分布している様子が確認された（Fig. 1.）。また、AB の分布が均一なもの（PVP 添加系）のほうが電極の極板抵抗が低く、コインセルの 1C 放電容量は高いことが確認された(Fig. 2.)。これらの結果から、PVP を添加することで、AB が電極中でより均一に分散し、効率的に電子伝達可能な導電パスが形成され、極板抵抗の低減とレート特性の向上に繋がったと考えられる。

当日の発表では、AB の分散性向上に効果があった PVP 添加が、①サイクル特性、②高温特性、③耐酸化性等の電気化学特性に及ぼす影響についてより詳しく言及する。

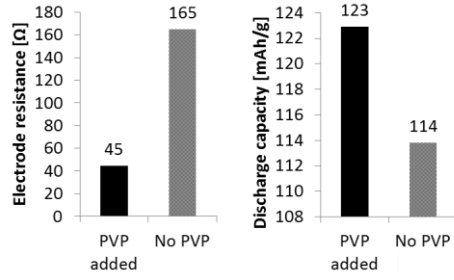


Fig. 2. Electrode resistance and rate property.

(1) 齋藤 達也　他、電気化学会第 81 会大会(2014)
(2) 永井 達也　他、第 56 回電池討論会(2015)
(3) 名古 裕輝　他、第 56 回電池討論会(2015)

1T12

LIB 用タングステン酸化物ウィスカー電極のレート特性因子調査および特性向上

○住友俊介[1]，内田悟史[1]，山縣雅紀[1]，内山誠[2]，石川正司[1]（関西大化学生命工[1]，九大統合新領域[2]）

Rate performance factor investigation and improvement of tungsten oxide whisker electrode for LIB
Shunsuke Sumitomo,[1] Satoshi Uchida,[1] Masaki Yamagata,[1] Makoto Uchiyama,[2] and Masashi Ishikawa[1]
(Kansai Univ.[1], Kyushu Univ.[2])

１．目的

タングステン酸化物をウィスカー状に成長させたタングステン酸化物ウィスカー (WO_x whisker) は高い電子伝導性，広い反応表面場やイオンのアクセス性の高さといった特徴から，優れたレート特性をもつリチウムイオン電池用の電極として期待できる．我々はこれまでに，タングステン酸化物とは異なる反応領域を持つバナジウム酸化物を電析法により WO_x whisker 上に析出させた複合化電極を作製することにより，作動電圧拡大と面積あたりの容量増加を達成した [1)]．さらに，バナジウム酸化物の電析法について検討を行うことにより，複合化電極は優れたサイクル安定性を示した [2)]．

本研究では，WO_x whisker 電極の構造に注目し，ウィスカーの長さが異なる電極を用いてレート特性に与える影響について調査した．

２．実験

作用極に Fig. 1 に示すような電極構造をもつ WO_x whisker 電極，対極には所定の条件で Li プレドープ処理を行った WO_x whisker 電極を用いることで対称セルを構築した．参照極には Li 金属片, 電解液には 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC : DMC = 1 : 1 (v/v), セパレータにはセルロース系多孔質膜を用いた三極式セルを構築した．ウィスカー部の長さが約 30 μm の電極 (30 μm WO_x whisker) と約 60 μm の電極 (60 μm WO_x whisker) をそれぞれ作用極に用いており，対極には活物質量が過剰量の WO_x whisker 電極を使用した．レート試験では作用極を電位範囲 1.7 - 2.5 V vs. Li/Li^+, 各電極に対して 1 - 20 C 相当の電流値でレート特性を評価した．

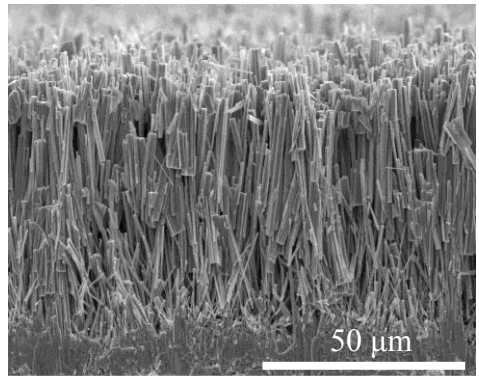


Fig. 1 Cross-sectional SEM image of the WO_x whisker electrode.

３．結果および考察

Fig. 2 にウィスカーの長さが異なる WO_x whisker 電極を用いた対称セルの各レートに対する容量保持率を示す. この結果より, 10 C までにおいて容量保持率はウィスカー部の長さによる大きな差はないが, 15 C, 20 C と高 C レートにおいては, 60 μm WO_x whisker の容量保持率が 30 μm WO_x whisker と比べて非常に低い値を示している．この原因として，Li イオンの電極活物質内への挿入時, 電極層内の Li イオン濃度が減少するために電解液バルクからの供給が必要となるが, ウィスカー部を長くなると電極層厚みが増加し, 電解液バルクから電極層内の Li イオンの拡散距離が長くなると考えられ，そのために高レートにおいては Li イオンの拡散律速となり，容量保持率が低下したと考えられる．これらから，WO_x whisker 電極のレート特性は電解液の特性に大きく依存すると考えられる．発表では電解液の観点から WO_x whisker 電極のレート特性の向上について報告する．

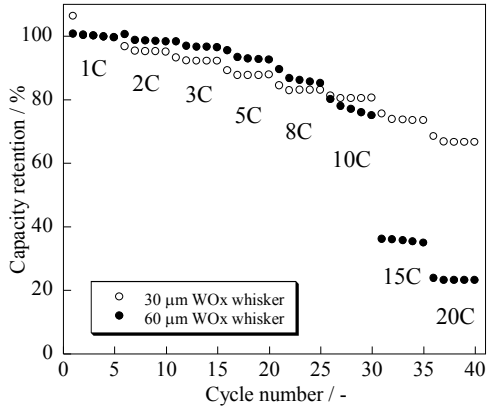


Fig. 2 Capacity retention with various charge-discharge C-rate for WO_x whisker electrodes with different lengths. Operation voltage: 1.7 - 2.5 V vs. Li/Li^+.

参考文献
1) 奥田大輔　他，第 49 回電池討論会要旨集，1C22 (2008)
2) 木村亮介　他，第 53 回電池討論会要旨集，1E22 (2012)

1T17

黒鉛合剤電極内における有機電解液のイオン輸送挙動

李西濛，丸山翔平，○福塚友和，宮崎晃平，安部武志（京都大）

Ion Transport in Organic Electrolyte Solution Impregnated in Graphite Composite Electrodes

Ximeng Li, Shohei Maruyama, Tomokazu Fukutsuka, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

現行の電気自動車に搭載されているリチウムイオン電池は急速充電を重視した高出入力仕様のため、容量を犠牲にしている。これは合剤電極の密度を低くすることで、合剤電極内の電解液中でのイオン伝導経路を確保しているためである。しかし、航続距離の増大のためには電極密度を高くした高エネルギー密度仕様にする必要がある。したがって、高出入力と高エネルギー密度の相反する特性を両立することが必要である。そのためには合剤電極内のイオン伝導を高密度電極内で向上させる必要がある。しかし、合剤電極のような多孔性電極内に保持された電解液のイオン伝導は屈曲率や多孔度などのパラメータを用いて調べられており[1, 2]、細孔内での比イオン伝導度は実験的には得られていない。我々はモデル多孔性材料として数十 nm の一次元貫通孔をもつ陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜を隔膜とした四電極セルの交流インピーダンス測定を行うことで電解液のイオン輸送特性を調べ、このような細孔内では比イオン伝導度がバルク電解液と比べて大きく低下することを見出した[3]。そこで、本研究では本手法を合剤電極に適用し、実際の合剤電極でのイオン輸送挙動を種々の条件で調べることを目的とした。

２．実験

電極活物質として球状天然黒鉛を用い、70 μm の貫通孔を持つ細孔集電銅箔にスラリーを塗布して黒鉛合剤電極を作製した。作製した黒鉛合剤電極を種々の圧力でプレスすることで電極密度を 0.8～1.8 g cm^{-3} の範囲で調節した。黒鉛合剤電極を隔膜、２組の対極と参照極をリチウム金属とした四電極式セルを構築し、交流インピーダンス測定により、２本の参照極間の抵抗を求めた。電解液には 1 mol dm^{-3} の $LiClO_4$ を炭酸エチレン（EC）と炭酸ジエチル（DEC）の混合溶媒に溶解させたものを用いた。

３．結果および考察

Fig. 1 に各密度の黒鉛合剤電極から得られたナイキストプロットを示す。いずれの電極も２個の円弧成分が認められた。高周波数領域の円弧は細孔集電銅箔のみを隔膜として測定した場合にも得られたこと、いずれの密度でもその大きさがほとんど変化しなかったことから、合剤層に由来するものでないことが分かった。低周波数領域の円弧は密度により大きさが変化したことから合剤層内の空隙を経路とした電解液のイオン輸送抵抗に起因する成分であると帰属した。この円弧成分の大きさは電極密度が高いほど大きく、高電極密度の場合にイオン輸送経路の狭小化、および経路長の増大が示唆された。各合剤電極の出入力特性を二電極式セルを用いて調べた結果、高電流密度では高電極密度電極の容量低下が顕著であったことから、合剤電極内のイオン輸送抵抗と出入力特性に相関が見られた。また、この合剤電極は細孔集電銅箔に塗布した電極であるため、四電極式セル内で充放電測定を行うことが可能である。すなわち、セルを解体することなくリチウムイオン挿入状態あるいは充放電サイクル前後のイオン輸送抵抗の評価が可能である。その詳細は当日報告する。

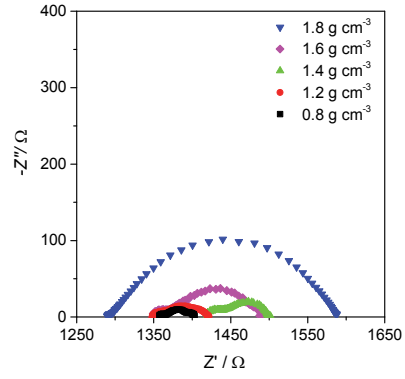


Fig. 1 Nyquist plots of graphite composite electrodes in the four-electrode cell.

[1] I. V. Thorat et al., *J. Power Sources*, **188**, 592-600 (2009).
[2] N. Ogihara et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1034-A1039 (2012).
[3] 小山田ら, 2014 年電気化学秋季大会, 1Q20, 福塚ら, 第 55 回電池討論会, 3F22 (2014), など.

謝辞

本研究は JST-CREST の助成を得て行われた。

1T18

ミリング加工断面を用いた黒鉛負極の充放電リアルタイム観察

○澤木　裕子，岸見　光浩，出雲　裕樹（日立マクセル(株)）

In-situ depth profile of graphite anode for Li-ion battery with ion milling processing.
Yuko Sawaki, Mitsuhiro Kishimi, and Yuki Izumo (Hitachi Maxell, Ltd.)

１．目的

リチウムイオン二次電池の内部機構解明に向けて，種々の in-situ 測定が行われ，高エネルギー放射光施設等を利用した正極構造解析等が行われている．本研究では，卓上の共焦点顕微鏡を用い，電解液を使用したラミネートセルについて，充放電最中の負極断面のリチウムイオン分布を測定した．これまでに充電時の反応分布を測定し，(i) 活物質粒子径約 20μm の負極ではセパレータ近傍が先に反応し，順次集電箔側へと反応が進むのに対し，(ii) 微細活物質を用いた負極では，集電箔側の充電が先に進むことを報告した．(ii)の場合，反応順序を Li イオン拡散のみで説明することが難しい．そこで(ii)の系に着目し，負極の断面にイオンミリング加工を施すことで本来の拡散パス構造を保持し，反応経路の詳細を測定することを目的とした．

２．実験

ラミネートセル断面をガラス板で封止した断面観察用セルを準備した．正極は $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$，AB，PVdF の 15mg/cm^2 合材電極を，負極は黒鉛，CMC，SBR の 9mg/cm^2 合材電極に対し，刃物で切断した断面および，イオンミリング加工を施した断面の 2 種を用い，ポリエチレン製セパレータおよび 1.2M $LiPF_6$（EC/DEC=3/7vol.）電解液を使用した．このセルを用いて，充放電最中の顕微鏡断面観察を行い，負極黒鉛の色変化から構造変化を観測し [1)-2)]，負極合材層における深さ方向の反応過程を観察した．

３．結果および考察

(1)刃物で切断した断面をそのまま観察断面としたもの，および(2)負極断面のみイオンミリング加工を施したものの 2 種について，ラミネートセルを作製し，それぞれ充放電リアルタイム断面観察を行った．図 1 には例として各満充電時のリアルタイム画像を示す．いずれも黒鉛粒子の色は，赤・黄色の高い充電状態を示す色が主に観察されている．(1)非加工面では粒子そのものの形状による凹凸が残るため，観察時に粒子の斜面となり暗転する面積が多く，観察光量は大幅に減少する．一方，(2)イオンミリング加工面では粒子そのものの断面が露出し粒子の滑落が少ないため，本来の粒子配置を保持すると共に，高い反射光量を観察することが可能であった．また，黒鉛の色から炭素 1 個当たりのリチウム挿入量を概算し，深さ方向の固相内リチウム濃度分布を求めた．このうち，充電途中の SOC = 50，100 における濃度分布を図 2 に示す．充電途中の Li 分布は，加工／非加工でわずかに違いが認められるが，いずれも集電箔側の充電が先に進む様子が観察され，大局的には同様の反応傾向を示す結果となり，加工による大幅な電極の変質等は無いことを確認した．当日は実際の充放電動画を示すと共に，充電状態の変化を解析し，拡散経路についての考察を行う．

1) Stephen J.H. et al. / Chemical Physics Letters **485** (2010) 265
2) レーザーテック(株) /第 53 回電池討論会 予稿集 3D15 (2012)

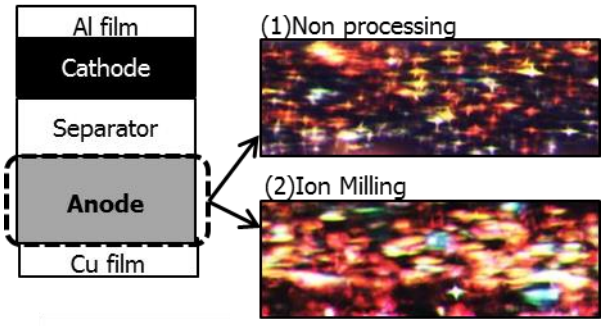


Fig.1 Real time images of (1) non processed, and (2) Ion milling processed Anode (SOC=100).

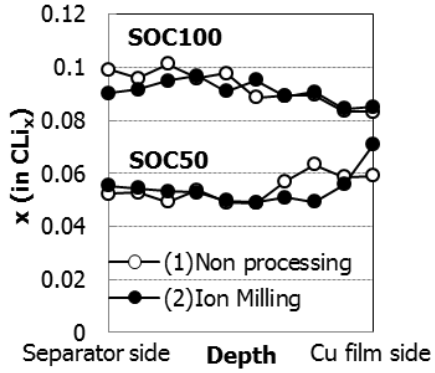


Fig.2 Depth profile of Li+ distribution in Anode

1T19

CFx 官能基の導入による Li-ion 電池用黒鉛負極材のレート特性の改善に関する研究

○中林 康治[1,2]，韓 有進[1]，宮脇 仁[1,2]，尹 聖昊[1,2]（九大総理工[1]，九大先導研[2]）

Study on the improvement of rate performance of natural graphite in Li ion batteries by introducing CFx functionalities on the surface

Koji Nakabayashi,[1,2] Yu-jin Han,[1] Jin Miyawaki[1,2] and Seong-Ho Yoon[1,2] (Kyushu Univ. IGSES,[1] Kyushu Univ. IMCE[2])

1. 目的

電気自動車や大規模バックアップ用の Li イオン電池には、高い高率放電性が不可欠である。しかし、その特性を左右する負極材として主に利用されている黒鉛の高率特性はまだ十分とは言えず、更なる改善が強く要求されている。これまで Meta-boric acid の表面への導入[1)]等、イオン性官能基を黒鉛表面に選択的に導入することで高率特性を大幅に改善できることが確認されているが、その導入によって初期効率が低下する問題点が指摘され、商品化が遅れている。

本研究ではその問題点を解決するため、天然黒鉛と人造黒鉛の表面に CF_x 官能基を選択的に少量導入し、高率特性や初期効率への影響を調べた。CF_x 官能基種類と量の選択的導入は、真空 CVD 処理時間の制御により行った。導入された CF_x 官能基は黒鉛表面において Li イオンが挿入・脱離する際のゲートとして作用し、CF_x 官能基を導入した黒鉛負極は初期効率を低下することなく高い高率特性を示した。

2. 実験

黒鉛に CF_x 官能基を導入するため、C_4F_8/Ar ガスを用いてプラズマ CVD 処理を行った。導入する CF_x 官能基種類と量は、真空 CVD 処理時間（10、15、20 分）の制御により調整した[2,3)]。 黒鉛表面に形成された CF_x 官能基の結合状態と導入量は、XPS（JPS-9000MC, JEOL, Mg Kα radiation）で評価した。CF_x 官能基導入前後の炭素構造の変化を調べるために、XRD と Raman による評価を行った。電気化学的特性は、調製した試料を負極とした CR2032 型コインセルを制作し、25°C で評価した。

3. 結果および考察

XPS 分析の結果、プラズマ CVD 処理時間が長くなるほど導入される CF_x 官能基の量は増加し、処理時間 15 min で最大値をとることが分かった（Table 1）。また、黒鉛表面に準イオン結合性フッ素（C_xF）の量が増加することが確認できた。一方、XRD および Raman 分析の結果,黒鉛への CF_x 官能基を導入によって大きな構造的変化は生じないことが明らかとなった。このことから、CF_x 官能基は黒鉛の表面に導入されたと判断できる。Fig.1 に、電池特性評価結果を示す。CF_x 官能基導入した黒鉛は、非処理黒鉛に較べて少なくとも 10C までは高率放電特性が大きく改善されることが分かった。特に、CVD 処理時間 15 分の F15min は、非処理黒鉛より 1.5 倍以上高い 10C 放電容量を示した。適切な CF_x 官能基が導入された黒鉛は非処理黒鉛に較べて,初期効率(89%)を損なうことなく高放電容量および高率特性を示すことを確認した。

以上の通り、CF_x 官能基を導入した炭素負極材は、初期効率を低下することなく高い高率特性を示した。これは、導入された CF_x 官能基が黒鉛の表面において Li イオンが挿入・離脱する際にゲートとして作用するためと解釈した。

Table 1. Elemental compositions of introduced CF_x functional groups on graphites estimated by elemental analysis and XPS

Samples	Elemental analysis (at %)		XPS (at %)		
	C	O_{diff} & F_{diff}	C	O	F
Pristine	99.91	0.03	97.50	2.50	-
F10min	99.79	0.18	91.14	2.89	5.97
F15min	99.78	0.12	90.17	2.44	7.39
F20min	99.76	0.15	90.05	2.84	7.11

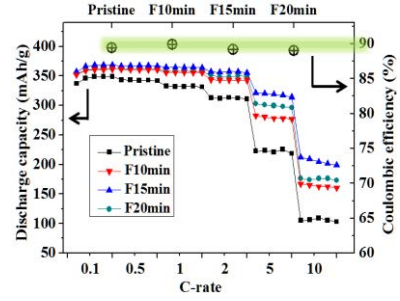


Fig. 1. Electrochemical performances of graphites having introduced-CF_x functional groups.

参考文献

1) J.S. Yeo, *et al.*, *Nanotechnology,* **23** (2012) 315602 (8pp).
2) W.K. Oh, *et al.*, *Diamond and Related Materials,* **18** (2009) 1316-1320.
3) A. Tressaud, *et al.*, *J. Fluorine Chemistry*, **125** (2004) 1639-1648
4) T. Nakajima, *et al.*, J. *Electrochem. Acta,* **44** (1999) 2879-2888.

1T20

グラフェンライクグラファイトの充放電特性に及ぼす酸素の影響

○橋口 克樹[1]，松尾 吉晃[1]，村松 康司[1]，程 驁[2]，岡本 穏治[2]，田村 宜之[2]，村上 朝夫[2]
（兵庫県立大学[1]，日本電気[2]）

Effect of oxygen in graphene like graphite on its electrochemical performance

Katsuki Hashiguchi,[1] Yoshiaki Matsuo [1], Yasuji Muramatsu[1], Qian Cheng[2], Yasuharu Okamoto[2], Noriyuki Tamura[2] and Tomoo Murakami[2] (Univ. Hyogo,[1] NEC[2])

１．目的

近年、グラフェン系炭素がリチウムイオン電池負極材料として用いた場合、高容量・高出力を示すことから注目されているが、表面積が大きいため不可逆容量が大きいという課題があった。一方、我々は酸化黒鉛を熱還元することで得られる黒鉛の様に積層していながら、黒鉛より幾分広い層間距離のグラフェンライクグラファイト(以下 GLG)に注目している。これまでの研究で GLG が高容量、高出力であり比較的高いクーロン効率を示すこと[1)]、炭素面内に導入されたエーテル酸素が高容量化に影響があることが分かっている[2)]。本研究では、酸素処理によって GLG 中に導入した酸素の充放電特性への影響について調べたので報告する。

２．実験

天然黒鉛を Brodie 法により酸化して得た酸化黒鉛を真空下 800℃で処理し、GLG を得た(以下 GLG800)。この GLG800 をさらに 800℃まで昇温して 20 分保持した後、所定の圧力の酸素を導入することで酸素量の異なる GLG800 を作製した。得られた GLG800 の負極特性は、対極に金属 Li を用い、1M $LiClO_4$-EC+DMC(1:1)中で 40mAh/g、0-2.0V の範囲で定電流充放電を行うことで評価した。

３．結果および考察

Table 1 に酸素処理によって得られた GLG800 の組成と層間距離を示す。酸素圧の増加により酸素含有量は増加した。また、層間距離はいずれも 0.342nm で変化しなかった。これらの試料の IR 測定では、C=C による 1570cm^{-1} とエーテルによる 1200cm^{-1} の吸収ピークのみしか観測されなかったことから、酸素処理によって新たに導入された酸素も、もとの GLG800 中のものと同じ状態にあると考えられた。Fig.1 に上記の試料の 1 サイクル目の充放電カーブを示す。充電時は、電圧はいずれの試料も 0.8V 付近まで急激に降下した後緩やかに低下し、容量は酸素含有量の多い方が大きくなった。放電時は、いずれの試料も同様に電圧が容量に対しほぼ直線的に上昇したが、1.2V 以上で傾きが異なり、酸素含有量の大きなものほど傾きが緩やかで容量が大きくなった。これら結果は、炭素面内に新たに導入された酸素が 1.2V 以上の放電容量の増加に寄与することを示している。

Table 1 Elemental analysis data and interlayer spacing of GLG800 treated with oxygen gas at 800℃.

O_2 pressure / kPa	Weight decrease / %	Interlayer spacing / nm	Composition / atom%			
			C	O	H	N
15	11.9	0.342	91.5	2.7	<0.3	<0.3
2	3.7	0.342	92.1	2.6	<0.3	<0.3
0.2	0.2	0.342	92.6	2.2	<0.3	<0.3

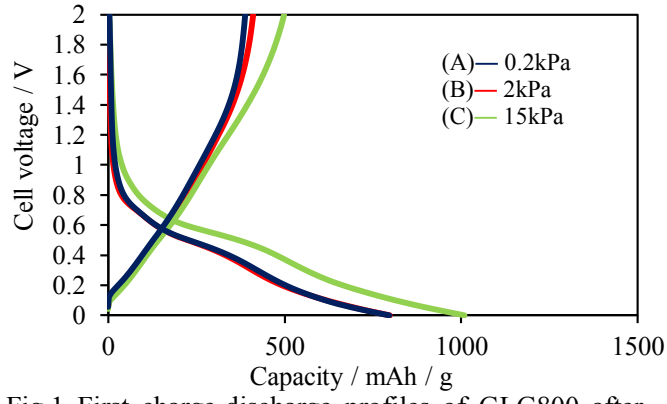


Fig.1 First charge-discharge profiles of GLG800 after treated with oxygen gas of (A):0.2, (B):2 and (C):15kPa at 800℃.

４．参考文献

1) 松尾ら、2015 年電気化学会秋季大会要旨集、2C04 (2015)
2) 橋口ら、第 42 回炭素材料学会年回要旨集、PI17 (2015)

謝辞

本研究は、JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA)の支援を受けて行われた成果であり、関係各位に深く感謝いたします。

1T21

Li イオン電池負極向けの TiO_2-TiN 複合アノード酸化皮膜の微細構造および充放電特性

呉　松竹*，○作山春喜，叶　榮彬，八代　仁（岩手大工）
瀬川浩代，和田健二，井上　悟（物材機構）

Microstructural and Charge-Discharge Characteristics of Nanoporous TiO_2-TiN Composite Anodic Films on Ti as Binder-free Anode Materials for LIBs

Song-Zhu Kure-Chu*, ○Haruki Sakuyama, Rongbin Ye, Hitoshi Yashiro (Iwate Univ.)
Hiroyo Segawa, Kenji Wada, and Satoru Inoue (NIMS)

１．目的

現在，Li イオン電池(LIB)の負極材料には Li との電位差が僅少な炭素材料(C, 0.2 V vs. Li^+/Li)が用いられているため，過充電により発火する場合があり，安全性に問題がある．一方、二酸化チタン(TiO_2)は、Li^+挿入・脱挿入時の作動電位(1.7 V vs. Li^+/Li)が高く，次世代高安全性 LIB の負極活物質材料として期待されている．また、近年，有機系溶媒でのアノード酸化により Ti 板上に大表面積のナノチューブ状の TiO_2 皮膜を形成し、それを LIB 負極材料として応用する研究が注目されている．しかし、通常のアノード酸化法により作製した TiO_2 皮膜は、非晶質で絶縁性膜となり、結晶化させても導電性 (10^{-11}-10^{-12} $\Omega^{-1}m^{-1}$) が低いという課題がある．そこで本研究では，高効率の LIB 負極材料の開発を目指し，硝酸系水溶液を用いたアノード酸化法によりナノポーラス TiO_2 皮膜を作製すると同時に，高導電性の TiN(2.5×10^6 $\Omega^{-1}m^{-1}$)も膜内部に形成・複合化させることにより，皮膜の導電性を改善して電極材料の反応効率を向上することを目的とした．

２．実験方法

試験片は純 Ti 板(99.9%，20 × 50 × 0.2 mm)を用い，前処理はアセトン中で超音波洗浄を行った．電解液に各種硝酸系水溶液を用いて定電流方式でアノード酸化を行った．また、100-500℃で 1-5 時間の加熱処理を行い、アノード酸化皮膜の微細構造および化学組成などに対する影響を調べた．アノード酸化皮膜の微細構造観察に FE-SEM と TEM (FIB)，化学成分と結合状態に XPS，結晶構造分析に XRD と TEM により調べた．さらに，各加熱条件で処理したアノード酸化試料を作用極とし，対極に金属 Li，電解液に 1 M LiPF6/EC+EMC+DMC(1:1:1 vol.)を用いて二極式ポーチセルの半電池セルを作製し，定電流充放電試験を行い、LIB 負極としての特性評価を行った．そのほかに，薄膜型 Li イオン電池負極としての充放電試験も試みた．

３．結果および考察

Fig.1(a)はアノード酸化皮膜の断面の TEM 像を示す．皮膜は上部がナノチューブ状構造であり、下部がナノ積層構造となる二層構造を有する三次元のナノポーラス皮膜が形成されたことがわかる．また，XPS 測定により，Ti 2p のスペクトルに TiO_2 の他に TiO と TiN の付近にサテライトピークが見られ，N 1s のスペクトルに明確な TiN のピークが検出されため，TiO_2- TiO-TiN 複合皮膜の形成が示唆された．

Fig.1(b)は，それぞれ，Ti 基板、アノード酸化後および 500℃で 4 時間加熱処理後の XRD パターンを示す．アノード酸化直後の試料は，37.1° と 43.3° に結晶性の TiO または TiN に帰属する鋭いピークが観察されるが、TiO_2 のピークが観察されないため、非晶質状態として存在すると考えられる。また，500℃で 4 時間加熱処理を行う場合は、TiO(TiN)のピーク強度が強くなり、アナターゼ構造の TiO_2 に関する新たなピークが複数現れることから，加熱処理により皮膜の結晶性が向上していることが明らかとなった．

さらに，LIB 負極として定電流充放電試験の結果から、250℃で 1 h 加熱処理した試料は，最大放電容量 439.9 μAh cm^{-2}，5 サイクル目のクーロン効率 98.85%，容量維持率 86.84%の値が得られた．

*Corresponding author: chusongz@iwate-u.ac.jp

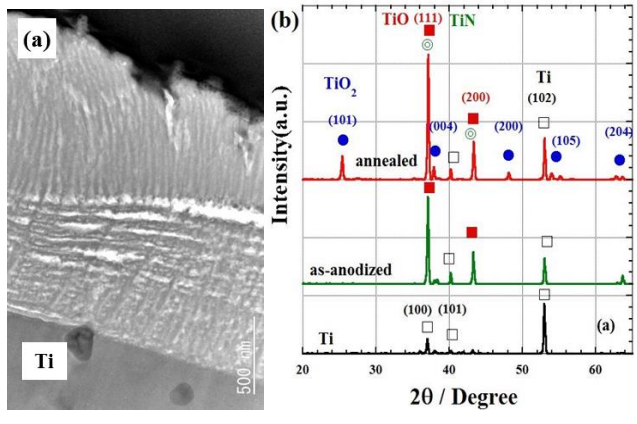


Fig.1 (a) Cross-sectional TEM image and (b) XRD patterns of anodic titania films on Ti foils.

1T22

TFSA 系中温溶融塩中におけるリチウム二次電池用 LTO 負極の充放電特性

○濱田光司，田和慎也，松本一彦，野平俊之，萩原理加（京都大）

Charge-discharge characteristics of LTO negative electrodes for lithium secondary batteries in a TFSA-based intermediate temperature molten salt

Koji Hamada, Shinya Tawa, Kazuhiko Matsumoto, Toshiyuki Nohira, and Rika Hagiwara
(Kyoto University)

１．目的

リチウム二次電池は高いエネルギー密度や優れたサイクル特性を持ち、小型電子機器を中心に広く普及している。一方、災害時ロボットや油井掘削などの特殊用途への高温作動型リチウム二次電池としての応用も期待できるため、我々は、難燃性・難揮発性や高い電気化学的・熱的安定性を特長とする中温溶融塩を電解質として用いる検討を行ってきた[1-3]。これまでに、ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミド(TFSA)アニオンとアルカリ金属カチオンからなる[Li,K,Cs][TFSA]三元系中温溶融塩中で、$LiFePO_4$ 正極が良好な充放電特性を示すことを報告している[3]。本研究では、この溶融塩中における $Li_4Ti_5O_{12}$(LTO)負極の充放電特性を検討したので報告する。

２．実験

充放電試験は二電極式セルを用い、Ar ガス雰囲気下で行った。電解質には、[Li,K,Cs][TFSA]三元系溶融塩(モル分率 $x_{LiTFSA} = 0.2$, $x_{KTFSA} = 0.1$, $x_{CsTFSA} = 0.7$)を用いた[3]。負極活物質として LTO、導電助剤としてアセチレンブラック(AB)、銅(Cu)粉末または気相成長炭素繊維(VGCF)、バインダとしてポリアミドイミド(PAI)を用いた。これらを *N*-メチルピロリドン中で撹拌し、Al 箔上に塗布した電極を作製した。対極には金属 Li を用いた。充放電レート 10 mA g^{-1}、作動電圧範囲 1.4–2.5 V、測定温度 423 K の条件で充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1(a)に、導電助剤に AB、Cu、VGCF を用いた際の初回充放電曲線を、Fig. 1(b)に 5 サイクル中の放電容量とクーロン効率の推移を示す。初回充電時にまず 1.8 V 付近から電解質の還元分解に起因すると考えられる不可逆容量が生じた後、1.55 V 付近に LTO 電極特有の電位平坦部が観測された。しかし LTO の理論容量である 175 mAh g^{-1} を大幅に超える容量が得られ、導電助剤表面上での電解液の還元分解も同時に進行しているものと考えられる。引き続く放電では 150 mAh g^{-1} 程度の放電容量が得られたが、不可逆容量は大きく、その中でも特に AB を導電助剤に用いた電極で顕著であった。2 サイクル目以降は、不可逆容量が大幅に減少しており、初期サイクル中に電極表面に SEI が形成されることが示唆される。しかし依然としてクーロン効率は十分な値ではなく、安定なサイクルを繰り返すにはより優れた導電助剤が必要であると考えられる。

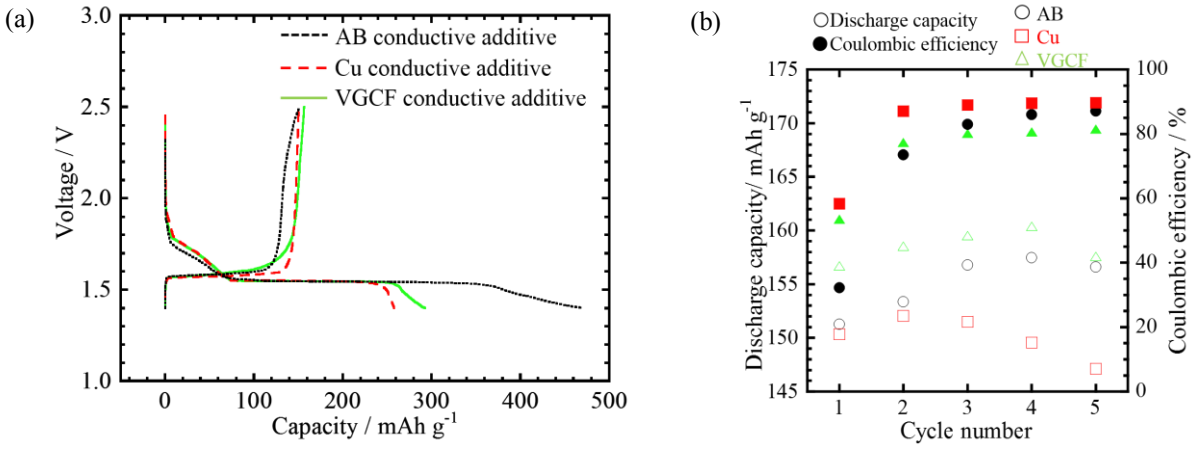


Fig. 1 (a) Initial charge-discharge curves and (b) cycleabilities of the Li/[Li,K,Cs]TFSA/LTO(with VGCF, AB or Cu conductive additives) cells at 423 K (1.4-2.5 V, constant current at 10 mA g^{-1}).

参考文献

[1] R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, T. Nohira, *J. Chem. Eng. Data,* **53** (2008) 355.
[2] K. Kubota, T. Nohira, T. Goto, R. Hagiwara, *J. Chem. Eng. Data,* **53** (2008) 2144.
[3] A. Watarai, K. Kubota, M. Yamagata, T. Goto, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ui, N. Kumagai, *J. Power Sources,* **183** (2008) 724.

1T23

鱗片状 Si 負極の溶媒和イオン液体におけるサイクル特性と表面形態変化

○春田正和[1]，森安貴士[1]，日置龍矢[1]、益尾雄太[1]、富田明[2]、竹中利夫[2]、土井貴之[1]、稲葉稔[1]
（同志社大[1]，尾池工業[2]）

Cycle performances and morphology changes of Si-flake-power anodes in solvated ionic liquids
Masakazu Haruta,[1] Takashi Moriyasu,[1] Ryuya Hioki,[1] Yuta Masuo,[1] Akira Tomita,[2] Toshio Takenaka,[2] Takayuki Doi,[1] and Minoru Inaba[1] (Doshisha Univ.,[1] Oike & Co., Ltd.[2])

１．目的

高い蓄電容量を有するシリコンは、リチウムイオン電池の負極材料として応用が期待されている。我々は鱗片状のシリコン粉末(Si LeafPowder®, Si-LP, 尾池工業製)が負極として優れたサイクル特性を示すこと等を報告してきた[1]。一方、高容量正極としては硫黄の利用が考えられているが、従来の電解液を用いた場合には硫黄の還元生成物が電解液に溶出することが問題であった。近年、グライム系電解液を用いることにより、硫黄の溶出を抑制可能であることが報告された[2]。本研究ではシリコン - 硫黄電池への展開を見据えて、グライム系電解液中において Si-LP 電極のサイクル特性を評価した。さらに、インピーダンス解析および表面 SEM 観察により SEI 被膜形成機構を明らかにし、サイクル劣化要因を探ることを目的とした。

２．実験

Si-LP（厚さ 100 nm）とともに導電助剤として ketjen black、バインダとして CMCNa をそれぞれ 83.3 : 5.6 : 11.1 の重量比で蒸留水中に分散してスラリー溶液を作製し、銅箔上に塗布後、真空乾燥することにより合材電極とした。脱水処理した tetraglyme (G4)に、lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amid (Li[TFSA])を等モル量で調整し、1,1,2,2,-tetrafluoroethl-2,2,3,3-tetrafluoropropylether (HFE)で 4 倍希釈した[Li(G4)][TFSA]/HFE を電解液として用いた。なお、電解液には被膜形成剤としてとして fluoroethylene carbonate (FEC)を 10 wt.%添加した。電気化学測定には三極式セルを用いて、Si-LP 合材電極を作用極、Li 金属を対極および参照極とした。インピーダンススペクトルは 300~0.03 Hz の範囲で、10 mV の交流電圧を印加して測定した。サイクル後にセルを解体し、大気非暴露にて Si-LP 電極表面の SEM 観察および EDX 組成分析を行った。

３．結果および考察

既報のように Si-LP は[Li(G4)][TFSA]/HFE 電解液中で負極動作が確認されたものの、従来の EC 系電解液に比べサイクル特性が劣っていた。しかしながら、FEC の添加によりサイクル特性が大幅に向上した[3]。この原因を探るため、Fig. 1 に示すようにインピーダンス測定を行った。FEC を添加しない場合は、SEI および粒間の接触抵抗成分（高周波側の 2 つの円弧成分）がサイクル経過に伴い大きく増加していた。一方、FEC を添加した場合には、サイクルによる抵抗成分の増大は見られず、これに起因してサイクル特性が向上したと考えられる。SEI 被膜形成と前述の抵抗増大の関係を明らかにするため、サイクル後の Si-LP の断面 SEM 観察および EDX 組成分析を行った(Fig. 2)。FEC を添加しない場合には、Si-LP 表面に F 成分を多く含んだ被膜の形成が確認され、サイクルに伴い被膜が分厚く成長していた。また、EDX 分析より S 成分も微量に検出され、TFSA の分解も示唆された。一方、FEC の添加により被膜の成長が抑えられており、FEC 添加はグライム系電解液の分解抑制に有効であることが明らかになった。

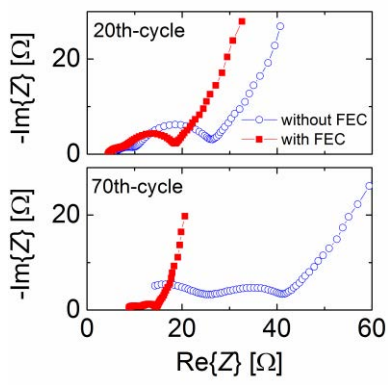


Fig. 1 Impedance spectrum of Si-LP electrode in [Li(G4)][TFSA]/HFE with and without FEC measured at 0.1 V in charging at 20th and 70th cycles.

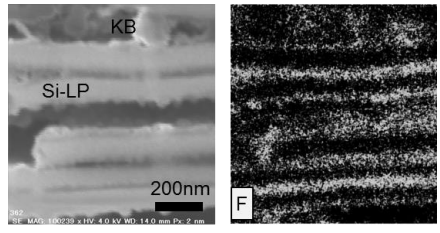


Fig. 2 Cross-sectional SEM image and F elemental mapping of Si-LP electrode after 10 cycles in [Li(G4)][TFSA]/HFE.

謝辞　本研究は、JST ALCA-SPRING、および科学研究補助金(No. 25820335)の支援を受けて行われた。

参考文献　(1) M. Saito *et al*., *J. Power Sources* **196**, 6637 (2011).; (2) K. Dokko *et al*., *J. Electrohem. Soc.* **160**, A1304 (1213).; (3) M. Haruta *et al*., *Electrochemistry* **83**, 837 (2015).

1T24

亜鉛還元法により調製された微細シリコン粉末のリチウムイオン二次電池負極への適用

○岩成大地[1]，島宗孝之[1]，吉田一馬[1]，田中一誠[1]，向井孝志[2]，池内勇太[2]，柳田 昌宏[2]
(TMC 株式会社[1]，産業技術総合研究所[2])

Application to LIB negative electrode of the fine silicon powder by a zinc reduction method.

Iwanari Daichi,[1] Shimamune Takayuki,[1] Yoshida Kazuma,[1] Tanaka Kazuyoshi,[1] Mukai Takashi,[2] Ikeuchi Yuta,[2] and Yanagida Masahiro [2]
(Town Mining Co.,Ltd.,[1] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology[2])

１．目的

シリコン（Si）は，高い理論容量を有するため次世代リチウム二次電池の負極活物質として注目されている．これまでに我々は，粒径 5 μm 以下の Si と高結着性のポリイミド（PI）を用いることで，負極の寿命特性を大きく改善する旨を報告してきた[1,2]．しかし，従来法による Si 微粉末（MM シリコン）を得るためには，Fig.1 に示すように，粉砕・分級の工程が必須となり，製造コストが上昇する課題があった．

本研究では，安価で多量生産が可能な微細 Si の製造について検討を行い，独自に開発した $SiCl_4$ の亜鉛還元によるシリコン製造法により，粉砕・分級工程なしに，1μm 以下の微細で均一な粒径の Si 粉末（MS シリコン）を得ることに成功した．得られた Si 微粉末について負極活物質として評価したので報告する．

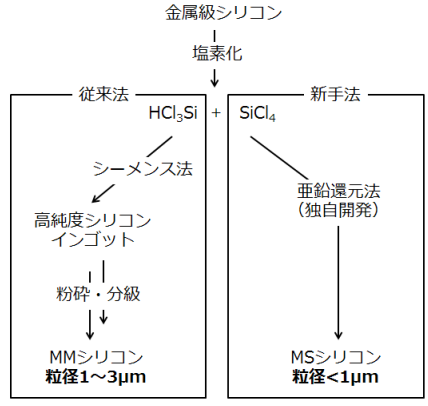


Fig.1 Manufacturing processes of silicon powder.

２．実験

Fig.2 に，製造された MS シリコンの SEM 像を示す．試験負極（3 mAh/cm^2）は，MS シリコン，アセチレンブラック，VGCF，PI からなるスラリーを銅箔上に塗工し，250℃以上で熱処理することで得られた．また，比較として，従来製造法により得られたシリコン（MM シリコン）を用いた電極も同様に作製した．試験電池は，対極として金属リチウム箔，電解液として 1M $LiPF_6$ / EC : DEC （50 : 50 vol.%）を用いた CR2032 型コインセルを作製した．試験条件としては，30℃環境下，電流密度 0.1 C 率，電位幅 0.0－1.0 V vs. Li/Li$^+$ とした．

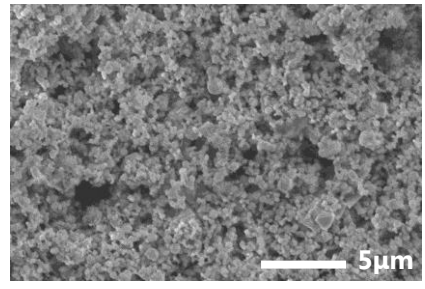


Fig.2 SEM image of MS silicon powder.

３．結果および考察

Fig.3 に，MS シリコンと MM シリコン負極の初回の充放電曲線を示す．両電極共に，0.1V 付近に Si への Li 挿入，0.4V 付近に Li 脱離による電位プラトーが同様に観察された．しかし MS シリコンは，MM シリコンより高い充放電容量を示した．これは，MS シリコンが MM シリコンに比べ小さい粒子径を有し（MM シリコンの粒子径 1~3μm に対し MS シリコンは 1μm 以下），Li イオンの挿入脱離にともなう拡散距離が短いため，より高い活物質の利用率を示したと推察される．

講演では，サイクル寿命特性向上の取り組みについても詳細に報告する．

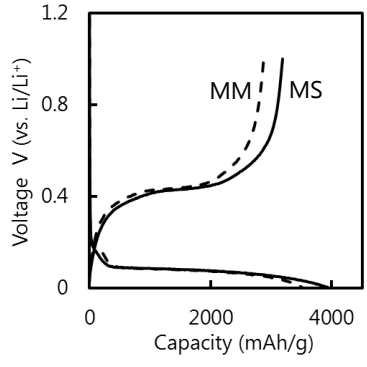


Fig.3 Charge-discharge curves of the MS silicon and MM silicon electrodes.

(1) 江田，幸，森下，小島，境，田中，吉田，中田，電気化学会第 79 回要旨集 (2012) 1C21.
(2) 岩成，吉田，田中，向井，境，第 54 回電池討論会要旨集 (2013) 3B21.

1T25

切粉からのシリコンナノ粒子の創製とリチウムイオン電池の負極材料への応用

○松本健俊[1]，喜村勝矢[1]，小林　光[1]，西原洋知[2]，粕壁隆敏[2]，京谷　隆[2]（阪大[1]，東北大[2]）

Si Nanoparticles from Si swarf and its application to anode material of Li ion battery

Taketoshi Matsumoto,[1] Katsuya Kimura,[1] HikaruKobayashi,[1]
Hirotomo Nishihara,[2] Takatoshi Kasukabe,[2] and Takashi Kyotani[2] (Osaka Univ.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

次世代高容量リチウムイオン電池の負極材料として，シリコン材料を用いる研究が盛んにおこなわれている．しかし、シリコン材料を負極に用いた場合，リチウムが挿入された際に約 4 倍の体積膨張が起こるため，剥離するなどの問題があり，様々な新規ナノシリコン材料が検討されてきた．しかし，高コストな材料が多く、実用化には至っていない。そこで、本研究では、シリコンインゴットをスライスして太陽電池用シリコン基板を作製する際に，シリコン基板とほぼ同じ重量（全世界で年間約 10 万トン）も生成する産業廃棄物であるシリコン切粉を原料として形成した安価なシリコンナノ粒子を負極活物質として再利用したリチウムイオン電池を作製し，特性評価した．

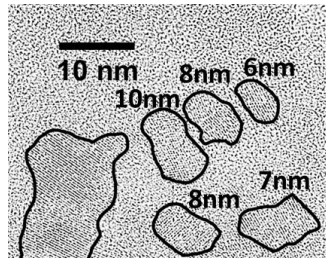


Fig. 1 TEM image of Si nanoparticles.

２．実験

シリコン切粉を洗浄後，ビーズミルで粉砕し，エチレン雰囲気下 1000°C で加熱してカーボンコートされたシリコンナノ粒子（C-SiNP）を作製した．C-SiNP: Ketjen Black: CMC: PVA =50:25:20:5 (wt%)で混合したスラリーを銅箔上に塗布し，真空加熱乾燥したものを負極とした．乾燥後の電極塗布厚は 30 μm，塗布重量は～650 μg とした．対極はリチウム箔とし，FEC を添加した EC:DEC=1:1 (vol%) 電解液を用い，CR2032 コイン電池を作製した．充放電レートは，1～5 サイクルが 180 mA/g（Si 換算で 0.05C），6～100 サイクルが 1800 mA/g（Si 換算で 0.5C）とし、Li 挿入過程を充電，脱離過程を放電とした．

３．結果および考察

～1 μm の大きさのフレーク状のシリコン切粉からビーズミル粉砕法により容易にシリコンナノ粒子を作製できた。X 線回折ピーク幅よりシェラー式で求めた結晶子径は～13 nm で、透過電子顕微鏡像でも 15 nm 以下のフレーク状のシリコンナノ粒子が多数観察された（図１）．このシリコン表面に C/Si=0.1 wt%でカーボンコートしたシリコンナノ粒子を用い、FEC の濃度を 0～25 wt%で変化させ、放電容量の変化を測定した結果を図２に示す。10～15 wt%の FEC を添加した時、100 サイクル後の充放電容量が 1700 mAh/g 以上と最大となり、サイクル特性も良好であった。

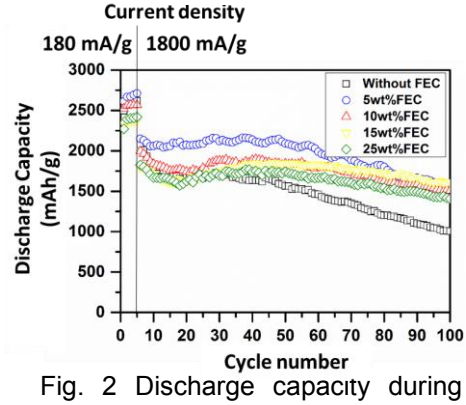


Fig. 2 Discharge capacity during 100 cycles dependent on FEC concentration.

また、C/Si=0.1 および 0.21 wt%の比でシリコンナノ粒子表面にカーボンコートをすると、カーボン層の厚さは、それぞれ、～3 および～7 nm で均一であったが、C/Si=0.37 wt%でカーボンコートすると、シリコンナノ粒子が凝集し、カーボンコート層の厚さが 50～90 nm まで大きく増加した。図３に、FEC を 10wt%添加した EC/DEC 電解液中で、これらの C-SiNP を用いたときの放電容量の変化を示す。C/Si=0.1～0.21 wt%であれば、100 サイクル目でも放電容量は 1700 mAh/g 以上であり、良好なサイクル特性を示した。しかし、C/Si 比を 0.37 wt%まで増加させると放電容量が、20%程度減少した。100 サイクル後の負極の透過電子顕微鏡像には、C/Si=0.1~0.21 wt%の場合、C-SiNP が一体化した構造が観察されたが、C/Si=0.37 wt%の場合、一体化構造の他に散在する未反応のシリコンナノ粒子が多数観察され、C/Si=0.1～0.21 wt%の際に良好な電池特性が得られた。

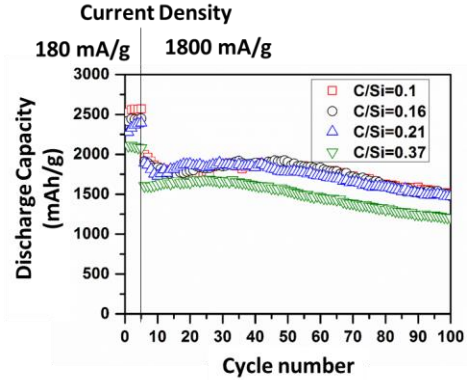


Fig. 3 Discharge capacity during 100 cycles dependent on C/Si ratio.

1T26

切粉から創製したSiナノ粒子を負極材料に用いた リチウムイオン電池の充放電特性：粒径と形状依存性

○喜村勝矢(D2, kimura42@sanken.osaka-u.ac.jp)[1]，松本健俊[1]，小林　光[1]，
西原洋知[2]，粕壁隆敏[2]，京谷　隆[2]（阪大[1]，東北大[2]）

Anode Characteristics of Li-ion Batteries Using Si Nanopowder Fabricated from Si Swarf: Powder Size and Form dependence

Katsuya Kimura,[1] Taketoshi Matsumoto,[1] Hikaru Kobayashi[1]
Hirotomo Nishihara[2], Takatoshi Kasukabe[2], Takashi Kyotani[2] (Osaka Univ.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

近年、Li-ion 電池のさらなる高容量化のために負極材料に Si ナノ粒子を用いる研究が盛んに行われているが、市販されている Si ナノ粒子は非常に高く(1g>数百円)実用化が困難である。本研究では Si インゴットをワイヤーソーを用いて切断し、Si ウェーハを作製する際に多量に生成される Si 切粉(現在は産業廃棄物として処理)から創製した Si ナノ粒子を負極材料に用い、安価で高容量の Li-ion 電池負極の作製を目的とした。

２．実験

Si 切粉をビーズミル粉砕し Si ナノ粒子を創製した。創製した Si ナノ粒子をエチレン雰囲気化でアニールすることで表面を炭素コーティングした(C-Si ナノ粒子)。C-Si ナノ粒子、ケッチェンブラック、CMC バインダー、PVA を重量比 50:25:20:5 で混合してスラリーを作製し、銅箔上に塗布して負極とした。乾燥後の C-Si ナノ粒子の重量は約 650 μ g/cm^2、対極に Li 箔、電解液には FEC を 10 wt%添加した 1M $LiPF_6$ EC:DEC(1:1v/v%)を用い、CR2032 コイン型ハーフセルを作製した。充放電レートは 1~5 cycle が 180 mA/g(Si 換算で 0.05C), 6~100 cycle が 1800 mA/g(Si 換算で 0.5C)とした。また Si に Li が挿入される反応を充電、脱離する反応を放電と定義した。

３．結果および考察

図 1 に 3 種類のビーズミル粉砕条件を用いて創製した平均結晶子径が 28 から 6 nm の C-Si ナノ粒子を負極材料に用いた Li-ion 電池の放電容量を示す。放電容量は結晶子径が小さくなるにつれて減少した。これは C-Si ナノ粒子の結晶子径が小さくなるにつれて酸化膜の割合が増加するためである。1800 mA/g で充放電すると結晶子径が大きい粒子ではサイクルごとに大きく劣化するが、6 nm の C-Si ナノ粒子を用いるとサイクル特性が飛躍的に改善した。図 2 に結晶子径が 28 nm と 6 nm の C-Si ナノ粒子を用いた Li-ion 電池のサイクルごとの CV 測定の結果を示す。28 nm の C-Si ナノ粒子を用いるとサイクルごとに Si への Li 挿入・脱離を示すピークの強度変化が大きいが 6 nm の C-Si ナノ粒子では強度変化が少ない。28 nm の C-Si ナノ粒子はサイクルごとにクラックが形成されるだけでなく粒子も凝集し一体化構造になるが、6 nm の C-Si ナノ粒子はクラックが形成されず粒子の形状変化が少ないことが SEM 観測からわかった。よって 28 nm の C-Si ナノ粒子では最初の数サイクルはクラックにより負極表面が活性化されることでピーク強度が増加するが、50 ～100 cycle 後は負極の劣化によってピーク強度が減少した。一方、6 nm の C-Si ナノ粒子はサイクルごとに粒子の形状変化が少ないため良好なサイクル特性を示したと考えられる。

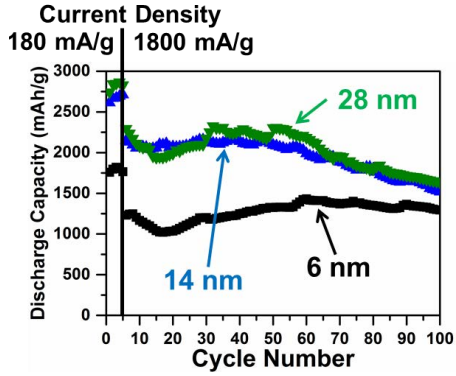


Fig.1. Discharge capacity vs. cycle number depending on crystallite size of Si nanopowder.

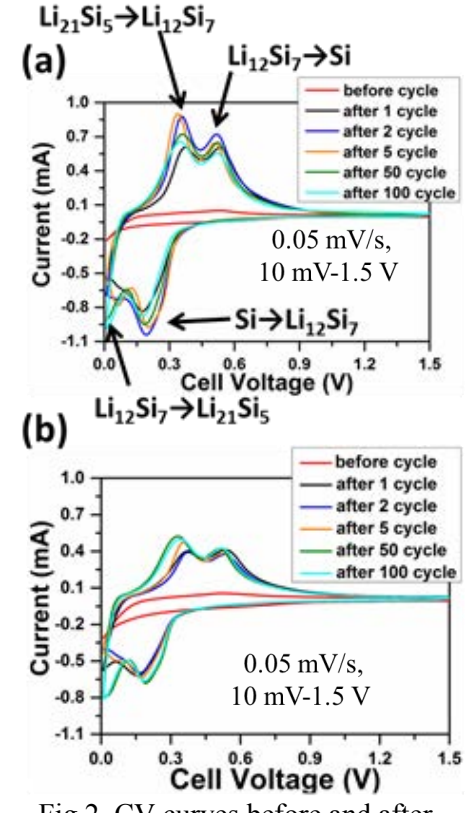


Fig.2. CV curves before and after 1, 2, 5, 50, 100 cycles.
(a) crystallite size of 28 nm,
(b) crystallite size of 6 nm.

1T27

リンをドープしたケイ素からなる負極の反応挙動の解明

○道見康弘[1,2]，柿本裕太[1,2]，清水雅裕[1,2]，薄井洋行[1,2]，青木菜々[3]，近藤敏啓[3]，坂口裕樹[1,2]
（鳥取大院工[1]，鳥取大 GSC 研究センター[2]，お茶大院人間文化創成科学[3]）

Elucidation of reaction behavior of electrode consisted of P-doped Si for Li-ion battery
Yasuhiro Domi,[1,2] Yuta Kakimoto,[1,2] Masahiro Shimizu,[1,2] Hiroyuki Usui,[1,2] Nana Aoki,[3] Toshihiro Kondo,[3] and Hiroki Sakaguchi[1,2] ([1]Graduate School of Engineering and [2]Center for Research on GSC, Tottori University, and [3]Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University)

１．目的

当研究室では Si に P をドープすることにより，そのリチウム二次電池負極特性が Si 単独電極と比較して向上することを明らかにしてきた．室温で Si が Li と電気化学的に合金化する際は，非晶質な Si−Li 合金相を形成した後に結晶性の高い *c*-$Li_{15}Si_4$ 相を形成する[1]．本研究では P-doped Si 電極活物質層の表面および断面の形態変化や，活物質自身の結晶性変化ならびに相転移に基づき P-doped Si の反応挙動の解明を行った．

２．実験

P 濃度が 50, 124, 633, 1000 ppm の P-doped Si および Si (Silgrain® e-Si, Elkem AS)の試料粉末を原料としてガスデポジション法により導電助剤や結着剤を含まない厚膜電極を作製した．これを試験極とし，対極および参照極には Li 箔を，電解液には 1 M Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA)/Propylene carbonate (PC) を用いて三極式セルを構築し定電流充放電試験を行った．活物質層の形態変化は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて，活物質の結晶性変化および相転移はラマン分光法や粉末 X 線回折 (XRD)により調査した．

３．結果および考察

Fig. 1 は初回充電時 0.005 V vs. Li^+/Li における P-doped Si の XRD パターンである．P 濃度が 0, 50 ppm の場合，結晶質 Si 相に帰属されるピークがほぼ消失したのに対して，124 ppm 以上の P 濃度では結晶質 Si 由来のピークが残存している．また，*c*-$Li_{15}Si_4$ 相由来のピークが P 濃度の増加とともに減少していることから，P ドープにより Si 相から *c*-$Li_{15}Si_4$ 相への相転移が抑制されていることが推測出来る． Fig. 2 は充放電試験後の Si および P-doped Si の断面 SEM 像である．充電前には膜厚 2 μm 程だった Si 活物質層が充放電後の Li 放出状態では P ドープの有無に依らず約 30 μm にまで膨張した (Fig. 2A, C)．*c*-$Li_{15}Si_4$ 相形成時の膨張率 (380 %)よりも大きく膨張しているのは活物質層内部にクラックが生じ多孔質となっているためと考えられる．Li 吸蔵状態において Si 単独電極の膜厚はさらに増大したのに対して，P-doped Si の膜厚はほとんど変化しなかった (Fig. 2B, D)．したがって，P ドープにより充放電反応中の Si の体積変化を抑制できることが明らかとなった．

本研究の一部は科学研究費助成事業の助成を受けて実施されたものです．関係各位に感謝致します．

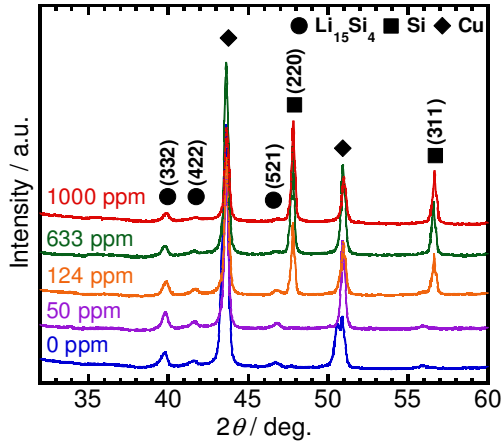


Fig. 1 XRD patterns of P-doped Si negative-electrodes after the first lithiation at 0.005 V *vs.* Li^+/Li in 1 M LiTFSA/PC. Cu is assigned to the current collector.

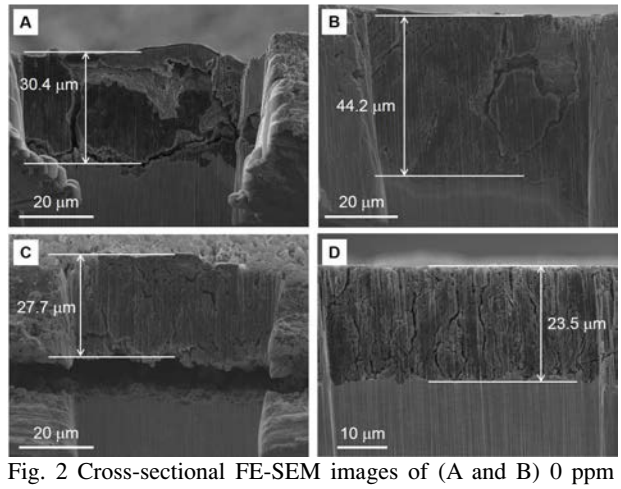


Fig. 2 Cross-sectional FE-SEM images of (A and B) 0 ppm and (C and D) 124 ppm P-doped Si electrodes after the 40th delithiation (A and C) and the 40th lithiation (B and D).

参考文献

(1) T. D. Hatchard and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A838 (2004).

1T28

リチウムイオン電池 Si 系負極の構成材料が及ぼす電池特性ならびに安全性について

◯柳田昌宏，向井孝志，池内勇太，坂本太地，山下直人，境哲男，田中秀明（産総研）

Performance and Safety of C/Si-based composites for Li-Ion Battery

Masahiro Yanagida, Takashi Mukai, Yuta Ikeuchi, Taichi Sakamoto, Naoto Yamashita, Tetsuo Sakai and Hideaki Tanaka
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (*AIST*))

１．目的

シリコン系負極は，従来の 2～5 倍の高容量化が可能であるが，充放電時に大きな体積変化が起こるため，バインダの結着強度や集電体の機械強度が弱いと電極導電ネットワークが切断され，安定した可逆容量を得ることが難しい．そこで，我々は，高結着性のポリイミド系バインダや高強度集電箔を開発することで，高容量化と長寿命化の両立を図ってきた[1]．また，Si 系負極と耐熱性に優れたセパレータを組み合わせることで，釘刺し時の短絡と発熱を抑制できることを報告してきた[2-4]．

今回は，シリコン系負極の電子導電性が及ぼす電池の安全性について検討を行ったので報告する．

２．実験

シリコン/カーボン(Si/C)複合体は，Si とアモルファスカーボンを所定の質量比(50:50 wt.%, 70: 30 wt.%)でメカニカルミリング処理（50G，1h，Ar 雰囲気下）することで複合化された．負極は，所定の混合比となるように，Si/C 複合体，カーボンブラック，ポリイミド（PI）からなるスラリーを調製し、鉄系集電体上に塗工し，200～300℃で熱処理することで作製された．電池は，セパレータとしては釘刺し時における電池の発熱でセパレータの溶融による全面短絡が起こらないように耐熱性のセパレータを用いて，$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ 正極と組み合わせて試作した．釘刺試験は，0.2 C-rate で 4.2 V まで充電した電池に，熱電対が内蔵された鉄釘（ATTACCATO LLC 製，3 mm$^{\phi}$，丸型）を速度 1 mm/sec で貫通するまで突き刺し，電池電圧と釘温度，電池表面温度を測定した．

３．結果および考察

作製した負極活物質層の四端子法における導電率は，Si/C(50:50 wt.%)が 0.9 Ω･cm，Si/C(70:30 wt.%)が 4 Ω･cm であり，負極のカーボン量が減るにしたがって導電率が低下した．

Fig. 1 に，1 Ah-class アルミラミネート電池の釘刺安全性試験結果を示す．Si/C 負極は，釘が刺さると電圧が低下し，急激な温度上昇を示したが，Si/C のカーボン比によって，短絡による温度上昇の結果が異なることがわかった．Si/C (50:50 wt.%)負極では，釘温度（電池の内部温度）が約 500℃まで上昇したが，Si/C (70:30 wt.%)では，釘温度が約 300℃であった．

Si 単体では，充電状態（Li 吸蔵状態）においては高い電子導電性を示すが，完全放電（Li 放出状態）すると抵抗が大きく増大する特性がある．ただ，Si/C 負極では，カーボンが，充電状態にかかわらず高い電子導電性を有するため，カーボン含有量が多いほど放電に伴う抵抗値の上昇が少なくなり，電池温度が上昇したものと考えられる．

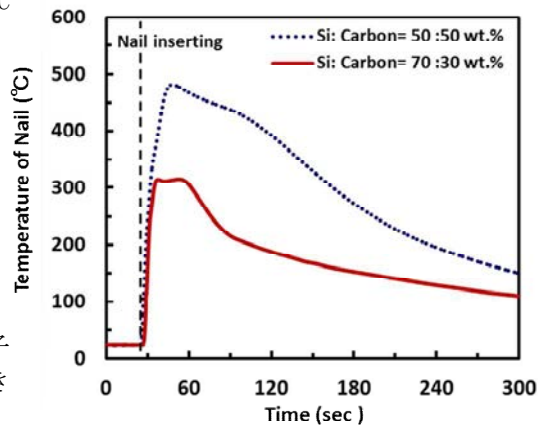


Fig.1 Nail penetration test of $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$/ Si composite Amorphous carbon

当日は，Si 系負極の構成材料が及ぼす電池特性とあわせて報告する．

(1) 境哲男，向井孝志，山野晃裕，柳田昌宏，*エネルギー・資源*, **35** (6), pp.382-386 (2014).
(2) 向井孝志，坂本太地，境哲男，柳田昌宏, *WEB Journal*, **12**, pp.9-13 (2015).
(3) 向井孝志，池内勇太，境哲男，柳田昌宏, *Energy Device*, **3** (1), pp.39-43 (2015).
(4) Y-H.Liu, M.Okano, T.Mukai, K.Inoue, M.Yanagida, T.Sakai, *Journal of Power Sources.* **304**, 111, pp.9-14 (2016).

1T29

PVB バインダーを用いたリチウム二次電池用 Si ナノ粒子負極の作製とその充放電特性

宇井幸一 [1], ○熊林　慧 [1], 門磨義浩 [1], 竹口竜弥 [1], 青山眞人 [2], 渋谷光夫 [2]
（岩手大院工 [1], 日本合成化学工業 [2]）

Charge-discharge Characteristics and Preparation of Si Nanoparticle Negative Electrode using Polyvinyl Butyral for Lithium Secondary Batteries

Koichi Ui[1], Kei Kumabayashi[1], Yoshihiro Kadoma[1], Tatsuya Takeguchi[1], Masato Aoyama[2], and Mitsuo Shibutani[2]
(Iwate Univ. [1], Nippon Synthetic Chemical Industry[2])

１．目的

リチウム二次電池は定置用電源や車載用蓄電池の普及に向けて、さらなる高容量化が求められている。Si の資源量は豊富であり、現行の負極材料である黒鉛の10 倍以上の理論容量を示すため、代替負極材料として注目されている。しかし、充放電反応に伴う Si の体積変化は 300%と大きく、集電体から活物質層の剥離が生じるため、十分な充放電特性が得られていない [1]。これらの問題を解決するため、集電体-活物質間および活物質-活物質間を効果的に結着するバインダーが必要である。これまで、Si 粒子の表面と結合すると考えられるポリアクリル酸 (PAA)[2] やポリビニルアルコール(PVA)[3] などを用いて、Si 電極の充放電特性の改善が報告されている。しかし、バインダーの構造や物性値が Si 電極の充放電特性に及ぼす影響は明確ではない。そこで本研究では、新規バインダーとして、PVA にブチラール基を導入したポリビニルブチラール(PVB)を用いて、バインダーの種類が Si ナノ粒子(nano-Si)電極の充放電特性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

活物質に nano-Si(平均粒子径 50 nm)、バインダーに PVB、比較としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）などを用いた。分散媒に *N*-メチルピロリドンを用いてスラリーを調製し、集電体である Cu 箔(厚さ: 18 μm)に塗布後、1 時間 80 °C で予備乾燥を行い、10 分間 40 MPa でプレスし、3 時間 150 °C 減圧乾燥を行って、各バインダー / nano-Si 電極を得た。試験用セルとして、作用極に nano-Si 電極、対極に金属 Li 箔、電解質に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC+DEC (50 : 50 vol. %)、セパレータに Celgard#2500 を用い、CR2032 コインタイプセルを作製した。試料の表面観察には FE-SEM を用いた。電気化学的測定として、定電流充放電試験を、測定温度 25 °C、電圧範囲 5 mV - 2.0 V で行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に PVB/nano-Si 電極の初期充放電曲線を示す。PVB/nano-Si 電極の初回放電容量および初回充放電効率は、それぞれ 3395 mAh g^{-1} および 85.8%である。それに対して、PVdF/nano-Si 電極の初回放電容量と初回充放電効率は、それぞれ 1929 mAh g^{-1} および 67.8%である。PVB をバインダーに適用すると、PVdF をバインダーとして使用した場合と比較して、初回放電容量は約 1400 mAh g^{-1}、初回充放電効率は約 20%の向上がみられる。Fig. 2 に PVB および PVdF/nano-Si 電極のサイクル特性を示す。前述のとおり、両電極の放電容量には大きな差異があるので、放電容量を約 1600 mAh g^{-1} に制限した。PVdF/nano-Si 電極はサイクル初期に放電容量の減少がみられるが、PVB/nano-Si 電極の放電容量は 50 サイクル目でも一定である。以上のように、PVB をバインダーとして用いると、良好な初期充放電特性およびサイクル特性を示すことを見出した。

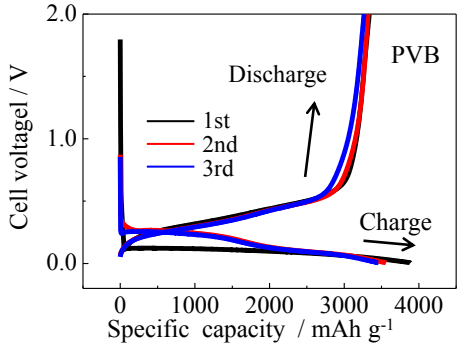


Fig. 1. Initial charge-discharge curves of the nano-Si electrodes using PVB binder at 298 K; voltage range: 5 mV - 2.0 V, C.D.: 420 mA g^{-1} (0.1 *C*, 1*C* = 4200 mA g^{-1}).

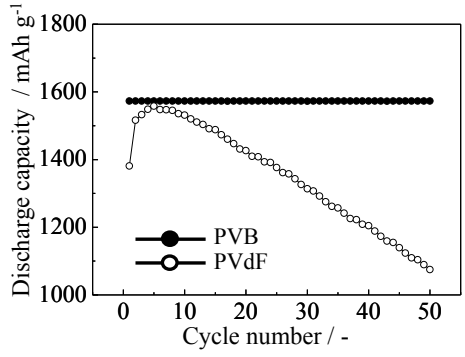


Fig. 2. Discharge capacity and coulombic efficiency of nano-Si electrodes using PVB and PVdF as the binders; voltage range: 5 mV - 2.0 V, C.D.: 2.1 A g^{-1}(0.5 *C*, 1*C* = 4200 mA g^{-1}).

(1) N. Ding, *et al*., *J. Power Sources*, **192**, 644 (2009).
(2) A. Magasinski, *et al*., *ACS Appl. Mater*., **21**, 1229(2011).
(3) H. K. Park, *et al*., *Electrochem.Commun*., **13**, 1051 (2011).

1T30

ポリイミドバインダーを用いた Si 負極における充放電挙動の *in situ* SEM 観察

○澤村　周[1]，佐野輝樹[1]，内田悟史[2]，山縣雅紀[2]，陳　致堯[1]，津田哲哉[1]，石川正司[2]，桑畑　進[1]
（阪大院工[1]，関西大化学生命工[2]）

In situ SEM Observation of Charge-Discharge Behavior of Silicon Anodes with Polyimide Binder
Amane Sawamura,[1] Teruki Sano,[1] Satoshi Uchida,[2] Masaki Yamagata,[2] Chih-Yao Chen,[1] Tetsuya Tsuda,[1] Masashi Ishikawa,[2] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] Kansai Univ.[2])

１．目的

シリコン(Si)はグラファイトの約 10 倍以上の理論容量を持つため負極活物質として注目されているが、充放電時の激しい体積変化によるサイクル特性の低下が大きな問題となっている。これを克服するため、数多くの試みが検討されているが、なかでも、ポリイミドバインダーを利用した Si 負極は比較的簡便なプロセスによって作製できるにもかかわらず、優れたサイクル特性が発現することから今後の展開が大いに期待されている[1,2]。しかし、サイクル特性の向上に何が起因しているのかについては、明らかとなっていない。本研究では難揮発性イオン液体電解液を用いた *in situ* 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察技術を応用することで[3]、ポリイミドバインダーを用いた Si 負極の充放電時における膨張収縮過程を観察し、そのサイクル特性向上に寄与する因子の探索を試みた。

２．実験

本研究で使用したポリイミドバインダーSi 負極は、既報の手法により作製した[1,2]。*in situ* SEM 観察用のセルには 2032 型コインセルの端をカットしたものを用い、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) 正極、セパレータ、Si 負極、スペーサー、波型バネを用いてコインセルを作製した。セパレータはイオン液体電解液 1 M Li[TFSA]-[C_2mim][FSA] (Li[TFSA]: lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide; [C_2mim][FSA]: 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide) を真空含浸させた後に使用した。このセルを *in situ* 観察用 SEM のチャンバー内に配置し、充放電させながら、エッジ部を観察した。カットオフ電圧は−3.895 V ~ −2.500 V *vs.* $LiCoO_2$、1 サイクル目の充電は 0.2 A g^{-1}（CC-CV モード）、放電については 0.2 A g^{-1}（CC モード）で行った。2 サイクル目以降の充放電は充電 1.0 A g^{-1}（CC-CV モード）、放電 1.0 A g^{-1}（CC モード）の条件で行った。

３．結果および考察

これまで種々の *in situ* SEM 観察用リチウムイオン二次電池セルを開発してきたが[3]、より簡便かつ実用に近い条件で Si 負極の充放電挙動を *in situ* 観察するため、コインセル型観察セルを新たに作製した。これまでのセルでは、同じ電極を使用してもコインセルで得られるデータを再現することが難しいといった問題点があったが、新たに作製したセルによって、このような問題点を克服することができた。このセルを用いて得られた各サイクルの充放電曲線を Fig. 1 (a)、初期状態、各々の充電後、放電後の Si 負極を *in situ* 観察した結果を Fig. 1 (b)に示している。初期状態では、集電体(Cu)、Si 負極、セパレータがきれいに層を成しているが、1 サイクル目の充電によって Si 負極は大きく膨張し、放電後の電極が初期の形態に戻ることはなかった。しかし、その後の充放電過程において、Si 負極の可逆的な膨張・収縮を確認することができた。サイクルを重ねると Si 負極はわずかに大きくなったが、その程度は PVdF バインダーを用いた以前の結果と比較して大きく抑制されており[3]、ポリイミドバインダーの優れた機械的性質がサイクル特性の向上に寄与していることが示唆された。

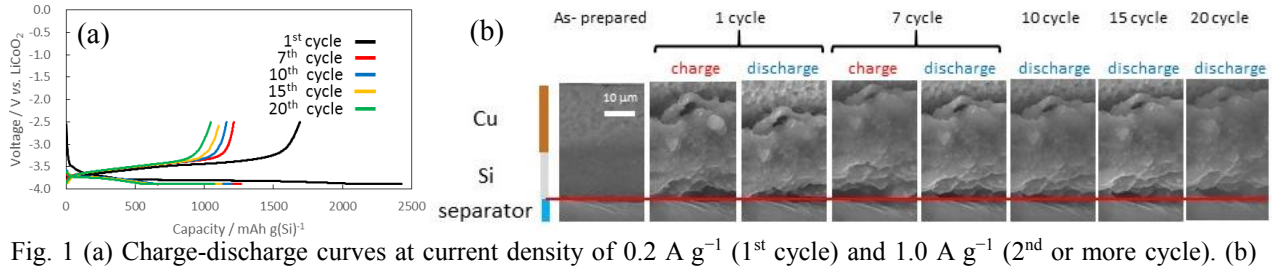


Fig. 1 (a) Charge-discharge curves at current density of 0.2 A g^{-1} (1st cycle) and 1.0 A g^{-1} (2nd or more cycle). (b) Results of *in situ* SEM observation of Si anode during the charge-discharge process.

(1) S. Uchida, M. Mihashi, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *J. Power Sources*, **273**, 118 (2015).
(2) S. Uchida, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A406 (2015).
(3) T. Tsuda, T. Kanetsuku, T. Sano, M. Yamagata, M. Ishikawa, and S. Kuwabata, et al., *Microscopy*, **64**, 159 (2015).

1T31

ナノ電気化学セル顕微鏡による中和型ポリアクリル酸バインダーを用いた Si - 黒鉛複合負極の特性評価

○渡邊徹弥[1]，熊谷明哉[2]，高橋康史[3]，山際清史[4]，久保田圭[4]，井田大貴[1]，
珠玖仁[1]，駒場慎一[4]，末永智一[1,2]
（東北大院[1]，東北大 AIMR[2]，金沢大[3]，東理大[4]）
Localized Electrochemical Analysis for Graphite-Silicon-Polyacrylate Electrodes in Lithium-ion Batteries
Tetsuya Watanabe,[1] Akichika Kumatani[2], Yasufumi Takahashi[3], Kiyofumi Yamagiwa[4],
Kei Kubota[4], Hiroki Ida[1], Hitoshi Shiku[1], Shinichi Komaba[4], and Tomokazu Matsue[1,2]
(Tohoku Univ.[1], AIMR, Tohoku Univ.[2], Kanazawa Univ.[3], Tokyo Univ. of Sci.[4])

１．目的

シリコン（Si）‐黒鉛複合負極は、リチウムイオン二次電池の高容量負極材料として期待されている。しかし、Si はリチウムイオン挿入／脱離時に著しい体積膨張／収縮を生じるため、集電体からの剥離が起き、サイクル特性や耐久性に課題を抱える。近年、駒場らは中和度 80%のポリアクリル酸（$PANa_{0.8}H_{0.2}$）をバインダーに用いた Si‐黒鉛複合負極（$PANa_{0.8}H_{0.2}$：Si‐C）を作製し、電極のサイクル特性と容量保持率の改善に成功した[1]。この $PANa_{0.8}H_{0.2}$ バインダーは Si 及び黒鉛活物質の分散性と電極の機械的強度を向上させ、更にそれら活物質を均一に被膜する。この働きにより、体積膨張／収縮による剥離を抑制し、また、電解液の分解によって形成される固体電解質界面被膜（SEI）を減少させる。しかし、従来の電気化学評価法では、空間分解能を持たないため、これらの現象が電極内でどの程度の頻度、分布で起こるのかを捉えることは困難であった。そこで、本研究では局所領域における電気化学特性の評価を可能とするナノ電気化学セル顕微鏡[2]を用い、$PANa_{0.8}H_{0.2}$：Si‐C 複合負極表面を評価した。

２．実験

ナノ電気化学セル顕微鏡は、電解液と参照極を充填したピペットをプローブとし、プローブと試料間にメニスカス（微小セル構造）を形成させ、そのメニスカスを介して電気化学応答を取得する。プローブには、開口径：約 100 nm のガラスピペットに有機電解液（1 M $LiPF_6$ in EC : DEC : DMC = 1 : 1 : 1 v/v/v）を充填し、Li 線を挿入したものを用いた。測定はすべて Ar ガス雰囲気下にて行った。測定試料には、$PANa_{0.8}H_{0.2}$：Si‐C 複合負極を用い、試料表面上にプローブにてメニスカスを形成し、サイクリックボルタンメトリー（CV）測定にて評価した。この測定を数十点行うことにより、局所的な電池特性とその分布を検証した。

３．結果および考察

ナノ電気化学セル顕微鏡を用いて得られた CV 測定結果を Fig. 1 に示す。リチウムイオンの脱離に起因する酸化電流応答に注目すると、大きく三種類：Type I（Si‐黒鉛）、Type II（黒鉛）、Type III（Si 粒子上）に分類された（Fig. 1 a）。この結果は、ナノ電気化学セル顕微鏡の局所測定が Si と黒鉛における電気化学特性を切り分けられることを示している。また、CV 測定の初期リチウムイオン挿入過程において、電解液の分解に起因する電流応答が見られた（Fig. 1 b）。この応答は 28 %（25 測定点中）の割合で現れ、バルクの測定で仮定されていた $PANa_{0.8}H_{0.2}$ バインダーの活物質への均一的な被覆には更なる改善が必要であることを示唆している。このようにナノ電気化学セル顕微鏡の局所的な電気化学測定を利用することで、活物質の分散性やバインダーの均一的な被覆の評価が可能である。

参考文献：[1] Z.-J. Han *et al*., *Energy Environ. Sci.*, 5, 9014 (2012).
[2] Y. Takahashi *et al*., *Nat. Commun.* 5, 6450 (2014).

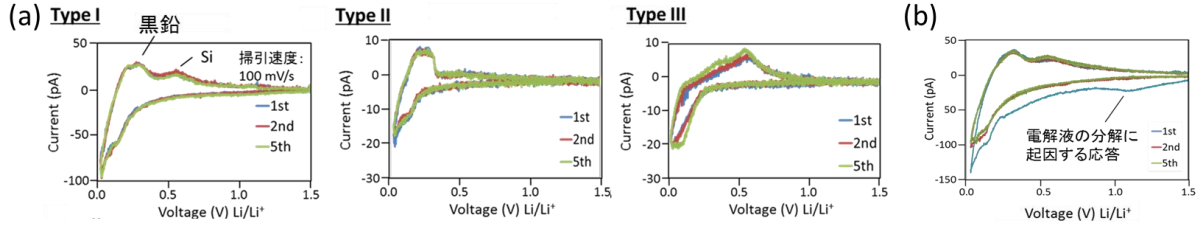


Fig. 1 局所 CV 測定結果：(a)リチウムイオンの脱離における電流応答の分類：Type I: Si‐黒鉛、Type II: 黒鉛、Type III: Si 粒子、(b)電解液の分解に起因する応答を含む測定結果の一例

1T32

リチウム二次電池用電析 Si-O-C 複合負極の glyme 系溶媒和イオン液体中における添加剤効果

○瀬古 祥平[1]，Jeong Moongook[2]，奈良 洋希[3]，横島 時彦[3]，門間 聰之[3]，逢坂 哲彌[3]（早稲田大学大学院[1]，早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構[2]，早稲田大学理工学術院[3]）

The effect of electrolyte additive on cycle performance of electrodeposited Si-O-C composite anode for lithium secondary battery in glyme solvated ionic liquid.

Shohei Seko,[1] Jeong Moongook,[2] Hiroki Nara,[3] Tokihiko Yokoshima,[3] Toshiyuki Momma,[3] Tetsuya Osaka[3] (Waseda Univ. Graduate School,[1] Waseda Univ. Research Organization for Nano & Life Innovation,[2] Faculty of Science and Engineering, Waseda Univ.[3])

１．目的

近年, リチウム二次電池用新規負極材料として高い理論容量を有する Si が注目されている. しかしながら, Si は充放電時の大きな体積変化により電極構造が崩壊し, 放電容量が低下するという問題を抱えている. 我々は電解析出法により作製した Si-O-C 複合負極が良好な充放電特性を示すことを報告している. [(1)]本検討では, Si-O-C 複合負極の S 系正極とのフルセル化を目指し，S 系正極にて有用とされている glyme 系溶媒和イオン液体を電解液として用いた際の作動評価を行った．またサイクル特性の向上を目指し，添加剤(FEC,VC)を使用し，その効果について評価を行った.

２．実験

Si-O-C 複合体は，電析浴に 0.5 M $SiCl_4$, 0.5 M $TBAClO_4$ を含む propylene carbonate (PC)，対極に Pt 線，基板に Cu 箔を用い 1.0 mA cm^{-2}, 2 C cm^{-2} で電析することにより作製した．充放電試験は，作用極に Si-O-C 複合体, 対極に Li 箔, 電解液に LiTFSI:G3=1:1,mol(Li(G3)TFSI), LiTFSI:G4=1:1,mol(Li(G4)TFSI)を用い，25 μA cm^{-2} (0.1 C) の電流密度，0.01-1.2 V の電圧範囲にて行った．添加剤には，FEC または VC を用い添加濃度を 1.0 vol%として初回充放電時または初回充放電後に使用した.

３．結果および考察

Fig.1.に電解液 Li(G3)TFSI における, Si-O-C 複合負極の充放電試験結果を示す．Si-O-C 複合負極は，glyme 系溶媒和イオン液体中でも Li との合金化・脱合金化由来の充放電反応を示すが，サイクル後放電容量が低下し，充放電特性では従来の有機系電解液に劣ることが確認された．つぎに添加剤 FEC を含有する電解液を用いると，添加剤を含有しない電解液と比較して，サイクル特性は向上したが放電容量が低下することが確認された．これは添加剤によって初回充電反応が阻害されたためであると考えた．そこで添加剤を含有しない電解液中で初回充放電を行った後，添加剤 FEC を含有した電解液に取り替えて充放電試験を行ったところ，良好なサイクル特性および大きな放電容量が確認された．また，電解液に Li(G4)TFSI，添加剤に VC を用いた際も同様の傾向がみられた．したがって，glyme 系溶媒和イオン液体中での，初回充放電後からの添加剤使用による Si-O-C 複合負極の良好な充放電特性が示唆された.

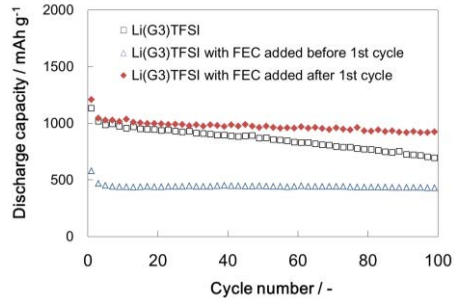


Fig.1. Discharge capacity of Si-O-C composite anode in Li(G3)TFSI electrolyte with/without addition of FEC.

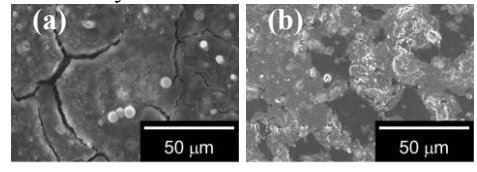


Fig.2. FE-SEM images of Si-O-C composite anode in Li(G3)TFSI after 100th cycle.**(a)**without FEC **(b)**with FEC added after 1st cycle

Fig.2.に充放電後の Si-O-C 複合負極の FE-SEM 像を示す．(a)より，添加剤を含有しない電解液では，クラックの存在が確認された．一方, (b)より添加剤を含有した電解液では, 添加タイミングに依らず, クラックが少ない滑らかな表面形態が確認された. したがって glyme 系溶媒和イオン液体中でも，添加剤の還元分解生成物による Si-O-C 複合負極の構造安定化が示唆され，これが添加剤使用時のサイクル特性向上の一因であると考えられる.

参考文献

(1) H. Nara, et al., *Energy Environ. Sci.,* **5** (2012) 6500-6505

謝辞

本研究は，一部 JST 戦略的創造研究推進事業 ALCA-SPRING の一環として行われた．関係各位に深く感謝します.

1T33

Electrochemical Properties of Si/SiO_x Anode Fabricated by a Solution-based Method for Lithium Ion Batteries

Hyeon-Woo Yang[1], Jung-Ho Lee[1], Sang-Chul Jung[2], Seung-Taek Myung[1], Woo-seung Kang[3], and Sun-Jae Kim[1]
(Sejong Univ.,[1] Sunchon National Univ.,[2] Inha Technical College.[3])

1. Introduction

As an anode for lithium ion batteries, Si-based anode materials were found to have a largest theoretical capacity and low reaction potential of about 0.4v Li/Li^+. But its initial high capacity showed a drastic decrement due to microstructural distortions or disintegrations caused by large volume changes (about 300 times) during intercalation-deintercalation of lithium ions. To overcome these issues, SiO_2 -based materials have been considered as a promising replacement. In order to synthesize SiO_x, unlike the conventional way of evaporation method at high temperature (above 1400°C) and in vacuum, we adopted a solution-based approach and a relatively low temperature heat treatment at about 725°C. In particular, the SiO_x powder synthesized by this method contains carbon which, otherwise, needs to be provided by additional processes for conductivity improvement.

2. Experimental methods

An agglomerated, sponge-like, white gel-type SiO_x precursor powder was synthesized when 13ml EG (Ethylene glycol) was poured with vigorous stirring into the mixture solution of 20mL $SiCl_4$ and 50ml Benzene. Before EG pouring, three kinds of $SiCl_4$ solutions with 1, 3, and 9 wt% ratios of dispersed silicon (Si) nanoparticles had been prepared under continuous stirring. The white gel-type SiO_x precursor which had contained Si nanoparticles was heat treated at 725 °C for 1 h in vacuum. The Si/SiO_x composite powders, which turned black after heat treatment, were crushed by 5mm zirconia balls using 3D-mixer with 50 rpm for 24 hrs to have a uniform particle distribution.

All the electrodes in the cells were prepared by mixing 70 wt% Si/SiO_x powder with 20 wt% conductive carbon blacks of Super-P, 10 wt% Na-CMC binder, and appropriate amount of water to form a uniform slurry. Here, conductive carbon blacks were added to facilitate the insertion/extraction of lithium ions during charge/discharge processes. A solution of 1 M $LiPF_6$ dissolved in a mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate (3:7 v/v) was used as the electrolyte. The electrodes were dried in a vacuum oven at 80 °C for 24 h before being transferred into an Ar-filled glove box for cell assembly. The coin cells were charged and discharged between 0.01 and 1.5V by applying a constant current of 100mA/g at 25°C for electrochemical characterization.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the specific capacity variation of the samples with the cycle number of up to 50. Even though the pristine Si had a high initial capacity and coulombic efficiency, the capacity decreased gradually with the cycle, resulting in the low capacity retention of 14% after 50 cycles. The gradual capacity deterioration is attributed to the large volume changes in the Si anode during intercalation-deintercalation of lithium ions. On the other hand, synthesized SiO_x maintained the initial capacity to 99% by the end of 50th cycle. Si/SiO_2 samples were found to have capacity retention (46-95%), inversely proportional to the amount of Si (1-9wt %) added to Si/SiO_x. These results are consistent with the well-known adverse effect of Si on the capacity reversibility due to its large volume changes during charge and discharge cycles. Our data suggest that an optimized amount of silicon added to SiO_x could play a critical role in improving the capacity while maintaining high capacity retention of SiO_x anode.

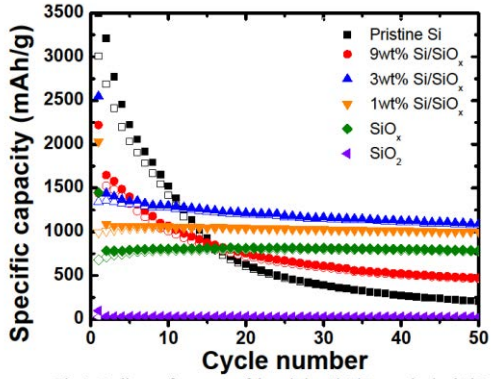


Fig. 1 Cycling performances of the pristine Si, SiO_2, synthesized SiO_x, and Si/SiO_x composites with a different amount of Si added to SiO_x

1T34

電析法による Zn-Sn 合金の作製とリチウムイオン電池負極材料への適用

○河村道雄，吉本信子，藤井健太，森田昌行（山口大院理工）

Electrodeposition and Characterization of Zn-Sn Alloy as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries.
Michio Kawamura, Nobuko Yoshimoto, Kenta Fujii and Masayuki Morita (Yamaguchi Univ.)

１．目的

電子機器の小型化や高性能化に対応するため、また、EV 等の大型用途に対しても、より高容量なリチウムイオン電池(LIB)が求められている。高容量負極材料として、高い理論容量を有する Sn(994 mAh/g)が、現行の黒鉛(372 mAh/g)に代わるものとして注目されている。しかし、Sn は Li と合金化した際に約 300 %の体積膨張が起こるために、充放電のサイクルに伴う電極の劣化が起こりやすい。そこで、異種金属との合金化などが検討されてきた。本研究では、合金化によって、電極の構造保持剤としての役割のみでなく自身も Li と反応して容量増大に寄与することを期待し、Zn と Sn の合金をとりあげた。その際、組成や表面形態を制御しやすい電析法を採用し、Zn 比率の異なる様々な電析浴から Zn-Sn 合金負極を作製した。得られた電極の構造・組成の解析を行うと伴に、電気化学挙動に及ぼす影響を調査した。

２．実験

電析浴には、グルコン酸浴を用い、カソードに銅箔、アノードに亜鉛板を用いた 2 極式セル中で電析した後、100 ℃で 2 h 真空乾燥し、φ12 mm となるように切り抜いたものを電極とした。その際、電析浴は Zn^{2+} 濃度を一定にし、Sn^{2+}濃度を変えることで電析浴中の Zn 比率を操作した。作製した電極は SEM、XRD を用いて構造解析を行い、ICP を用いて組成を決定した。電気化学特性は電解液に 1 M $LiPF_6$ / EC + DMC (50 : 50 vol. %)、対極に Li、参照極に Li を用いた 3 極式セルを使用し、サイクリックボルタンメトリー(CV)により調査した。

３．結果および考察

Fig. 1 に ICP を用いた定量分析結果から、Zn 比率の異なる電析浴から電析した電極中の Zn 含有量を示す。この結果から、Sn 析出が優先するものの電析浴中の Zn と Sn が共析することを確認し、電析浴中の Zn 比率によって、電極中の Zn 含有量が制御できることがわかった。

Fig. 2 に、(a) Zn のみ、(b) Sn のみ、(c)Zn-Sn (80 % Zn) 電極の SEM 像を示す。(a)の電極では約 1μm の粒子からなる網目状の細かい形態であったが、(b)の電極では 3～6μm の大きな粒子からなっていた。一方、(c)の電極では Sn を含有しているにもかかわらず、比較的微細な析出形態である。LIB 電解液中での CV 測定の結果、Zn 電極の電流応答は非常に小さいものであったが、Zn-Sn 電極では電流応答が大きくなる傾向にあった。以上の結果より、電析法を用いて Zn-Sn 合金を作製することが可能であり、得られた電極は LIB 用負極として機能することが明らかになった。

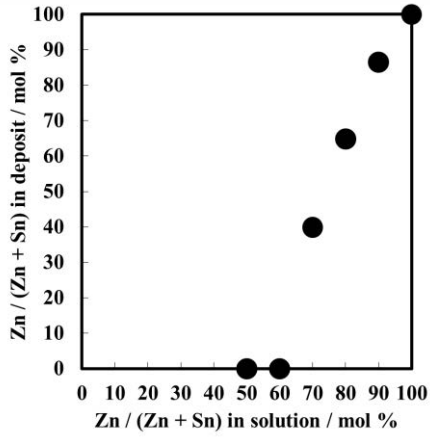


Fig. 1 Influence of Zn concentration in the gluconate baths on the Zn-Sn deposit composition.

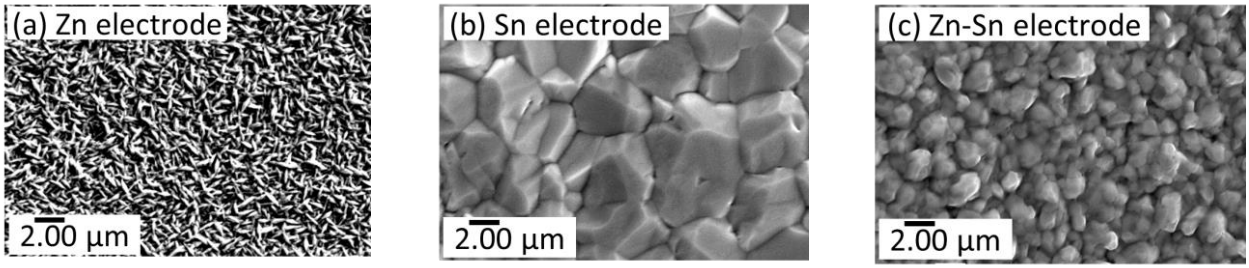


Fig. 2 SEM images of (a) Zn, (b)Sn and (c) Zn-Sn (80 % Zn) electrodes.

1T35

リチウム金属電池のサイクル安定性向上を目的としたリチウム金属負極の構造制御

○小堀直洋，生原雅貴，棟方裕一，金村聖志（首都大院都市環境）

Structure Design of Li Metal Anode for Improving its Cycleability

Naohiro Kobori, Masaki Haibara, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

リチウム二次電池の更なる用途展開に向けて、高容量・高出力化が求められている。Li 金属は、理論容量が大きく (3861 mA h g^{-1})、平衡電位も低いため (-3.045 V vs. SHE)、理想的な負極材料である。しかし本負極材料は、充電時に表面に Li 金属が不均一にデンドライト形状で析出し安全性やサイクル特性の面で問題を有しているため、これまで用いられてこなかった。我々は三次元規則配列多孔構造を有するポリイミドセパレータを適用することでデンドライト析出を抑制できることを見出した。セパレータの効果を十分に発揮するためには負極とセパレータとの間に空隙が生じることを防ぐ必要がある。そこで本研究では、あらかじめ Li 金属表面に析出サイトとなるピットを形成し、析出過程を制御することで、より優れたサイクル安定性の実現を図った。電気化学的に Li 金属負極上にピットを形成する方法および有効なピット形状を調査した。

２．実験

Li 金属を作用極、銅箔を対極とし、電解液として 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC(Ethylene Carbonate) : DEC(Diethyl Carbonate) = 1 : 1 (in vol.)を含む三次元規則配列多孔（3DOM）構造を有するポリイミド（PI）セパレータを用いて、2032 型コインセルを作製した。Li 金属の全容量に対して溶解させる Li 量 (Li 利用率)を 30、50 %、電流密度を 0.5、1、5、10 mA cm^{-2} として Li 金属負極の溶解反応を行った。試験後にコインセルを解体し、Li 金属表面を走査型電子顕微鏡で観察し、ピット形状及び分布を観察した。1 mA cm^{-2} で Li 金属の全容量の 30%に相当する量の Li の析出反応を行い、形成したピットに選択的に Li が析出するかを確認した。

Table. 1 Dissolution and deposition condition of each samples.

Sample	dissolution		deposition	
	Utilization of Li (%)	Current density (mA cm^{-2})	Utilization of Li	Current density
a	30	0.5		
b	30	10		
c	50	0.5		
d	50	10		
e	30	0.5		
f	30	10	30 % to pristine Li metal	1.0 mA cm^{-2}
g	30	0.5		
h	50	0.5		

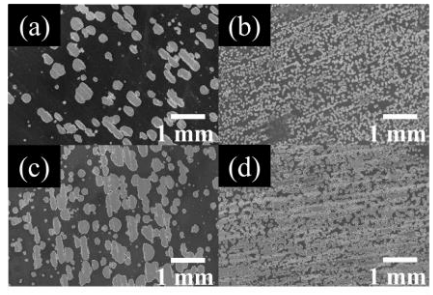


Fig. 1 SEM images of Li metal surfaces after the electrochemical dissolution of Li at different current densities and utilization ratio

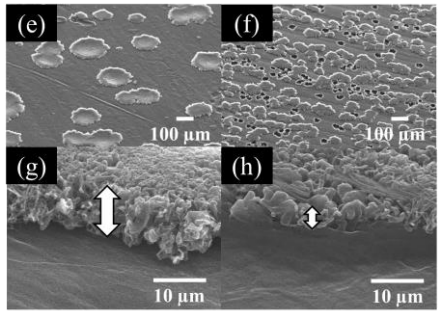


Fig. 2 SEM images of Li metal surfaces after deposition.

３．結果および考察

Table 1 にそれぞれの電子顕微鏡像に対応した溶解条件及び、析出条件を示す。また、Figure 1 に溶解反応後の Li 金属表面の電子顕微鏡像を示す。ピットのサイズは電流密度を大きくすることで小さくなった。また、より表面全体にピットが形成されることが明らかとなった。Li 金属の表面には不均一な皮膜が存在することが知られている。低電流密度でのピット形成の結果は、ピット形成が皮膜の影響により不均一に起こることを反映したものと考えられる。また、より多くの Li 金属を溶解させた場合(Li 利用率 30%→50%)、ピットサイズが増大した。電気量の制御により Li 金属の 30%の量の Li を溶解してピットを形成した後、同量の Li 金属を析出させた結果を Figure 2 に示す。低電流密度で形成した大きなピットに Li 金属が選択的に析出することが確認された。一方、高電流密度で形成された小さなピットは Li 金属析出の選択的サイトとして有効に機能しなかった。本結果は Li 金属の析出を選択的に行う上で適切な析出サイトのサイズが存在することを示唆している。以上より、低電流密度の条件で溶解させた Li 金属負極と正極材料を組み合わせることで、セパレータと Li 金属負極との間に生じる空隙を低減し、電気化学特性が向上することが期待される。

1T36

Li[N(CF_3SO_2)$_2$]-glyme 溶媒和イオン液体中におけるリチウム金属析出・溶解反応の *in situ* 測定

○立川直樹[1]，細田　伸[1]，吉井一記[1]，渡邉正義[2]，片山　靖[1]（慶大理工[1]，横国大院工[2]）

In situ Electrochemical Measurements of Deposition and Dissolution of Lithium in Li[N(CF_3SO_2)$_2$]-glyme Solvate Ionic Liquids

Naoki Tachikawa,[1] Shin Hosoda,[1] Kazuki Yoshii,[1] Masayoshi Watanabe,[2] and Yasushi Katayama[1]
(Keio Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

Li[N(CF_3SO_2)$_2$] (LiTFSA)-$CH_3(OC_2H_4)_4OCH_3$ (G4)溶媒和イオン液体を電解液に用いると，硫黄正極および金属リチウム負極が高いクーロン効率で充放電可能であるため，溶媒和イオン液体は Li-S 電池電解液として注目されている[1,2]．溶媒和イオン液体中における Li(I)化学種の溶存状態やその濃度は LiTFSA と G4 のモル比に依存し，溶媒和イオン液体の物性に影響を与えることが知られている[3]．また，それらが Li 金属の析出・溶解過程に影響を与える可能性が考えられる．本研究では，光学顕微鏡による観察および水晶振動子マイクロバランス測定を組み合わせて，溶媒和イオン液体中における Li 金属析出・溶解反応について検討した．

２．実験

LiTFSA と G4 を所定の比率で混合し，溶媒和イオン液体を調製した．アルゴン雰囲気のグローブボックス内で電気化学測定セルを作製し，作用極に Cu コート水晶振動子，参照極に Li|Li(I)，対極に Li を用いた．また，下記に示す電気化学セルの起電力から Li(I)|Li の電極電位を測定した．

Li | LiTFSA-G4 (X_{LiTFSA} > 50 mol%) || 0.1 M $AgCF_3SO_3$ in LiTFSA-G4 (X_{LiTFSA} = 50 mol%) | Ag

３．結果および考察

X_{LiTFSA} = 50 mol%の LiTFSA-G4 溶媒和イオン液体中において，Li(I)は $[Li(G4)]^+$として 2.8 M 程度溶存するが，X_{LiTFSA} > 50 mol%の溶媒和イオン液体では，$[Li(G4)]^+$に加えて$[Li(TFSA)_2]^-$が生成すると考えられている[3]．Fig. 1 に X_{LiTFSA} > 50 mol%の LiTFSA-G4 中における Li(I)|Li 電位の組成依存性を示す． Li(I)|Li 電位は，$[Li(TFSA)_2]^- + e^- = Li + 2TFSA^-$と表すことができる電気化学平衡で説明でき，$[Li(TFSA)_2]^-$が電位決定に関与することがわかった．

Fig. 2 に–0.01 mA cm^{-2} の低電流密度で Li 金属を析出させたときの SEM 像を示す．X_{LiTFSA} = 50 mol%の LiTFSA-G4 からは粒子状の析出物が観察され，X_{LiTFSA} = 54.5 mol%の LiTFSA-G4 では，ウィスカー状および粒子状の析出物が得られた．光学顕微鏡を用い，Li 析出過程をその場観察したところ，X_{LiTFSA} = 54.5 mol%の LiTFSA-G4 では，Li の核がまばらに生成し，その核がウィスカー状に成長した．一方，X_{LiTFSA} = 50 mol%の LiTFSA-G4 では核が電極全面に生成し，それらの核が均一に成長する様子が観察された．Li 析出反応に関与する Li(I)化学種とその濃度の違いが，核生成･結晶成長に影響を与える可能性が示唆され，過電圧が小さい条件では，50.0-50.0 mol% LiTFSA-G4 を用いると，ウィスカー状の析出を抑制できると考えられる．

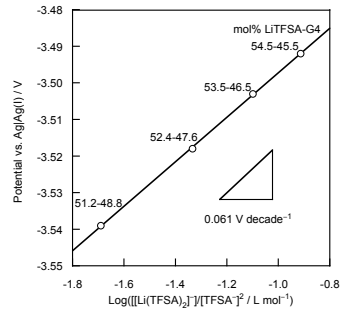


Fig. 1 Dependence of the potential of Li(I)|Li on the composition of LiTFSA-G4 solvate ionic liquids.

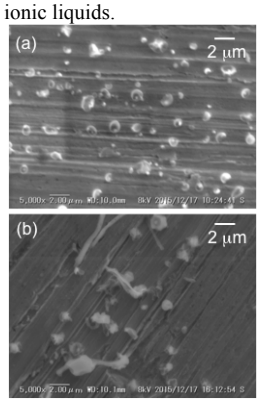


Fig. 2 SEM images of the deposits on the Cu from (a) X_{LiTFSA} = 50.0 mol% and (b) X_{LiTFSA} = 54.5 mol% LiTFSA-G4 solvate ionic liquids. Current density: –0.01 mA cm^{-2}. Electric charge: –0.05 C cm^{-2}.

謝辞

本研究は科学技術振興機構 (JST)・先端的低炭素化技術開発 (ALCA) からの委託により実施された．関係各位に謝意を表する．

参考文献

[1] K. Dokko *et al*., *J. Electrochem. Soc*., **160**, A1304 (2013).
[2] 立川ら，第 55 回電池討論会要旨集, 1E26.
[3] H. Hirayama *et al*., *Electrochemistry*, **83**, 824 (2015).

1T37

LIB 用鉄酸化物電極の電気化学特性

岩屋健人[1]，○有働正隆[1]，長山　森[1]，泥健太郎[2]，山縣雅紀[2]，石川正司[2]，内山　誠[1]
（九州大学[1]，関西大学[2]）

Electrical Chemical Characteristics of Iron Oxide Electrode for LIB

Iwaya Kento[1], Masataka Udo[1], Mori Nagayama[1], Kentaro Doro[2], Masaki Yamagata[2], Masashi Ishikawa[2] and Makoto Uchiyama[1] (Kyushu Univ.[1], Kansai Univ.[2])

１．目的

LIB 用負極電極としてタングステン酸化物（以下 WOx）の検討を行ってきた．WOx 電極はリチウムイオンのインターカレーションが可能であり，WOx 電極は高速充放電可能であることが確認されている(1)．しかし W は希少金属であるため，高価かつ自動車用 LIB のような大量生産を行う際に，持続可能性に欠けるといった問題が挙げられる．本研究では安価で持続可能性のある鉄基板に，酸化物を生成し電極を作製する．鉄は酸化条件で種々の酸化物を生成し，その物性も様々である．そこで組成に着目した鉄酸化物の LIB へ用いるための基礎的な電気化学特性の解析調査を目的とする．

２．実験

鉄酸化物を生成するために電気抵抗炉を用いて鉄基板を任意の温度，時間，雰囲気で焼成した．Figure 1 に Fe_2O_3 を主に生成する電気抵抗炉設定を示す．10×10×1 [mm]，純度 99.96%の鉄基板を使用した．作用極に鉄酸化物，対極にコイン型金属リチウムを使用した二極式セルにより，サイクリックボルタンメトリー（以下 CV）および充放電試験を行った．また鉄酸化物の組成同定を行うために X 線回折を行った．

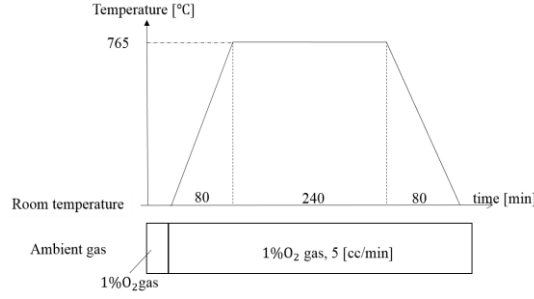


Figure 1. Burning process of Fe_2O_3

３．結果および考察

鉄酸化物および鉄基板（iron）を，二極式セルを用い CV した結果を Figure 2 に示す．鉄酸化物電極はリチウムに対して酸化ピーク電流が約 2.8 [V]，還元ピーク電流は約 1.6 [V]で生じており，リチウムイオンのインターカレーションが行われていることを示唆している．また鉄基板電極を CV した結果，リチウムイオンとのインターカレーションは見られなかった．この結果から鉄を酸化させることで，リチウムの反応性が良好になることが推測される．

本研究で作製した鉄酸化物は異なる組成を有している．また表面形状は各鉄酸化物によって異なり，Fe_2O_3 は群生針状結晶であり，Fe_3O_4 および FeO は膜状であることが分かった．焼成条件を変化させることで鉄酸化物の組成および表面形状が変化し，電気化学特性へ影響を与える結果が得られたことを示唆している．

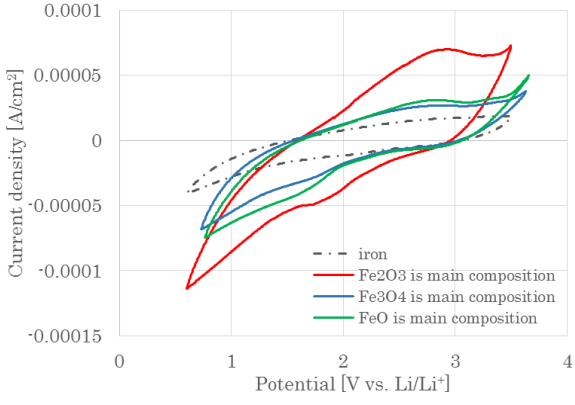


Figure 2. Cyclic voltammogram curve

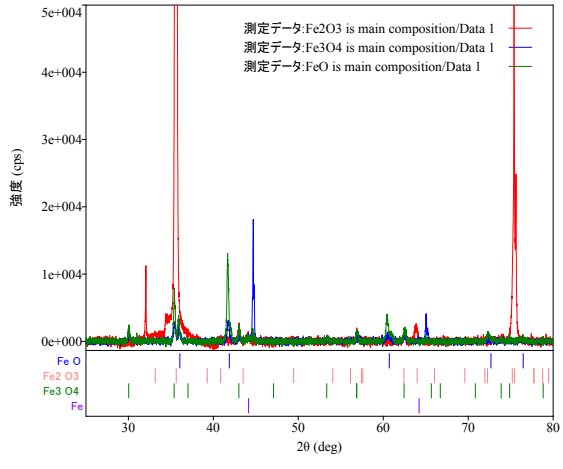


Figure 3. Results of XRD

(1) 木村亮介ら他 7 名，*電析法で作製した金属酸化物複合ウィスカー電極の充放電挙動*，電気化学会第 79 回大会，IE12,p.145(2012)

T　会　場

第　2　日

2T01-2T12

2T01

新規マグネシウム二次電池正極材料岩塩型$(Mg_xNi_yCo_{1-y})O_2$の合成及び結晶構造と電池特性

○髙橋月子，石田直哉，北村尚斗，井手本 康（東理大理工）

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Rock-salt Type $(Mg_xNi_yCo_{1-y})O_2$ as Cathode-Materials for New Mg Secondary Battery

Tsukiko Takahashi, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science)

１．目的

近年、安全性の問題や容量の限界により、実用化されている二次電池を代替する高性能次世代電池の研究が行われている。現在研究されているものの一つが、二価の Mg^{2+}を可動イオンとした二次電池であり、高エネルギー密度蓄電池の実現が期待されている。しかし、イオン間の相互作用が強く拡散が遅いことが課題であり、いまだ実用化の兆しは見えていない。そこでマグネシウム二次電池の実現に向けて、Mg を用いた新規正極材料の探索を行った。ここで、リチウムイオン電池の正極材料として層状酸化物 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 系が既に実用化されており、Ni や Co が高い電気化学特性を示すことから、層状岩塩型の$(MgNi_yCo_{1-y})O_2$ を目的物質として合成を行い、得られた岩塩型物質の結晶構造解析および電気化学特性の評価を行った。

２．実験

試料は、既報 [1] の逆共沈法を参考に、各金属硝酸塩水溶液を所定比で混合した後、炭酸水素ナトリウム水溶液に滴下し、沈殿物を濾過、洗浄、乾燥した後に、本焼(750℃, Air , 24h)することにより得た。Mg/(Ni+Co)の比を 1 または 2 とすること、および Ni/Co を 8/2 までは 6/4 の条件で合成した。得られた試料は粉末 X 線回折により相を同定して、ICP により金属成分の組成を決定した。また、粒子形態、粒径及び格子像を SEM、TEM により観察した。更に、放射光 X 線回折測定 (BL02B2 , SPring-8)を用いた Rietveld 法により結晶構造解析を、MEM により電子密度分布を解析した。また、XAFS 測定(BL01B1 , SPring-8)により Ni と Co の価数について検討した。電気化学測定は、HS セルと 3 極式フラットセルを用いて 60℃または 25℃にて充放電サイクル試験(3.5~0V vs. Mg/Mg^{2+}, 0.345~-1.955V vs. Ag/Ag^{+}, 4.5~1.5V vs.Li/Li^{+}, 負極:AZ31 または金属 Li, 参照極 :Ag 、 電 解 液 :1.0M-$Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$ / triglyme または 1M-LiPF6/EC:DMC(1:2)、セパレーター:ガラスファイバーまたはポリプロピレン)を行った。また、放充電後の電極に対して粉末 X 線回折と ICP を実施した。

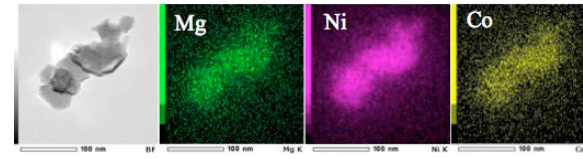


Fig.1 TEM image and STEM-EDS mapping of $Mg_xNi_yCo_zO_2$.

Table 1 Metal composition of $Mg_xNi_vCo_{1-z}O_2$.

	仕込組成	分析組成(Ni+Co=1 とする)			格子定数
	(Mg:Ni:Co)	Mg	Ni	Co	(nm)
MNCO_2	1:0.8:0.2	0.3030(7)	0.833(1)	0.1665(3)	0.419578(0)
MNCO_8	2:0.8:0.2	0.5010(4)	0.798933	0.2010(1)	0.419719(0)
MNCO_9	1:0.6:0.4	0.274(1)	0.602330	0.397669	0.420853(2)
MNCO_10	1:0.6:0.4	0.420(1)	0.604(1)	0.39518(0)	0.420882(1)

３．結果および考察

得られた試料の粉末 X 線回折の結果、ピークは全て立方晶(*Fm-3m*)の岩塩構造に帰属され、単一相が得られた。ICP 測定の結果、Mg の仕込組成が増加することによって Mg 組成は増加したが、仕込組成まで固溶されなかった (Table1)。放射光 X 線回折パターンに対して Rietveld 解析を行い、ICP で得られた組成比で制約をかけて占有率を精密化した結果、陽イオン欠損が若干存在することが示唆された。また、STEM-EDS の結果より、Ni と Co は局所領域でも均一に固溶していることから、新規組成である岩塩型 $Mg_xNi_yCo_zO_2$ の合成に成功した。また、Mg/(Ni+Co)比、及び Ni,Co 比を変化させて合成したそれぞれの試料における解析結果より、Ni, Co の組成比はおよそ制御でき、Co の固溶限界は約 0.4 であることが明らかとなった。更に放充電試験の結果から、Mg 組成の違いや Ni/Co 比の違いにより放電特性に違いが生じた。また、XANES の結果から、初回放電後の電極は放電前よりもやや低価数を示しており、放電により Mg が構造中に挿入されたことが示唆される。

謝辞　本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

(1) S. Yagi *et al., Jpn. J. Appl. Phys.,* **52,** 025501 (2013).

2T02

膜乳化法による単分散 $MgCo_2O_4$ 微粒子の作製とマグネシウム二次電池への応用

○斉藤裕樹，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of monodisperse $MgCo_2O_4$ nanoparticles by membrane emulsification using anodic porous alumina

Hiroki Saito, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　Ｍｇ二次電池は体積エネルギー密度が大きく，熱的安定性に優れていることから，次世代二次電池の候補として注目され，現在，電極活物質や電解質の開発など様々な検討が進められている．我々のグループでは，これまでに，ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる単分散ナノ粒子の作製と二次電池への応用について検討を進めてきた．本プロセスによれば，ナノスケールの細孔を有するポーラスアルミナを介して，分散相を連続相中に押し出すことで，サイズ均一性に優れた液滴形成が可能な手法であり，用いる分散相を変化させることで，様々な単分散固化ナノ粒子を得ることが可能である[1]．本研究では，ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスによる，単分散 $MgCo_2O_4$ 微粒子の作製とＭｇ二次電池の正極活物質への応用について検討を行った結果を示す．

２．実験　図１に膜乳化法の模式図を示す．実験には，連続相に金属塩とクエン酸を添加した水溶性モノマー溶液，連続相には界面活性剤を添加したケロシンを用いた．膜乳化法により，単分散エマルションを形成し，得られた液滴を重合固化することにより，前駆体微粒子を得た．その後，前駆体微粒子に焼成処理を施すことで，単分散 $MgCo_2O_4$ 微粒子を作製した．得られた微粒子の形状やサイズ，結晶構造の評価は，SEM，XRD により行った．本検討で得られた $MgCo_2O_4$ 微粒子の正極特性評価には，電解液に，0.5 M $Mg(TFSI)_2$/トリグライム，負極にマグネシウム箔を用いて３電極セルにより定電流充放電測定を行った．

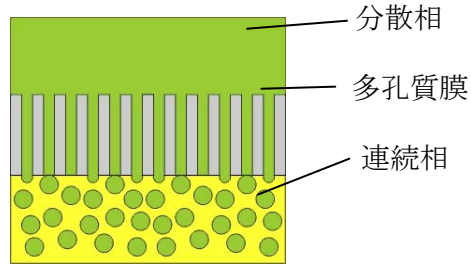


図１　膜乳化模式図

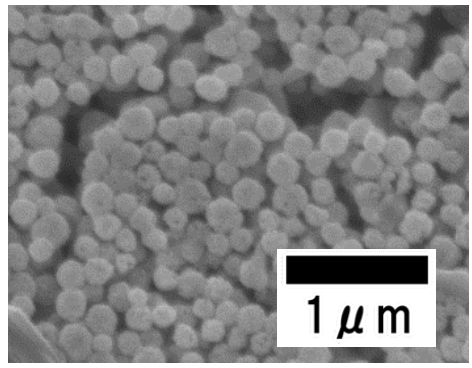


図２　$MgCo_2O_4$ 微粒子

３．結果および考察　図２には，本検討で得られた単分散 $MgCo_2O_4$ 微粒子のＳＥＭ像を示す．ＳＥＭ像より，サイズ均一性に優れた球形微粒子が形成されている様子が観察できる．得られる微粒子のサイズは，ポーラスアルミナの細孔径を変化させることにより，制御することが可能であった．図３には，0.5Ｃレートにおいて充放電測定を行った結果を示す．図より，サイクル特性に課題はあるが，８サイクル目の放電容量において 250mAhg^{-1} の容量を示すことが確認された．

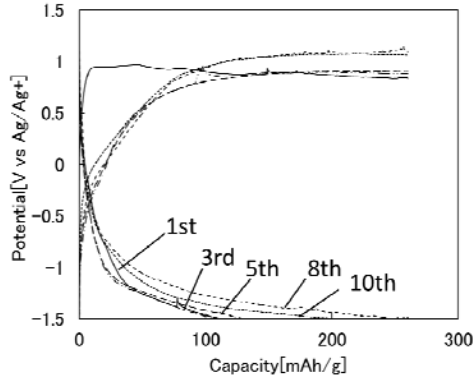


図３　定電流充放電測定

[1] T. Yanagishita, Y. Maejima, K. Nishio, and H. Masuda, RSC Adv., 4, 1538 (2014).

謝辞　本研究は先端的低炭素技術開発（ALCA-SPRING）の助成を受けて行った．

2T03

マグネシウム二次電池用炭酸エステル系電解液の開発

○杉田美樹，土井貴之，稲葉稔（同志社大）

The development of carbonic ester-based electrolytes for magnesium rechargeable battery

Miki Sugita, Takayuki Doi and Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

1. 目的

マグネシウム金属は標準電極電位の低さ、高い体積理論容量、資源の豊富さ、デンドライト析出をしないことによる安全性の高さの点から次世代二次電池の負極活物質として注目されている。これまで、マグネシウム負極に適合する電解液は溶媒にエーテルやスルホンが用いられているが、マグネシウム金属の析出溶解反応の可逆性は高くない [1]。また、これらの電解液は酸化側の電位窓が狭く、また Al 集電体が使用出来ないため、3 V 超級のマグネシウム電池を実現することは難しいと考えられる。そこで、本研究ではリチウムイオン電池に用いられている比較的電位窓が広い炭酸エステル溶媒に注目し、マグネシウム金属の析出溶解反応が可能な電解液を見出すことを目的とした。

2. 実験方法

Ar 雰囲気グローブボックス内で炭酸プロピレン(PC)または炭酸エチレン(EC)と炭酸ジエチル(DEC)の混合溶媒(1:1 vol.%)に所定量のテトラフルオロほう酸マグネシウム($Mg(BF_4)_2$)を加えて、撹拌することにより電解液を調製した。サイクリックボルタンメトリーは三極式セルを用いて行い、作用極は Cu 板、対極は Mg ワイヤ、作用極は Ag/Ag^+ 電極とした。また、同様のセルを用いて-3.3 V (*vs.* Ag/Ag^+、以下同様)まで掃引した後、電位を 3 時間保持して電析させた。その後、グローブボックス内でセルを解体して 1,2-ジメトキシエタンで洗浄し、大気非暴露で走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて形態観察を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に 0.1 mol dm^{-3} $Mg(BF_4)_2$/PC を用いて得られたサイクリックボルタモグラムを示す。-3.3 V 以下に還元電流が認められ、対応する酸化電流が-2.7 V 付近に認められた。これらの電位はマグネシウム金属の析出溶解電位(約-3.2 V)に近いため、マグネシウムの析出溶解反応による電流と考えられる。溶媒に EC+DEC を用いた場合よりも酸化還元電流が大きかったので、PC 系電解液の方がマグネシウムの析出溶解反応が起こりやすいことが分かった。Figure 2 に 0.1 mol dm^{-3} $Mg(BF_4)_2$/PC 中で電析した析出物の SEM 像を示す。直径 0.5 μm 以下のマグネシウムの不定形粒子が観察された。これらの結果は、炭酸エステル系電解液中で電気化学的なマグネシウムの析出溶解反応が可能であることを示しており、マグネシウム金属負極に適合する電解液を設計する上で $Mg(BF_4)_2$ 電解質を用いることが有効であると考えられる。

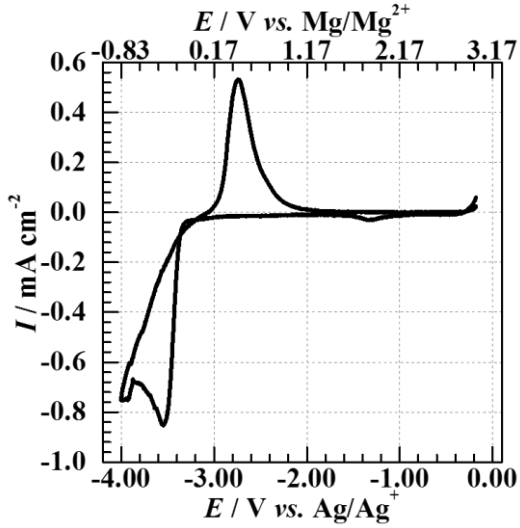


Fig. 1. Cyclic voltammogrm of Cu in 0.1 mol dm^{-3} $Mg(BF_4)_2$/PC. Scan rate was 1 mV s^{-1}.

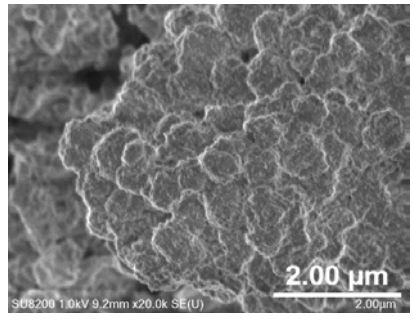


Fig. 2. SEM image of deposits on Cu at -3.3 V *vs.* Ag/Ag^+ in 0.1 mol dm^{-3} $Mg(BF_4)_2$/PC.

参考文献

(1) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, and E. Levi, *Nature*, **407**, 724 (2000).

2T04

マグネシウムアミド塩を用いたエーテル系電解液中の金属マグネシウムの析出溶解挙動(2)

稲生朱音，○福塚友和，宮崎晃平，安部武志（京都大）

Electrochemical Deposition and Dissolution of Magnesium Metal in Ether-based Electrolyte Solution Dissolving Magnesium amide (2)

Akane Inoo, Tomokazu Fukutsuka, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

金属マグネシウムを負極に用いたマグネシウム金属二次電池がポストリチウムイオン電池として期待されている。マグネシウムイオンは２価のカチオンであるため負極の高容量化が期待できるが、２価であるがゆえにアニオンとの静電的相互作用が強く活物質内および電解質内での拡散が遅く、さらに金属マグネシウムは容易に不働態化するなど、正極、電解質、負極全てに大きな課題がある。我々は金属マグネシウムの可逆的析出溶解が可能な電解液の探索を行っており、種々のエーテル系電解液を見出してきた。なかでも、magnesium(II) bis(trifluoromethane sulfonyl) amide（Mg (TFSA)$_2$）をトリグライムに溶解させた電解液[1]は安全な化合物から構成され、高温動作が可能である[2]という特徴を示すが、析出溶解反応の電位差が有機マグネシウム化合物を用いる系と比べて非常に大きい。一方、マグネシウムアミド塩である magnesium(II) bis(fluorosulfonyl amide)（Mg(FSA)$_2$）をトリグライムに溶解した電解液では Fig. 1 に示すように析出溶解反応の電位差が非常に小さいことを以前に報告した[3]。これは FSA アニオンの効果であると考えているが、Mg(FSA)$_2$ は非常に不安定な化合物で電解質塩材料としての使用は難しく、詳細な検討はできなかった。そこで、本研究では Mg (TFSA)$_2$/トリグライムに LiFSA あるいは LiTFSA を添加することで FSA アニオンが金属マグネシウムの析出溶解反応へ与える影響を調べることを目的とした。

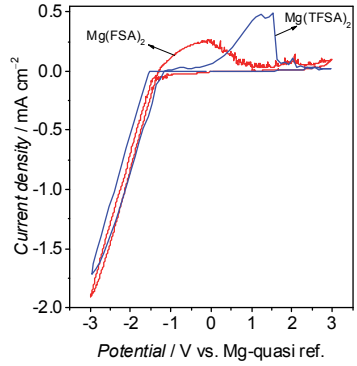


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Pt in 0.5 mol dm^{-3} Mg(FSA)$_2$/triglyme and Mg(TFSA)$_2$/triglyme.

２．実験

作用極に金板、対極にマグネシウムワイヤー、参照極に Ag/Ag$^+$電極を用いた三極式セルを構築した。電解液は、0.5 mol dm^{-3} Mg(TFSA)$_2$/トリグライムに LiTFSA あるいは LiFSA を 1 mol dm^{-3} となるように溶解したものを用いた。電気化学測定はサイクリックボルタンメトリー測定を行った。走査速度は 1 mV s^{-1} とし、走査範囲は金属リチウムが析出しない電位から 0 V までとした。電位は全て Ag/Ag$^+$基準とする。

３．結果および考察

Mg(TFSA)$_2$ に LiFSA を加えた電解液でのサイクリックボルタモグラムでは–2.8 V 付近から急激な還元電流が流れ、それに対応したブロードな酸化電流が Fig. 1 の Mg(FSA)$_2$ のように見られた。一方、Mg(TFSA)$_2$ に LiTFSA を加えた電解液では還元電流は同様な電位で認められたが、–1.5 V から酸化電流が流れはじめ、明確な酸化ピークが見られた。リチウム塩とマグネシウム塩が共存する場合の挙動はイオン液体に関して森田らにより報告されており[4]、リチウムイオンが存在するとマグネシウムの電気化学挙動が変化することが示されている。そのため、本研究でもリチウムイオンの共存が何らかの影響を与えている可能性もある。しかし、リチウムイオンが存在しても酸化挙動にアニオンの違いで明確な差が見られたことから、TFSA アニオンと FSA アニオンの違いが Fig. 1 の金属マグネシウムの析出溶解挙動に違いに影響を与えていると考えている。詳細は当日報告する。

[1] T. Fukutsuka et al., *Chem. Lett.*, **11**, 1788 (2014).
[2] Y. Orikasa et al., *Sci. Rep.*, 2014, doi: 10.1038/srep05622.
[3] 稲生ら, 2015 年電気化学秋季大会 1D23.
[4] O. Shimamura et al., *J. Power Sources*, **196**, 1586 (2011).

2T05

Grignard 誘導体／イミド型マグネシウム塩からなる混合電解質のマグネシウム電析挙動

○秋田康宏[1]，井上裕基[1]，棟方裕一[1]，江頭港[2]，金村聖志[1]（首都大[1]，日大[2]）

Mg-deposition/dissolution in a mixed-electrolyte system with modified-Grignard reagent and imide-based salt

Yasuhiro Akita[1], Hiroki Inoue[1], Hirokazu Munakata[1], Minato Egashira[2], Kiyoshi Kanamura[1]
(Tokyo Metropolitan Univ.,[1] Nihon Univ.[2])

１．目的

高沸点エーテル溶媒のトリグライム（G3）にマグネシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（$Mg(TFSI)_2$）を溶解した電解液中においてマグネシウム析出溶解反応を電気化学的に進行できることが知られている[1]．しかし，表面被膜の形成により溶解時に大きな過電圧が生じることが問題となっている．電解質として Grignard 試薬あるいはその誘導体を用いることにより過電圧を低減することが可能であるが[2,3]、多くの場合テトラヒドロフラン(THF)のような低沸点エーテル溶媒を用いる必要があるため揮発性および可燃性の観点から実用的ではない．そのため，安全で低い過電圧を実現できる電解液系の確立が求められている．本研究では，溶解過電圧を低減可能な Griganrd 誘導体を高温条件下においても使用可能にすることを目的とし，G3 溶媒中にエトキシマグネシウムクロリド(EtOMgCl)と $Mg(TFSI)_2$ を溶解した電解液を調製し，マグネシウム析出溶解挙動を評価した．

２．実験

グローブボックス内にて 2 mol dm^{-3} エチルマグネシウムクロリド／THF 溶液にエタノールを滴下し撹拌した．その後，溶液を減圧乾燥して EtOMgCl の白色粉末を得た． Mg^{2+}/G3 のモル比が 1:5 になるように $Mg(TFSI)_2$ および EtOMgCl を G3 に溶解し，これを電解液として用いた．三電極式セルを用いて Pt 電極上におけるマグネシウム析出溶解試験を行った．この時，マグネシウム金属を参照電極とすると表面被膜により正確な電位制御が行えないため Ag/Ag^+参照極を用いた．

３．結果および考察

EtOMgCl は単独では G3 に溶解しなかったが，$Mg(TFSI)_2$ を添加することにより可溶化し，$Mg(TFSI)_2$+EtOMgCl/G3 (1+2/15 mol)の均一溶液を得ることができた．これは，$Mg(TFSI)_2$ と EtOMgCl が G3 に対して可溶な錯体を形成することを示唆している．Fig.1 に初回および 10 サイクル目の Pt 電極のサイクリックボルタモグラムを示す．この図における Mg 基準の電位は，別途 Grignard 試薬で析出溶解が確認された-2.5 V vs. Ag/Ag^+を 0 V vs. Mg/Mg^{2+}と換算したものである．EtOMgCl 無添加の電解液では，マグネシウムの溶解が起こる電位が約 0.5 V ほど貴な電位にシフトしているのに対し，EtOMgCl を添加した系ではほとんど過電圧が観測されなかった．クーロン効率においても 67 %から 83 %に改善され，溶解時に得られる最大電流密度も 3.8 から 10.6 mA cm^{-2} に大きく改善された．しかし，3.0 V vs. Mg/Mg^{2+}以上で EtOMgCl 由来と考えられる酸化分解反応が確認されたため、作動電位の高い正極材料を用いる場合はさらなる改良が必要である．以上より，G3 に難溶な Grignard 誘導体(EtOMgCl)を $Mg(TFSI)_2$ と混合することで可溶化させることに成功し，得られた電解液がマグネシウム析出溶解に対して有効であること，および高温条件下においても使用可能であることが分かった．

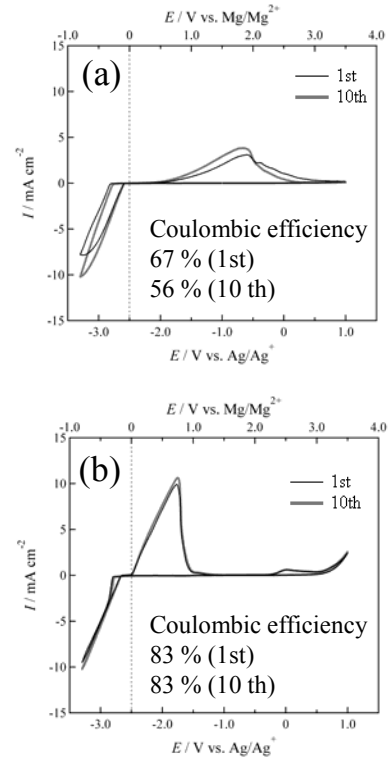


Fig. 1 Cyclic voltammograms of Pt electrode in (a) $Mg(TFSI)_2$/G3 (1/5 mol) and (b) $Mg(TFSI)_2$+EtOMgCl/G3 (1+2/15 mol) with a scan rate of 50 mV s^{-1} at 373 K.

(1) Y. Orikasa et al., *Sci. Rep.*, **4**, 5622 (2014).
(2) C. Liao et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 581 (2014).
(3) Q. S. Zhao et al., *Electrochim. Acta*, **56**, 6530 (2011).

謝辞 本研究は科学技術振興機構 ALCA-SPRING の一環として実施されました．関係各位に謝意を表します．

2T06

多座配位ハロゲン化マグネシウム錯体を含む電解液中でのマグネシウム電析

○江頭　港[1]，平塚香織[1]，松原公紀[2]，袖山慶太郎[3,4]，館山佳尚[4]，秋田康宏[5]，棟方裕一[5]，金村聖志[5]
（日大[1]，福岡大[2]，JST さきがけ[3]，物材機構[4]，首都大[5]）

Magnesium Deposition in Electrolyte Containing Multi-dentate Magnesium Complex
Minato Egashira,[1] Kaori Hiratsuka,[1] Kouki Matsubara,[2] Keitaro Sodeyama,[3,4] Yoshitaka Tateyama,[4] Yasuhiro Akita,[5] Hirokazu Munakata,[5] and Kiyoshi Kanamura[5] (Nihon Univ.,[1] Fukuoka Univ.,[2] JST-PRESTO,[3] NIMS,[4] Tokyo Metropolitan Univ.[4])

１．目的

マグネシウムの電析（溶解）の過電圧はほとんどの非水電解液中で大きく，適した電解液の探索がマグネシウムを負極とする二次電池実現への主要な課題となっている．ハロゲン化アルキルマグネシウム錯体の THF 溶液である Grignard 試薬およびこれに Lewis 酸を加えた電解液中では，過電圧がほとんどなくマグネシウムの電析が可能である[1]．一般的な Grignard 試薬は化学的・電気化学的に不安定であることから，本研究では安定なハロゲン化マグネシウム錯体の構築を目指し，配位可能なヘテロ元素を複数有する配位子を設計し，これを備えるマグネシウム錯体を電解液に適用してマグネシウム電析を試みた．

２．実験

多座での配位のため，Fig. 1 に示す例(L1)のようにイミン側鎖をもつフェノール配位子を合成した．下記の反応にて，この配位子と CH_3MgBr が 1: 1 で反応すると想定し，1 mol dm^{-3} CH_3MgBr/THF 溶液中に 0.5 当量の配位子を加えた．

$$\text{Ph-OH (L1)} + CH_3MgBr \rightarrow \text{PhOMgBr (L1MgBr)} + CH_4 \qquad \text{(A)}$$

溶液を 4 日程度保持した後 THF を減圧除去し，大気中でも安定な淡黄色固体を得た．(A)式の量論を仮定し，L1MgBr 濃度が約 0.1 mol dm^{-3} となるよう $Mg(TFSA)_2$/トリグライム(G3;モル比 1: 5)に溶解し，電解液とした．Au 板を作用極，$Ag/AgNO_3$ を参照極，Mg 板を対極とする３極式セルを Ar 置換グローブボックス中で作成し，298 K，走査速度 5 mV s^{-1} での電位走査条件にてマグネシウム電析試験を行った．

３．結果および考察

$Mg(TFSA)_2$/G3 に L1 を含む錯体を添加した電解液中でのマグネシウム電析のサイクリックボルタモグラムを，錯体を添加しない場合と比較して Fig. 2 に示す．マグネシウム析出に対応する-2.3 V vs. Ag 付近からの還元電流に対し，錯体を添加しない場合にはマグネシウム溶解電流は-1.0 V vs. Ag から表れており，約 1.3 V の過電圧が生じている．これに対し錯体を添加した電解液中では，マグネシウム溶解は-1.5 V vs. Ag から見られ，マグネシウム溶解の過電圧が明らかに低減している．試験セルを 333 K に昇温しサイクルした後に，298 K に戻したときのボルタモグラムを，Fig. 2 に併せて示す．この処理により過電圧がほとんど見られなくなり，また電析反応のクーロン効率も向上した．(A)式の反応で生成する L1－ハロゲン化マグネシウム錯体は，Grignard 試薬に類似の過電圧低減効果を示すことがわかる．

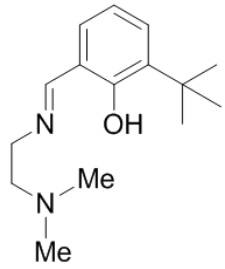


Fig. 1. Structure of L1.

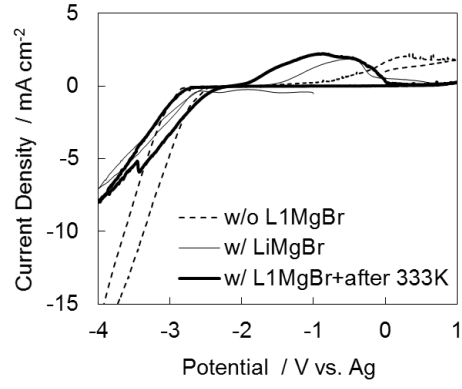


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Mg deposition in $Mg(TFSA)_2$/G3.

(1) T. D. Gregory, R. J. Hoffman, R. C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 775 (1990).

謝辞　本研究は科学技術振興機構 ALCA-SPRING の一環として実施されました．関係各位に謝意を表します．

2T07

Mg 二次電池の特性に及ぼすグライム系電解液中の水分の影響

○妹尾　博[1,2]，清水　瞭[2]，内田　誠[2]，佐野　光[1]，栄部比夏里[1]，
八尾　勝[1]，竹市信彦[1]，清林　哲[1,2]（産総研[1]，山梨大[2]）

Glyme-Based Electrolyte with Various Water Contents for Rechargeable Mg Batteries

Hiroshi Senoh,[1,2] Ryo Shimizu,[2] Makoto Uchida,[2] Hikaru Sano,[1] Hikari Sakaebe,[1]
Masaru Yao,[1] Nobuhiko Takeichi,[1] and Tetsu Kiyobayashi[1,2] (AIST,[1] Univ. of Yamanashi[2])

１．目的

次世代電池の一つとして，体積あたりの理論容量が大きい金属マグネシム（Mg）を用いた Mg 二次電池が挙げられる．しかし，種々の原因によりコインセルのような 2 極式の Mg 二次電池として評価することが難しく，これまで報告されている研究は半電池または電解液に限定されたものや，高温での測定が大半である．

我々は常温で作動する Mg 二次電池を目指し，これまでに有機正極を用いたコインセルでの電池特性を報告してきた[1]．さらに前回[2]には，グライム系電解液を用いた Mg 二次電池を開発した．特に Mg 塩（$Mg(TFSA)_2$）をモノグライム（G1）に溶解した電解液を用いると，Mg 負極の酸化に対する過電圧が大幅に低減され[3]，30°C で放電電圧が 1.9V と優れた特性を示すことを明らかにした[2]．他方，$Mg(TFSA)_2$/イオン液体中で水分が Mg の酸化反応に優れた触媒作用を及ぼすことが近年報告されている[4]．そこで本研究では，この $Mg(TFSA)_2$/G1 電解液中の水分量が電池特性に及ぼす影響について調べたので報告する．

２．実験

モノグライム（G1）に $Mg(TFSA)_2$（いずれもキシダ化学）を溶解させて 0.5 mol L^{-1} $Mg(TFSA)_2$/G1 電解液を作製した．この電解液の水分量は約 40 ppm であった．これに超純水をマイクロシリンジを用いて加え，種々の水分量の電解液を調製した．コインセルの作製および充放電試験は前回[2]と同じ方法で行った．正極材料として有機化合物 2,5-ジメトキシベンゾキノン（DMBQ）を，負極には Mg リボンを用いた．

３．結果および考察

40 ppm から 1000 ppm まで水分量を変化させた $Mg(TFSA)_2$/G1 電解液を調整したが，その際のイオン伝導度は殆ど同じであった．様々な水分量の電解液を用いた Mg|DMBQ セルの充放電試験の結果を Fig. 1 に示す．いずれの場合も初回の放電では 0.7 V 付近に電圧のプラトーを示した．水を加えなかった場合（40 ppm）は，2 回目の放電電圧はそれほど変わらず，サイクルを繰り返しても暫く同じような挙動であった．他方，水を加えた場合（100, 1000 ppm）は，2 回目の放電電圧は 1.9 V と著しく上昇した．サイクルを重ねてもこの電圧は保持されたが，1000 ppm の方が劣化は早かった．

電解液中の水分量が Mg 負極に及ぼす影響をサイクリックボルタンメトリーにて調べたところ，特に 100 ppm の場合に著しい酸化電流が観察された．このように電解液中の水分量にはある程度の適正値があることが考えられる．

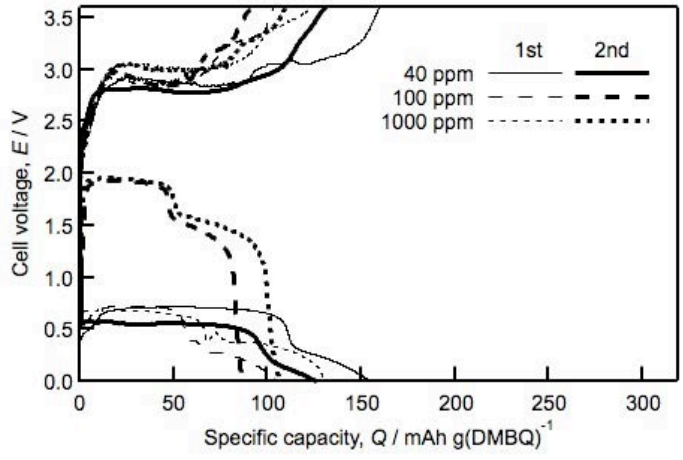


Fig. 1　Discharge and charge curves of the Mg-DMBQ cell in $Mg(TFSA)_2$/monoglyme electrolyte at various water contents. Cell voltage: 0.0 - 3.6 V, currendt density: 10 mA $g(DMBQ)^{-1}$, and temperature: 30°C.

(1) H. Senoh *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1315 (2014).
(2) 妹尾ら，電気化学会第 82 回大会 2K12 (2015).
(3) S.-Y. Ha *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.* **6**, 4063 (2014).
(4) K. Murase *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **160**, D453 (2013).

2T08

オペランド軟 X 線吸収分光法によるマグネシウム二次電池負極の電極・電解質界面における反応機構解析

○服部将司[1]，山本健太郎[1]，森　拓弥[1]，折笠有基[1]，中西康次[1]，谷田　肇[1]，下田景二[1]
森　正弘[1]，小山幸典[1]，為則雄祐[2]，内本喜晴[1](京都大[1], JASRI[2])

operando Soft X-ray Absorption Spectroscopic Study on Reaction Mechanism of Magnesium Rechargeable Battery Anode

Masashi Hattori[1], Kentaro Yamamoto[1], Takuya Mori[1], Yuki Orikasa[1], Koji Nakanishi[1], Hajime Tanida[1], Keiji Shimoda[1], Masahiro Mori[1], Yukinori Koyama[1], Yusuke Tamenori[2] and Yoshiharu Uchimoto[1] (Kyoto Univ.[1], JASRI[2])

１．目的

マグネシウム二次電池は理論体積容量・安全性・コストの面で優れており、次世代二次電池の候補として注目を集めている。この利点を適用させるためには、マグネシウム金属負極を可逆的に析出溶解可能な電解質が必要である。代表的な電解質として、Grignard 試薬を用いた電解質が知られているが [1]、高電位における安定性の低さや腐食性が問題である。近年、マグネシウム無機塩とエーテル溶媒を組み合わせた電解質において、高酸化耐性・高安全性を有しマグネシウム金属の析出溶解反応が進行することが報告されている [2]。上記電解質の構造解析が報告されているが [3]、反応機構については未だ不明な部分が多く、これを解明することは電解質の材料設計に対して重要である。本研究では、オペランド軟 X 線吸収分光法を用いて、マグネシウム析出反応時の電子・局所構造を解析した。

２．実験

電気化学測定は作用極に白金板、対極にマグネシウム棒、参照極にリチウム金属（もしくはマグネシウム金属）を用いたダブルジャンクション型の三極式セルで行った。電解質は 0.5 M Magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide ($Mg(TFSA)_2$)/triglyme および 0.5 M $Mg(TFSA)_2$/2-Methyltetrahydrofuran(2-MeTHF)、0.25 M $Mg(AlCl_2EtBu)_2$/tetrahydrofuran(THF)を用いた。電解質バルク構造はラマン分光法、軟 X 線吸収分光法、第一原理計算により解析した。軟 XAS 測定は SPring-8 BL27SU にて自作の測定チャンバーとセルを持ち込み、蛍光法により測定を行った。

３．結果および考察

ラマン分光の結果から、$Mg(TFSA)_2$/triglyme において TFSA アニオンがフリーな状態で存在していることを確認した。一方で、$Mg(TFSA)_2$/2-MeTHF においては、TFSA アニオンがマグネシウムと強く配位していた。電位を卑に掃引した際に取得したマグネシウムの XANES, EXAFS から、両電解質ともに、電位が卑になるとともに脱溶媒和する挙動が見られた。Figure 1 に示すように、$Mg(TFSA)_2$/triglyme では TFSA アニオンがフリーで存在し、電極・電解質界面でのマグネシウム析出反応が進行すると考えられる。一方、$Mg(TFSA)_2$/2-MeTHF では TFSA アニオンが特異吸着することで電荷移動反応が阻害されていると考えられる。

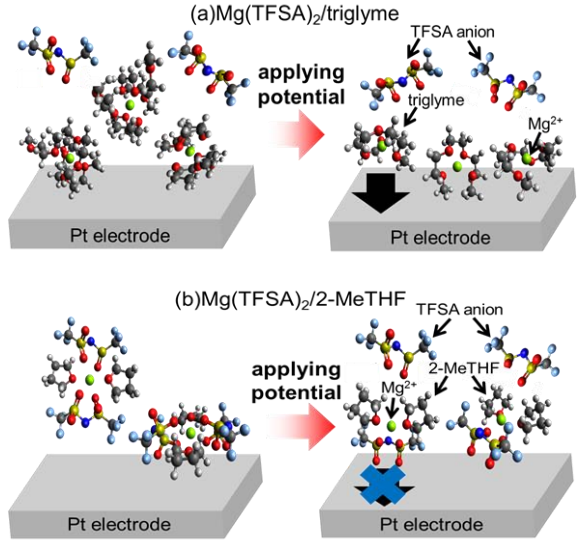


Fig. 1. Schematic illustration of magnesium deposition reaction for (a) 0.5 M $Mg(TFSA)_2$/triglyme and (b) 0.5 M $Mg(TFSA)_2$/2-MeTHF.

1) Aurbach, D.; Lu, Z.; Schechter, A.; Gofer, Y.; Gizbar, H.; Turgeman, R.; Cohen, Y.; Moshkovich M.; Levi, E., *Nature*, **2000**, 407, 724-727.
2) Orikasa, Y.; Masese, T.; Koyama, Y.; Mori, T.; Hattori, M.; Yamamoto, K.; Okado, T.; Huang, Z. -D.; Minato, T.; Tassel, C.; Kim, J.; Kobayashi, Y.; Abe, T.; Kageyama, H.; Uchimoto, Y., *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 5622.
3) Kimura, T.; Fujii, K.; Sato, Y.; Morita, M.; Inose, T.; Yoshimoto, N. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 18911–18917.

2T09

マグネシウム金属間化合物の電気化学特性

○松井 雅樹[1,2]，山内 将嗣[1]，真鍋 友輔[1]，桑田 紘子[1]，今西 誠之[1]（三重大[1]，JST さきがけ[2]）
Electrochemical properties of magnesium-based intermetallic compounds
Masaki Matsui,[1,2] Masatsugu Yamauchi,[1] Yusuke Manabe,[1] Hiroko Kuwata[1] and Nobuyuki Imanishi[1] (Mie University,[1] JST PRESTO[2])

１．目的

ポストリチウムイオン電池の候補の一つとして，負極活物質にマグネシウム金属を用いる，マグネシウム二次電池に注目が集まっている．従来，マグネシウム金属の可逆な溶解析出を実現するには，グリニャール試薬のように水や酸素と極めて反応性の高い化合物を使用する必要があり，実用的な二次電池を構成するのが困難であった．また，高電位において酸化分解や電極の腐食などの問題も残るため，高電圧型のマグネシウム二次電池の構成が困難であった[1]．近年の研究で，$Mg(TFSI)_2$ を用いることで，イオン性の電解液からもマグネシウム金属の溶解析出が可能であることが報告されて以来[2]，より実用化の可能性の高い電解液として，期待されている．一方，Mg_3Bi_2 等の金属間化合物はマグネシウム金属の電析の困難な，$Mg(TFSI)_2$ のアセトニトリル溶液中でも可逆な酸化還元反応を示すことが知られている[3]．本研究では，主に Mg_3Bi_2 を用いて，マグネシウム金属間化合物負極と各種イオン性電解液との組み合わせと，その電気化学特性について検討を行った結果を報告する．

２．実験

Mg_3Bi_2 金属間化合物は固相法および電気化学的な手法により合成した．固相法では，マグネシウム金属粉末および Bi 金属粉末を所定量混合し，遊星ボールミルを用いたメカニカルミリングを行った．メカニカルミリングの後に，グローブボックス内でペレットを成型し，アルゴン雰囲気下で 550 ºC，1 時間の焼成を行い，Mg_3Bi_2 単相の粉末を得た．得られた Mg_3Bi_2 粉末を，導電材および PTFE 粉末と混合してシート状の電極を作製し，ステンレスメッシュに圧着して使用した．電気化学的な手法による合成は，Bi 金属粉末と導電材，CMC-SBR 系バインダーを含むペーストを銅箔に塗工して作製した電極を用いて，マグネシウム金属を対極，有機ハロアルミネート系電解液を用いた二極セルを作製し，定電流充放電試験を行い，充電状態のセルを解体し，電極を取り出して使用した．

３．結果および考察

Fig. 1 に Mg_3Bi_2 負極の 0.5M $Mg(TFSI)_2$-BuMeG3 中での CV 測定の結果を示す．Mg 擬参照電極に対して-1.0 V 付近に，既報のアセトニトリル系電解液と同様の良好な可逆性が確認された．また，グライム系電解液からのマグネシウム金属電析に特徴的な，大きな過電圧は確認されず，本質的に可逆性の高い系であることを示している．熱力学的なデータから見積もられる，平衡電位は 0.28 V vs. Mg であるのに対して，-1.0 V vs. Mg quasi-ref.という低い電位で作動する要因は，Mg 擬参照電極の電位が，溶解反応の起こる，1.5 V vs. Mg/Mg^{2+}付近にシフトしている事によるものと推定される．講演では，Mg3Bi2 の合成手法や，電解液との組み合わせ，電極表面皮膜の分析結果について報告する予定である．

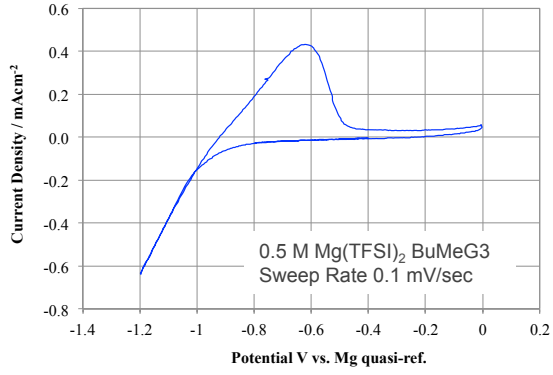


Fig. 1 Cyclic voltammogram of a Mg_3Bi_2 composite electrode in 0.5 M $Mg(TFSI)_2$ in BuMeG3

1. Muldoon, J.; Bucur, C. B.; Oliver, A. G.; Zajicek, J.; Allred, G. D.; Boggess, W. C., *Energy & Environmental Science* **2013,** *6*, 482.
2. Fukutsuka, T.; Asaka, K.; Inoo, A.; Yasui, R.; Miyazaki, K.; Abe, T.; Nishio, K.; Uchimoto, Y., *Chemistry Letters* **2014,** *43*, 1788-1790.
3. Arthur, T. S.; Singh, N.; Matsui, M., *Electrochemistry Communications* **2012,** *16*, 103-106.

2T10

アモルファスな二酸化マンガンを正極に用いた アルミニウム二次電池の作製と評価

○田一涵，樋口栄次，知久昌信，井上博史（阪府大）

Fabrication and Evaluation of Rechargeable Aluminum Batteries with Amorphous Manganese Dioxide Positive Electrodes

Yihan Tian, Eiji Higuchi, Masanobu Chiku, Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

現行のリチウムイオン二次電池は広く利用されるが、電気自動車用電池としてはエネルギー密度が不足しており、高コスト及び融点の低いという問題点がある。これらの問題を解決するために、高容量、高安全性、低コストを実現可能な多価イオン二次電池が注目されている。その中でも、3 価イオンとなる Al の体積あたりの容量は Li の約 4 倍である。しかし、Al^{3+} イオンは正極材料の結晶格子との静電的相互作用が強いので、Al^{3+} イオンが拡散しうる正極材料は非常に限られている。リチウムイオン二次電池において、MnO_2 多孔質結晶を正極活物質として用いた場合、160 mAh g^{-1} の初期容量を示した[1]。一方、ゾルゲル法で作製したアモルファス MnO_2 は 440 mAh g^{-1} の高容量を有することが報告されている[2]。本研究では、正極活物質としてアモルファス MnO_2 を用い、可逆な充放電が可能なアルミニウムイオン二次電池の開発を行った。

２．実験

ゾルゲル法を用いてアモルファス MnO_2 を作製し、400°C で熱処理した後、導電助材であるケッチェンブラック（KB）、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混ぜて加圧成形により正極ペレットを作製した。電解液にジプロピルスルホン（$DPSO_2$）、塩化アルミニウム（$AlCl_3$）、トルエン（TOL）の混合溶液（モル比 1:10:5）を用い、参照極兼負極として Al 板を用いて 2 極式のセルを組み立て、30 °C で電気化学測定を行った。サイクリックボルタモグラム（CV）は走査速度 1 mV s^{-1} で測定した。また、充放電試験は、電流密度 24 mA g^{-1} (0.080 C レート)で行った。

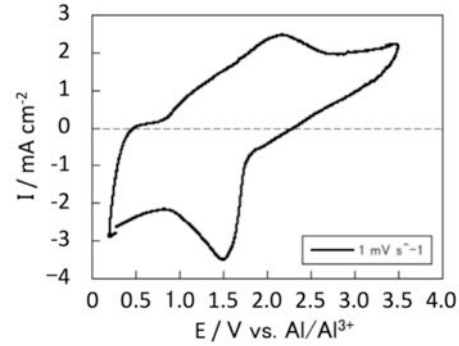


Fig. 1 MnO_2 正極のCV

３．結果および考察

粉末 X 線回折パターンより、ゾルゲル法で作製した MnO_2 はアモルファス構造で、結晶化温度が 400 ~ 500 °の間であることが確認された。異なる重量比や温度で熱処理した MnO_2 /KB を用いた CV では、1.5 V および 2.2V に酸化還元ピークが観測された（Fig.1）。MnO_2 を正極活物質として充放電試験を行った結果、2 サイクル目では 300mAh g^{-1} 以上の放電容量を示し、15 サイクルにわたって 130mAh g^{-1} 以上の放電容量を維持した（Fig.2）。正極にアモルファス MnO_2 を用いた場合は、アモルファス V_2O_5 を用いる場合[3]より高い出力電圧と充放電容量を示すことがわかった。以上の結果より、アモルファス MnO_2 が Al イオン二次電池用正極材料として利用可能であることを示唆している。

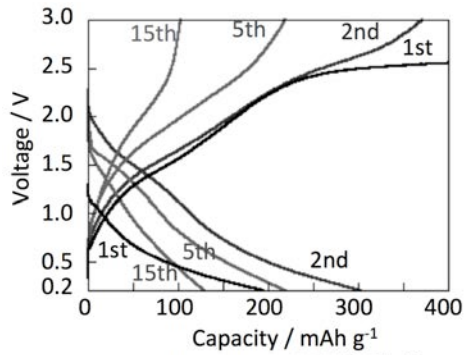


Fig. 2 MnO_2 の充放電曲線

(1) J. Luo, J. Zhang, and Y. Xia, *Chem. Mater.* **18**, 5618, (2006)
(2) B.B. Owens et al, *J. Power Sources.* **81**, 150, (1999)
(3) M. Chiku, et at., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **7**, 24385, (2015)

2T11

グラフェン ナノプレートレットを正極活物質とするアルミニウム二次電池

○上村祐也[1]，陳　致堯[2]，津田哲哉[2]，桑畑　進[2]（阪大工[1]，阪大院工[2]）

Aluminum Secondary Battery with a Graphene Nanoplatelet Cathode

Yuya Uemura,[1] Chih-Yao Chen,[2] Tetsuya Tsuda,[2] and Susumu Kuwabata[2]
(School of Engineering[1] and Graduate School of Engineering,[2] Osaka University)

１．目的

新規な蓄電デバイスの一つとして，高い理論体積エネルギー密度を有するアルミニウム (8046 mAh cm^{-3}) を用いたアルミニウム二次電池が注目され始めており [1,2]，当研究室においてもハロアルミネート系イオン液体に関する豊富な知見を利用することで新規なアルミニウム二次電池系の構築を目指している．しかし，この系に適した正極活物質が少なく，新たな活物質の探索は重要な研究課題である．炭素材料に注目し，その探索を続ける中，薄片グラファイト材料であるグラフェン ナノプレートレットが優れた充放電挙動を示すことを見い出した [3]．本研究では種々の条件でグラフェン ナノプレートレット正極を作製し，その充放電挙動を調査することで正極性能の更なる向上を目指した．

２．実験

$AlCl_3$ と$[C_2mim]Cl$ を組成比 60：40 mol%となるように混合して得られたイオン液体を，電解精製して電解液に用いた．合材正極はグラフェン ナノプレートレット (厚さ: 6 ~ 8 nm, 5 μm 角) とバインダー材料を任意の比で有機溶剤に添加し，混合することで得られたスラリーをモリブデン板上に塗布・乾燥することで作製した．正極の充放電挙動は，対極にアルミニウムコイル，参照極にアルミニウム線を用いた三極式ビーカーセルを用いて調査した．全ての電気化学実験はアルゴン雰囲気のグローブボックス内 (H_2O，O_2< 1 ppm) で行った．

３．結果および考察

薄片グラファイト材料であるグラフェン ナノプレートレットを用いた合材正極を作製するにはバインダーが必要となる．ここでは電解液との適合性が良好なポリスルホンおよびポリイミドを使用した．Fig. 1a にポリイミドバインダーを用いて作製した合材正極 (グラフェン ナノプレートレット：ポリイミド = 90 : 10 wt%) のサイクリックボルタモグラムを示す．1.8 V (*vs.* Al(III)/Al) よりも貴な電位域において複数の酸化波が確認できる．この電解液において，$[AlCl_4]^-$の酸化反応は 2.3 V 付近から起こることが知られていることから，1.8 ~ 2.3 V の間で観察される 3 つの酸化波は$[AlCl_4]^-$のグラフェンナノプレートレット層間への電気化学的挿入に起因するものと考えられ，それぞれの反応についてはその還元過程も含めて調査中である．Fig. 1b は同じ合材電極を用いて 2,000 mA g^{-1} の条件で測定した充放電曲線を示している．充電過程では，1.8 V 付近から 2.3 V にかけて緩やかに電位がシフトし，その間に現れる屈曲点の電位はボルタモグラムにおける酸化波のピーク電位とおおよそ一致した．また，2.3 V 付近に明瞭なプラトー領域が現れた．一方，放電過程については，充電過程を反映するような可逆的挙動が観察された．放電容量は充放電速度によって変化したものの，この条件では 70 mAh g^{-1} 程度の値を示すことが確認され，クーロン効率はほぼ 100 %の値となった．

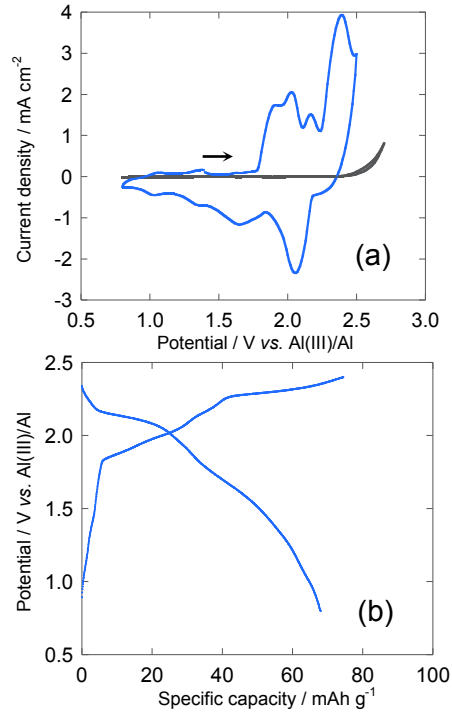


Fig. 1. (a) Cyclic voltammograms recorded at (——) a Mo plate and (——) a polyimide binder-based graphene nanoplatelet cathode in 60-40 mol% $AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$. The temperature was 298 K; the sweep rate was 10 mV s^{-1}. (b) Charge-discharge curves recorded at the polyimide binder electrode. The applied current was 2,000 mA g^{-1}.

(1) T. Tsuda, M. Yamagata, M. Ishikawa, and S. Kuwabata, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A908 (2014).
(2) M.-C. Lin, B.-J. Hwang, and H. Dai, et al., *Nature*, **520**, 325 (2015).
(3) 津田，上村，桑畑ら，第 56 回電池討論会要旨集, 2H01 (2015).

2T12

Development of Aqueous Lithium-Ion Battery for Large Scale Energy Storage

Zhumabay Bakenov[1,2,*], Aishuak Konarov[2], Nurzhan Umirov[2], Indira Kurmanbayeva[2], Almagul Mentbayeva[2]
School of Engineering, Nazarbayev University[1]
Institute of Batteries LLC[2]
* zbakenov@nu.edu.kz

1. Introduction.

Lithium-ion batteries (LIBs) have been considered one of the most promising power sources for electric vehicles (EVs) and stationary power sources for storing energy from wind and solar energy. However, high toxicity, volatility and flammability of solvents in the organic electrolyte raise the safety issues and limit their application especially for large scale energy storage. Furthermore, LIBs cannot meet the cost requirements for large scale application. Aqueous rechargeable lithium-ion batteries (ARLBs) could be an attractive alternative to bypass these drawbacks; also it provides advantages of much simplified fabrication. Moreover, the fast lithium diffusion in aqueous electrolyte media could allow for the operations under high electric current conditions required especially for high power supply [1]. In this work, we will report the outcomes of an ongoing project on a large-scale ARLB system developed in our group.

2. Experimental

An aqueous rechargeable full battery based on Zn/$LiFePO_4$ system has been developed. This system was studied in two-electrode Swagelok-type cells and a rolled cylindrical battery configurations. The electrochemical tests were carried out using galvanostat/potentiostat and battery testers (Arbin Inc. and Biologic Inc.). The commercial $LiFePO_4$ (HITACHI, Japan) powder and zinc foil (Good Fellow, England) were used as cathode and anode, respectively.

3. Results and Discussion

The concept is demonstrated using $LiFePO_4$ cathode and Zn anode, operating in an optimized aqueous Li^+/Zn^{2+} binary electrolyte. Cathode reaction involves Li^+ deintercalation/intercalation and the anode reaction consists of Zn^{2+} deposition/dissolution. The output voltage of the system is 1.2 V *vs.* Zn^{2+}/Zn. The Zn|$LiFePO_4$ battery maintained excellent stability with capacity of 93 $mAhg^{-1}$ after 400 cycles when cycled at 6 C (**Fig. 1)**. This battery shows a superior rate capability with 72 mAh g^{-1} at 30 C and 45 mAh g^{-1} at 60 C, respectively. Furthermore, the novel battery temperature tolerance is first reported in this work. It shows an excellent capacity retention at various temperature ranging from -10 °C to 50 °C. Furthermore, a cylindrical large-scale battery is first designed with the initial capacity of 150 mAh and charged at 54 mA (0.25 C). The designed Zn|$LiFePO_4$ battery offers a guaranteed safety, low cost, long cycling life, acceptable energy and power density, which is suitable for large scale energy storage devices. The further details of this work will be presented at the Meeting.

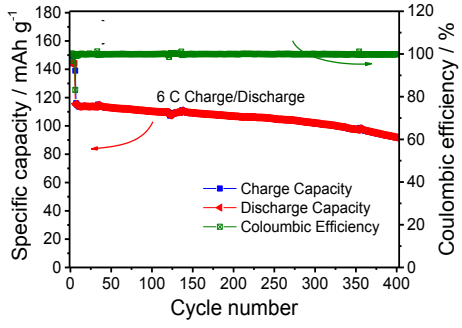


Fig. 1. Cycle performances and coulombic efficiency of the Zn/$LiFePO_4$ cell at 6 C.

Acknowledgements

This research was supported by a research project from Nazarbayev University, Research Grant 4649/GF4 from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

(1) N. Yesbolati, N. Umirov, A. Koishybay, M. Omarova, I.Kurmanbayeva, Y. Zhang, Y. Zhao, Z. Bakenov, *Electrochimica Acta,* **152,** 505, (2015)

T　会　場

第　3　日

3T01-3T28

3T01

ピリミジン環を側鎖に有するアクリルアミド誘導体を用いた真性ポリマー電解質の調製とその特性評価

○山本　敏暉、中野　陽平、上野　和英、堤　宏守（山口大院医）

Preparation and characterization of poly(acrylamide)-based electrolytes having pyrimidine ring as their pendant group

Toshiki Yamamoto, Yohei Nakano, Kazuhide Ueno, Hiromori Tsutsumi
(Yamaguchi University, Graduate School of Medicine)

１．目的

リチウムイオン二次電池(LIB)は、携帯電話やノートパソコンなど様々な製品の電源として広く利用されており、我々の生活に不可欠な存在となっている。しかしながら、LIB は、電解液に有機溶媒を使用しているため、液漏れや発火などの危険性が常に高く、その安全性が懸念されている。これらの問題を解決する方法として、電解質に溶媒を含まない真性ポリマー電解質を用いた電池の実用化に向けた研究開発が進められている。

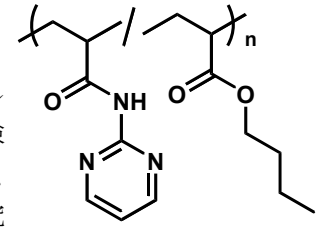


Fig. 1. Structure of poly(NPA-co-BA) .

本研究では、真性ポリマー電解質の問題点である低いイオン伝導度の改善を目的とし、真性ポリマー電解質用マトリックスとして報告例がなく、添加する無機塩の解離に大きく寄与すると予想される Fig. 1 に示すようなピリミジン環を側鎖に有するアクリルアミド誘導体(poly(NPA-co-BA))の合成を行い、その真性ポリマー電解質用マトリックスとしての可能性について検討した。

２．実験

既報[1]に従い、2-アミノピリミジンと塩化アクリロイルを反応させることで *N*-ピリミジニルアクリルアミド(NPA)を合成した。合成した NPA とアクリル酸ブチル(BA)をモル比 3 : 7 の割合でラジカル共重合させることで、共重合体(poly(NPA-co-BA))を合成した。得られた poly(NPA-co-BA)の構造の確認は、各種分光法により行った。合成した poly(NPA-co-BA)とリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(LiTFSA)をアセトンに溶解させ、得られた溶液をテフロン板にキャストし溶媒を減圧下で除去することで電解質膜を調製した。poly(NPA-co-BA) に LiTFSA を重量比 1:1 で含む電解質膜を poly(NPA-co-BA)$_1$(LiTFSA)$_1$ と表記する。

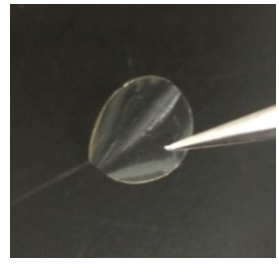


Fig. 2 . Appearance of poly(NPA-co-BA)$_3$(LiTFSA)$_3$ film.

３．結果および考察

合成した poly(NPA-co-BA)は、アセトンや THF に可溶であった。Fig. 2 に示すように室温付近で透明かつ柔軟性を有する電解質膜となった。今回調製した電解質膜の中で最も高い伝導度を示した poly(NPA-co-BA)$_3$(LiTFSA)$_3$ のイオン伝導度は、30 ℃で 5.6×10^{-7} S cm^{-1} , 70 ℃で 2.5×10^{-5} S cm^{-1} という値を示した。この電解質膜の FT-IR 測定を行ったところ、フリーのピリミジン環に帰属されるピークが減少し、新たに 1600 cm^{-1} 付近にピリミジン環と Li^+の相互作用に帰属されるピークが観測された。このことから、ピリミジン環が LiTFSA の解離に大きく寄与していると考えられる。

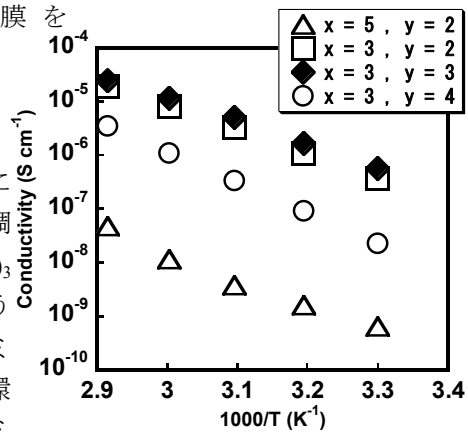


Fig. 3 . Temperature dependence of conductivity for poly(NPA-co-BA)$_x$ (LiTFSA)$_y$ films .

(1) D. C. Wan, H. T. Pu, G. J. Yang, *Chinese Chemical Letter*s, **18** (2007) 1141–1144.

3T02

TFSI アニオンのインターカレーションに及ぼす溶媒の影響

○栗原拓哉[1]，伊田進太郎[1,2]，石原達己[1,2]（九大院工[1]，I2CNER[2]）

Effect of electrolyte on the intercalation of TFSI anion
Takuya Kurihara,[1] Shintaro Ida,[1,2] and Tatsumi Ishihara[1,2] (Kyushu Univ.,[1] I2CNER[2])

１．目的

デュアルカーボン電池(DCB)は正極負極に黒鉛を用い、正極でアニオンのインターカレーションを利用する電池であり、従来のリチウムイオン電池よりもコストが低く環境負荷が小さく、また安全性が高い電池として期待されている。当研究室では従来の $LiPF_6$ に代わる電解液支持塩として、よりアニオンサイズの大きなリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド (LiTFSI)を検討しており、室温で 100mAh/g 以上の放電容量を示すことを 2015 年秋季大会にて報告した。しかし不可逆容量が大きいなど繰り返し特性に課題があった。そこで本研究では様々な電解液を用い、TFSI アニオンのインターカレーションおよび DCB の充放電特性に及ぼす影響について検討した。

２．実験

正極には KS6 グラファイトを用い、アセチレンブラック(AB)およびカルボキシメチルセルロース(CMC)と 90:6.7:3.3(wt.%)で混合したスラリーをアルミ箔に塗布したものを正極として用いた。正極特性を評価する際には負極にリチウム金属を用いて CR2032 型コインセルを構築し、定電流充放電試験を行った。電解液には LiTFSI をジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)およびプロピレンカーボネート(PC)に溶解させたものを用いた。DCB フルセルを作製する際には活物質の MAGD を AB、CMC およびスチレンブタジエンゴム(SBR)と混合したスラリーを銅箔に塗布したものを負極に用いた。

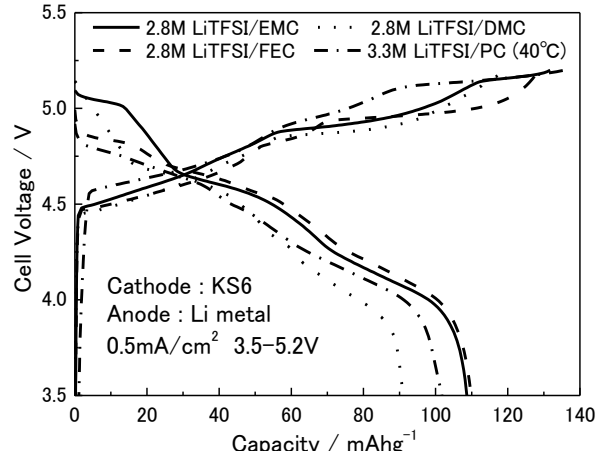


Fig.1 種々の電解液を用いた KS6/Li ハーフセルの初回充放電曲線

３．結果および考察

Fig.1 には DMC、EMC、FEC、または PC を溶媒に用いて作製した KS6/Li ハーフセルについて初回充放電曲線を示した。EMC や FEC を用いたセルについて約 110mAh/g の放電容量が得られた。また高誘電率溶媒である PC についても評価を行った。Li 塩を高濃度に溶解させることで負極黒鉛への PC の共挿入を抑制できる [1] ため、3.3M LiTFSI/PC (mol 比で 1/2)の高濃度電解液を用いて充放電を行ったところ、40℃まで温度を上げることで 100mAh/g 程度の放電容量が得られ、また DCB フルセルについても繰り返し充放電が可能であり、PC の共挿入が起こらないことを確認した。次に室温での容量を増加させるために EMC と混合した溶媒を用いたところ、Fig.2 のサイクル特性に示すように EMC をわずかに加えるだけで容量が大きく増加し、EMC が多くなるほど高容量が得られた。低粘性溶媒である EMC を加えたことによる電解液の粘性の低下により正の効果が生じたと考えられる。またいずれのセルも比較的安定に繰り返し充放電が可能であり、クーロン効率としても 95%程度の値を示した。

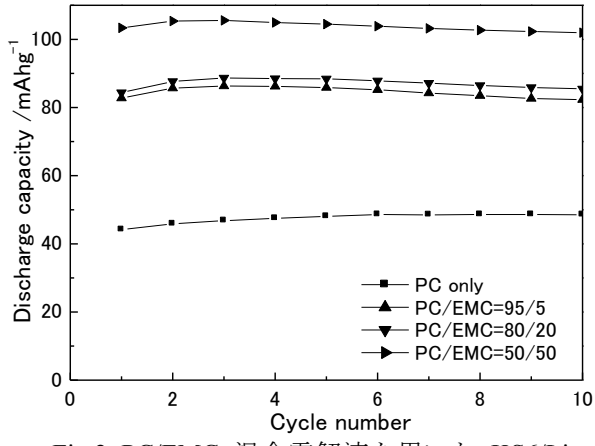


Fig.2 PC/EMC 混合電解液を用いた KS6/Li ハーフセルのサイクル特性

(1) S-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Solid-State lett*., 6, 1, A13(2013)

3T03

電池用高濃度電解液の基礎物性とイオン輸送

○倉谷健太郎[1]，岸本伊織[2]，西田康弘[2]，近藤亮太[2]，竹下博之[2]，妹尾博[1]，清林哲[1]（産総研[1]，関西大[2]）

Ion Transport Phenomena of the Nonaqueous Electrolytes at High Concentration

Kentaro Kuratani,[1] Iori Kishimoto,[2] Yasuhiro Nishida,[2] Ryota Kondo,[2] Hiroyuki T. Takeshita,[2] Hiroshi Senoh[1] and Tetsu Kiyobayashi[1] (AIST,[1] Kansai Univ.[2])

１．目的

電解液は蓄電デバイスの重要な構成要素の 1 つである．理論容量や理論電圧といった蓄電デバイスの基本特性に直接的には関わらないが，未だ理論が構築されていない高濃度における粘度や伝導度といったイオン輸送に関する現象，特に蓄電デバイスで用いられる 1 mol·dm^{-3} といった高濃度電解液の基礎物性を把握することは電解液の研究開発においても重要である．本研究では，高濃度電解液のイオン輸送についての知見を深めることを目的に，ナトリウム系電解液の基礎物性を測定し，得られたデータをリチウム系電解液と比較することで類似点・相違点を抽出した．さらに，ラマン分光法を用いてイオンー溶媒間に働く相互作用とイオン輸送の相関関係について検討を行った．

２．実験

試料溶液は，LiTFSI，NaTFSI，$LiClO_4$，$NaClO_4$ を PC ならびに GBL に溶解し 0.1～2.0 mol·dm^{-3}（$NaClO_4$ については～1.7 mol·dm^{-3}）に調製することで作製した．溶液はモレキュラシーブスにより脱水し，水分値を 50ppm 以下とした．溶液は露点 210K 以下のドライボックス中で作製した．密度，粘度，伝導度はそれぞれピクノメーター，回転粘度計，交流四端子法により測定した．ラマンスペクトルはトリプルモノクロメータを備えた HORIBA T64000 により測定した．532nm の Nd:YAG レーザーを励起光に用い，積算回数は 100 回とした．

３．結果および考察

図 1 に LiTFSI/PC，NaTFSI/PC，LiTFSI/GBL，NaTFSI/GBL の各濃度における伝導度を示す．いずれの系でも伝導度は Na＞Li となった．Li 系では 1 mol·dm^{-3} 付近で伝導度が最大となることが知られているが、Na 系の電解液も同様であった．さらに，いずれの系も ClO_4 系 [1] 同様モル伝導度は $C^{1/3}$ に従って直線的に減少し，擬格子モデルで説明できることが分かった．

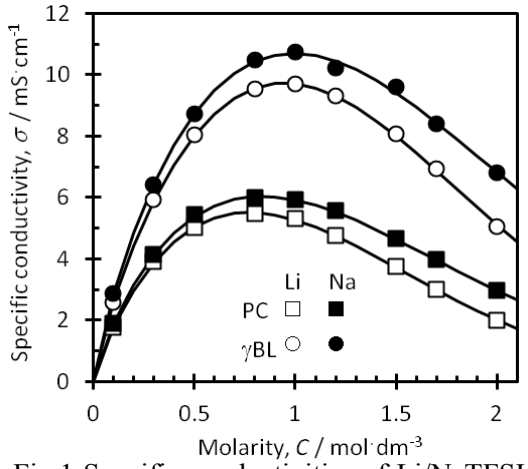


Fig.1 Specific conductivities of Li/NaTFSI in PC and GBL at T/K=298 K.

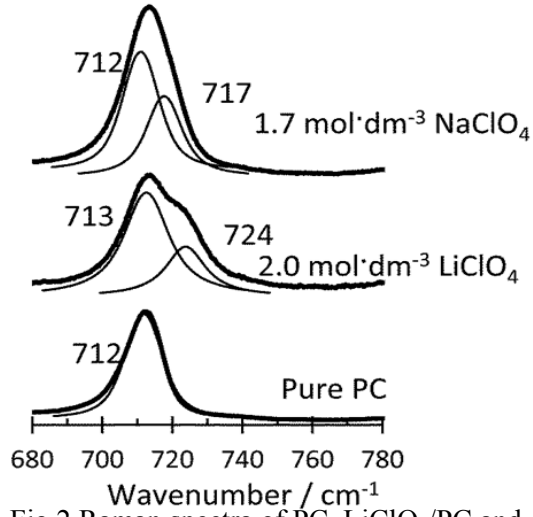


Fig.2 Raman spectra of PC, $LiClO_4$/PC and $NaClO_4$/PC.

図 2 に ClO_4/PC 系のラマンスペクトルを示す．712cm^{-1} のピークはイオンと相互作用していないフリーの PC に帰属される [2]． $LiClO_4$ のスペクトルにおいて，フリーの PC の高波数側（724cm^{-1} 付近）に新たなピークが観察された．これは Li^+と相互作用している PC のピークとして知られている [1]．$NaClO_4$ のスペクトルにおいても高波数側に新たなピークが観察されたが、そのピークトップは 717cm^{-1} 付近であり Li 系と比較してフリーの PC からの差が小さい．これは Li^+と比較して電荷密度が低い Na^+と相互作用している PC と解釈することができる [3]．これらデータを基にしたイオン移動や溶媒和数などについては当日議論する．

(1) K. Kuratani et al., *J. Power Sources*, **223**, 175-182 (2013).
(2) D. Battisti et al., *J. Phys. Chem.*, **97**, 5826-5830 (1993).
(3) K. Kuratani et al., *J. Electrochem. Soc.* submitted.

3T04

モンテカルロシミュレーションによる電池用高濃度電解液におけるイオン輸送機構の理解

尾崎弘幸，倉谷健太郎，○清林哲（産総研）

Monte-Carlo Simulation of Transport Phenomena of Electrolyte Solutions at High Concentrations

Hiroyuki Ozaki, Kentaro Kuratani and Tetsu Kiyobayashi (AIST)

１．目的

希薄電解液（< 10^{-2} mol·dm^{-3}）の輸送現象（伝導度・粘度など）は Debye-Hückel 理論等によって古くから理解が進んでいる．一方で，電池の電解液に用いられるような，1 mol·dm^{-3} などの高濃度においてはイオン伝導機構などの理論的理解が進んでいるとは言い難い．

本研究では，単純なモデルにより高濃度電解液の自己拡散係数とイオン伝導度を定性的に説明することを試みる．

２．実験

電解液を，正負イオン（$\pm ze$）と溶媒（まとめて「分子」と呼ぶ）の質点から成ると考え，それらをL^3点の擬格子（pseudolattice）上に置く．電解質の濃度は数密度（$C_N \equiv N_\pm/L^3$）で表す．格子は周期境界条件とし、正負の電極を左右無限遠に置く．従って輸送によってイオンの濃度勾配は生じない．イオン間並びにイオン溶媒間、溶媒間の最隣接相互作用のみをそれぞれ$\pm\epsilon_{ii}$，$-\epsilon_{is}$，$-\epsilon_{ss}$，なる定数として考える．分子の移動は，任意の隣接分子の最隣接相互作用を考慮した入れ替えによってモデル化する．全ての組み合わせを数え上げると，今回の単純なモデルでは，入れ替え前後での相互作用の差（$\Delta\varepsilon$）は，同符号イオン同士の反撥エネルギー（$+\epsilon_{ii}$）と電解塩の溶解熱（$\Delta_{diss}H$）の二項によって縮約表現されることがわかる．モンテカルロシミュレーションの一回の「試行」では，乱数によって選ばれた任意の隣接分子に対して，入れ替え前後の相互作用の差（$\Delta\varepsilon$）並びに外部電場によるエネルギー摂動（ΔE）に基づいてBoltzmann 因子による確率（$\exp\{-(\Delta\varepsilon + \Delta E)/kT\}$）を計算し、入れ替えの採否を決定する．入れ替えの採否にかかわらず，L^3回の試行をある一定の実時間$1/\nu$と考える（動力学Monte-Carloの仮定）．則ち，νは分子の平均の跳躍周波数である．計算のループ（N_{loop}）を重ね，境界を越えるイオンの数を計測することによりイオンの伝導度を計算した．併せて分子の平均自乗変位を計測することにより自己拡散係数も計算した．

３．結果および考察

図1に、溶解熱（$\Delta_{diss}H$）=0の場合に計算した比伝導度σを数密度C_Nの函数として示す．○は，仮想的に全ての分子間相互作用が0であるとした場合で，完全酔歩に相当する．この場合，σはイオンの濃度と共に直線的に増加するという自明な結果になる．一方，$\Delta_{diss}H = 0$を保ったまま，イオン間の相互作用を室温より充分に大きい（$\epsilon_{ii} \gg kT$）と置くと，●の結果となる．比伝導度σは、低濃度では担体数の増加に伴い増加するが，$C_N = 0.1$付近で最大値（σ_{max}）となり、以後濃度と共にイオン間反撥を原因として減少する．この比伝導度の増減傾向は実際の電解液のそれを定性的に再現する．更に，このσ_{max}を与える数濃度は多くの非水系電解液のモル濃度では C/mol·dm^{-3} = 1 付近となり，シミュレーションと概ね一致する．

当日は、自己拡散係数との関係（Nernst-Einstein の関係）や溶解熱に対する依存性も提示する．

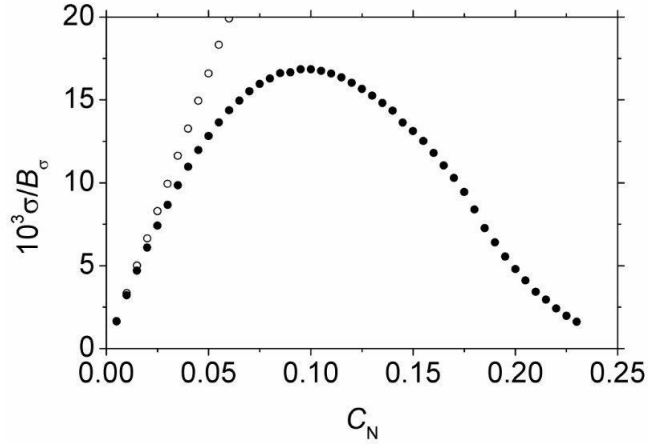


図1 Simulated specific conductivity σ/B_σ ($B_\sigma = \nu|z|e^2/akT$) under $\Delta_{diss}H = 0$. Filled circles: $\epsilon_{ii} \gg kT$, open circles: $\epsilon_{ii} = 0$. ($L = 20$, $N_{loop} = 10^4$, $aeE/kT = 0.1$)

3T05

グライム - ナトリウム塩錯体／フッ素系溶媒混合電解液中における ナトリウム析出溶解挙動のアニオン依存性

○須佐紘子 [1]，寺田尚志 [1]，上野和英 [1]，獨古薫 [1,2]，渡邉正義 [1]
（横浜国大院工 [1]、京大触媒電池 [2]）
Anion Dependence of Na Metal Deposition and Dissolution Behavior in Glyme-Sodium Salt Complex Electrolytes
Hiroko Susa,[1] Shoshi Terada,[1] Kazuhide Ueno,[1] Kaoru Dokko,[1,2] and Masayoshi Watanabe[1]
(Yokohama National Univ.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2])

１．目的

ナトリウムはリチウムに比べて資源的な制約が少ないため、元素戦略の観点からリチウム二次電池の代替材料として注目を集めている。我々は、グライム - ナトリウム塩錯体が高い熱安定性、酸化安定性、イオン伝導性といったイオン液体類似の性質を有し、ナトリウム二次電池の電解液として機能することを報告してきた [1,2]。本研究では、グライム - ナトリウム塩錯体のアニオン種の違いがナトリウム金属の析出・溶解の可逆性に及ぼす影響について検討したので報告する。

２．実験

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で G5 ($CH_3O(C_2H_4O)_5CH_3$)、Na[TFSA] または Na[FSA] (TFSA=bis(trifluoromethanesulfonyl)amide、FSA=bis(fluorosulfonyl)amide)、HFE (1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether) をモル比 1:1:4 で混合することで[Na(G5)][TFSA]/HFE および [Na(G5)][FSA]/HFE 溶液を調製し、電解液として使用した。ナトリウム金属の析出溶解挙動を調べるため、作用極に銅箔またはナトリウム金属、対極にナトリウム金属を用いて CR2032 型コイン電池を作製し、電流密度 100 μA cm^{-2} でナトリウム金属の析出を 1 時間行い、その後、同電流密度でナトリウム金属を溶解させるサイクルを 30 °C で繰り返した。

３．結果および考察

Fig. 1 にそれぞれの電解液における銅箔上へのナトリウム金属の溶解／析出のクーロン効率をサイクルごとにプロットした図を示す。Na[FSA]系電解液では、サイクルを重ねるごとにクーロン効率が上昇し、50 サイクル時に 93.6 %を示し、ナトリウムの析出・溶解が可逆的に起こっていることが確認された。一方、Na[TFSA]系電解液では、サイクルを通して低いクーロン効率を示し、還元電流印加時に不可逆な反応が進行していることが示唆された。

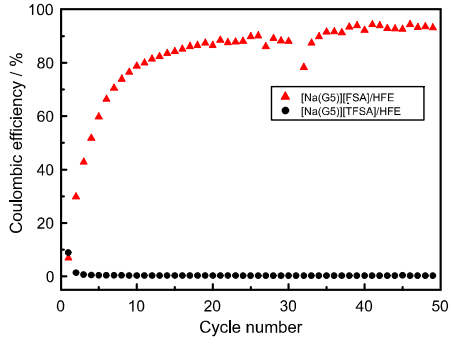


Fig. 1 Coulombic efficiencies for the Na dissolution/deposition of [Na | [Na(G5)][*X*]/HFE | Cu] cell (*X*= TFSA (black) and FSA (red)) at current density of 100 μA cm^{-2}.

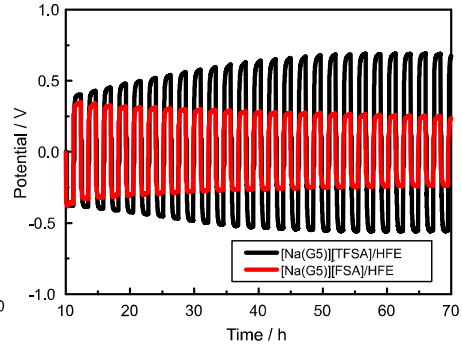


Fig. 2 Na metal deposition and dissolution voltage of [Na | [Na(G5)][*X*]/HFE | Na] cell (*X*=TFSA (black) and FSA (red)).

Fig. 2 にナトリウム金属の対称セルを用いた際のそれぞれの電解液におけるナトリウム金属の析出溶解挙動を示す。Na[TFSA]系電解液ではサイクルを重ねるごとに過電圧の上昇が観察された。一方、Na[FSA]系電解液ではサイクルを通して過電圧の上昇は観察されず、Na[TFSA]系電解液と比較して小さな過電圧となった。Na[TFSA]系電解液ではナトリウム金属と電解液の反応生成物がナトリウム金属表面に蓄積されることにより抵抗が大きくなり、過電圧が上昇したと考えられる。一方、Na[FSA]系電解液では、ナトリウム金属表面における電解液の還元分解が抑制された結果、界面抵抗の増大は起きないことが示唆された。

参考文献

1) T. Mandai *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 15072 (2013).
2) S. Terada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 11737 (2014).

謝辞

本研究は文部科学省から受託した元素戦略拠点形成型プロジェクト「触媒・電池の元素戦略研究拠点（ESICB）」に関するものである。

3T06

ナトリウム塩濃厚電解液中におけるグラファイトインターカレーション反応

○寺田尚志[1]，須佐紘子[1]，獨古薫[1,2]，渡邉正義[1]
（横浜国大院工[1]，京大触媒電池[2]）
Sodium Intercalation into Graphite in Highly Concentrated Na Salt Solutions
Shoshi Terada,[1] Hiroko Susa,[1] Kaoru Dokko[1,2] and Masayoshi Watanabe[1]
(Yokohama National Univ.,[1] ESICB Kyoto Univ.[2])

１．目的

近年、高リチウム塩濃度電解液がグラファイト負極への適合や高リチウムイオン輸率、広い電位窓などの興味深い特徴を発現するため、注目を集めている[1,2]。我々の研究グループは、グライムを溶媒とした高塩濃度電解液がイオン液体類似の性質を有し、二次電池の電解液として適用できることを報告してきた[3]。本研究ではエチレンカーボーネート(EC)やテトラヒドロフラン(THF)に Na[TFSA]を高濃度で溶解させた電解液を調製し、その基礎物性および電池適用について報告する。

２．実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内で EC (ethylene carbonate)もしくは THF (tetrahydroflan)と Na[TFSA] (sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)を混合し電解液を調製した。電池試験は、グラファイト、アセチレンブラック、PVdF を重量比 90:3:7 で混合し銅箔上に塗布したものを作用極、対極に金属ナトリウムを用いて 2032 型コインセルを作製し、電流密度 50 μA cm^{-2}、60 °C で充放電試験を行った。電池を充電後にコインセルを解体し、グラファイト電極の XRD 測定を行った。

３．結果および考察

EC が過剰な電解液 Na[TFSA]/EC (Na[TFSA] : EC = 1 : 7)を用いてグラファイト電極の充電を行った場合、0.7 V 付近で電位が一定となり、0 V に達しなかった。これは、EC が過剰な電解液中では、グラファイト層間への溶媒和 Na^+イオンの挿入と EC の還元分解が起きたためと考えられる。**Fig. 1** に Na[TFSA]/EC (Na[TFSA] : EC = 1 : 2.8)を電解液に用いてグラファイト電極を充電した際の初期充電曲線を示すが、高濃度電解液では、0.6 V 付近から約 30 mA h g^{-1} までなだらかに電位が変化した後、0 V 付近で電位が一定となった。0.6～0 V の範囲で EC の還元分解が起こり、0 V 付近ではグラファイト電極表面に金属ナトリウムの析出が起きた。このように EC 系電解液では Na 塩濃度を高濃度にすることにより溶媒の共挿入反応と EC の還元分解が抑制されるが、これは EC の分解によって電極表面に形成される皮膜（SEI）が高濃度電解液中では安定化されるためと考えられる。

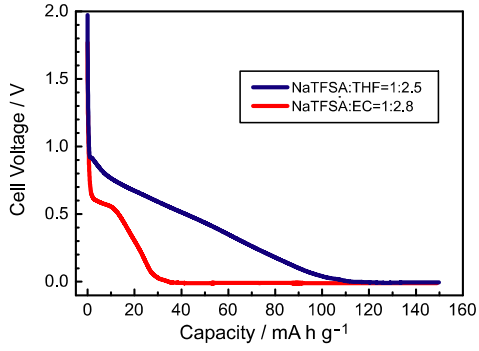


Fig. 1. 1st charge curves of [Na | Na[TFSA]/solvent | Graphite] cell (solvent as EC or THF) at 60 °C.

Na[TFSA]/THF (Na[TFSA] : THF = 1 : 2.5)の場合、0.9 V 付近から約 100 mA h g^{-1} なだらかに電位が変化し、0 V で金属ナトリウムの析出が起きた。グラファイト電極の XRD 測定を行った結果を **Fig. 2** に示す。充電後の電極では 2θ=25.5°に新しいピークが出現した。これはグラファイト層間に Na が挿入されたことに由来しており[4]、0 V では電極表面における Na 金属の析出と層間への Na の挿入が同時に起きていることが示唆された。THF 系電解液の場合、25.5°のピークに加え、8, 16, 17, 32, 35°に新たなピークが出現した。これらのピークから算出される層間距離は 1.102 nm であり、グラファイト層間に錯カチオン $[Na(THF)_n]^+$が挿入された層間化合物[5]が形成されていることが分かった。

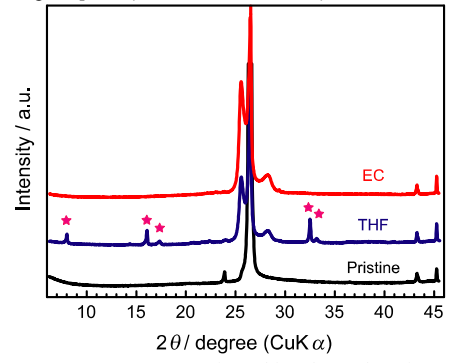


Fig. 2. XRD patterns of graphite electrodes after 1st charging for 150 mA h g^{-1}.

参考文献

1) S. Jeong *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A13 (2003). 2) Y. Yamada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014). 3) K. Yoshida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 13121 (2011). 4) N. Akuzawa et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **388**, 415 (2002). 5) M. Inagaki *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 795 (1996).

謝辞

本研究は文部科学省の委託（元素戦略拠点形成型プロジェクト）を受けて実施したものである。

3T07

低温焼成易黒鉛化炭素単繊維負極におけるナトリウムの吸蔵・放出速度（Ⅲ）
－表面改質をした炭素繊維のナトリウム反応速度の評価－

○久保田成海[1]，小村五和[1]，湯浅雅之[1]，鈴木純二[1]（松江高専[1]）

The Mass Transfer Rate of Sodium in a Single Low Temperature Fired Mesophase Carbon Fiber
Improvement of Reaction Rate by the Surface Modification for a Carbon Fiber

Narumi Kubota[1], Yukikazu Omura[1], Masayuki Yuasa[1], and Junji Suzuki[1] (NIT Matsue College[1])

１．目的

低温焼成易黒鉛化炭素（Low Temperature Fired Soft Carbon：LFSC）は高い格納性を持つ Na-ion 二次電池（SIB）の負極材候補である．我々は PSCA により LFSC 中の Na 移動速度を見かけの拡散係数 D_{app} として見積もり，評価してきた(1)．その中で，LIB 炭素負極に有効な炭素材表面の改質法である Mild Oxidation Treatment（MOT）を試みたところ，反応速度が向上した．その他の表面改質法を適用することで，更に反応速度が向上すると期待できる．そこで本研究では LIB 負極に対して効果がみられた Ag 蒸着（Ag Film Deposition : AgFD），Ag 蒸着後の減圧加熱処理（Combined Surface Modification : CSM）など(2)の表面改質を LFSC に適応し，Na 吸蔵・放出反応速度を評価した．

２．実験

試料は，焼成温度 800 ℃メソフェーズピッチ系 LFSC（平均繊維直径：10 μm，Petoca Materials Ltd.製）を用いた．表面改質として AgFD および AgFD 後，減圧加熱（CSM）を施した．表面改質を施したフェルト状の試料から炭素繊維を一本取り出し，Ni 線にカーボンペーストで固定し試験極とした．測定には二電極式セルを用い，試験極を電解液に約 5 mm 垂直に浸漬した．対極・参照極として金属 Na を用い，電解液には 1 M の $NaClO_4$ を含む PC を用いた．試験極の評価は，CV にて行った．また PSCA により，見かけの拡散係数 D_{app} として求めた．PSCA は，先ず十分な時間 5 mV で電位を保持し，100 mV 毎に高電位方向へステップを行った．得られた電流－時間曲線を Cottrell Plot に変換し D_{app} を求めた．

３．結果および考察

結果の一例として Pristine，900 Å の AgFD，CSM の CV をそれぞれ Fig. 1 に示す．Pristine と比べ AgFD では吸蔵・放出のどちらにおいても電流は減少した．また，吸蔵ピーク電流の電位は 300 mV 低電位側にシフトし，放出ピーク電流は 30 mV 高電位側にシフトした．これは，Na 吸蔵・放出に必要とするエネルギーが Pristine と比べ大きくなっていることを示している．LIB とは異なり SIB において AgFD は有効でないことが明らかとなった．AgFD に減圧加熱処理を施した CSM では，AgFD と比べ吸蔵ピーク電流の電位は 290 mV 高電位側にシフトし，放出ピーク電流は 50 mV 低電位側にシフトした．さらに放出ピークは，Pristine の 1.5 倍に近い値を示した．結果として CSM では AgFD とは全く異なった効果が得られ，LIB と同様に Ag の凝集により炭素表面が浄化，活性化され Na の吸蔵・放出に必要なエネルギーが減少したと考えられる．また，これらの結果を数値化するために拡散係数 D_{app} による反応速度の評価を行い，その傾向を明らかにした．

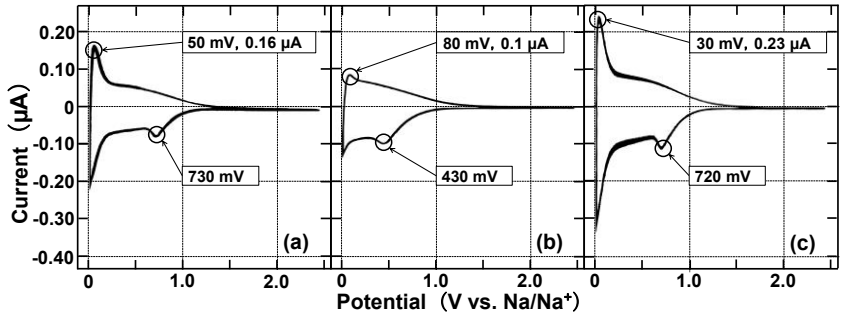


Fig. 1　CVs of a single carbon fiber (Melblon 800) obtained in PC containing 1 M $NaClO_4$ with potential sweep rate of 0.1 mV/sec.
(a) Pristine, (b) AgFD, (c) CSM.

(1) 久保田成海，木佐賢人，鈴木純二，電気化学会第 82 回大会要旨集，PS07，横浜（2015）．
(2) O. Omae, J. Suzuki, T. Katsuta, K. Yamaguchi, F. Kikuchi, K. Sekine, T. Kawamura, T. Takamura, *Solid State Ionics*, **152-153**, 105-110, (2002).

3T08

ハードカーボン合剤電極のナトリウムイオン挿入脱離挙動

○近藤靖幸[1]，宮崎晃平[1,2]，福塚友和[1]，安部武志[1,2]（京都大[1]，京都大 ESICB[2]）

Sodium-ion insertion/extraction behavior of hard carbon composite electrodes

Yasuyuki Kondo[1], Kohei Miyazaki[1,2], Tomokazu Fukutsuka[1] and Takeshi Abe[1,2] (Kyoto Univ.[1], ESICB, Kyoto Univ.[2])

１．目的

ポストリチウムイオン電池としてナトリウムイオン電池が注目されている[1]。ナトリウムイオンはリチウムイオンよりもルイス酸性が低いため、固液界面でのナトリウムイオン移動の活性化障壁がリチウムイオンと比べて低いことが報告されている[2]。このことからナトリウムイオン電池ではリチウムイオン電池に比べて電荷移動抵抗が低くなることが期待できる。しかし、ナトリウムイオン電池の負極に用いられていうハードカーボン負極と電解液の界面でのナトリウムイオン移動については、過去に交流インピーダンス測定を用いて調べられているが、明確な帰属はされておらず[3, 4]、活性化エネルギーなども明らかになっていない。そこで、本研究ではハードカーボン負極/電解液界面でのナトリウムイオン移動について、交流インピーダンス測定により詳細に調べることを目的とした。

２．実験

作用極にハードカーボンを用いた合剤電極を、対極に天然黒鉛を用いた合剤電極、参照極に Ag/Ag^+電極を用いて三極式セルを構築した。参照極はフェロセン（Fc）の酸化還元電位により校正した。以下、電位は Fc/Fc^+基準で示す。電解液には 0.9 mol kg^{-1} sodium bis(fluorosulfonyl)amide（NaFSA）/炭酸エチレン（EC）+炭酸ジメチル（DMC）（1:1 by vol.）を用いた。サイクリックボルタンメトリーを走査速度を 0.1 mV s^{-1}、走査範囲を開回路電位（OCV）～–3.07 V で行った。また、交流インピーダンス測定を各電位で、印加交流電圧を 10 mV、周波数範囲を 100kHz ～ 1 mHz で行った。

３．結果および考察

Fig. 1 にサイクリックボルタモグラムを示す。初回サイクルでは大きな還元酸化電流が見られたが、２サイクル以降では電流値が減少した。–3.0 V 付近の可逆なピークはナトリウムイオンの可逆的な吸蔵放出であると考えている。また初回サイクルでの–2.2 V 付近の還元ピークは２サイクル以降も認められたため、リチウムイオンの場合と同様に SEI 形成に起因すると考えられるが詳細は不明である。Fig. 2 に各電位の Nyquist プロットを示す。OCV では半円弧成分が一つ見られ、それ以下の電位では高周波数側と中周波数側に二つの歪んだ半円弧成分が見られた。高周波数側の円弧は明確な電位依存性を示さなかったことから SEI に起因すると考えている。中周波数側の円弧成分は電位依存性を示し、界面ナトリウムイオン移動に起因すると考えられる。活性化エネルギーなどの詳細な解析は当日報告する。

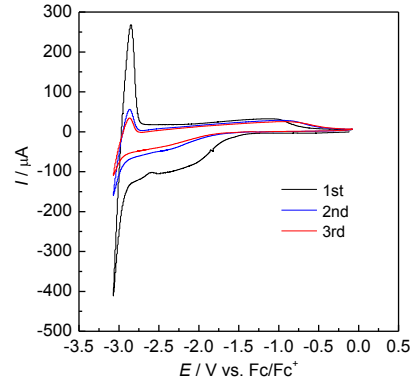


Fig. 1. Cyclic voltammograms of hard carbon composite electrode.

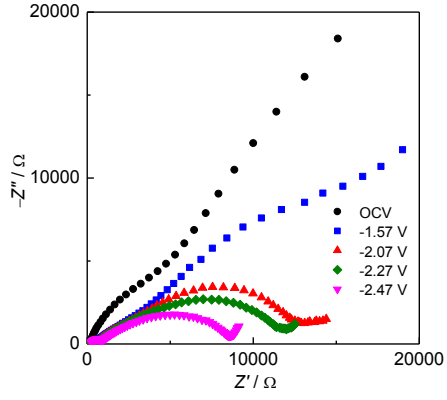


Fig. 2. Nyquist plots of hard carbon composite electrode.

[1] S. Komaba *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **21** (2011) 3859.
[2] F. Sagane *et al.*, *J. Power Sources*, **21** (2011) 3859.
[3] E. de la Llave *et al.*, *Isr. J. Chem.*, **55** (2015) 1260.
[4] S. J. R. Prabakar *et al.*, *Electrochim. Acta*, **161** (2015) 23.

謝辞

本研究の一部は京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点により行われた。

3T09

室温溶融塩電解液を用いたナトリウムイオン電池の炭素負極特性

○木曽 愛実[1]，Mouad Dahbi[1]，久保田 圭[1]，福西 美香[1]，長谷川 辰弥[1]，
肥田 和男[2]，松山 貴志[2]，陰地 宏[3]，安野 聡[4]，駒場 慎一[1]
（東京理科大[1]，日本エイアンドエル[2]，名古屋大[3]，高輝度光科学研究センター[4]）

Electrochemical Property of Hard Carbon for Na-ion Battery with Ionic Liquid
Manami Kiso,[1] Mouad Dahbi,[1] Kei Kubota,[1] Mika Fukunishi,[1] Tatsuya Hasegawa,[1]
Kazuo Hida,[2] Takashi Matsuyama,[2] Hiroshi Oji,[3] Satoshi Yasuno,[4] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] NIPPON A&L Inc.,[2] Nagoya Univ.[3] and JASRI[4])

１．目的

豊富な Na 資源を利用したナトリウムイオン電池は、究極の元素戦略電池として期待されている。ナトリウムイオン電池の研究で一般的に使用されている炭酸エステル系電解液は引火点が低く、電池安全性に懸念がある。安全性向上のため、電解液溶媒として難燃性の溶融塩が着目されており、特に N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミド(MPP-FSI)は、$NaCrO_2$ や炭素材料などを用いて良好な電極特性が報告されている[1,2]。本研究では MPP-FSI ベース電解液中で炭素負極を用い、結着剤が電気化学特性に及ぼす影響を調査した。さらに MPP-FSI と他の室温溶融塩および炭酸エステル系電解液のレート特性を比較し、電池特性に影響を及ぼす因子の解明を目指した。

２．実験

0.25 mol dm^{-3} NaFSI / MPP-FSI、0.25 mol dm^{-3} NaFSI / N-ブチル-N-メチルピロリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミド(BMP-FSI)および 1 mol dm^{-3} NaFSI / 炭酸エチレン:炭酸ジエチル(EC:DEC，1:1 vol%)を電解液として使用し、ナトリウムセルの電気化学特性を調査した。電気化学測定には 2 極式コインセルおよび 3 極式セルを用い、対極および参照極は Na 金属とした。作用極は難黒鉛化性炭素(HC)と結着剤(ポリアクリル酸(PAAH)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)又はカルボキシメチルセルロース(CMC))を混合してスラリー化し、アルミ箔上に塗布し、乾燥して作製した。

３．結果および考察

HC 電極は、NaFSI / MPP-FSI 電解液中で可逆容量 250 mAh g^{-1} を得たが、Fig. 1 に示すように容量維持特性は活物質結着剤の影響を大きく受けた。CMC および PAAH を結着剤とした電極では、初回放電容量を 30 サイクル以上維持したのに対し、PVdF を用いた電極ではサイクルに伴う容量の著しい減少が見られた。これは炭酸エステル系電解液使用時と同様に、PVdF の脱フッ素化による結着力の低下が関係している可能性がある[3]。

良好なサイクル特性を示した結着剤 PAAH を用いた電極で、MPP-FSI、BMP-FSI および EC:DEC 電解液中の放電レート特性を調べた結果を Fig. 2 に示す。1 C (= 250 mA g^{-1})において、MPP-FSI では最も高い 230 mAh g^{-1} の放電容量を得た。粘度の低い EC:DEC 使用時よりも優れた特性であることから、粘度以外の因子が特性に大きく影響していると考えられる。当日はこの因子について、HAXPES による表面分析の結果等を基にして詳細に議論する。

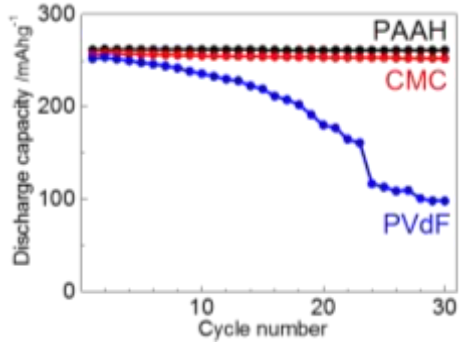


Fig. 1. Cyclability of the hard carbon electrodes with PVdF, CMC or PAAH binder in Na cells with 0.25 mol dm^{-3} NaFSI / MPP-FSI.

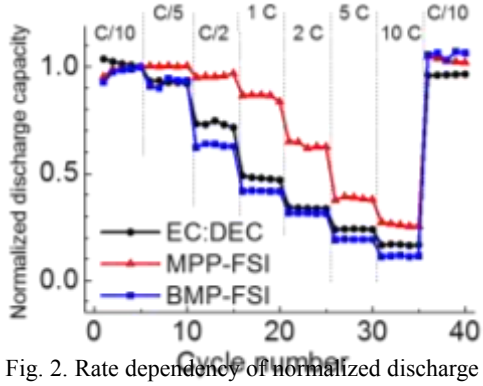


Fig. 2. Rate dependency of normalized discharge capacity of the hard carbon electrodes with PAAH binder in Na cells with 0.25 mol dm^{-3} NaFSI / MPPFSI, 0.25 mol dm^{-3} NaFSI / BMPFSI and 1 mol dm^{-3} NaFSI / EC:DEC(1:1).

(1) C.Ding, T.Nohira and R.Hagiwara *et al., J. Power Sources,* **238**, 296 (2013).
(2) A. Fukunaga *et al.*, *J. Power Sources,* **246,** 387 (2014).
(3) M. Dahbi, S. Komaba *et al., Electrochem. Commun.,* **44**, 66 (2014).

3T10

セルロース由来ハードカーボンの微細構造とナトリウムイオン電池負極特性

○山本聖[1], 久保田圭[1], 福西美香[1], 渡邉展[2], 金呈珉[2], 駒場慎一[1]
(東理大・理[1], (株)三菱化学科学技術研究センター[2])

Structure of hard carbons made from cellulose and the negative electrode performance for Na-ion batteries.
Hijiri Yamamoto,[1] Kei Kubota,[1] Mika Fukunishi,[1] Hiromu Watanabe,[2] Jungmin Kim,[2] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science,[1] Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc. [2])

１．目的

レアメタルに分類されるリチウムに代わり、汎用元素であるナトリウムを利用したナトリウムイオン電池が注目されている。その実用化に向けた負極材料の候補の一つとして難黒鉛化性炭素（ハードカーボン ; HC）が挙げられる。先行研究から、HC の微細構造がナトリウムの吸蔵量に大きく寄与していることが明らかになっているため、微細構造を制御できれば更なる高容量化が期待できる [1,2]。しかしながら、そのような制御手法は未だ確立されていない。本研究では、セルロースの炭素化条件について詳細に検討し、HC の高容量化及び電気化学特性と微細構造の関係の解明を目指した。

２．実験

セルロースを空気中にて 180 - 350 ºC で前処理して得た前駆体または前処理無しのセルロースを、アルゴン雰囲気下 700 - 1500 ºC で 1 時間の熱処理により炭素化して HC を合成した。得られた HC と結着剤（ポリアクリル酸ナトリウム）を 95:5 (重量比) の割合で、Al 箔上に塗布して作用極を作製した。対極に Na 金属を、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / 炭酸プロピレン溶液を使用し、コインセルを作製した。充放電試験は室温で電流密度を 25 mA g^{-1}、電位範囲を 0.002 – 2.0 V vs. (Na/Na^+)として行った。合成した HC は X 線回折(XRD)、小角 X 線散乱(SAXS)、窒素吸脱着測定によって評価した。

３．結果および考察

セルロースを各温度で前処理後、炭素化して得られた試料の構造を調査するために XRD 測定と SAXS 測定を行った。XRD 図形から全ての試料が難黒鉛化性炭素であった。SAXS スペクトルの解析から、HC の細孔径は 0.7 – 1.5 nm であった。特に、275 ºC 以上で前処理した HC が大きな細孔を有していた。

Figure 1 に充放電曲線の前処理温度依存性（炭素化温度 1300 ºC ）を示す。前処理温度 275 ºC で可逆容量は極大（351 mAh g^{-1}）を示した。これは、我々が過去に報告したスクロース由来 HC の可逆容量 300 mAh g^{-1} を上回っている。この可逆容量の増大は、0.15 V 以下の電位平坦部における容量増加が寄与していた。この電位平坦部の容量と炭素の微細構造に関する我々のこれまでの知見 [3] から、ナノレベルの細孔のサイズや数が変化した結果、可逆容量が増大したものと考えられる。

Figure 2 に初回充放電曲線の炭素化温度依存性（前処理温度 275 ºC）を示す。炭素化温度の上昇に伴って電位平坦部の放電容量が増大し、1500 ºC 焼成の試料が 353 mAh g^{-1} の可逆容量を示した。このことから、高温合成した HC は多くの Na を吸蔵可能な細孔を有していると考えられる。SAXS 測定等から、細孔径の炭素化温度依存性を確認しており、当日は HC の微細構造と電気化学特性の関係を詳細に議論する。

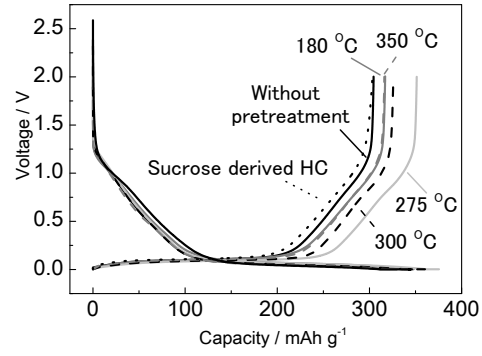


Fig. 1 First charge/discharge curves of HC prepared from cellulose with pretreatment at different temperature.

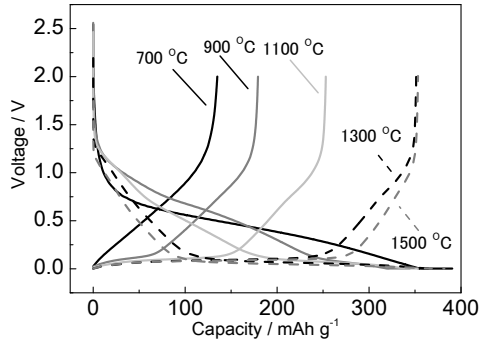


Fig. 2 First charge/discharge curves of HC carbonized at 700 – 1500 °C from cellulose with preheat-treatment at 275 °C.

参考文献

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba et al., *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014).
(2) 久保田, 駒場ら,電気化学会第 81 回大会, 3S17 (2014).
(3) S. Komaba et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011).

謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人科学技術振興機構 研究成果展開事業 A-STEP の支援によって行われた。

3T11

レピドクロサイト型チタン酸化物の合成とナトリウム二次電池特性

○加藤木　晶大[1]，久保田　圭[1,2]，宮本　浩司[1]，智原　久仁子[2]，長谷川　辰弥[1]，駒場　慎一[1,2]
（東京理科大[1]，京都大 ESICB[2]）

Synthesis and electrochemical performance of lepidocrocite-type titanium oxide for Na-ion battery

Akihiro Katogi[1], Kei Kubota[1,2], Koji Miyamoto[1], Kuniko Chihara[2], Tatsuya Hasegawa[1] and Shinichi Komaba[1,2]
(Tokyo Univ. of Sci.[1], ESICB-Kyoto Univ.[2])

１．目的

チタン酸化物はナトリウムイオン電池用負極材料として広く研究されており、難黒鉛化性炭素負極に比べてナトリウム挿入電位が高いことから、過充電時に金属ナトリウムの析出が起こりにくく、チタンが安価であるという長所を持つ。近年、$Na_2Ti_3O_7$[1]や TiO_2[2]などへの可逆的なナトリウムの挿入脱離が報告されているが、二次電池に適用するには可逆容量や初回充放電効率に課題がある。本研究では、リチウム電池用材料として既知のレピドクロサイト(ジグザグ層状)型リチウム酸化物を基に、同形のナトリウムチタン酸化物に注目した。単純直方晶系(*P* 型)$Na_{0.8}[Ti_{1.77}Li_{0.23}]O_2 \cdot nH_2O$ のナトリウムイオン電池特性は報告されているが、初回充放電効率は 50%程度であり、層間水が Na^+イオンの脱挿入を妨害している可能性がある。[3]そこで本研究では、*P* 型相を加熱処理して層間水のない底心直方晶系(*C* 型)無水物を合成し、ナトリウムイオン電池特性を調査した。さらに、ナトリウム脱挿入を伴う電極反応メカニズムを考察した。

２．実験

K_2CO_3、Li_2CO_3、TiO_2 を化学量論比で混合し、空気中で 900 ºC、12 時間焼成した。その後 NaCl 水溶液で K^+/Na^+イオン交換を行い、*P* 型 $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2 \cdot nH_2O$ を得た。さらに 350 ºC で加熱処理することで *C* 型 $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2$ を得た。電気化学測定は、作用極に $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2$: AB : PVdF = 8 : 1 : 1 または $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2$: AB : PAA (or PAN) = 8 : 1 : 0.5 (重量比)として作製した合剤電極、対極に金属 Na、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / PC を用いて行った。高温 XRD 測定は SPring-8 の BL02B2 で行った。

３．結果および考察

Figure 1 に K^+/Na^+イオン交換によって得られた $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2 \cdot nH_2O$ の *in-situ* 高温 XRD 図形を示す。室温では *P* 型に帰属可能な 010 回折線が 2.49º に観測されたが、加熱すると 350 ºC 以上で 3.94º に新たに *C* 型相の 020 回折が出現した。このことから、*P* 型 $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2 \cdot nH_2O$ から *C* 型 $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2$ への相転移が確認された。

Figure 2 には 350 ºC の加熱処理で合成した *C* 型 $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2$ の充放電曲線を示す。初回可逆容量 145 mAh g^{-1} で、約 80%と高い初回クーロン効率を示した。また、50 サイクル後でも容量減少が見られず、優れたナトリウム脱挿入の可逆性を示すチタン酸化物を見出した。当日は充放電特性の結着剤依存性、*C* 型材料の充放電反応機構についても報告する。

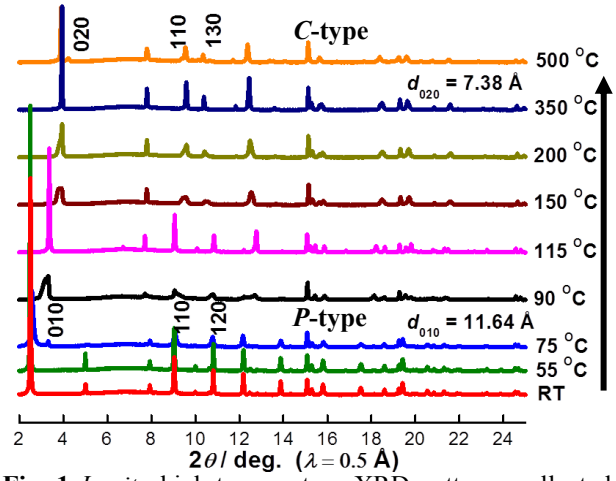


Fig. 1 *In-situ* high-temperature XRD patterns collected during heating *P*-type $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2 \cdot nH_2O$ prepared by K^+/Na^+ ionic exchange.

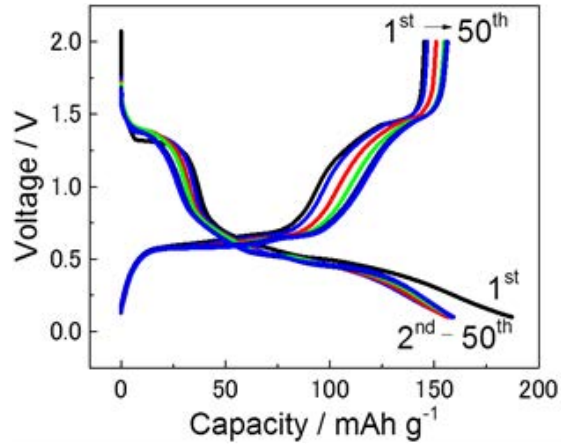


Fig. 2 Charge and discharge curves of Na//*C*-type $Na_{0.9}[Ti_{1.7}Li_{0.3}]O_2$ cell at a current density of 10 mA g^{-1}.

(1) P. Senguttuvan *et al*., *Chem. Mater*., **23**, 4109 (2011).
(2) Y. Xu *et al*., *Chem. Commun*., **49**, 8973 (2013).
(3) M. Shirpour, *et al*., *Chem. Mater*., **26**, 2502 (2014).

3T12

FeP_4 as A New Negative Electrode Material for Na-ion Batteries

Wanjie Zhang,[1] Mouad Dahbi,[1,2] Shota Amagasa,[1] Yasuhiro Yamada,[1] and Shinichi Komaba[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] ESICB, Kyoto University [2])

１．目的

In the recent developments for Na-ion batteries, red phosphorus electrode has been reported to present a reversible capacity for more than 2000 mAh/g.[1] However, the low electrical conductivity of red phosphorus becomes problematic, and thus limits its rate performance. On the other hand, over the past decades, conversion materials have been extensively studied in the research field of Li-ion battery as potential replacements of insertion materials. Compared to the conventional insertion mechanism, conversion reaction allows more electrons to participate in the electrochemical reaction, resulting in much higher reversible capacity. Among conversion materials, transition metal phosphides based on Co, Fe, Ni, and Sn[2-7] have been reported to electrochemically react with Li and Na, leading to the formation of Li_3P and Na_3P, together with nanosized metallic particles,[8] where a network created by metal particles is expected to support good electrical conduction inside the electrode upon cycling. Particularly, as iron is one of the most abundant elements in the Earth's crust, the comparatively low-cost iron phosphides are highly desirable to meet the future request of large-scale production. Therefore, our major interest lies on the application of iron phosphides in Na-ion batteries.

２．実験

Iron phosphides (FeP_x, x = 2, 4) were mechanochemically synthesized by high-energy ball milling directly from commercial iron and red phosphorus powder. Acetylene black (AB) as conductive carbon additive and sodium polyacrylate (PANa) as binder were mixed together with active material FeP_x to prepare the composite electrode on Al foil (FeP_x/AB/PANa = 60:20:20 in wt%). Coin cells (2032) were assembled with FeP_x composite electrodes as working electrode and sodium metal as counter electrode. 1.0 mol/dm^3 $NaPF_6$ in EC/DEC (1:1 in vol%) with electrolyte additive FEC (2% in vol,) was chosen as electrolyte. Electrochemical measurements were carried out at a cycling rate of C/20 under CC-CV mode between 0.05–2.0 V vs. Na^+/Na. Rate capability test was performed using same type coin cell with a sodiation rate fixed at C/20.

３．結果および考察

FeP_2 shows no significant electrochemical reactivity towards Na. On the other hand, composite electrodes based-on phosphorus-rich phase (FeP_4) is able to deliver a capacity of 1137 mAh/g with high Coulombic efficiency of 84% during the 1st cycle, its reversible capacity of ca. 1000 mAh/g can be maintained for over 30 cycles, as shown in Fig. 1. Moreover, with 20 wt% of AB, FeP_4 composite electrode presents an excellent rate capability up to 2C (3578 mA/g). As a result, the encouraging electrochemical performances suggest that FeP_4 is a highly promising negative electrode material for high energy Na-ion batteries.

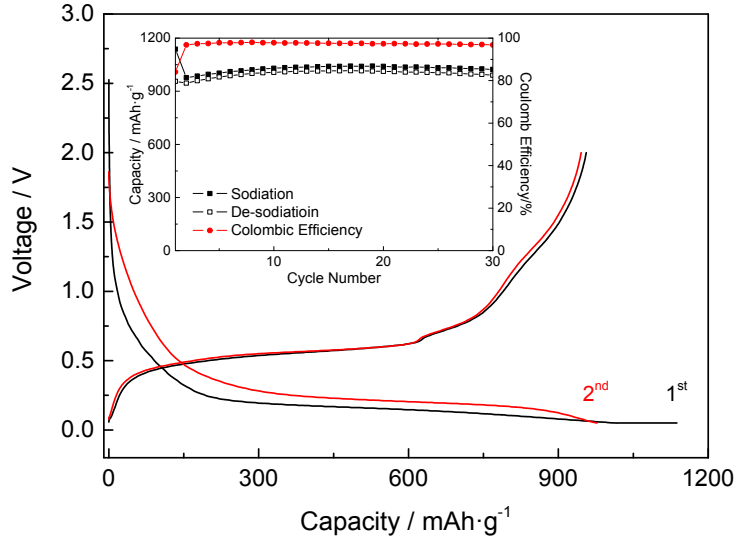


Fig. 1. Sodiation/desodiation profile of composite electrode FeP_4/AB/PANa in Na cell for the 1st, 2nd cycle, and capacity retention during 30 cycles (inset).

(1) N. Yabuuchi et al., *ChemElectroChem.*, **1**, 580 (2014).
(2) R. Alcántara et al., *J. Power Sources*, **109**, 308 (2002).
(3) S. Boyanov et al., *Chem. Mater.*, **18**, 3531 (2006).
(4) J. Fullenwarth et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 2050 (2014).
(5) Y. Kim et al., *Adv. Mater.*, **26**, 4139 (2014).
(6) W.-J. Li et al., *Chem. Commun.*, **51**, 3682 (2015).
(7) W.-J. Li et al., *J. Power Sources*, **294**, 627 (2015).
(8) F. Gillot et al., *Chem. Mater.*, **17**, 5817 (2005).

3T17

CuP_2 電極の電気化学的 Na 吸蔵－放出特性

○藤原康平 [1,2]，清水雅裕 [1,2]，道見康弘 [1,2]，薄井洋行 [1,2]，坂口裕樹 [1,2]
（鳥取大院工 [1]，鳥取大 GSC 研究センター[2]）

Electrochemical Na-insertion/extraction behavior of CuP_2 electrode for Na-ion battery

Kohei Fujiwara,[1,2] Masahiro Shimizu,[1,2] Yasuhiro Domi,[1,2] Hiroyuki Usui,[1,2] and Hiroki Sakaguchi[1,2]
(Graduate School of Engineering[1] and Center for Research on GSC[2], Tottori University)

１．目的

資源量が豊富で原料の入手が容易な Na を用いたナトリウムイオン電池（NIB）は，定置用大型電源として有望な蓄電デバイスであり大きな注目を集めている．その負極材料として，電池の高エネルギー密度化のためにより多くの Na を吸蔵可能な金属・合金系材料の開発が求められている．リン（P）は，2600 mA h g^{-1} もの高い理論容量を有することからその利用が期待されるが，充放電時の体積変化で生じる応力が原因となり活物質層が崩壊するためサイクル寿命に乏しい [1]．これに対しわれわれは，P と Sn とを化合物化することでサイクル性能が改善されることを示してきた [2]．本研究では，P と Cu を化合物化することで，Sn–P 化合物と同様に高いサイクル性能が得られることを期待した．

２．実験

Red-P（赤リン）粉末と Cu 粉末を化学量論比で 2:1 となるようにそれぞれ秤量し，ステンレス製ポッドに封入し，回転速度 380 rpm，30 時間の条件でメカニカルアロイング処理を施すことで CuP_2 粉末を調製した．得られた粉末（70 wt.%）をアセチレンブラック（15 wt. %），CMC（10 wt. %），SBR（5 wt.%）と混合し Al 箔上に塗布した．これを試験極とし，対極に Na 金属，電解液に Sodium bis(fluorosulfonyl)amide (NaFSA)を ethylene carbonate (EC)と diethyl carbonate (DEC)の混合溶媒に濃度 1 M となるように溶解させたものを用い二極式コインセルを構築した．定電流充放電試験は電流密度 50 mA g^{-1}，電圧 0.005−2.000 V，測定温度 303 K の条件で実施した．

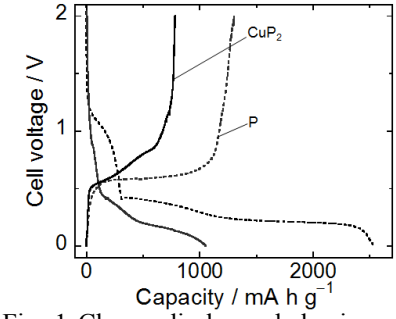


Fig. 1 Charge-discharge behaviors of CuP_2 and P electrodes in 1 M NaFSA/EC:DEC.

３．結果および考察

Fig. 1 に CuP_2 電極の初回充放電（Na 吸蔵－放出）曲線を示す．比較として P 電極のそれも併せて示す．CuP_2 電極は多くの研究がなされている炭素系負極の容量を大きく上回る 800 mA h g^{-1} の初回放電容量を示した．CuP_2 は充電時に 0.9 V 以下の電位で P 相と Cu 相に分相すると考えられる．充電側 0.4－0.005 V に見られる電位プラトーは分相した P 相が Na を吸蔵し Na_3P 相を形成することに起因すると考えられる．放電側 0.5－0.8 V のプラトーは Na_3P 相からの Na 脱離に由来するものと推察される．Fig. 2 はこれらの電極のサイクル数にともなう放電容量の推移を示す．P 電極は初回サイクルから 2 サイクル目にかけて急激に容量衰退を示すのに対し，CuP_2 電極ではその現象を弱めることができた．これは充電時に生じる Cu 相が P 相からの応力を緩和するマトリックスとして機能したことによると推察される．また，放電容量を 500 mA h g^{-1} に規制した試験において，CuP_2 電極はその容量を 40 サイクルにわたり維持する優れたサイクル特性を示した．

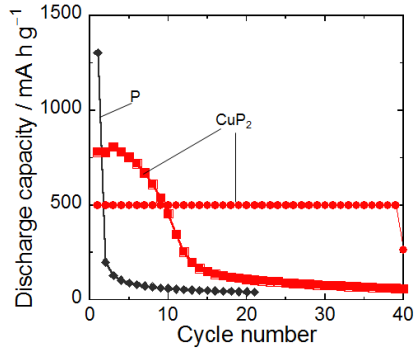


Fig. 2 Variation in discharge capacity of CuP_2 and P electrodes in NaFSA/EC:DEC.

参考文献

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, *ChemElectroChem* **1**, 580 (2014).
(2) H. Usui, T. Sakata, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *Electrochemistry* **83**, 810 (2015).

3T18

アモルファス Ge 酸化物における Na 脱挿入特性

○梶田徹也，伊藤隆（東北大　学際研）

Electrochemical sodium storage property in amorphous GeO_x

Tetsuya Kajita, Takashi Itoh (FRIS, Tohoku Univ.)

１．目的

近年、Na 二次電池に関する研究が非常に注目を集めている。Na はその膨大な埋蔵量から、資源的制約が少なく低価格な電池が期待できる。負極材料としては、単位重さ当たり Na を多く吸蔵できるものの探索が盛んである。特に Na と合金化反応を起す 14 族、15 族元素は注目されている。Sn，Sb において高容量負極としての特性が確認されているが充放電時の体積変化が大きく、サイクル特性が課題となっている。[1,2] 最近 14 族元素である Ge において、ナノワイヤー形状、薄膜形状で電気化学的な Na の脱挿入の報告がなされている。その可逆容量は 300mAh/g 以上を示した。[3,4] また、以上の Ge において Na 二次電池負極としての特性が出現した鍵はアモルファス構造にあると考察されている。しかしながら、実際に電池として利用するためには粉末形状における電池特性の出現が必要となる。一方、Ge では充放電時の体積変化が Sn，Sb ほど大きくないことが報告されており、高容量な合金系負極においても長寿命の可能性がある。[5] 本研究では、アモルファスな Ge 系粉末材料を作製し、その Na 二次電池用電極材料としての可能性を報告する。

２．実験

●アモルファス Ge 酸化物作製

粉末 NaGe をイソプロピルアルコール(IPA)にて酸化し、蒸留水で洗浄しアモルファス Ge 酸化物を作製した。

●電極作製

はじめに、アモルファス Ge 酸化物を活物質として、導電材炭素、ポリアミック酸を重量比 8/1/1 で混合し、ペースト化したものを銅箔に塗布した後、120℃で 5 分間乾燥した。乾燥させた電極を真空中にて 350℃で 30 分間アニールし、ポリイミドを形成させてものを電極として用いた。単位面積当たりの電極活物質の重さは 1.5 mg/cm^2 程度である。

●電池評価

電池特性評価は CR2032 セルにて行った。対極に Na 金属、セパレータにガラスファイバーフィルタ、電解液に 1M NaPF6 EC/DEC 3/7 を用いた。電池特性評価は全て室温にて行った。

３．結果および考察

図 1 に初回の充放電結果を示す。約 340mAh/g の可逆容量をしめした。初回の効率は 58%と低い結果であった。電解液の分解と Ge 酸化物中の酸素と Na の反応が不可逆容量の原因と考えられた。図 2 に充放電サイクル特性の結果を示す。50 サイクル後で放電容量維持率は 56%の結果であった。また、FEC を 2vol%添加することで 50 サイクル後の容量維持率が改善できた。電解液の分解がサイクル劣化の要因の一つであることが推察された。

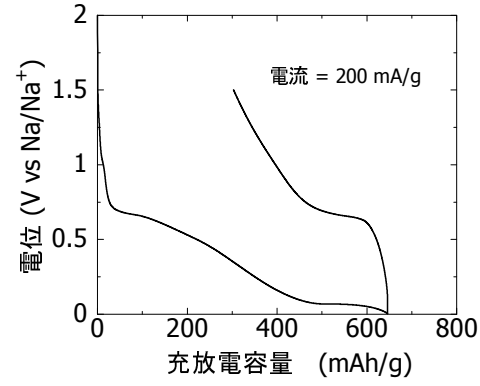


図1. アモルファスGe酸化物の充放電特性

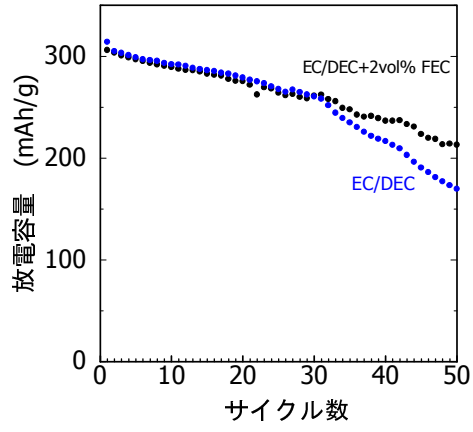


図2. アモルファスGe酸化物のサイクル特性

[1] S. Komaba et al., Electrochem. Commun. **21** (2012) 65-68.
[2] J. Qian et al., Chem. Commun. **48** (2012) 7070-7072.
[3] A. Kohandehghan et al., Nano Lett., 14, 2014, 5873-5882.
[4] L. Baggeto et al., Electrochem. Commun., 34, 2013, 41-44.
[5] V. L. Chevrier et al., J. Electrochem. Soc. **158** (2011) A1011-A1014.

3T19

Naイオン電池正極材料$Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$,$Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$の合成と電気化学特性

○坪田隆之[1,2]，金山直樹[1]，西内万聡[1]，河野研二[1]，林良樹[1]，阿知波敬[1]，喜多條鮎子[2]，岡田重人[2]
（コベルコ科研[1]，九大[2]）

Synthesis and Electrochemical Properties of $Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ and $Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$ cathode materials for Sodium-ion Batteries

Takayuki Tsubota, [1,2] Naoki Kanayama, [1] Masato Nishiuchi, [1] Kenji Kono, [1] Yoshiki Hayashi, [1] Takashi Achiha, [1] Ayuko Kitajou[2] and Shigeto Okada[2] (KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.[1] , Kyushu Univ.[2])

１．目的

近年，ナトリウムイオン電池の正極材料として層状岩塩構造の $NaMeO_2$ 化合物が研究されている．リチウムイオン電池では遷移金属として Ni, Mn, Co を用いた正極材料 $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ が車載用電池などに使用されているが，ナトリウムイオン電池の場合には，これら遷移金属を Fe で置換した場合でも電気化学的に活性である場合があり，$Na(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$, $Na(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3})O_2$ の報告例がある[1,2]．本研究では，報告例の無い $Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$, $Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$ を合成し，電気化学特性について検討を行った結果を報告する．

２．実験

$(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})(OH)_2$ 及び$(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})(OH)_2$ を共沈法によって合成した．$(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})(OH)_2$ は $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ を，$(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})(OH)_2$ は $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ を原料として，それぞれ化学量論比で 1:1:1 にてイオン交換水に溶解させ，各遷移金属が 0.5M となる水溶液を作製した．これを 3M NaOH 水溶液とともに 0.5M NaOH 水溶液に滴下し，水酸化物を得た．これを Na_2CO_3 とボールミルにて混合した後，900 ℃の焼成を行い，$Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$，$Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$ を得た．得られた試料の相の同定は，XRD 回折測定により実施し，WPF 法により解析を行い格子定数を算出した．ICP-AES により試料の金属成分を，SEM 観察により試料の粒子形態を調査した．合成した活物質を用いて，活物質 : 導電助剤 : バインダー=85:15:5wt%にて正極を作製した．露点-70℃以下に調整された Ar 雰囲気下にて作製した正極と金属 Na を，セパレータを挟んで対向させ，電解液（1M $NaPF_6$ / EC:DEC=1:1vol.%）を加えてラミネートセルを作製し，電気化学特性を評価した．

３．結果および考察

Fig.1 に $Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ と $Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$ の XRD 回折パターンを示す．それぞれ O3 型層状岩塩構造であることを確認した．Fig.2 に $Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$ の充放電プロファイルを示す．45℃にて電圧範囲 2.0-4.0V，電流密度 6mA/g にて可逆的に充放電可能であることを確認した．Fig.3 に交流インピーダンスによる抵抗測定結果を示す．1Hz から 10mHz の間に反応抵抗が見られ，電解液/活物質界面の電荷移動抵抗と推察される．特に 2.34V 以下では反応時定数の異なる抵抗が見られ，遷移金属の酸化還元反応の違いを示唆している．講演では $Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$ の電気化学特性についても報告する．

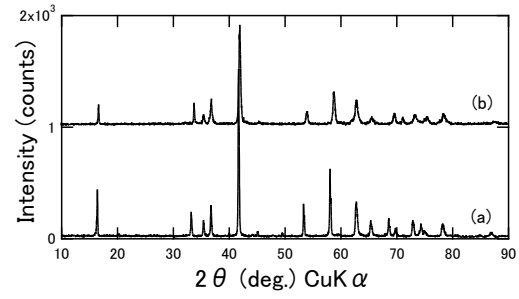


Fig.1 X-ray diffraction patterns of cathode materials (a) $Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$, (b) $Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Co_{1/3})O_2$

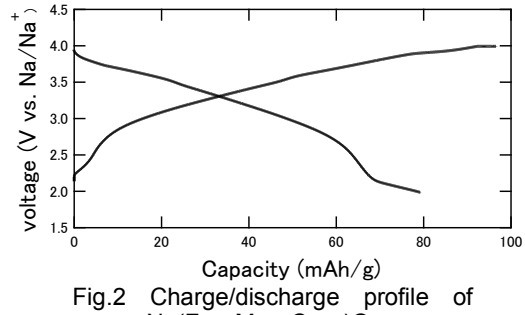


Fig.2 Charge/discharge profile of $Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$

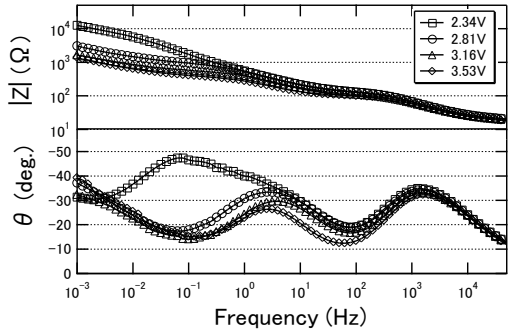


Fig.3 Bode plots of $Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$

参考文献

(1) M. Sathiya, K. Hemalatha, K. Ramesha, J. M. Tarascon and A. S. Prakash, *Chem. Mater.* **24**, 1846 (2012).
(2) D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Q. Lu, S. Rood and C. S. Johnson, *Electrochem. Commun.* **18**, 66 (2012).

3T20

ナトリウムイオン電池用 Na-Cr-Ti-O 系層状酸化物の結晶構造と電極特性

○土屋 由佳[1]，藪内 直明[1,2]（東電大[1]，京大 ESICB[2]）

Crystal Structure and Electrode Performance of Na-Cr-Ti-O Layered Oxides for Rechargeable Sodium Batteries

Yuka Tsuchiya,[1] Naoaki Yabuuchi[1,2] (Tokyo Denki Univ.,[1] ESICB-Kyoto Univ.[2])

１．目的

電気エネルギー貯蔵のための大型蓄電池への期待が高まっている。ナトリウムイオン電池は、資源が豊富なナトリウムを利用することから、将来的な持続可能エネルギー社会の実現へと向けて注目されており、電極材料探索が世界中で活発に行われている。O3-$NaCrO_2$[1,2] は優れたサイクル特性および熱安定性 [3] を示すことが知られているとともに、O3 型ナトリウム層状酸化物の中で O3-$NaFeO_2$ に次いで 2 番目に高い電圧を示す。その作動電圧のさらなる向上を目指し、Inductive 効果による Cr^{3+}/Cr^{4+}の酸化還元電位の上昇を目的として O3-$NaCrO_2$ において Cr の一部を Ti で置換した Na-Cr-Ti-O 系酸化物の合成を行い、結晶構造変化と電気化学特性に与える影響について詳細な調査を行った。

２．実験

Na-Cr-Ti-O 系層状酸化物は $x\ NaCrO_2 - (1-x)\ TiO_2$ の二成分系において x を $0.5 \le x \le 1$ の範囲で変えて合成を行った。原料には、Na_2CO_3,Cr_2O_3, TiO_2 (アナターゼ型) を用い、ボールミルにて原料を湿式混合後、焼成温度 800 – 1000 ºC の範囲で Ar 雰囲気下で焼成を行うことで試料を得た。試料の評価には XRD, SEM などを用いた。また、電気化学特性は定電流充放電試験で行った。

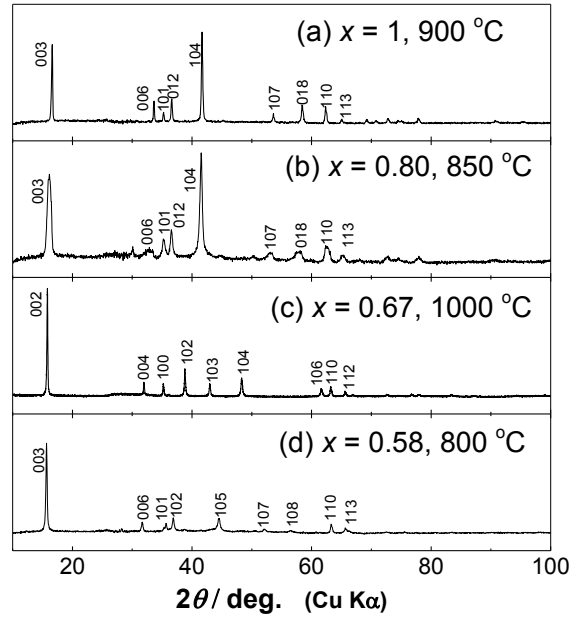


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $x\ NaCrO_2 - (1 - x)\ TiO_2$ binary system; four different layered phases, (a) O3, (b) Na-deficient O3, (c) P2, and (d) P3 phase, are found.

３．結果および考察

Figure 1 に $x\ NaCrO_2 - (1-x)\ TiO_2$ における $0.5 \le x \le 1$ の範囲で組成と焼成温度を変えて得られた試料の XRD 図形を示す。Fig. 1a に示した $x = 1$ の試料においては焼成温度にかかわらず O3-$NaCrO_2$ の試料が得られた。材料探索の結果、$0.5 \le x < 1$ の範囲で新たに 3 つの相の存在が確認された。Fig. 1b ($x = 0.80$, 850 ºC) においては Na 含有量が異なる O3 相が共存する試料が得られ、$x = 0.67$, 1000 ºC (Fig. 1c) では P2 相、また、$x = 0.58$, 800 ºC (Fig. 1d) においては P3 相に帰属される回折線が観察された。このうち、O3 相と P3 相においては若干の不純物相が確認されたが、P2 相では単相を得ることに成功した。合成に成功した P2 相の電気化学特性を調査した結果、作動電圧 2.5 – 3.8 V で優れたサイクル特性を示すとともに、平均電圧がおよそ 3.4 V と O3-$NaCrO_2$ と比較して向上することが確認された。Na-Cr-Ti-O 系 P2 相として、これまでに P2-$Na_{0.6}Cr_{0.6}Ti_{0.4}O_2$ の電極特性が報告されており、作動電圧の上昇については今回の測定結果を支持している。[4]

当日は、P2 相の他に新たに得られた二つの相の電気化学特性を評価した結果より、Ti^{4+}の固溶による Inductive 効果と Ti^{3+}/Ti^{4+}の酸化還元反応を利用した負極材料としての可能性についても議論する。

参考文献

(1) J. J. Braconnier, C. Delmas, and P. Hagenmuller, *Materials Research Bullentin.* **17**, 993 (1982).
(2) S. Komaba *et al*., *Electrochemistry Communications.* **12**, 355 (2010).
(3) X. Xia, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **15** , A1 (2011).
(4) Y. Wang, R. Xiao, Y.-S. Hu, M. Avdeev, and L. Chen, *Nature Communications.* **6**, 6954 (2015).

3T21

P2-$Na_{2/3}[Cu,Ni,Mn]O_2$ の合成とナトリウム電池特性

○依田祐輔[1]，橋本和樹[1]，橋本康一[1]，久保田圭[1]，金　呈珉[2]，渡邊　展[2]，駒場慎一[1]
（東京理大・理[1]，(株)三菱化学科学技術研究センター[2]）

Synthesis and electrochemical performance of P2-$Na_{2/3}[Cu,Ni,Mn]O_2$ for Na-ion battery
Yusuke Yoda[1], Kazuki Hashimoto[1], Koichi Hashimoto[1], Kei Kubota[1],
Jungmin Kim[2], Hiromu Watanabe[2], and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Scinece[1], Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research center, Inc.[2])

１．目的

P2 型層状構造を有する $Na_{2/3}[Ni^{2+}_{1/3}Mn^{4+}_{2/3}]O_2$ は、Ni^{2+}/Ni^{4+}の二電子レドックスを利用して高作動電位を示すナトリウムインターカレーション材料として知られているが、サイクル寿命が短いことが課題であり[1]、Ni^{2+}を同じ 2 価の Mg^{2+}や Zn^{2+}で置換するとサイクル特性が改善できる[2]。Cu^{2+}は、層状リチウム酸化物では遷移金属と置換することは難しいが、層状ナトリウム酸化物では P2 型 $Na_{2/3}[Cu^{2+}_{1/3}Mn^{4+}_{2/3}]O_2$ として結晶化し、Cu^{2+}が遷移金属層に占有可能で、さらに $Cu^{2+/3+}$が活性を示すことが近年報告された[3]。本研究では、Ni^{2+}の一部を Cu^{2+}で置換した新奇な P2 型 $Na_{2/3}[Cu_xNi_{1/3-x}Mn_{2/3}]O_2$ を合成し、Cu 置換量 x に伴う電気化学特性および結晶構造の変化を調査した。

２．実験

$Na_{2/3}[Cu_xNi_{1/3-x}Mn_{2/3}]O_2$ は Na_2CO_3、$Ni(OH)_2$、CuO、Mn_2O_3 を出発物質として、空気中で 24 時間 900 °C で焼成後、急冷することで得た。結晶構造、粒子形態は、粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡を用いて調査した。正極には合成した活物質の合剤電極（活物質 : AB : PVdF = 8:1:1 w/w)、負極には Na 金属、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$/PC を使用し、コインセルを作製して電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

得られた試料の X 線回折図形を Fig. 1 に示す。x = 1/3、1/6 の場合を除きすべての回折線が空間群 $P6_3/mmc$ に帰属可能であり、P2 型層状酸化物の単一相が得られた。x = 1/3、1/6 の場合は不純物として CuO の回折線が確認された。合成した試料のサイクル特性を Fig. 2 に示す。x = 0 では 160 mAh g^{-1} の初回放電容量を示すが、サイクルを重ねると顕著な容量劣化が確認され、50 サイクル後の容量維持率は 70.9 %であった。一方、x = 1/18、1/12、1/9 では、初回放電容量は銅の置換量の増大に伴い減少したが、50 サイクル後の容量維持率はいずれも大幅に向上した。これは銅置換によって、ナトリウム脱離による結晶格子の収縮が効果的に抑制されたためと考えられる。当日はサイクル特性を始め、電気化学特性が向上した要因を詳細に議論する。

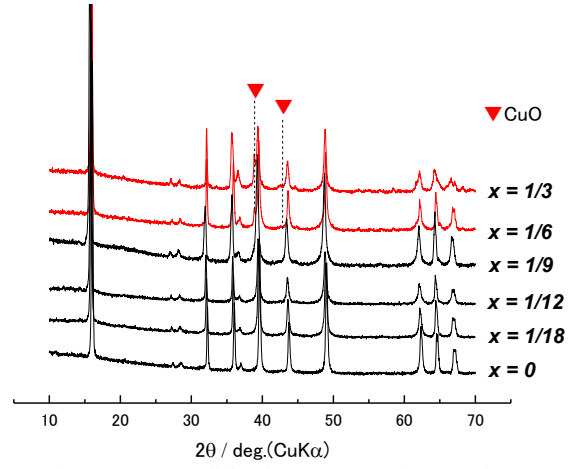


Fig. 1　X-ray diffraction patterns of $Na_{2/3}[Ni_{1/3-x}Mn_{2/3}Cu_x]O_2$ (x = 0, 1/18, 1/12, 1/9, 1/6, 1/3).

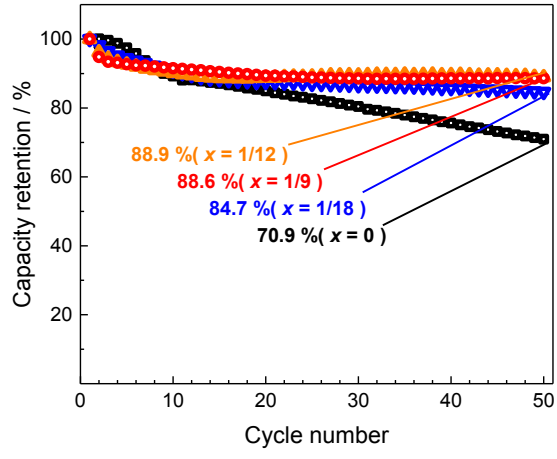


Fig. 2　Capacity retention of Na/$Na_{2/3}[Ni_{1/3-x}Mn_{2/3}Cu_x]O_2$ cells (x = 0, 1/18, 1/12, 1/9) at C/20 (= ca. 13 mA g^{-1}) in the voltage range of 2.0 – 4.5 V.

参考文献

(1) Z. Lu, *et al., J. Electrochem. Soc.*, **148**(11), A1225 (2001).
(2)池内，駒場ら，第 55 回電池討論会, 2D13(2014).
(3)W. Kang, *et al., J. Mater. Chem. A*, **3**, 22846 (2015).

謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人科学技術振興機構研究成果展開事業 A-STEP の支援によって行われた。

3T22

$Na_xFe[Fe(CN)_6]$の沈殿合成とナトリウム電池特性

○保坂 知宙[1]、Xiaofei Bie[2]、廣中 裕也[1]、久保田 圭[1,2]、駒場 慎一[1,2]（東理大[1]，京大 ESICB[2]）

Precipitation Synthesis of Sodium Iron Hexacyanoferrate for Na Batteries

Tomooki Hosaka,[1] Xiaofei Bie,[2] Yuya Hironaka,[1] Kei Kubota,[1,2] and Shinichi Komaba[1,2] (Tokyo Univ. of Sci.,[1] ESICB-Kyoto Univ.[2])

１．目的

ナトリウム含有プルシアンブルー(NaFeHCF)は良好なサイクル特性とレート特性を示し、安価な鉄を原料とすることからナトリウムイオン電池用正極材料として研究されている[1]。その化学量論組成は$Na_2Fe[Fe(CN)_6]$であるが、一般的に Na や$[Fe(CN)_6]$の一部が欠損して非化学量論性を示すことが知られている。これらの欠損は可逆容量の低下につながるため、欠陥の少ない NaFeHCF の合成が課題である。最近、塩酸溶液中での分解反応を利用して欠陥の少ない NaFeHCF が合成され、良好な電気化学特性を示すことが報告された[2]。しかしながら、この合成過程で毒性の高い HCN が発生することが問題である。本研究では、遊離のシアン化物イオンが生じない沈殿合成法に着目し、核生成および結晶成長速度を制御するために反応溶液にキレート剤を添加し、欠陥が少なく良好な電気化学特性を示す NaFeHCF の合成を目指した。

２．実験

$Na_4[Fe(CN)_6]\cdot 10H_2O$ と $FeCl_2\cdot 4H_2O$ を 0.2 mol dm^{-3} のクエン酸三ナトリウム水溶液に別々に溶解させ、それらの溶液を窒素雰囲気下で撹拌しながらゆっくりと混合した。得られた沈殿物を遠心分離し、水とエタノールで洗浄後、100 ºC で 24 時間真空乾燥して目的物質 (Cit-NaFeHCF)を得た。比較のため、クエン酸三ナトリウム水溶液の代わりに 0.2 mol dm^{-3} 塩化ナトリウム水溶液を用いて試料 (NaCl-NaFeHCF)を合成した。合成した試料を合剤正極とし、1 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / EC:DEC (1:1 v/v)を電解液、Na 金属を負極としたコインセルを作製し、定電流充放電試験により電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

Cit-NaFeHCF と NaCl-NaFeHCF の X 線回折図形を Fig. 1 に示す。両試料の回折線は単斜晶系空間群 $P2_1/n$ で帰属できた。しかし、NaCl-NaFeHCF の β 角は 90.3º であり、Cit-NaFeHCF の β 角 92.2º よりも結晶格子が立方晶に近い。Na 欠損が存在すると β 角が直角の立方晶系に近づくことが報告されており[2]、NaCl-NaFeHCF と比較して Cit-NaFeHCF は Na 欠損が少ないと考えられる。Fig. 2 に示すように、欠損の少ない Cit-NaFeHCF が NaCl-NaFeHCF よりも高い初回充電容量を示した。この Cit-NaFeHCF は 156 mAh g^{-1} の高い可逆容量を示し、既報の低欠陥 NaFeHCF と同様な電極特性[2]が得られた。

発表では、NaFeHCF の合成条件が、結晶構造、粒子形態および電気化学特性に及ぼす影響について議論する。

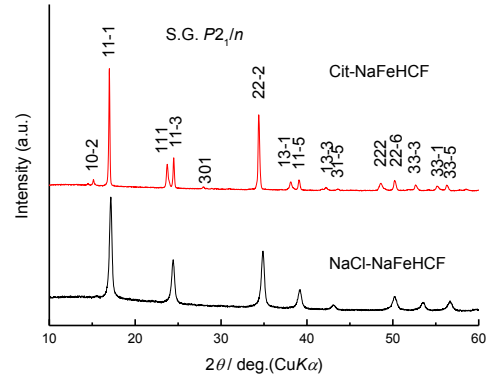


Fig. 1 XRD patterns of Cit-NaFeHCF and NaCl-NaFeHCF.

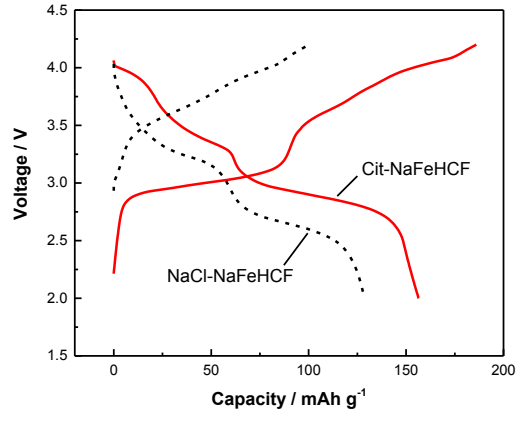


Fig. 2 Charge / discharge curves of Na / Cit-NaFeHCF and Na / NaCl-NaFeHCF cells at a current density of 60 mA g^{-1} in the voltage range of 2.0 – 4.2 V versus Na.

(1) Y. Lu and J. B. Goodenough *et al.*, *Chem. Commun.*, **48**, 6544 (2012).
(2) Y. You and Y. Guo *et al.*, *Nano Res.*, **8**(1), 117 (2015).

3T23

Synthesis and characterization of $Na_{0.7}MnO_2$ Cathode Material by spray pyrolysis

Ji-Ung Choi[1], Seung-Taek Myung[1] (Sejong Univ[1])

1. Introduction

Lithium-ion battery has emerged as a great candidate of the energy storage device. Because the lithium-ion batteries have characteristics of high capacity, high energy density, long cycle life and safety, lithium-ion batteries have been widely used in various forms like electric vehicles, portable electric device, and hybrid electric vehicles in the battery market. However, lithium is not abundant element and concentrated mainly in South Africa. Indeed, the price of lithium resource has dramatically surged due to commercialization of lithium batteries for power sources of vehicles and energy storage systems. In order to solve the above problem, sodium-ion batteries using 3d - transition metals have been studied in earnest from 1980s. Sodium resources are possible to compare with lithium resources as counterpart because sodium is one of the most opulent elements on the Earth. In addition, sodium is the second lightest resource and smallest alkali metal. Above all, intercalation chemistry of sodium is similar to lithium. For this reason, we decided to attempt to prepare P2 and P3 phase $Na_{0.7}MnO_2$ based on $Mn^{3+/4+}$ redox reaction synthesized by spray pyrolysis.

2. Experimental

$Na_{0.7}MnO_2$ powders were prepared by an ultrasonic spray pyrolysis method. Stoichiometric amounts of manganese nitrate tetra-hydrate and Sodium nitrate as the starting materials were dissolved in distilled water at a molar ratio of Na:Mn of 0.7:1 at room temperature. The dissolved solution was added to a mixture solution of citric acid and sucrose. The resulting aerosol stream was introduced into a vertical quartz reactor heated to 400ºC. The precursor powders were calcined from 400 to 900ºC for 10h in a furnace under an air atmosphere at a heating rate of 5ºC/min and then followed by slowly cooling to room temperature. The synthesized $Na_{0.7}MnO_2$ powders were identified by X-ray diffraction (XRD) with Cu kα radiation and analyzed by Rietveld refinement. The particle morphologies and size of the obtained precursors and powders were observed using scanning electron microscopy (SEM). Galvanostatic charge/discharge test was performed using a R2032-type coin cell. The electrochemical performances of $Na_{0.7}MnO_2$ were measured by using a constant charge-discharge rate of $9mAg^{-1}$ at voltages between 1.5 and 4.3V.

3. Results and discussion

Sodium layered oxide, $Na_{0.7}MnO_2$, with the P2 (space group:$P6_3/mmc$) and P3(space group:R3m) type structure was synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis method and characterized as positive electrode for sodium batteries. The $Na_{0.7}MnO_2$ electrode delivered a high specific capacity of 186, 229 $mAhg^{-1}$ at 0.05C rate in the 1.5–4.3 V range; however, rapid capacity fade is observed. It can be assumed that OP4 and OP2 type stacking faults occurred within the P2 and P3 structure. The capacity retention after 30 cycles is individually 73, 52% in the 1.5–4.3 V range. This reason of this capacity fade would be structural collapse of the $Na_{0.7}MnO_2$ during cycling. To understand the relationships between electrochemical properties and structural changes, desodiated and cycled electrode were subjected to *ex situ* X-ray diffraction at the first cycle and 5, 10 cycles. Details will be discussed in the conference site.

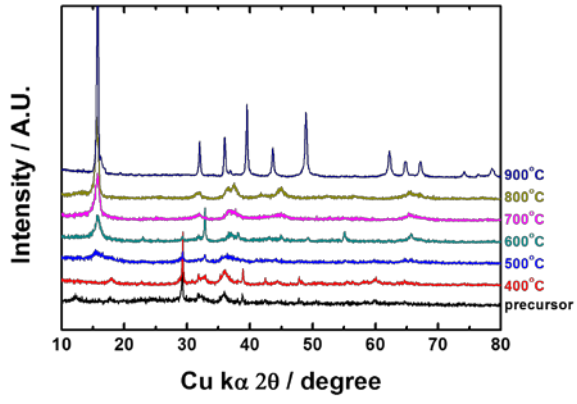


Figure. X-ray diffraction patterns of $Na_{0.7}MnO_2$ synthesized via spray pyrolysis..

3T24

ナトリウム過酸化物–遷移金属酸化物複合体のナトリウム挿入脱離特性

○片岡理樹，清林哲，竹市信彦（産総研）

Sodium insertion/deinsertion properties of Na peroxide-transition metal oxides composite

Riki Kataoka, Tetsu Kiyobayashi, and Nobuhiko Takeichi (AIST)

１．目的

Na二次電池は資源的な制約の少ない二次電池として注目されている。正極材料として用いられる酸化物系の正極材料は、通常、熱処理によりナトリウム含有化合物を合成し利用する。近年、NaFとFeOの複合体を電極とすると、初期充電過程においてコンバージョン反応することで、熱処理を経ずにNa挿入ホストを合成可能であることが報告されている(1)。本研究では、コンバージョン反応を利用した酸化物系正極材料の作製を試みた。Na_2O_2と遷移金属酸化物との複合体をメカニカルミリングにより作製し、それらのナトリウム挿入脱離特性を評価した。また、Naの挿入脱離過程における結晶構造変化について調べた。

２．実験

ナトリウム過酸化物(Na_2O_2)と沈殿法にて作製した各種遷移金属(TM)酸化物とを、モル比Na : TM = 1～1.5 : 1となる様に秤量し、直径 4 mmのZrO_2ボールと共にZrO_2製の容器を用いて300～500 rpm, 1～4hの条件でメカニカルミリングを行い、複合体を作製した。作製した複合体と導電助剤および結着剤とを重量比84 : 8 : 8で混合し、合剤シートをAlメッシュに圧着させ、充放電試験用の電極を得た。対極を金属ナトリウム、電解質を1M $NaPF_6$/EC-DECを用いたコインセルにて、カットオフ電位1.5 V～4.2 V(vs.Na^+/Na)、電流密度10 mAg^{-1}の条件下で十放電試験を実施した。作業は全て大気非暴露下にて行った。

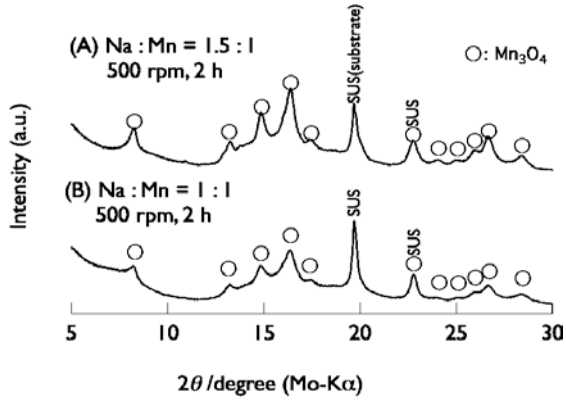


Fig.1 XRD patterns of Na_2O_2-Mn_3O_4 composites in molar ratios of (A) 1.5 : 1 and (B) 1 :1.

３．結果および考察

Fig.1 に Na_2O_2 と Mn_3O_4 とを Na : Mn = 1.5 : 1(試料 A)および 1 : 1(試料 B)のモル比で混合したミリング処理を施した試料の XRD プロファイルを示す。いずれの XRD プロファイルも原料である Mn_3O_4 相に起因する回折ピークのみが観察され、Na 化合物相からの明確なピークは確認されなかった。各試料で観察された Mn_3O_4 相は、複合化前後でピークシフトは見られず、Na_2O_2 の結晶性が低下したのみで、複合化過程での反応はなかったと考えられる。
Fig.2 に混合比を変化させた複合体の充放電曲線を示す。初期充電においては、Na 含有量の多い試料 A が 210 $mAhg^{-1}$ と試料 B の 174$mAhg^{-1}$ と比べて大きな充電容量を示した。一方、初期放電では、酸化還元に寄与する Mn 含有量の多い試料Bの方が 194 $mAhg^{-1}$ と試料Aの 150$mAhg^{-1}$ と比べて大きな容量を示した。試料 A および B の初期放電容量に対する 20 サイクル後の容量維持率はそれぞれ 85%および 88%と良好なサイクル特性を示すことがわかった。以上より、Na_2O_2 と Mn_3O_4 の複合体が Na 二次電池用正極材料として利用可能であることがわかった。
その他の遷移金属を用いた複合体の充放電特性や充放電過程における結晶構造変化については当日報告する。

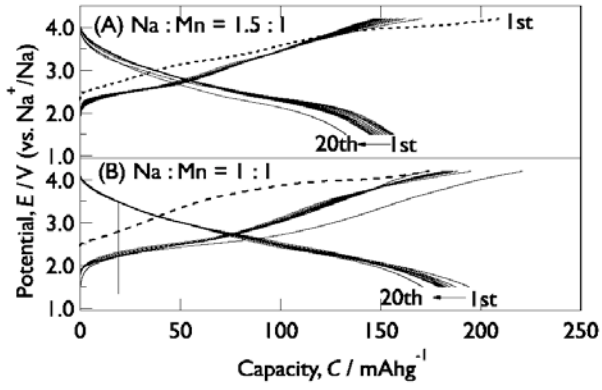


Fig.2 Charge and discharge curves of samples (A) and (B) tested in the potential range of 1.5-4.2 V (vs.Na^+/Na) at a current density of 10 mAg^{-1}.

(1) 喜多條鮎子, 堀 博伸, 南 慧多, 岡田重人、第 54 回電池討論会 (2013) 3D20.

3T25

ナトリウム過剰層状酸化物における酸素レドックス能の発現条件

○大久保將史[1,2]，Benoit Mortemard de Boisse[1,2]，Guandong Liu[1]，Jiangtao Ma[1]，西村真一[1,2]，Sai-Cheong Chung[1,2]，木内久雄[1]，原田慈久[1]，吉川純[3]，小林義男[4]，山田淳夫[1,2]
（東大[1]，京大 ESICB[2]，物材研[3]，電通大[4]）

Requisites to Trigger Oxygen Redox Reaction of Na_2MO_3 for Positive Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries

Masashi Okubo,[1,2] Benoit Mortemard de Boisse,[1,2] Guandong Liu,[1] Jiangtao Ma,[1] Shin-ich Nishimura,[1,2] Sai-Cheong Chung,[1,2] Hisao Kiuchi,[1] Yoshihisa Harada,[1] Jun Kikkawa,[3] Yoshio Kobayashi,[4] and Atsuo Yamada[1,2]
(Univ. Tokyo,[1] Kyoto Univ. ESICB[2], NIMS[3], UEC Tokyo[4])

１．目的

元素戦略に適う安価な大型二次電池の候補として、資源的に制約の無いナトリウムを可動イオンとするナトリウムイオン電池が注目されている。ナトリウムイオン電池の高性能化を目指し、正極材料としてナトリウム含有層状酸化物 $NaMO_2$（M：遷移金属）の研究が世界的に行われているが、現状で得られている充放電容量は小さい。そこで本研究では、過剰ナトリウム含有層状酸化物 Na_2MO_3 に着目する。Na_2MO_3 は、MO_2 層の 1/3 の M を Na に置換した$[Na_{1/3}M_{2/3}]O_2$ 層を有する層状化合物であり、過剰に含まれる Na が電極反応に寄与する場合、充放電容量の大幅な増大が期待される。しかし、過剰に含まれる Na が電極反応に寄与するためには、M の 1 電子レドックス反応を超える電極反応が必要である。

本報告では、Na_2RuO_3 の電極反応機構を解明する。Na_2RuO_3 は、Ru 4d-O 2p の強い混成により酸素レドックス反応を安定化するため、Na_2MO_3 のモデル化合物として最適である。$[Na_{1/3}M_{2/3}]O_2$ 層の Na と M がランダムに配列した無秩序型 Na_2RuO_3 と、Na と M が蜂の巣格子型に配列した秩序型 Na_2RuO_3 を比較することで、$[Na_{1/3}M_{2/3}]O_2$ 層のカチオン配列秩序が酸素レドックス反応の発現に果たす役割を明らかにする[1]。

２．実験

無秩序型 Na_2RuO_3 は、文献[2]に従って固相法で合成した。秩序型 Na_2RuO_3 は、文献[3]に従って固相法で合成した。得られた試料は、粉末 X 線回折、TEM、^{99}Ru メスバウアー分光により同定した。粉末試料をアセチレンブラック 10 wt%、PVDF10 wt%と NMP 中で混合して塗布電極し、2032 型コインセルで金属ナトリウムを対極として 1M $NaPF_6$/EC-DEC 中で電極特性を測定した。電極反応機構の解明は、軟 X 線吸収分光を SPring-8 BL07LSU/BL27SU、放射光 X 線回折を SPring-8 BL02B2/KEK PF BL-8B で行った。電子状態計算は VASP を用いて DFT+U で行った。

３．結果および考察

合成条件を制御することで、無秩序型 Na_2RuO_3 と秩序型 Na_2RuO_3 を合成した。得られた試料の粉末 X 線回折パターンより、秩序型 Na_2RuO_3 が$[Na_{1/3}M_{2/3}]O_2$ 層内のカチオンの規則配列（蜂の巣格子）に起因する超構造ピークを示す一方、無秩序型 Na_2RuO_3 は α-$NaFeO_2$ 型構造のパターンと完全に一致して$[Na_{1/3}M_{2/3}]O_2$ 層内のカチオン配列が無秩序であることを示した。

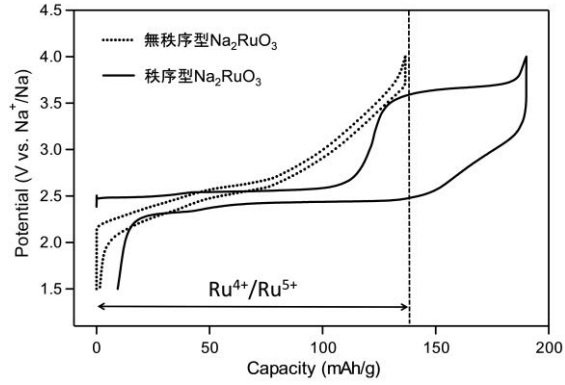


Fig. 1 無秩序型 Na_2RuO_3 と秩序型 Na_2RuO_3 の充放電曲線

得られた試料の電極特性を調べたところ、無秩序型 Na_2RuO_3 は Ru^{5+}/Ru^{4+}の 1 電子レドックス反応に相当する 140 mAh/g 程度の充放電容量が得られた。一方、秩序型 Na_2RuO_3 は 190 mAh/g 程度の大きな充放電容量を与え、また、充放電曲線も特徴的な 2 段階の電位平坦部を示した。当日は、構造状態、電子状態の詳細な解析結果に基づき、ナトリウム過剰層状酸化物における酸素レドックスが発現するために、$[Na_{1/3}M_{2/3}]O_2$ 層内のカチオン配列が果たす役割について明らかにする。

[1] B. Mortemard de Boisse, *et al.*, M. Okubo, A. Yamada, *submitted*. [2] M. Tamaru, X. Wang, M. Okubo, A. Yamada, *Electrochem. Commun.*, (2013) *33*, 23. [3] K. M. Mogare, K. Friese, W. Klein, M. Jansen, *Z. Anorg. Chem.* (2004) *630*, 547.

3T26

高 Na イオン濃度 FSA 系イオン液体電解質を用いた Na 二次電池の挙動

○三橋和史[1]，山本貴之[1]，松本一彦[1]，野平俊之[1]，萩原理加[1]，福永篤史[2]，酒井将一郎[2]，新田耕司[2]
（京都大学[1]，住友電気工業(株)[2]）

Charge–discharge behavior of sodium secondary battery
using FSA-based ionic liquid electrolytes with high Na^+ concentrations

Kazushi Mitsuhashi[1], Takayuki Yamamoto[1], Kazuhiko Matsumoto[1], Toshiyuki Nohira[1], Rika Hagiwara[1], Atsushi Fukunaga[2], Shoichiro Sakai[2], Koji Nitta[2] (Kyoto University[1], Sumitomo Electric Industries, Ltd.[2])

１．目的

Na 二次電池は、Na 資源の豊富さやエネルギー密度の高さから、大型蓄電デバイスとしての応用が期待されている。筆者らは、高い安全性と性能を有する Na 二次電池用電解質として、Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]イオン液体(FSA^- = bis(fluorosulfonyl)amide, $C_3C_1pyrr^+$ = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)に注目して研究を行ってきている[1–4]。既に、このイオン液体中(*x*(Na[FSA]) = 0.1 or 0.2)において、$NaCrO_2$ 正極[1]やハードカーボン(HC)負極[3]が 363 K において良好な性能を示すことを報告している。また、コインセルおよび大型セルを用いた HC/$NaCrO_2$ のフルセル試験も行い良好な性能を得ている[4]。本研究では、従来よりも高い Na イオン濃度(*x*(Na[FSA]) = 0.5)の電解質を用いて HC/$NaCrO_2$ フルセルを構築し、種々の充放電特性を調べたので報告する。

２．実験

充分に真空加熱乾燥した Na[FSA](三菱マテリアル電子化成)と[C_3C_1pyrr][FSA](関東化学)をモル比 20:80 もしくは 50:50 で混合し、Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]イオン液体を準備した。フルセルの性能評価には 2032 型コインセルもしくは三極式セルを用い、正極を $NaCrO_2$、負極を HC とした。三極式セルの参照極には金属 Na を用いた。初めの数サイクルは、温度 313 K、充放電レート 10 または 20 mA $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$ で充電容量を 85 mAh $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$ に制限し、次の 5 サイクルでは、温度 313 K、充放電レート 20 mA $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$ で充電のカットオフ電圧を 3.4 V に設定して試験を行った。なお放電のカットオフ電圧は 1.5 V に固定した。また、Na/$NaCrO_2$ ハーフセルおよび Na/HC ハーフセルの性能評価には 2032 型コインセルを用いた。全ての試験で作動温度範囲は 313–353 K とした。

３．結果および考察

三極式セルを用いて HC/Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA](20:80 mol%)/$NaCrO_2$ フルセルを作製した。温度 313 K、充放電レート 20 mA $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$ における典型的な充放電曲線を Fig. 1 に示す。この結果より、HC/$NaCrO_2$ フルセルの示す電圧は主に HC 負極の電位で支配されていることが分かる。なお、$NaCrO_2$ 正極および HC 負極の充放電挙動は、どちらもハーフセルと同様の挙動を示していた[1,3]。当日は、高い Na イオン濃度の電解質を用いたときのハーフセルおよびフルセル性能についても、詳細に発表する予定である。

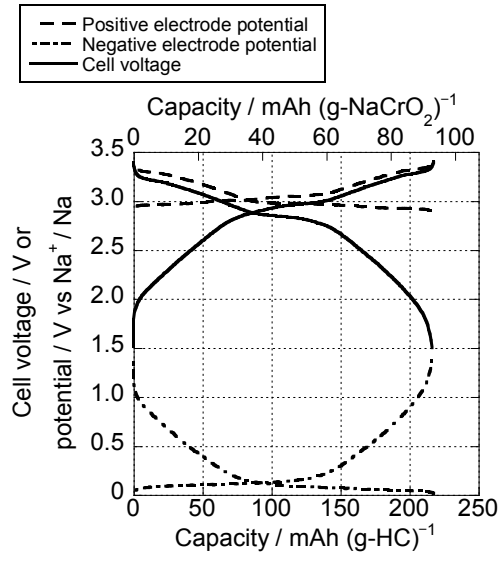


Fig. 1 Typical charge–discharge curves of the HC/Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA](20:80 mol%) /$NaCrO_2$ full cell (3-electrode cell) at 313 K. Charge–discharge rate: 20 mA $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$. Cut-off voltages: 1.5 and 3.4 V.

謝辞　本研究の一部は、JST-ALCA プログラムの支援、および文部科学省の委託(元素戦略拠点形成型プロジェクト)を受けて行われた。

参考文献

1) C. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **238** (2013) 296.
2) K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C,* **119** (2015) 7648.
3) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **246** (2014) 387.
4) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, J. Appl. Electrochem., published online (2016). DOI: 10.1007/s10800-016-0940-6

3T27

ヨウ化物レドックス正極と炭素負極を用いたナトリウムイオン電池の開発

○浜上弘行，山縣雅紀，石川正司（関西大化学生命工）

Sodium-ion battery composed of carbon negative electrode and novel positive electrode based on redox reaction of iodides

Hiroyuki Hamagami, Masaki Yamagata, and Masashi Ishikawa (Kansai University)

１．目的

リチウムイオン電池に代わる次世代二次電池として、資源的制約の少ないナトリウムイオン電池が注目を集めている。リチウムイオン電池に匹敵する性能のナトリウムイオン電池の開発には、高エネルギー密度と高出力特性を示す電極材料の探索が必須となる。我々は以前に、電解液中のハロゲン化物の炭素電極上でのレドックスを正極反応として利用する大容量キャパシタを開発した。[1] このハロゲン化物のレドックス反応を用いる正極がナトリウムイオン含有電解液中でも利用可能であれば、ナトリウムイオン電池の新たな正極として適用できる。本研究では、正極に炭素電極上でのヨウ化物のレドックス反応、負極にナトリウムイオンの炭素電極への挿入脱離反応を利用した、新規ナトリウムイオン電池の構築を試みた。

２．実験

負極にハードカーボン電極(HC)、導電助剤にアセチレンブラック、分散剤にカルボキシメチルセルロース、結着剤にスチレンブタジエンゴムを用い、これらを 90:5:3:2 の重量比で混合し、カーボンペーパー上に塗布することで得た。得られた HC 負極、正極基材として活性炭繊維布(AC)、白金擬似参照電極(Pt Q.R.E.)、電解液として、1.0 mol dm^{-3} NaI / EC : DEC =1:1 (v/v) 、ガラス製セパレータを用いて、評価用 3 極式セルを作製した。定電流充放電試験における作動電圧は 1.0 – 2.7 V とし、電流密度 28 mA $(g\text{-HC})^{-1}$ で初回サイクルを行った後、電流密度 140 mA $(g\text{-HC})^{-1}$ でサイクルを行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に評価用セルの定電流充放電測定における負極と正極それぞれの電位プロファイルを示す。負極側では充電時および放電時にそれぞれ緩やかに低下および上昇しており、これは HC への Na^+の挿入・脱離反応の進行によるものである。正極側では、充放電間において 0 V vs. Pt Q.R.E. 付近で電位がほぼ平坦であり、これは電解液中に存在するヨウ化物のレドックス反応に由来する挙動であると考えられる。Fig. 2 に定電流充放電測定におけるクーロン効率およびサイクル特性を示す。電流密度 28 mA $(g\text{-HC})^{-1}$ での初回サイクルにおいて、クーロン効率は 32.1%となった。初回サイクルでは、負極での固体電解質界面の形成あるいは正負極間でのヨウ素反応種のシャトル反応などが原因で、クーロン効率が低下したと考えられる。2 サイクル目以降の電流密度 140 mA $(g\text{-HC})^{-1}$ でのサイクルでは、安定したクーロン効率と、サイクル特性を示した。充放電の間で電極の構造変化が生じないヨウ化物レドックス正極の適用により、安定なサイクルが可能であることが確認できた。

以上の結果より、Na^+共存下でも、ヨウ化物イオンのレドックス反応による充放電が可能であることが明らかとなり、新しい蓄電メカニズムのナトリウムイオン電池が構築可能であることが示された。

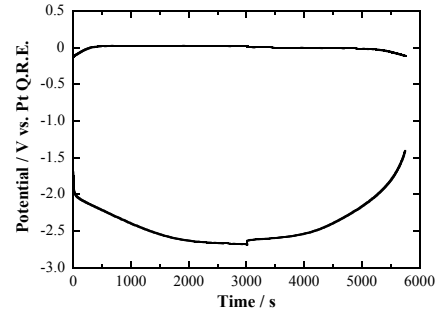


Fig. 1 Galvanostatic charge-discharge curves for positive and negative electrodes in 1.0 mol dm^{-3} NaI/EC:DEC=1:1 (v/v) at 140 mA $(g\text{-HC})^{-1}$.

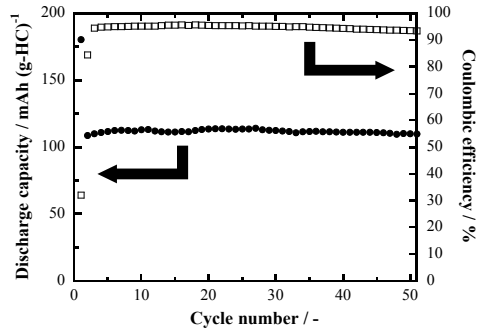


Fig. 2 Cycle performance of full cell containing 1.0 mol dm^{-3} NaI / EC:DEC=1:1 (v/v).

1) 伊藤達也, 山縣雅紀, 石川正司, 2010 年電気化学秋季大会講演要旨集,1J11 (2010).

3T28

マグネシウム電池正極材料 MgV_2O_4 の合成および構造、電池特性

池田　駿介，石田　直哉，○北村　尚斗，井手本　康（東理大）

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of Cathode Material MgV_2O_4 for Magnesium Battery

S. Ikeda, N. Ishida, N. Kitamura, Y. Idemoto (Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science)

１．目的

近年、多価カチオンの Mg^{2+}を拡散種としたマグネシウム二次電池の研究が行われている。Mg は空気中で Li よりも安全な金属であり、低い標準電極電位（-2.36V vs. SHE）を持つため、負極に用いた場合に高エネルギー密度と高い安全性が期待できる [1]。しかし Mg^{2+}は電荷密度が高く、正極中での固体内拡散や電解液中への溶解・析出が困難であり、マグネシウム二次電池の作動報告は少ない。Mg^{2+}の挿入脱離が可能な正極候補としてスピネル型構造酸化物が着目されている。その中でも MgV_2O_4 の報告は合成・結晶構造にとどまり、電池特性は詳細に検討されていない。本研究は、スピネル型構造の MgV_2O_4 をマグネシウム二次電池用正極材料として利用することを目的として、その合成法の検討と結晶構造解析及び電池特性の評価を行った。合成した試料について中性子回折および放射光 X 線回折を用いた Rietveld 解析により結晶構造を決定した。また負極に Mg 合金を用いて充放電試験を行い、マグネシウム電池正極材料としての特性を検討した。

２．実験

試料は小型真空メタル炉を用いて固相法により合成した。出発原料の MgO, V_2O_3 を Mg:V 比が 1:1, 1:2 になるように調製し、1000～1300 ℃の範囲において 10^{-4} Pa, 24 h の条件で合成した。得られた試料は XRD と ICP により相の同定を行った。TEM, STEM-EDS を用いて格子像を観察し、元素マッピングを行った。放射光 X 線回折測定（BL02B2, SPring-8）および中性子回折測定（iMAERIA, J-PARC）を用いて Rietveld 解析（RIETAN-FP, Z-Code）による平均構造解析を行った。また XAFS 測定（BL14B2, SPring-8）により V の価数について検討した。電気化学測定では、ボールミルを用いて試料に導電材のコーティングを行った。充放電特性は、対極に Li（4.2 ~ 2.5 V vs. Li/Li^+, 電解液 : 1M $LiPF_6$/EC:DMC (1:2)）、対極に Mg 合金（AZ31）（3.0 ~ 0.0 V vs. Mg/Mg^{2+}, 電解液 : $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$/acetonitrile または triglyme, 作動温度 : 60 ºC）および参照極に Ag（0.345 ~ -0.855 V vs. Ag/Ag^+, 作動温度 : 60 ºC）を用いて評価した。また、充電後の電極についても放射光 X 線回折測定と XAFS 測定を行い、結晶構造について検討した。

３．結果および考察

XRD パターンより、各試料の主要なピークはスピネル型構造（*Fd-3m*）に帰属された。Mg:V 比が 1:1 の場合では、1200℃以上で焼成すると単一相になった。ICP の結果より、各試料はおよそ仕込み組成通りとなった。放射光 X 線回折測定、中性子回折測定を用いた Rietveld 解析より、主相はスピネル型 MgV_2O_4 によくフィッティングし、副相には未反応の MgO の存在が示唆された。出発原料にボールミル処理を施すことで、未反応の MgO が減少した。STEM-EDS を用いた粒子形態の観察と元素マッピングから、ボールミル処理をしていない粉末では V をほとんど含まない MgO とみられる粒子が観察されたが、ボールミル処理後では Mg, V が均一に分布していた。構造解析の結果や、Mg と V の仕込み組成が 1:1 であることから、V サイトに Mg が固溶した $Mg(Mg_{0.5}V_{1.5})O_4$ となっていることが示唆される。正極に導電材を 10 wt%コーティングし、対極に Li を用いて充放電試験を行った結果、Mg の脱離および Li の挿入が示唆された。また充放電後電極の XRD パターンは、スピネル型構造に帰属された。対極に AZ31、参照極に Ag を用いた放電試験（Fig.1）より、サイクルを重ねるごとに充放電容量は増加し、7 サイクル目の放電で 120 mAh/g の放電容量を得た。

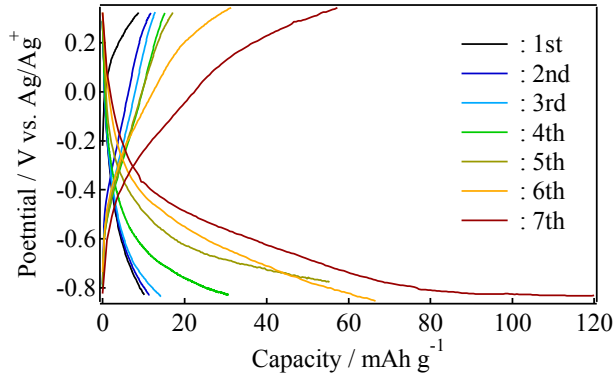


Fig. 1 Charge-discharge curves of the 10 wt% carbon-coated $Mg(Mg_{0.5}V_{1.5})O_4$ with Ag reference electrode.

謝辞　本研究は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝致します。

参考文献

1) T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi and T. Doi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11764 (2011).

U　会　場

第　1　日

1U04-1U33

1U04

フェロセン修飾 DNA アプタマ被覆電極の電気化学応答に対する加熱処理の効果

○有本 聡[1]，田中 真司[1]，下野 健[1]，安川 智之[2]，水谷 文雄[2]，吉岡 俊彦[1]
（パナソニック(株)[1]，兵庫県立大学[2]）

Effects of heat treatment on electrochemical response of an electrode modified with ferrocene conjugated DNA aptamer

Satoshi Arimoto,[1] Shinji tanaka,[1] Ken Shimono,[1] Tomoyuki Yasukawa,[2] Fumio Mizutani,[2] and Toshihiko Yoshioka[1]
(Panasonic Co. Ltd.,[1] University of Hyogo [2])

１．目的

ターゲット分子としてのコカインを捕捉することによって、アプタマ自身のコンフォメーションが変化し、その末端に修飾したメチレンブルーに由来する電気化学信号の変化からコカインが検出されるコカイン結合性アプタマおよびそのシステムが、Swensen らによって報告されている(1)。しかしながら、アプタマを金電極上に固定化する工程において、DNA 同士の相互作用による凝集や、金電極上への非特異吸着が同時に起こりうる。その結果、コカインを捕捉するための認識部位の不活性化や、メチレンブルーの電極表面への接近が立体的に阻害されるという問題があった。本発表では、金－チオール相互作用によって固定化したフェロセン修飾コカイン結合性アプタマ被覆電極(CocAp-Fc/Au)の電気化学応答およびコカイン検出能が、固定化後の簡単な加熱処理によって改善することができたので報告する(2)。なお Fc は、それ自身の酸化還元電位が、水溶液中において溶媒の影響を比較的受けにくいため、従来のメチレンブルーに代替し本系で採用した。

２．実験

10 μM CocAp-Fc を含んだ HBS-N buffer (10 mM 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid and 150 mM sodium chloride, pH 7.4) を、プラズマアッシングによって表面の親水性を向上させた金電極(φ7.8 mm)に滴下し、室温で 12 時間静置して CocAp-Fc/Au を得た。加熱処理は、各溶液中で 70 ℃ に 5 分間保持し、その後 15 分間かけて室温まで放冷させた。対極に白金コイル、参照極に Ag/AgCl (sat. KCl aq)、電解液に HBS-EP$^+$ buffer (HBS-N containing 3.0 mM ethylenediaminetetraacetic acid and 0.05 %(v/v) tween 20)を用いた。

３．結果および考察

CocAp-Fc/Au の Fc 由来の電気化学応答を、加熱処理の前後で比較したサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。加熱処理前(破線)には、Fc 由来の信号が確認できなかったのに対し、処理後(実線)は 0.40、0.25 V 付近に酸化還元ピークが確認された。一方、充電電流はほとんど変化しなかった。この傾向は、同程度の鎖長を有する他の DNA アプタマや、電気化学測定技術(Differential pulse voltammetry, DPV など)でも確認された。

コカインの検出能を加熱処理前後で比較した。Fig. 2 は、コカイン溶液での DPV のピーク電流値を、コカインの濃度に対してプロットしたものである。加熱処理後の CocAp-Fc/Au では、コカインの濃度が 10 μM 以上の領域において、Fc に由来する信号が上昇した(●)。これは、CocAp-Fc がコカイン分子を認識、捕捉することによってコンフォメーション変化を起こした結果、末端の Fc が電極に近接したことに起因する(1)。一方、未加熱の CocAp-Fc/Au では、コカインの濃度に関係なく Fc に由来する信号は確認できなかった(—)。

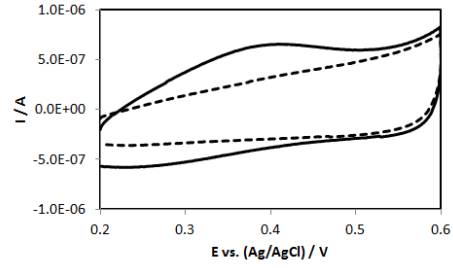


Fig. 1 CVs of CocAp- Fc/Au taken at 5 mV/s in HBS-EP$^+$ buffer before (dashed line) and after (solid line) the heat treatment.

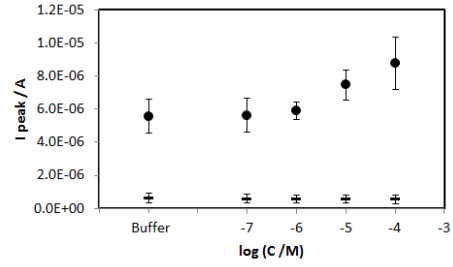


Fig. 2 Plots of the anodic peak current obtained from DPV for cocaine detection by CocAp-Fc/Au with (●) and without (—) the heat treatment.

(1) J. S. Swensen et al., J. Am. Chem. Soc. **131** 4262 (2009)
(2) S. Arimoto et al., Anal. Sci. (Accepted).

1U05

住環境中ダニアレルゲンの半連続計測のための表面弾性波免疫センサ

○當麻 浩司[1]，三木 大輔[1]，吉村 直之[2]，宮島 久美子[3]，荒川 貴博[1]，谷津田 博美[2,4]，三林 浩二[1]
（医科歯科大・生材研[1]，日本無線株式会社[2]，日本学術振興会[3]，OJ-Bio Ltd.[4]）

A Saw Immunosensor for Semi-Continuous Measurement of Mite Allergens in Indoor Environment

Koji Toma,[1] Daisuke Miki,[1] Naoyuki Yoshimura,[2] Kumiko Miyajima,[3]
Takahiro Arakawa,[1] Hiromi Yatsuda,[2,4] and Kohji Mitsubayashi[1]
(Inst. of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University,[1]
Japan Radio Co. Ltd.,[2] JSPS,[3] OJ-Bio Ltd.,[4])

１．目的

アレルギー疾患の発症予防には、住環境中の浮遊ダニアレルゲンの量やその動態をモニタリングし、曝露回避することが有効である。本研究では、アレルゲンを選択的かつ連続的に計測可能なシステムの開発を目標とし、コナヒョウヒダニ由来のアレルゲン *Der f* 1 を短時間かつ繰り返し（半連続）測定できる表面弾性波デバイス（SAW）を利用した免疫センサを開発し、in vitro にてセンサ特性を評価した。

２．実験

免疫センサに用いた SAW デバイスは、入出力電極および遅延線、反射電極から構成され、感応部(遅延線)付近の粘弾性の変化を、入出力信号の位相変化として検出する。液相での測定に適している shear horizontal-SAW(SH-SAW)が入力電極において石英基板上に励起され、遅延線上を反射電極との間で往復伝搬する(Fig. 1a)。SAW 免疫センサの作製では初めに、金薄膜を堆積した感応部表面に pH 変化に対する高い耐性を有する Orla protein(ORLA85, Orla Protein Technologies) と 、 polyethylene glycol(PEG)チオールの自己組織化単分子膜(SAM)を形成した。その後、補足抗体(cAb)を Orla protein に融合している protein G へクロスリンクし、固定化した。実験では、構築した SAW 免疫センサの半連続 on-site 計測への可能性を調べ、さらにセンサ特性(定量特性、選択性)を評価した。繰り返し測定では、100 ng/mL の *Der f* 1 を cAb へ結合後、検出抗体(dAb)を加えることでサンドイッチアッセイを行い、粘弾性変化に伴う SAW の位相変化を測定した。結合後は pH1 の塩酸を感応部に付加し、*Der f* 1 および検出抗体を解離させ、センサ感応部表面を再生することで測定を 10 回繰り返した (Fig. 1b)。本センサの選択性は、*Der f* 1 に加え、一般的な、ダニ(*Der f* 2、 *Der p* 1)、花粉(*Amb a* 1、 *Cry j* 1)およびカビ(*Alt a* 1)由来のアレルゲンを用いることで評価した。

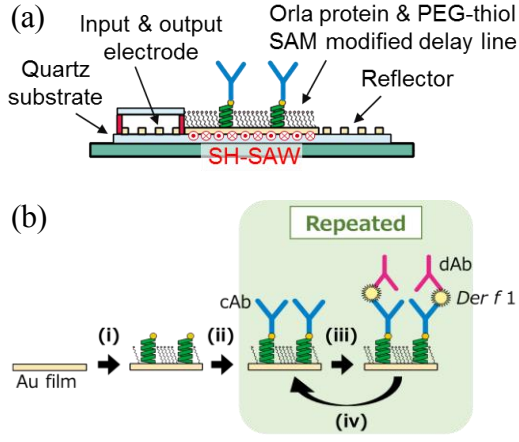


Fig. 1 (a) Schematic of SAW immunosensor (input & output electrodes, delay line and reflector). (b) Process of sensor preparation and repetitive measurement. (i) SAM formation of Orla protein & PEG-thiol, (ii) immobilization of cAb using protein G with BS(PEG)5, (iii) binding of Der f 1 and (iv) regeneration with HCl.

３．結果および考察

SAW 免疫センサを用いて 10 回繰り返し測定を行った結果、*Der f* 1 および dAb を付加した際に位相が変化する様子が観察され、dAb 付加後の位相変化量は高い再現性(C.V.= 5.6%)を示した。また本センサの検出限界は 6.1 ng/mL となり、WHO の基準値である 20 ng/mL を下回る濃度で Der f 1 を検出可能であった。最後に、*Der f* 1 との混合溶液も含む、11 種の異なる抗原溶液に対して測定を行ったところ、*Der f* 1 を含む試料に対してのみ同程度の出力が得られた。一方、*Der f* 1 を含まない試料に関しては、ブランク溶液と共に出力をほぼ示さず、本センサの *Der f* 1 に対する高い抗原選択性が示された。以上の結果より、本センサは高い感度と選択性、そして繰返し測定能を有することが明らかとなり、今後、住環境における半連続的な on-site 計測への展開が期待される。

1U06

カーボンナノチューブ修飾電極へのドーパミンの電気化学挙動

○井上侑紀[1]，岡崎優太[1]，六車仁志[1]，井上均[2]，大澤達也[2]（芝浦工大[1]，日本資材[2]）

Electrochemical Behavior of Carbon Nanotube Modified Electrode toward Dopamine

Yuki Inoue,[1] Yuta Okazaki,[1] Hitoshi Muguruma,[1] Hitoshi Inoue,[2] and Tatsuya Ohsawa[2] (Shibaura Inst. Tech..,[1] Nippon Shizai Inc.[2])

１．目的

ドーパミンは、神経細胞中に存在し、神経伝達の中心的役割を果たす。ドーパミンの検出には大きな意義があり、短時間で容易に大がかりな装置を必要としない電気化学測定が研究されている。電極材料には、触媒能と電子伝達能に優れたカーボンナノチューブを使用した。多くの研究は、ドーパミンからドーパミンキノンの酸化反応を検出原理にしている。本研究では、ドーパキノンが分子内閉環反応を起こして生じるロイコドーパミンクロムの電気化学挙動について調べ、その分析化学への利用について報告する。

２．実験

多層カーボンナノチューブ（4~12 層、平均長さ 200μm）を使用した 0.1wt%の水中に分散剤で溶解した。電極は、スパッタ金薄膜上にアセトニトリルプラズマ重合膜を形成し、CNT 溶液を塗布乾燥後、再びアセトニトリルプラズマ重合膜を形成した。

３．結果および考察

図 1 にドーパミン 1mM のカーボンナノチューブ電極のサイクリックボルタンメトリーを示す。2 セットの酸化還元ピークが観測されている。電圧が高い方の+0.22V 付近の高いピークは、ドーパミン／ドーパミンキノンの酸化還元反応、電圧が低い方の-0.12V 付近のピークは、ロイコドーパミンクロム／ドーパミンクロムの酸化還元反応に帰属できる。図 2 には、様々な濃度のドーパミンの微分パルスボルタンメトリーである。サイクリックボルタメトリーで観測された 2 つの酸化還元ピークが観測された。濃度が大きくなると、その濃度に比例した電流値が 2 つのピークとも上昇した。電位が低い方のロイコドーパミンクロムでも、ドーパミンを定量できることを示している。また、電位がより低いので、アスコルビン酸や尿酸などの夾雑物質の酸化電位と重なることがなく、選択的に検出できることもわかった。

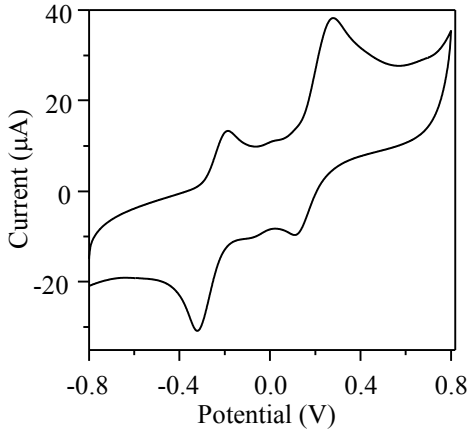


Figure 1. Cyclic voltammetry profiles of 1 mM DA oxidation for carbon nanotube electrode. The electrolyte used was a pH 7.4, 20 mM phosphate buffer solution. The sweep rate was 50 mV s^{-1}.

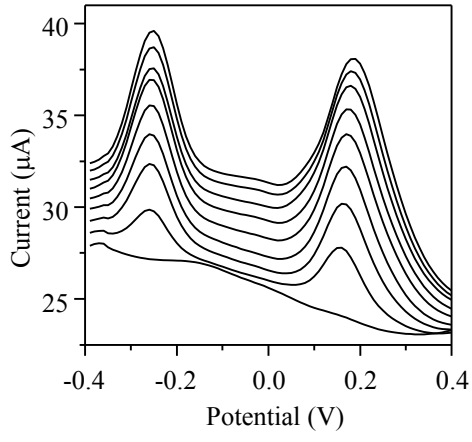


Figure 2. Differential pulse voltammetry profiles of DA oxidation for CNT electrode. Concentrations were 0, 0.12, 0.24, 0.36, 0.47, 0.59, 0.70, 0.82, and 093 mM.

1U07

紙を基板とした電気化学イムノクロマトアッセイデバイス開発に向けた インピーダンスメトリーによる金ナノ粒子の定量法の確立

○木城　香菜子[1]，星　芳直[1]，四反田　功[1,2]，鳥越　幹二郎[2]，板垣　昌幸[1,2]（東理大院[1]，東理大総研院[2]）

Quantitative Analysis of Colloidal Gold Nanoparticle in Paper Device by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Kanako Kishiro,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Isao Shitanda,[1,2] Kanjiro Torigoe, and Masayuki Itagaki,[1,2]
(Tokyo University of Science.,[1] RIST TUS.[2])

１．目的

現在妊娠検査薬やインフルエンザ検査キット等の場合，比色法を用いたイムノクロマトアッセイデバイスが実用化され広く普及している．さらに紙を基板とし比色法を用いた同時多検体検出デバイスの報告もなされている[1,2]．しかしこれらは比色法を用いているため，目視による判断が原因で誤陰性の可能性がある．また低濃度領域の測定ができないという問題がある．上記イムノクロマトアッセイには，金ナノ粒子で標識された抗体が用いられることが多い．そこで我々は抗原-抗体反応による金ナノ粒子の凝集に伴う溶液の導電率変化を電気化学インピーダンス測定によって評価できれば，定量性の高い紙基板センサの開発に繋がると考えた．そこで本研究ではクロマトグラフィーペーパーを用いて金ナノ粒子の濃度変化を評価可能な手法の開発を行った．

２．実験

電極はスクリーン印刷を用いて作製した．作製した電極を半分に切り対向させ，間に測定溶液を含ませた紙を挟み測定を行った（Fig. 1）．電極と紙の密着性を高めるために，電極と紙をセルで挟んで電気化学インピーダンス測定によって溶液抵抗を測定した．測定溶液は 0.255 mol L^{-1} の金コロイド溶液（粒径 10 nm）原液を 5/6，4/6，3/6，2/6，1/6 倍に希釈したものを 3 μL 紙にキャストした．紙は ADVANTEC 社のクロマトグラフィー用ろ紙 51B（5 mm×5 mm）を使用した．測定条件は，測定電位 0V，測定周波数 100k~1 kHz，測定温度 25°C，電位振幅 10 mV とした．様々な濃度の溶液抵抗を測定し，濃度と溶液抵抗の間にみられる相関性について調べた．さらに，金占有率に対する溶液抵抗の変化率を算出しグラフ化した．

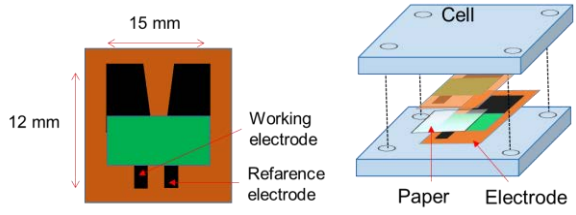


Fig. 1. schematic illustration of electrode

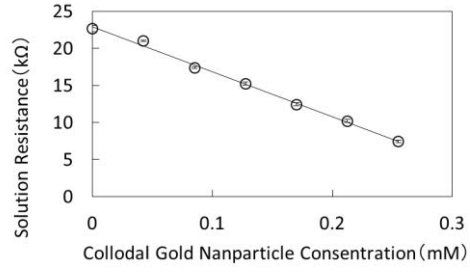


Fig.2 Solution Resistance vs Colloidal Golg Nanoparticle consentration

３．結果および考察

金コロイド濃度について溶液抵抗を測定したところ，金コロイド濃度の増加に従って，直線的に溶液抵抗が減少することがわかった（Fig. 2）．金コロイドを含まない溶液の導電率に比べて，金粒子の導電性が高い．このため，金粒子が増えると導電性が増す．その結果，溶液抵抗が減少すると考えられる．

さらに金粒子の占有率と溶液抵抗の相関性を調べるために，紙中の金の割合と溶液抵抗をグラフ化した．結果を Fig. 3 に示す．金粒子の占有率が 0.0005%変化すると，溶液抵抗が約 2.4 kΩ 変化することがわかった．

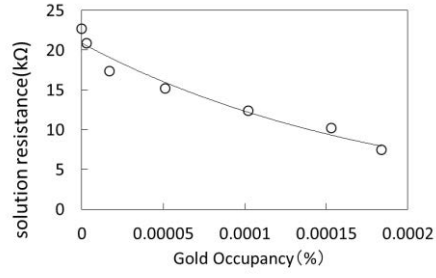


Fig.3 Solution resistance vs Gold occupancy

(1) K. Abe,et.al., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, **398**, 885-893.
(2)Y. Liu, et.al., *Analytical Biochemistry*, 2015, **483**, 7-11.

1U08

体液の低侵襲的なセンシングを目指した連続的な細孔構造を持つポリマーマイクロニードルの開発

○甲斐 洋行[1]，劉 利明[1]，長峯 邦明[1]，小川 雄大[1]，西澤 松彦[1]（東北大[1]）

Polymer microneedle arrays with continuous pores for minimally invasive monitoring of interstitial fluid

Hiroyuki Kai,[1] Liming Liu,[1] Kuniaki Nagamine,[1] Yudai Ogawa,[1] and Matsuhiko Nishizawa[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

微小な針を二次元的に多数配列させたマイクロニードル（MN）アレイが開発され、皮膚のバリア層を迂回することによる効率的なドラッグデリバリーや体液のセンシングへの応用が研究されている。[1] 当初 MN アレイはシリコンなどの無機材料からリソグラフィーによって作製されていたが、近年はより生体適合性・安全性の高い有機材料からなるマイクロニードルが開発されている。[2] 私達は、マイクロニードルアレイの素材として連続的な細孔構造を有する多孔性ポリマー[3]を用いることで、十分な機械的な強度を持ち、高速に吸水可能なマイクロニードルアレイを開発した。

２．実験

切削加工による凹状の鋳型を作製し、これを PDMS に 2 回転写することで柔軟で再利用可能なマイクロニードルの鋳型（凹型）を作製した。この鋳型の中で porogen の存在下でメタクリレートモノマーを重合して MN アレイを作製した。 走査型電子顕微鏡（SEM）による観察、様々な直径の蛍光粒子の吸収量の測定、吸水時の重量変化測定によって、細孔のサイズおよび空隙率を評価した。作製した MN アレイの機械的強度を、垂直および水平方向からの破壊応力およびブタ皮膚への貫通能によって評価した。また、MN アレイの先端に着色した水を含むゲルを接触させて動画撮影することにより、MN アレイの吸水速度を測定した。モノマーに対する porogen の比率を変化させて、これらの物性に対する影響を評価した。

３．結果および考察

作製した MN アレイ（図 1(a)）の表面を SEM で観察したところ、1 um 程度の細孔構造が多く見られた（図 1(b)）。また、MN アレイを蛍光粒子の懸濁液に浸漬して吸収量を測定したところ、蛍光粒子が 1 um 以上の場合に吸収量が大きく減少することが明らかとなった。以上のことから、MN アレイの表面及び内部において 1 um 程度の細孔が多く存在することが示された。空隙率は porogen の量によって変化し、最大 60%程度までの MN アレイが作製できた。続いて MN アレイの機械的強度、吸水特性を評価した。MN アレイをブタ皮膚に押し付けたところ、破壊されることなくアレイの中の最大 80%程度の MN がブタ皮膚表面を貫通した。さらに、MN アレイの先端のみに触れさせた液体が MN アレイの基板部分まで 5 分程度で到達することから、MN アレイは連続的な細孔構造を持つことが示された。以上のように、porogen の量を変えることで多孔性ポリマーにおいてトレードオフの関係にある機械強度と吸水速度を最適化し、応用に向けた十分な基礎特性を達成できた。今後、開発したポリマーマイクロニードルが皮膚間質液の迅速なセンシングの実現に寄与することが期待される。

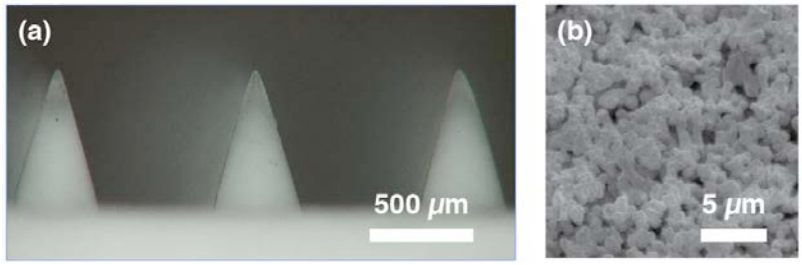


図 1：(a) MN アレイの側面写真。 (b) MN アレイ表面の SEM。

(1) M. R. Prausnitz, *Adv. Drug Deliv. Rev.,* **56,** 581 (2004); L. Ventrelli et al, *Adv. Healthc. Mater.,* **4,** 2606 (2015).
(2) R. F. Donnelly et al, *Adv. Funct. Mater.*, **22,** 4879 (2012).
(3) F. Svec, *J. Chromatogr. A,* **1217,** 902 (2010).

1U09

フッ素化ナノカーボン電極による食品・生体分子センシング

○加藤大[1]，吉岡恭子[1]，藏屋英介[2,3]，國武雅司[2]，鎌田智之[1,4]，戸所正美[5]，丹羽修[1,6]
（産総研[1]，熊本大[2]、沖縄高専[3]、千葉工大[4]、JNC[5]、埼工大[6]）

Fluorinated Nanocarbon Film Electrodes for Foods/Biomolcues Sensing
Dai Kato,[1] Kyoko Yoshioka,[1] Eisuke Kuraya,[2,3] Masashi Kunitake,[2] Tomoyuki Kamata,[1,4] Masami Todokoro,[5] and Osamu Niwa,[1,6] (AIST,[1] Kumamoto Univ.,[2] Okinawa Natl. Col. Tech,[3] Chiba Inst. Tech.,[4] JNC Co.[5] Saitama Inst. Tech.,[6])

１．目的

電気化学センシングにおいて作用電極表面の構造制御は極めて重要である。カーボン電極表面のフッ素化は、疎水性向上に伴うバックグランドノイズ低減や選択的な電気化学反応性の発現の観点から興味深い。しかしながら従来のグラファイト系電極では、フッ素化に伴う表面粗性の増加や、導入したフッ素官能基の脱落などが課題である。我々はこれまでに sp^2 結合と sp^3 結合を有する超平坦スパッタナノカーボン薄膜電極の開発を行ってきた[1]。本薄膜は sp^3 成分を含有するため、ドライプロセスによるフッ素化にも表面平坦性を損なうことなく、フッ素化による電極表面の改質が可能である[2]。本研究では、フッ素化ナノカーボン薄膜電極の高性能な特性を駆使するべく、食品あるいは生体分子の電気化学センシングについての検討を行った。具体的には、ノイズ電流の低減と選択応答性の発現を利用した低濃度の生体分子（lipopolysaccharide: LPS）のセンシング、あるいは、極めて疎水性の高い薄膜表面を利用した食品中に存在する抗酸化物質の選択的センシングについて試みた。

２．実験

作用極としてアンバランストマグネトロンスパッタ法で作製したナノカーボン電極を用いた[1]。ナノカーボン電極表面のフッ素化処理は、CF_4 ガスを用いた反応性イオンエッチングにより行った[2]。LPS 測定については、LPS 認識高分子(ポリ ε リジン(ε-PL)膜を固定化したナノカーボン薄膜電極と、LPS 認識能の高いポリミキシン B(PMB)を付加させたフェロセン(Fc)複合体(FcPMB)を用いた電流増幅型の LPS 検出法の開発を試みた[3]。また、抗酸化物質の定量については、水/トルエン/界面活性剤からなる安定な両連続相マイクロエマルション(BME)中に対象物質を添加し、疎水性電極として本電極を、親水性電極として ITO 電極を用いた電気化学測定を行った[4-5]。

３．結果および考察

接触角および AFM 測定により表面粗性を損なうことなくフッ素化できることを確認した。LPS の電気化学測定において、フッ素化ナノカーボン電極では、LPS のプローブ骨格であるフェロセンとレドックスサイクルの還元剤である Fe^{2+} イオンが共存する場合、フッ素化によって Fe^{2+} イオンの表面化学応答が阻害され、レドックスサイクルのみに寄与することが観察された。その結果、フェロセンの応答電流値は増幅され、目的の LPS を 2 ng/mL までセンシング可能であった。また、フッ素化ナノカーボン電極を用い、オリーブオイルやコーヒーなどの食品に含まれる抗酸化成分の測定を行った。抗酸化性分子は、親水性の L-アスコルビン酸(ビタミン C)から脂溶性の分子まで様々なものが知られており、両者を抽出・分離した後に測定する必要があるが、BME 中で主に水層に含まれるビタミン C と油層に含まれる α-Tocopherol(ビタミン E)の検出に用いたところ、親水性の ITO 電極では、ビタミン C が選択的に検出された。一方、疎水性のフッ素化ナノカーボン電極では、ビタミン C のピークは全く観測されず、ビタミン E のシャープなピークのみ選択的に検出できた。実際、コーヒーに添加したビタミン C の分析では ITO 電極のみから[4]、オリーブ油に添加したビタミン E ではフッ素化カーボン膜のみからピークが観測できることが確認された[5]。

(1) T. Kamata et al., *Diam. Relat. Mater.*, **49**, 25 (2014).
(2) A. Ueda et al., *Carbon*, **47**, 1943 (2009)
(3) A. Oda et al., *Electrochim. Acta*., in press.
(4) E. Kuraya et al. *Anal. Chem.*, **87**, 1489 (2015).
(5) E. Kuraya et al. *Anal. Chem.*, **88**, 1202 (2016).

1U19

テトラゾリウム塩を用いた細菌の電気化学的センシング

森下　綾，椎木　弘，○長岡　勉（阪府大院工）

Electrochemical Sensing of Bacteria Using Tetrazolium Salt

Aya Morishita, Hiroshi Shiigi, and Tsutomu Nagaoka (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

我々のグループは導電性ポリマーの過酸化を利用した細菌鋳型センサの開発を行ってきた．このセンサは特定の細菌ターゲットに合わせた鋳型を作製する技術であり，簡単な作製プロセスにもかかわらず高い選択性が獲得できる特徴がある．然し，細菌はそのままでは明瞭な応答を示さない為，現状では水晶振動子マイクロバランス（QCM）を検出器として利用しているが，QCM は簡易分析には不適であることも多い．そこで，本研究では QCM に変わる検出法としてテトラゾリウム塩を用いた細菌の電気化学定量法を開発した．テトラゾリウム塩として 3-(4,5-di-methylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide [MTT]を用いた．テトラゾリウム塩は生きた細菌により還元されて紫色フォルマザンを生ずるため，分光学的な生菌の定量に使用されている．ただし，フォルマザンは水に溶けないため有機溶媒，その他の方法による可溶化が必要である．この研究では，MTT のフォルマザンが不溶性であることを利用し，電極に吸着させることにより電気化学的な定量法の開発を行った．

２．実験

電気化学的測定は ALS Model 842B により室温において測定された. ITO ガラス電極は樹脂膜コートにより直径 2 mm となるように作製した．参照電極として AglAgCl (sat. KCl)，対極として白金コイル（長さ 1 cm）を用いた．NB 培地に菌数の異なる大腸菌（*E. coli*）を分散させて，これを試料とした MTT をこの試料溶液に加えて 0.50 mM としたのち，37°Cにおいて 1 時間インキュベートした．その後，試料を遠心分離し，残渣（*E. coli*）を生理食塩水で洗浄後，さらに遠心分離した．この残渣を 10 μL の滅菌水で希釈後，電極上に 5 μL 滴下し熱乾燥した．この電極の CV を pH 7.0 リン酸緩衝液中で測定した．

３．結果および考察

MTT の吸着波の CV では 2 対のピークが報告されており，それぞれ 1 電子過程であり，ラジカルへの還元とフォルマザンの生成に関連している．この研究においても同様に 2 対のピークが観測された．ここでは，細菌の定量に+0.07 V の酸化ピークを用いた．

E. coli 中で生成したフォルマザンは電極上で乾燥されて外膜が破壊され，内容物とともに電極上に露出する．この時，フォルマザンが電極に吸着し，CV 応答が得られたものと思われる．本法では細菌を乾燥した後に測定するので，細菌は電極上に残っている．従って，CV 応答は，細菌内のフォルマザンから生じたものではなく，破壊された細菌から出てきたフォルマザンが電極に吸着した結果生じたものと思われる．

細菌によって生成するフォルマザンの量はインキュベーションの時間に依存するので，1 時間および 5 時間で検討したが両者に顕著な違いはなかった．このため，インキュベーションの時間は 1 時間とした．一方，細菌に加える MTT 量は多いほど反応は早く進むと予想されたが，実際には酵素の活性に基づく上限がある．また, 過剰の MTT は試料中に混入して電極上で還元されてフォルマザンを生じバックグラウンド電流を増大させる．実際に未反応の MTT 由来のピークがバックグラウンドとして観測され，これが定量の下限を決定した．このような理由から，今回は MTT 濃度を 0.5 mM とした．得られた CV の 0.07 V の酸化ピーク電流をプロットすると広い範囲の細菌量にわたって直線性が確認され，定量下限は 500 CFU/mL 程度であった．この値は MTT の比色定量法に比べて 10-100 倍高い感度であり，電気化学測定の高い感度が示された．また，比色法に比べて少量のサンプルで測定できることも本法の特徴の一つであると考えている．

細菌の分析においては，生菌と死菌を区別できることが望ましい．MTT は細菌の呼吸活性によりフォルマザンに還元されるので，原理的に死菌は定量されない．実際に *E. coli* の生菌と死菌で CV 応答を確認したところ，死菌は応答を示さなかった．よって本法は生菌に対してのみ有効な方法と考えられる．

特 1U10　白金電析させた含窒素官能基導入カーボンの触媒作用と化学センサへの応用

○内山俊一（埼玉工大）

Platinum electrodeposited carbon introduced N-containing functional groups and its application to chemical sensors

Shunichi Uchiyama (Saitama Institute of Technology)

１．目的　我々はカルバミン酸の電解酸化によって 1 級アミンやピリジン環及び 3 級アミンなどの含窒素官能基群が導入できることを発表しており[1]、この電極表面のキャラクタリゼーション[2]や水素酸化[3]、だけでなく、最近ではハイドロキノンとカテコールの分離[4]や亜硝酸の高感度分析[5]なども報告している。白金対極を用い、カルバミン酸電解酸化したグラッシーカーボンを作用電極とし、強酸中で長時間電解還元すると対極から溶出した白金イオンが超音波処理しても脱離しない強さで 1.5%程度（元素比）電析し、白金電析改質カーボン電極として機能することを見出した。この白金電析改質カーボン電極は水素の可逆的な酸化活性や良好な酸素還元触媒波を発現し、また溶存水素やシュウ酸及び次亜塩素酸などの電解反応に電極触媒作用を示し、選択的なアンペロメトリーやクーロメトリーが容易に行えることが明らかとなっている。またこの改質カーボンは、アスコルビン酸酸化活性やヒドロゲナーゼ活性などの人工触媒としても働くことが分かっており今回の講演で紹介することにする。

２．実験　グラッシーカーボン（直径 3mm または 6mm）を作用電極として 0.1M カルバミン酸アンモニウム水溶液中で+1.1Vvs.Ag/AgCl の定電位で 1 時間電解酸化するとカルバミン酸の N 原子がラジカルに酸化されて電極面に結合した後に脱炭酸し、芳香族一級アミンなどの含窒素官能基群が導入される。この含窒素官能基群を導入した改質 GCE を白金対極を用いて 1M 硫酸中で-1.0V（vs.Ag/AgCl で 20 時間電解還元し、白金電析改質電極を作製した。さらに超音波処理を 10 分間行って弱い吸着をしている電析白金を除去した。白金電析量は XPS 測定で求めた。

３．結果および考察　グラッシーカーボン電極（GCE）で、カルバミン酸を含む溶液を電解酸化した改質 GCE の 10 分間超音波処理前後の Pt の XPS スペクトルを Fig.1 に比較して示す。改質電極表面には C,O,N,S の 4 元素と多量の電析白金(元素比で 20%)が検出された。そこで 10 分間超音波処理したところ電析白金は元素比で 1.5%に低下した。一方、カルバミン酸電解酸化を行わない無処理の GC 電極を白金対極で同様に電解還元すると 18%程度の白金で電析したが、超音波処理で 0.2%以下に減少した。そこで残った 1.5%の白金は含窒素官能基群に強く吸着しているものと考えられ、白金電析改質カーボン電極として安定に使用できることが分かった。この電極は、白金電極とほぼ同じ水素発生波を有する。そこで水素の電解製造用の省白金電極として期待できる。また、この改質電極を用いて多くの物質のセンシング機能を測定したところ、溶存水素、過酸化水素、シュウ酸、次亜塩素酸などの電解酸化波あるいは還元波が観察され、センサーの選択的な電極として使用できることが分かった。また、GC の代わりにカーボンフェルトを用いて改質した白金電析 CF を用いたところ、水素分子から水素ラジカルを発生させることが分かり、キノンのハイドロキノンへの還元やメチレンブルーの還元、メチルオレンジの分解を促進することも明らかとなった。さらにアスコルビン酸や尿酸の酸化活性や過酸化水素を分解して酸素を発生させるカタラーゼ活性及び NAD+を還元して NADH に変換するヒドロゲナーゼ作用があることが分かった。なお、電極表面の触媒サイトの構造については N-N 結合を含むものと考えているが詳細は不明である。

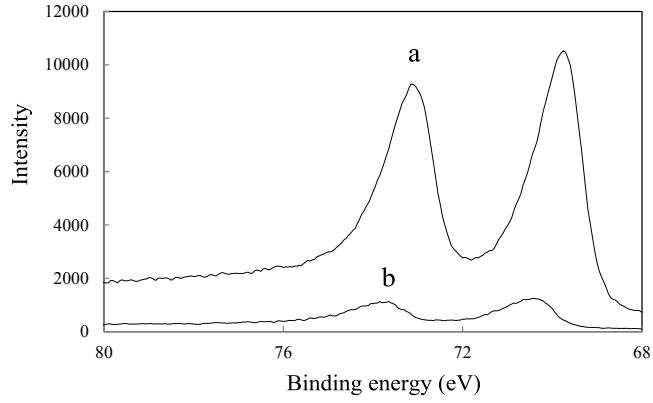


Fig.1 Comparison of XPS spectra of Pt between multi-electrolyzed GC before (a) and after (b) urtrasonication

(1) S.Uchiyama, et al, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F31 (2007) ,(2) A.Kanazawa, et al, *Langmuir*, **30**(18), 5297 (2014), (3) S.Uchiyama, et al, *Electrochimica Acta*, **88**, 251 (2013), (4)X. Wang, et.al, *Analyst*, **141**, 1077 (2016)、(5)X.Wang, et al., Analytical Methods, in press

特 1U17

表面化学を利用した生体分子計測法の開発とそのマイクロデバイス化

○栗田僚二（国立研究開発法人産業技術総合研究所）

Biomolecular sensing methods and micro-devices utilizing surface sciences

Ryoji KURITA (AIST)

１．はじめに

私は微細加工技術や自己組織化材料を利用して固液界面の分子濃度を制御することで、従来測定困難な極微少量の生体分子を高い時空間分解能で定量可能な化学センサの研究開発を行ってきた。マイクロ分析の特徴である高い比表面積を活用するには表面反応・分析が適していると考え、例えば、微小流路内への電極の集積化により電極上に広がる目的分子の拡散層を薄層化することで、高 S/N 比を有する電気化学（発光）式、および、表面プラズモン共鳴式のバイオセンサを実現してきた。その例として、金－チオール結合による表面濃縮に伴う高輝度電気化学発光現象を見いだし、さらに酵素免疫測定法を組み合わせた高感度免疫測定法を考案することで、極微量タンパクやメチル化 DNA の計測に成功した。また、標識酵素の生成物を自己組織化材料とする、或いは、レドックスポリマーの酸化還元に伴う収縮・膨潤を SPR 角度変化として読み取ることで、小分子に対する SPR センサの感度を向上させることに成功し、手のひらサイズの SPR 装置を用いたヒト血液中に含まれる疾病マーカや DNA のメチル化のオンサイト検出を実現した。本稿ではこれらの研究成果の一部をご紹介する。

２．表面濃縮型電気化学発光法の開発と免疫測定応用

DNA やイムノアッセイの検出手法として、電気化学発光(ECL)法の利用が報告されている。ECL を利用した免疫測定法では、励起光を用いないため簡便な装置でバックグラウンドの極めて低い測定が可能である。一方、酵素標識免疫測定法(ELISA)では、標識酵素の触媒作用により適切な酵素反応時間を設けることでシグナルを大幅に増幅可能である。そこで、これらの 2 つの長所を融合させ、酵素標識抗体からの生成物を ECL 法により検出する新規免疫測定法 ECL-ELISA の開発を行った。標識酵素であるコリンエステラーゼは、アセチルチオコリンを基質としてチオコリンを生成する。このチオコリンは末端にチオール基を有しており金電極表面に濃縮可能である。さらに、この金電極をルテニウムトリスビピリジン錯体溶液で電気化学的に励起（酸化）した際にラジカルを生成し発光する。本法により極微量のメチルシトシンを検出可能であった。

３．シーケンス選択的な DNA メチル化解析

高感度なメチルシトシン検出法として、電気化学発光法による検出を試み、微量 DNA 中に含まれるメチルシトシンを検出可能になってきた。しかしながら、もう一つ重要な「シーケンス選択性」の問題がある。そこで、DNA バルジを利用したシーケンス選択的なメチルシトシンの免疫測定法を考案した。グアニンと塩基対を形成したメチルシトシンは 2 本鎖の内側を向いているため嵩高い抗体には全く認識されない。一方、バルジ内に配置されたメチルシトシンは運動性が高く、2 本鎖 DNA の外を向いている時間を有していることを見いだした。上記 DNA バルジ構造を利用することで、イムノアッセイにおいてもシーケンス選択的に DNA のメチル化解析が可能になった。従来のバイサルファイト反応や PCR、電気泳動等による分離操作を用いずに検出することが可能になるため、迅速・簡便に特定遺伝子領域のメチル化解析に有用であると考えている。

（謝辞）本研究を行うにあたり、丹羽修先生（埼工大）、水谷文雄先生（兵庫県大）、他多くの共同研究者や学生の皆様から御指導と御支援を賜りました。ここに厚く御礼を申し上げます。

（参考文献）[1] Kurita et al., Analytical Chemistry, 87 (2015) 11581-11586. [2] Kurita et al., Biosensors and Bioelectronics, 70 (2015) 366-371. [3] Kurita et al., Biosensors and Bioelectronics, 48 (2013) 43-48. [4] Kurita et al., Analytical Chemistry, 84 (2012) 1799-1803. [5] Nakamoto and Kurita et al., Analytical Chemistry, 84 (2012) 3187-3191. [6] Kurita et al., Analytical Chemistry, 84 (2012) 7533-7538. [7] Futahashi and Kurita et al., Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 109 (2012) 12626-12631. [8] Nakamoto and Kurita et al., Nanoscale, 3 (2011) 5067-5075. [9] Kurita et al., Analytical Chemistry, 82 (2010) 1692-1697. [10] Nakamoto and Kurita et al., Biosensors and Bioelectronics, 26 (2010) 1536-1542. [11] Kurita et al., Analytical Chemistry, 79 (2007) 9572-9576. [12] Kurita et al., Analytical Chemistry, 78 (2006) 5525-5531.

1U20

凍結乾燥大腸菌を用いた好中球殺菌活性測定

○田邊皓司[1]，横川雅俊[1]，木下学[2]，守本祐司[2]，鈴木博章[1]（筑波大[1]，防衛医科大[2]）

The Measurement of the Activity of Neutrophils with Freeze-dry *E. coli*

Koji Tanabe,[1] Masatoshi Yokokawa,[1] Manabu Kinoshita,[2] Yuji Morimoto,[2] and Hiroaki Suzuki[1]
(Univ. Tsukuba,[1] National Defense Medical College[2])

１．目的

近年、精神ストレスが健康のみならず運動機能に影響を及ぼす可能性が指摘されている。精神的ストレスは、好中球の殺菌活性に大きな影響を及ぼすことが報告されている。本研究では、現場でのストレス評価を目的に、好中球の殺菌活性測定デバイスの開発を試みた。好中球の殺菌活性評価は、それらを大腸菌と共培養させた時の大腸菌密度の変化を、大腸菌の呼吸活性の変化、すなわち溶存酸素濃度の変化として測定することで行う。ここでは、いかにして大腸菌を使用まで活性を変化させずに使いやすい形で保存するかが課題となる。そこで、本研究ではこのデバイスへの凍結乾燥大腸菌の適用可能性について検討した。

２．実験

白金カソードと銀／塩化銀アノードを有するクラーク型微小酸素電極を形成したガラス基板と流路構造を形成したポリメタクリル酸メチル樹脂基板を酸素透過膜を介して接合した。本デバイスでは、試料溶液中の溶存酸素のみが電解液中に拡散し、酸素電極によりその濃度が測定される（Fig. 1）。溶存酸素濃度の菌体密度依存性を調べるため、凍結乾燥させた大腸菌を、生理的等張緩衝塩溶液（HBSS）中に再懸濁し、異なる菌体密度になるよう調整した後、それらの溶液を流路中に導入し、測定を行った。次に、健常マウスより採取した全血試料から好中球を単離・洗浄し、大腸菌と共培養させた試料溶液を流路中に導入した後、一定時間ごとに溶存酸素濃度変化の測定を行った。続いて、マウスを37°Cの温水中で2時間水浸拘束させた。その後、健常マウスの場合と同様の手順で測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 2 に異なる大腸菌密度に対する電流値の減少を示す。菌体密度 1.0×10^7 CFU/mL 以下の範囲で、電流値減少量との間に直線的な関係が認められた。これは、大腸菌数増加に伴い消費酸素量が増加し、溶存酸素濃度が低下したことを反映しており、凍結乾燥させた大腸菌を、HBSS への再懸濁により再活性化可能であることが示された。水浸拘束マウスの全血試料から分離・精製した好中球と大腸菌とを共培養した試料を用いた場合の電流値の経時変化を Fig. 3 に示す。健常マウスの好中球を含む試料に比べ、水浸拘束よりストレスを与えたマウスの好中球を含む試料では、大きな電流値減少が見られた。この結果は、水浸拘束により好中球の貪食・殺菌活性が低下し、試料中での大腸菌密度が高いことを示しており、本デバイスにおいて、ストレスによる好中球殺菌活性の変化を測定可能であることが示された。

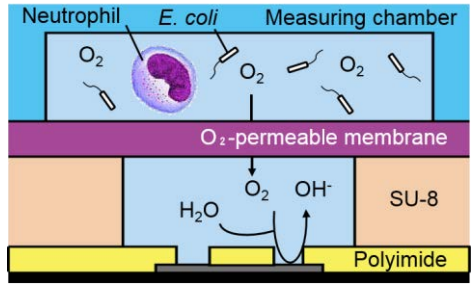


Fig. 1. Cross section of the device.

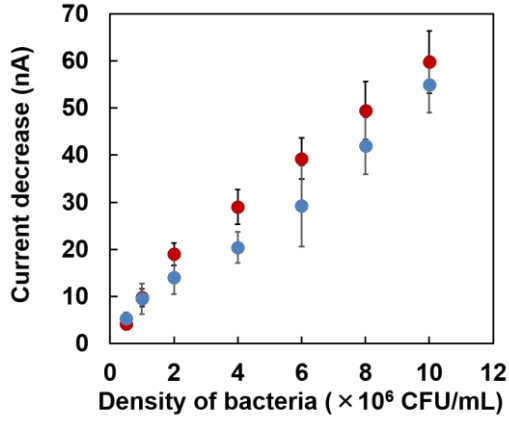


Fig. 2. Dependence of current decrease on the density of freeze-dried *E. coli* (●) and *E. coli* frozen in the medium (●).

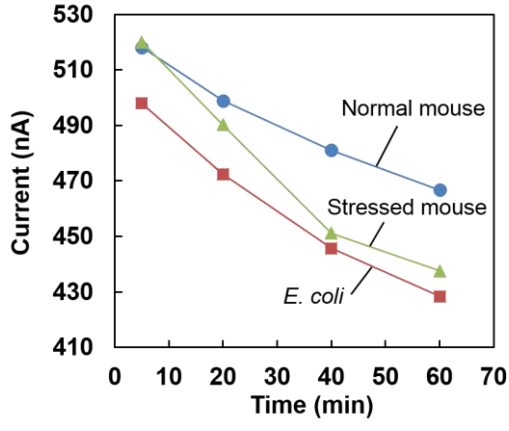


Fig. 3. Time courses of current obtained with co-incubated *E. coli* and neutrophils. The change recorded with suspension of *E. coli* is also shown.

1U21

マイクロコロニーのレンズレスイメージングに基づく簡易・迅速な菌種判別法の開発

○前田義昌[1]，土橋弘典[1]，佐伯達也[1]，林泰圭[2]，原田学[2]，松永是[2]，吉野知子[2]，田中　剛[1]
（東京農工大院工[1]，株式会社マルコム[2]）

Rapid and easy method for discrimination of microorganisms based on lens-less microcolony imaging
Yoshiaki Maeda,[1] Hironori Dobashi,[1] Tatsuya Saeki,[1] Tae-kyu Lim,[2] Manabu Harada,[2] Tadashi Matsunaga,[1] Tomoko Yoshino,[1] and Tsuyoshi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.,[1] Malcom Co., Ltd.[2])

１．目的

微生物の検出・判別試験は、食品や化粧品等の製造工程の管理や、臨床診断を目的として広く行われている。通常、寒天培地上から釣菌したコロニーの生化学的性状試験や質量分析スペクトロメトリー解析、遺伝子解析により判別されるが、操作が煩雑であり、結果を得るまでに時間を要する。近年、微生物コロニーにレーザー光を照射し、投影された散乱光パターンの画像解析から菌種判別を行う、新たな手法が開発され、注目されている。散乱光パターンの画像解析に基づく判別法は簡便かつ迅速な方法論として期待される一方で、レーザー光照射方式の装置は複雑・大型で、食品や化粧品等の製造工程におけるオンサイトでの微生物検査などへの適用は困難である。そこで本研究では、当研究室が開発してきた、CMOS イメージセンサを用いたレンズレスイメージングシステムに微生物培養装置を組み込み、微小なコロニーの画像を取得する新たな微生物コロニー画像解析システムを構築した。本システムを用いて微生物の微小コロニーの経時変化を追跡し、高精度に菌種を判別する手法の確立に取り組んだ。

２．実験

本研究で用いるレンズレスイメージングシステムは、微生物培養に用いる微小寒天培地と画像取得のためのイメージセンサから構成される。微小寒天培地はスライドガラス上に両面シールを用いて厚さ 600 μm の区画を作成し、低融点アガロース含有 LB 培地を注ぐことで作成した。微小寒天培地上に大腸菌（*Escherichia coli*）、サルモネラ菌（*Salmonella enterica*）、緑膿菌（*Pseudomonas aeruginosa*）、黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）、カンジダ菌（*Candida albicans*）をそれぞれ播種し、CMOS イメージセンサ上に設置した。CMOS イメージセンサ上方 10 cm の位置から発光ダイオード（ピーク波長 465 nm）で照明を行い、1 時間間隔で 19 枚取得した画像からランダムに選んだ 15 コロニーを解析対象とした。画像解析プログラム ImageJ を利用して、コロニーの散乱光パターンの面積を測定した。散乱光パターンの面積の推移からコロニー最大増殖速度 μ max、及び可視化時間 ta を、播種 10 時間後の画像からコロニー領域内の平均相対輝度値 I を算出した。統計分析ソフト R を用い、これらのパラメーターに基づく k-means 法による非階層的クラスター分析を行った。

３．結果および考察

菌体を播種した微小寒天培地のレンズレスイメージングを実施したところ、CMOS イメージセンサのサイズと同等の 6.55 mm × 4.92 mm の領域に播種された多数の微小コロニーを一括撮像可能であった。レンズレス画像上では、各菌種のコロニーサイズや立体形状を反映していると考えられる、固有の散乱光パターンが観察された。さらに、培養時間の経過に伴い、レンズレス画像上のコロニー由来散乱光パターンが水平方向へ進展する様子が観察され、微生物の生育に起因するコロニーの拡大速度を解析できることが示された。得られたレンズレス画像（各菌種 15 画像）から、微生物の細胞分裂速度に依存するパラメーターである最大比増殖速度 μ_{max}、細胞分裂の誘導期の長さに依存するパラメーターである可視化時間 t_a、および平均相対輝度値 I を算出し、k-means 法による非階層的クラスター分析（クラスター数 : 5）を行った。その結果、全 75 個のデータセットを 15 個からなる 5 つのクラスターに分類することができ、正答率は 100%　(75/75）となった。このことから、経時的に撮像した微生物の微小コロニーのレンズレス画像から判別パラメーター抽出し、それらを組み合わせることによって、微生物の菌種判別が可能であることが示唆された。

1U22

マイクロ流路ディスクを用いた PCR 法による微生物種の識別法の検討

○久保いづみ，内田健一，伊藤佑子（創価大）

Study on Discrimination method of Microbes Species Based on PCR Utilizing Microfluidic Disc

Izumi Kubo, Kennichi Uchida, and Yuko H. Itoh (Soka Univ.)

１．目的

環境中に生息する微生物種について調査する際、確実な調査には培養法とゲノム解析を両方行う必要がある。実際に伊藤が環境試料として地熱地帯より採取した湧泉試料から好熱菌の分離・同定を試みた際に、small subunit ribosomal RNA (SSU rRNA)遺伝子を用いた解析からアーキアとバクテリアという分子系統的に全く異なるドメインに属する菌種が共生／共存してコロニーを形成していることを確認した。この様な、自然環境中の微生物の共生／共存関係を解明するため、コロニーアイソレーションや集積培養を行わずに 1 個または最小単位の複数の細胞を解析する方法が求められている。このためには、マイクロ流路デバイスを用いて、細胞を一つ一つに分けて解析する手法が有用と考えられる。本研究室で開発された細胞単離用マイクロ流路ディスク（マイクロ流路ディスク）は、直径約 10 cm の Compact Disc 型のデバイスで、1 つの流路あたり 313 個のチャンバー（容積約 1 nL）が存在する。細胞懸濁液を注入し、デバイスを回転させることで、チャンバーに細胞を単離することができる[1]。本研究では、マイクロ流路ディスクを用いて環境微生物をチャンバーに単離し、単離された環境微生物がアーキアかバクテリアかを識別し、解析する方法を確立することを目的とした。

２．実験

アーキアとバクテリアを識別するために、それぞれの 16S rRNA 遺伝子を増幅して TaqMan プローブで識別することにした。このため、アーキアまたはバクテリア内で共通な 16S rRNA 遺伝子の一部の塩基配列を標的とした 2 種類のフォアードプライマー、アーキア内で共通な領域を標的とする FAM で標識した TaqMan プローブとバクテリア内で共通な領域を標的とする TAMRA で標識した TaqMan プローブを使用した。アーキアのモデル生物として *Metallosphaera sedula* TH-2、バクテリアのモデル生物として *Escherichia coli* B を用いた。細胞懸濁液と PCR 試薬を混合し、これをマイクロ流路ディスクへ 1 μL 注入、このディスクを回転させることで生じる遠心力によって送液され、チャンバーへ試薬と細胞を分画した。マイクロ流路ディスク観察用の蛍光顕微鏡（PCR 顕微鏡）を用いて、各チャンバーの FAM および TAMRA 蛍光の蛍光強度をそれぞれ測定した。その後、95℃, 5 分の溶菌の後に、95℃, 30 秒、58℃, 30 秒、72℃, 30 秒の 30 サイクルで PCR を行った。PCR 後に再度、各チャンバーの FAM と TAMRA の蛍光強度を測定した。PCR 前後の各チャンバーの蛍光強度比から、チャンバーに分画されていた菌体が、アーキアかバクテリアかを識別する。

３．結果および考察

プライマーとプローブの特異性は、リアルタイム PCR により確認した。マイクロ流路ディスク上で PCR のサイクル数を検討するために、10 サイクル目から 5 サイクルごとに PCR 顕微鏡を用いて、蛍光強度を測定した結果、PCR サイクル数を 30 サイクルに決定した。細胞懸濁液として *M. sedula* 菌体または *E. coli* 菌体を用いて、マイクロ流路ディスクのチャンバー内で PCR を行い菌体の検出を試みた。FAM 蛍光を観察した結果、菌を含まない場合に対し、*M. sedula* 菌体を含む流路の蛍光強度比が有意に増加し、TAMRA 蛍光を観察した結果、*E. coli* 菌体を含む流路の蛍光強度比が有意に増加した。さらに、細胞懸濁液としてすべてのチャンバーに複数の菌体が入る 3×10^5 cells/μL *M. sedula* 菌体と 3×10^5 cells/μL *E. coli* 菌体を混合したものを用いて、ディスクのチャンバー内で PCR を行い菌体の検出を試みた。同一チャンバーの FAM 蛍光と TAMRA 蛍光を観察し、その蛍光強度比の平均値から、FAM 蛍光と TAMRA 蛍光、いずれもチャンバー内の蛍光強度比が細胞懸濁液を含まない流路のチャンバーと比較して有意に増加したことから、マイクロ流路ディスクを用いて *M. sedula* 菌体と *E. coli* 菌体が混在する試料をチャンバーへ分画し PCR 後に FAM 蛍光と TAMRA 蛍光を観察することで、アーキアとバクテリアを検出・識別できることが分かった。最後に、検出限界を検討したところ、マイクロ流路ディスク上で検出するためには、*M. sedula* 菌体は 950 cells/μL、*E. coli* 菌体は 3000 cells/μL 以上の濃度が必要であることが分かった。

1) S. Furutani, H. Nagai, Y. Takamura, I. Kubo, Anal. Bioanal. Chem., 398, 2997-3004, 2010

1U23

電界効果トランジスタを用いたタンパク質検出に界面活性剤処理が及ぼす影響

○齊藤真衣[1]，藤田圭祐[1]，秀島　翔[1]，原田義孝[2]，綱　美香[2]，
黒岩繁樹[1]，中西卓也[1]，逢坂哲彌[1]（早大[1]，日本製粉（株）[2]）

Effect of Surfactant Treatment on Protein Detection Using Field Effect Transistor

Mai Saito,[1] Keisuke Fujita,[1] Sho Hideshima,[1] Yoshitaka Harada,[2] Mika Tsuna,[2]
Shigeki Kuroiwa,[1] Takuya Nakanishi,[1] and Tetsuya Osaka[1] (Waseda Univ.,[1] Nippon Flour Mills Co., Ltd.[2])

１．目的

電界効果トランジスタ（FET）バイオセンサは，FET のゲート絶縁膜上に固定したプローブと溶液中のターゲットが特異結合した際に，ターゲットの電荷由来の界面電位変化をゲート電圧（V_g）－ドレーン電流（I_d）特性のしきい値電圧シフト（ΔV_g）として検出するセンサであり，タンパク質検出での有用性が期待されている．しかし，固有の電荷量が少ないタンパク質の FET バイオセンサによる検出は困難である．以前の検討[1]では溶液中で負電荷を有するタンパク質にアニオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を付与することでΔV_gの増幅が確認された．本検討では，ΔV_g増幅が SDS の負電荷によることを検証するため，負電荷をもつタンパク質にさまざまな界面活性剤処理を施し，各試料に対する ΔV_gを比較した．

２．実験

O_2プラズマ処理した FET のゲート絶縁膜（SiO_2）を，3-アミノプロピルシランの単分子膜で修飾し，末端アミノ基にグルタルアルデヒドを介して抗原結合性フラグメント（Fab）を固定し，未反応アルデヒド基をエタノールアミンでキャッピングすることで Fab 固定化 FET を作製した．Fab 固定化 FET のゲート上に界面活性剤処理した 10 μg/mL タンパク質含有リン酸緩衝生理食塩水（PBS, pH 7.4）を添加し，添加前後の V_g-I_d 特性より ΔV_gを評価した．タンパク質溶液に界面活性剤を添加後湯浴に浸漬することでタンパク質に界面活性剤を付与し，その後未反応の界面活性剤は除去した．また，蛍光測定（励起波長 280 nm）によりタンパク質への界面活性剤の付与を評価した．アニオン界面活性剤として SDS，カチオン界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB），ノニオン界面活性剤として *n*-オクチル-β-D-グルコシド（ODG）を使用した．使用したタンパク質はソバアルブミン（BWp16）および卵白アルブミン（OVA）である．

３．結果および考察

測定溶液の 0.01 × PBS（pH 7.4）中で負電荷を有する BWp16（pI 5.25）に各界面活性剤処理を施しΔV_g測定を行ったところ，界面活性剤処理なし，SDS 処理，CTAB 処理，および ODG 処理ありの BWp16 添加に対するΔV_gはそれぞれ，+20 mV，+43 mV，-0.13 mV，および+0.34 mV であった（Fig. 1）．SDS 処理によるΔV_gの増幅は，負電荷を有する BWp16 に SDS の負電荷が付与されたため，CTAB 処理によるΔV_gの減少は，CTAB の正電荷の付与により，BWp16 の負電荷が打ち消されたためと考えられる．また，ODG 処理における ΔV_g はほぼ観測されなかった．電荷を有さない ODG が BWp16 に付与された場合，界面活性剤処理なしにおけるΔV_gと同程度になることが予想されたが，本結果より ODG の六員環が BWp16 の Fab との結合を阻害したことが考えられる．また，タンパク質，熱湯処理したタンパク質，および界面活性剤－タンパク質混合溶液の蛍光測定を行ったところ，界面活性剤の有無により蛍光極大波長のシフトや蛍光強度の変化が観測された．これは，界面活性剤の付与によるタンパク質の高次構造の変化に起因していると考えられ，タンパク質への界面活性剤の付与が示唆された．以上より，溶液中で負電荷を有するタンパク質の FET バイオセンサを用いた検出において，アニオン界面活性剤処理の有用性が示された．

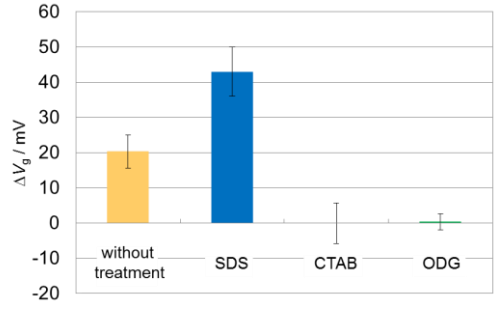


Fig. 1　Comparison of ΔV_g observed for BWp16 without and with surfactant treatment.

(1) S. Hideshima, K. Fujita, Y. Harada, M. Tsuna, Y. Seto, S. Sekiguchi, S. Kuroiwa, T. Nakanishi and T. Osaka, *Sens. Bio-Sens. Res.* **7**, 90-94 (2016).

1U24

分子インプリント固定電極による血液中ヘパリンセンシングの安定化

○吉見靖男[1]，閑田美穂[1]，井上　将[2]（芝浦工大[1]，泉工医科[2]）
Stabilization of heparin-sensing in blood using molecularly imprinted electrode
Yasuo Yoshimi,[1] Miho Kanda,[1] and Masaru Inoue[2] (Shibaura Inst. Technol.,[1] Senko Medical Instrument Mfg.[2])

1．目的

体外循環治療中において抗凝固剤のヘパリンや、その中和剤のプロタミンの至適量を計算しながら投与するために、血中ヘパリン濃度をリアルタイムでモニタリングする技術が望まれている。そこで我々は、分子インプリント高分子(MIP)で全血中のヘパリン濃度を検出可能なヘパリンセンサの開発を試みている[1)]。MIPは鋳型重合法により、鋳型に対する特異結合能を付与された合成高分子である。特異結合の対象とする物質（鋳型）の存在下で、それに対して親和性のあるモノマー（機能性モノマー）を架橋性モノマーと共重合した後、鋳型を除去することで得られる。この電極でボルタメトリーを行うと、ヘパリン濃度に依存した電流が得られる。しかし全血中におけるヘパリンの感度は、生理食塩水中のそれの高々70%程度であった[2)]。この感度差の要因を特定し、解消することが現段階の課題である。今回は、血漿タンパク質に着目した。

2．実験方法

鋳型としてヘパリンナトリウム、機能性モノマーとしてカチオン性のメタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロリド、架橋度調整剤としてアクリルアミドを蒸留水に溶解した。また、架橋性モノマーとして *N*,*N*-メチレンビスアクリルアミドを *N*,*N*-ジメチルホルムアミドに溶解した。この 2 つの溶液を混合し、重合反応液とした。ラジカル重合開始剤（ジエチルジチオカルバミルベンジル基）を導入したインジウム・スズ酸化物（ITO）電極と石英セルの間に重合反応液の薄層（厚さ 50 μm 程度）を形成し、そこへ紫外線照射することでグラフト共重合した。その後、1 M の生理食塩水で洗浄して鋳型を除去し MIP 固定電極を得た。

牛全血を血液透析用モジュール（MTA-1.9HP, 泉工医科、東京)）に還流しながら流量 10 mL/min 程度の濾液流量で濾過した。得られた血液の濾液または生理食塩水に 5 mM フェロシアンカリウムおよび 0-8 units/mL のヘパリンを加え、試料とした。試料中において MIP 固定電極を作用極としたサイクリックボルタメトリーを行った。得られた電流とヘパリン濃度の関係を解析した。

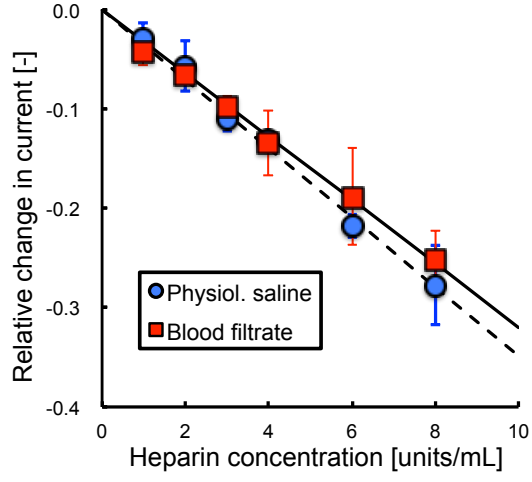


Fig 1: Dependency of the relative change in the peak current density measured using cyclic voltammetry with a MIP-grafted electrode on heparin concentration.

3．結果および考察

生理食塩水中においても血液濾液中においても、フェロシアン化物イオンの酸化ピーク電流は、ヘパリンによって減少した。この電流の相対変化とヘパリン濃度の関係を **Fig. 1** に示す。ヘパリン濃度の増大に伴って、電流は直線的に減少していた。血液濾過中ヘパリンに対する感度と生理食塩水中のそれの間には、8%の差しか無かった。また両液中での一次回帰の相関係数はそれぞれ 0.994 と 0.992 であり遜色なかった。　血液透析モジュールの分画分子量が約 60,000 であることから、大部分のタンパク質は濾過によって除去できていると考えられる。本結果は血液試料からタンパク質を中心とする高分子量成分を除去すれば、生理食塩水中と変わらない精度でヘパリン濃度の測定が可能であることを示している。

参考文献

1) Y. Yoshimi *et al.*, *Analyst* **138**, 5121–5128 (2013)
2) Y. Yoshimi *et al.*, *Molecular Imprinting* **3**, in press

1U25

集積化オプトフルイディックデバイスによるリンパ球の薬剤応答測定

○薄葉亮[1]，横川雅俊[1]，Andreu Llobera[2]，村田聡一郎[1]，大河内信弘[1]，鈴木博章[1]（筑波大[1]，IMB-CNM[2]）

Measurement of drug response of lymphocytes using an integrated optofluidic device

Ryo Usuba,[1] Masatoshi Yokokawa,[1] Andreu Llobera,[2] Soichiro Murata,[1] Nobuhiro Ohkohchi,[1] and Hiroaki Suzuki[1]
(Univ. Tsukuba,[1] IMB-CNM[2])

1．目的

免疫応答に起因する薬剤の副作用の診断は、従来法では数日を要する。これに代わる手法として、サイトカインの検出に基づく薬剤応答評価が有効である。しかし、これを行う上でオンサイトでの分析が課題であった。そこで本研究では、高感度かつ迅速なサイトカインの定量を目指して、光学素子を集積化した微小流体デバイス（オプトフルイディックデバイス）を開発した。そして、リンパ球が分泌するサイトカインの定量による短時間での薬剤応答測定を試みた。

2．実験

厚膜フォトレジストを鋳型として、光学素子および流路構造をポリジメチルシロキサン（PDMS）に転写し、これをガラスと接合してオプトフルイディックデバイスを作製した（Fig. 1）。吸光度測定用流路を形成し、ここへの空気の侵入を防ぐために PDMS の疎水性を利用した空気用バイパス流路を設けた。一方、PDMS と空気との屈折率差を利用し、マイクロレンズやミラー等の光学素子をチップ内に集積化した。これにより 250 nL の試料溶液に対して高感度な吸光度測定が行える。吸光度測定は、光ファイバを介してデバイスに小型検出器と光源を接続して行った。

イムノアッセイのための捕捉抗体の固定化は、アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）を用い、30 分間インキュベートすることで行った。デバイス内で酵素免疫測定（ELISA）を行い、酵素反応に伴う吸光度変化速度を検出することでインターロイキン-2（IL-2）を 15 分で定量した。最後に、ヒト全血中のリンパ球のコンカナバリン A（Con A）への応答を IL-2 の分泌量により測定した。

3．結果および考察

APTES を用いた抗体固定化では、物理吸着による固定化と比較して、より高感度な IL-2 定量を行うことができた（Fig. 2）。50–1000 pg/mL の IL-2 濃度範囲において、吸光度変化速度と IL-2 濃度の間に直線的な関係が認められた。次に、Con A による刺激に応答してヒト血液サンプル中のリンパ球が分泌した IL-2 の濃度変化を本デバイスにより測定した（Fig. 3）。刺激開始後 5 分で IL-2 の分泌を確認し、その後 IL-2 の量は緩やかに減少した。これは、刺激直後にリンパ球がサイトカインを放出し、その後周囲のリンパ球が IL-2 を取り込んだものと考えられる。デバイスでの測定と従来法による測定結果は良く一致しており、短時間でリンパ球の薬剤応答が測定可能であることが確かめられた。

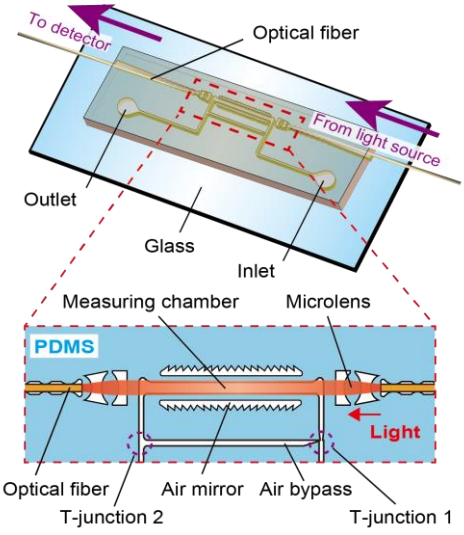


Fig. 1. Optofluidic device for cytokine detection.

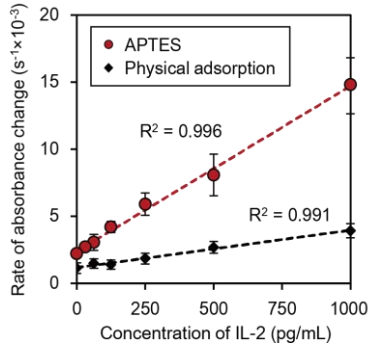


Fig. 2. Dependence of the rate of absorbance change on IL-2 concentration by the APTES-based method and physical adsorption.

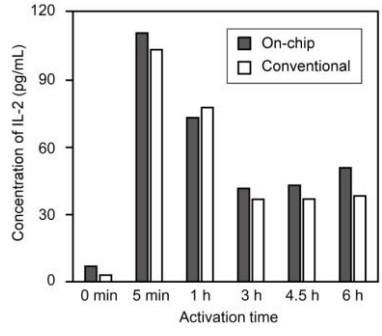


Fig. 3. Monitoring of IL-2 secretion from lymphocytes in response to Con A.

1U26

連続グルコースモニタリングのための低侵襲パッチタイプのバイオセンサ

○李 江[1]，安澤幹人[1]，渕脇雄介[2]（徳島大院[1]，産総研[2]）

A patch type biosensor for low-invasive continuous glucose monitoring

Jiang Li,[1] Mikito Yasuzawa,[1] Yusuke Fuchiwaki[2] (Tokushima Univ.,[1] AIST [2])

１．目的

Recently, implantable glucose sensors for continuous glucose monitoring (CGM) are released in the market and provided significant advantage on diabetic health care. The big advantage of CGM is not only lower the physical and mental load on glucose measurement, but also present continuous glucose trend, which is useful for treatment evaluation. However, since the length of sensor device inserted in skin is about 1 cm, development of lower invasive CGM system is expected for the improvement of diabetic patients' quality of life.

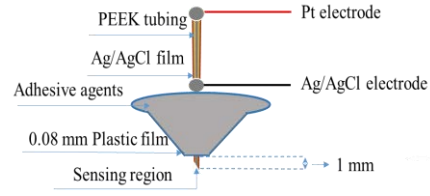


Fig. 1. Schematic illustration of the low invasive sensor for glucose monitoring.

In this study, a fine low invasive type glucose sensor, which has sensing region at the tip of a fine pointed electrode, was proposed. The schematic illustration of such glucose sensor is shown in Fig. 1. Since the sensing region is at the tip of pointed electrode, it can be possible to perform as a patch type sensor, which impresses the user as a sticking sensor instead of implanting sensor. The proposed biosensor was evaluated in vitro and in vivo.

２．実験

Pt-Ir alloy wire (Φ 0.17mm) was inserted and fixed in a PEEK tubing with inner diameter of 0.20 mm and outer diameter of 0.8mm. PEEK tubing was mechanically polished to form a fine pointed needle structure. Ag/AgCl reference electrode was prepared on the outside PEEK surface of pointed electrode by plasma, Pt sputtering and Ag/AgCl ink, separately. GOx layer was on Pt-Ir surface by first applying a potential of 1.3 V (vs. Ag/AgCl) for 1 h in a 0.05 M phosphate buffer solution (PBS) (pH 7.0) containing 10 mg/mL GOx and 0.8 mM Triton X-100, and then applying a potential of 0.7 V (vs. Ag/AgCl) for 15 min in 50 mM o-phenylenediamine 0.1 M phosphate buffer solution (pH 7.4), similar to Wilson's group[1]. The assembly of the poposed biosensor was finished as shown in Fig. 1. Preparation of conventional needle-type biosensor was carried out according to the method of Bindra et al[2]. The amperometric responses of the prepared electrodes to glucose were examined at 40°C in a 0.1 M PBS (pH 7.4) containing 0.1 M NaCl and tested by animal experiment, by measuring the electrooxidation current at a potential of 0.6 V (vs. Ag/AgCl).

３．結果および考察

Fig. 2 shows the typical current-time plot of the prepared sensor on successive addition of glucose. The response current increased with increasing concentration of glucose up to 21 mM. Response current provided good linear relationship with glucose concentration with a correlation coefficient of 0.9986 was obtained ranging up to 21 mM (Fig. 3) and the measured sensitivity is 2.55 mA/cm^2 mM. The detection limit of the sensor was found to be 0.11 mM, based on S/N = 3.

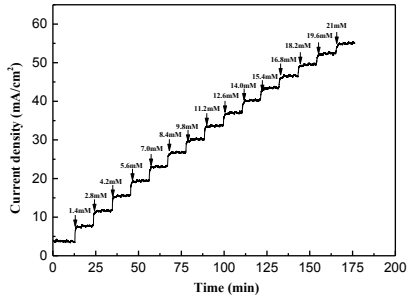


Fig. 2. Typical current–time response of the sensor with increasing concentration of glucose. Applied potential is 0.6 V vs. Ag/AgCl in 0.1 M PBS pH 7.4 at 40˚C.

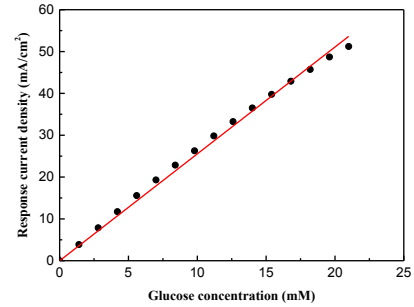


Fig. 3. Relationships between response current and glucose concentration. Applied potential is 0.6 V vs. Ag/AgCl in 0.1 M PBS pH 7.4 at 40˚C.

(1) N. Matsumoto, X. Chen and G. S. Wilson, Anal Chem, 74, 368 (2002).
(2) D. S. Bindra, Y. Zhang, G. S. Wilson, D. R. Thevenot, et al,. Anal Chem, 63, 1692 (1991).

1U27

新規β-セクレターゼ用 FRET 基質の構築とその評価

○飯田泰広，安達　稔，大工原七星，政木貴樹（神奈川工大）

Construction and evaluation of novel FRET substrate for β-secretase

Yasuhiro Iida, Minoru Adachi, Nanase Daikuhara and Takaki Masaki (Kanagawa Institute of Technology)

１．目的

アルツハイマー病(AD)は，認知症の一種であり，増加の一途を辿っているにもかかわらず，効果的な薬剤が開発されいない．AD の成因として，アミロイドベータタンパク質(Aβ)と呼ばれるタンパク質が凝集湯することによるとするアミロイド仮説が有力であり，この Aβの前駆体である APP（Amyloid precursor protein)に作用しAβを生じさせる酵素であるβ - セクレターゼ（BACE1)が新たな治療薬のターゲットとして注目されている．本研究室では，当該酵素を固定化し，フローシステムに組み込んだ BACE1 活性評価法を開発し，その阻害剤の探索に取り組んでいる．当該酵素活性の活性評価には，BACE1 と基質特異性を持つ Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)基質を用いる事が一般的である．この基質は BACE1 認識配列に FRET 効率の高い蛍光色素を化学修飾しており，蛍光波長の変化によって BACE1 の活性が評価できるようになっている．しかし，これらの基質は高価であることに加え，*in vivo* で使用する際には，当該基質を添加する必要がある．本研究では，Donor に青色蛍光タンパク質(ECFP)，Acceptor に黄色蛍光タンパク質(EYFP)，Linker に BACE1 認識配列を用いることにより，タンパク質のみで BACE1 の活性を評価できる新たな FRET 基質の開発を目的とした．この基質は，その配列をコードするプラスミドを導入した大腸菌を培養することによって得ることができるため，安価であり BACE1 阻害剤のハイスループットスクリーニングに有用であり，かつ，*in vivo* での応用が可能になると考えている．

２．実験

青色蛍光タンパク質（ECFP）及び黄色蛍光タンパク質（EYFP）をそれぞれクローニングした．ECFP の上流に制限酵素 KpnI 識別配列を，下流に BACE1 認識配列(βSRS)の一部を PCR により付加するためのプライマーを設計した．この際，βSRS のアミノ酸配列は変化せず，制限酵素 XbaI が作用できるよう DNA 配列を調製した．得られた ECFP を発現ベクターである pColdI に導入した．一方，EYFP の上流にβSRS の残りの部分（XbaI が作用できるよう DNA 配列をデザインした）と下流に XbaI 識別配列を付加するよう設計したプライマーを用いて EYFP 断片を PCR による増幅させ，前述の ECFP 導入 pColdI に，当該 EYFP 断片を In-Fusion® 法を用いて導入することにより，pColdI-ECFP-βSRS-EYFP を構築した．構築したベクターは，大腸菌に形質転換後，プラスミドの抽出を行い，ベクターの分子量の確認及び DNA シークエンサーよる塩基配列の確認を行った．また，タンパク質を抽出後，His-Trap 精製を行い，SDS-PAGE によって分子量を確認した．精製タンパク質の蛍光スペクトラムの測定を行った．

３．結果および考察

作製した pCold1-ECFP-βSRS-EYFP を大腸菌から抽出し，電気泳動を行った結果，目的分子量付近にバンドを確認することができ，また，当該 DNA 配列のシークエンスを確認した結果，目的配列と一致していたことから，目的 DNA をクローニングできたと判断した．当該ベクターを保有する大腸菌を培養しタンパク質発現の誘導を行った後，蛍光顕微鏡による観察とタンパク質の精製とその評価を行った．顕微鏡観察の結果から，ECFP の励起波長により，大腸菌が EYFP 様の蛍光を発することが観察された．また，精製して得たタンパク質の SDS-PAGE 結果は目的タンパク質分子量と一致していた．また，当該タンパク質の蛍光スペクトルが FRET を示し，かつ BACE1 を作用させることにより FRET が観察されなくなることから目的とする基質を得る事が出来たと考えられた．

この新規 FRET 基質は BACE1 活性評価用基質として有用と考えられ，BACE1 阻害剤のスクリーニングに用いる事が出来ると考えられる．

４．謝辞

本研究は JSPS 科研費 25420841 の助成を受けたものです．

1U28

ウリカーゼ・ペルオキシダーゼ固定化カーボンフェルトを利用する FIA 式尿酸センサ

○長谷部 靖[1]，王 月[2]，関 真一[1]（埼玉工大[1]，遼寧科技大[2]）

FIA biosensor for uric acid using co-immobilized uricase and peroxidase on carbon-felt
Yasushi Hasebe,[1] Yue Wang,[2] and Shin-ichi Seki[1] (Saitama Inst. Tech.,[1] Univ. Sci. Tech. Liaoning [2])

１．目的

当研究室では、微小炭素繊維（直径 約 7 μm）のランダム 3 次元集合体であるカーボンフェルト（CF）にバイオ分子を固定化する新手法の開発やバイオ分子固定化 CF を利用するバイオセンサの開発を進めている。これまでに西洋ワサビペルオキシダーゼ（HRP）とフェノチアジン系有機色素であるチオニン（Th）をその混合水溶液から CF に吸着固定化すると HRP の直接電子移動反応が促進され、高感度な FIA 式過酸化水素センサを作製できることを明らかにした[1]。さらに、この HRP 固定化 CF とオキシダーゼを組み合わせることにより、さまざまなオキシダーゼ基質を測定対象とするバイオセンサの開発が可能となる[2]。本研究では、尿酸の酸化反応を触媒するウリカーゼ（UOx）と HRP を 1 つの CF に集積固定化した CF を用いる FIA 式尿酸センサの開発を目的とした。

２．実験

HRP と Th の混合溶液に CF を浸し HRP/Th 吸着 CF を得た。弱い吸着種を洗浄・除去した後、HRP/Th-CF を UOx 溶液に浸すことにより 2 種酵素集積固定化 CF（UOx/HRP/Th-CF）を得た。本センサは、サンプルインジェクター付きポンプ、CF を作用極とするフロー電解セル、および電気化学アナライザーから構成される。印加電圧を 0 V vs. Ag/AgCl に設定し、UOx 反応により生じる過酸化水素を、HRP の直接電子移動反応に基づく還元触媒ピーク電流として検出した。高感度・迅速・安定なピーク電流応答を得るため、酵素固定化条件および測定条件を最適化し、センサ性能を評価した。希釈した尿や血清中の尿酸濃度を測定し、市販の比色分析キットの分析値と比較して実用性を評価した。また交流インピーダンスのナイキストプロットより UOx/HRP/Th-CF の表面抵抗を算出し、センサ応答との相関性を検証して酵素の吸着状態について考察した。

３．結果および考察

図 1 に尿酸標準溶液(10 μM)を 50 回連続測定した時のピーク電流応答を示す。RSD は 1.77 %（n＝50）であり再現性に優れた応答を示すことがわかる。この条件では 1 時間あたり約 72 サンプルの測定が可能である。最適条件で得られた検量線の直線領域は 0.3～10 μM、感度は 0.59 μA/mM、検出限界は 0.05 μM（S/N＝3，ノイズレベル:10 nA）であった。センサの実用性を評価するため、ヒトの尿および血清中の尿酸濃度を算出した。ピーク電流値が検量線の直線領域に入るように生体試料をキャリアで希釈し、得られたセンサの分析値を市販の分析キットの値と比較した。ほとんどの試料で分析値がほぼ一致し、本センサが実試料分析にも適用できることがわかった。

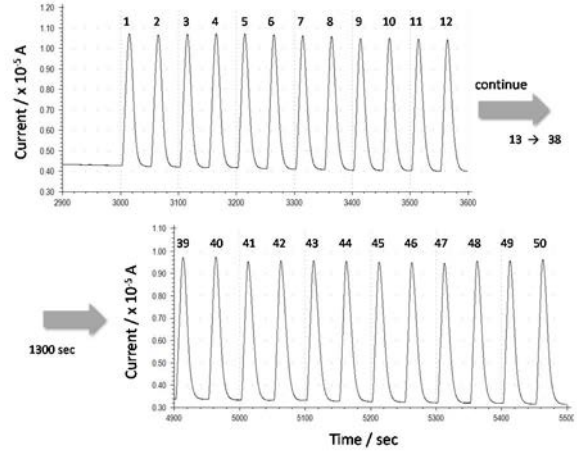


Fig. 1 Typical peak current responses to repetitive injections of uric acid (10 M) obtained by the UOx/HRP/Th-CF-based FIA biosensor.

(1) Y. Wang and Y. Hasebe, *Anal. Sci*., **27**, 401 (2011).
(2) Y. Wang and Y. Hasebe, *Mater. Sci. Eng. C*., **32**, 432 (2012).

1U29

化学修飾済の炭素繊維に固定化した酵素を用いるフロー計測

○佐藤生男，川上洋輔，神崎愷（神奈川工科大）

Flow-injection Determination Using Enzymes Immobilized onto Carbon Fibers Chemically Modified

Ikuo Satoh, Yohsuke Kawakami, and Yasushi Kanzaki (Kanagawa Inst. Technol.)

1．目的

炭素繊維を用いた酵素類の固定化を行い，フローインジェクション計測への適用を目指している．具体的には，炭素繊維の表面に金を析出させ，メルカプチド結合並びにイミンを介してタンパク質を固定化しようとするものである．予め化学処理した炭素繊維を塩化パラジウム液中に浸漬，振盪，乾燥処理し，還元後に金酸液中に浸漬し，イオン交換法で析出させた．タンパク質としてアルカリホスファターゼ(ALP)を用いた亜鉛(II)イオンのフロー計測について報告する．

2．実験

これまでと同様の炭素繊維[1]（日本カーボン社製；シ-01007-044，厚 5 mm）をディスク状(直径約 7 mm)に加工し，アセトンで脱脂後，10 mM 硝酸液中に 30 分間，75 ℃で浸漬し，水洗後，110℃で乾燥した．その後，飽和塩化パラジウム液中（60℃）で，浸漬後に還元，洗浄，乾燥した．さらに，金酸液（33 mg/mL；ニッケルイオン(5000 ppm を含有)）に浸漬，振盪(4 ℃，12 時間以上)して金属状の金への還元を試行した．水洗，乾燥後の修飾炭素繊維を 20 mM アミノエタンチオール液(pH 8.0)に浸漬，振盪した(4 ℃，12 時間以上)．また洗浄，乾燥後に 0.25%グルタルアルデヒド液（pH 7.0）を作用させ，架橋法により ALP を固定化することとした．

3．結果および考察

塩化パラジウム(II)液で処理した炭素繊維を各種試薬で作用させる前に，アスピレーターの代わりに真空ポンプで減圧にしてから反応を進めると，結果的にタンパク質量としての固定化収率が，約 23%から 35%に迄上昇した．なお、金酸液でイオン交換させるときにはニッケルイオンの濃度を 5000 ppm とした[1]．このようにして得られた ALP-固定化炭素繊維を用いて，亜鉛(II)イオンのフローインジェクション微量計測に適用した．

先ず，ディスク状の酵素固定化物を 3 個，プラスチック製のリアクター(材質：デルリン)に充填し，恒温式ホルダーに装着した．次いで、ホルダーの出入り口間に白金製の細管を取り付け，フローインジェクションシステムに組み込んだ．キャリアー（0.1M トリス-塩酸緩衝液，pH 8.0，0.1μM クエン酸含有）を速度 1.0 mL/min で通液し，2.0 mM リン酸 *p*-ニトロフェニル液(100 μL)を基質として回転式弁を経由して注入し，リアクターからの流出液を紫外・可視分光器(光路長 10 mm)に導入し，酵素反応の生成物である *p*-ニトロフェノールの吸光度変化を波長 405 nm で求めた．アポ酵素への変換を予期して，キャリアーの pH を 4.5 に変えて 5 分間通電し（5.0 mA），通電前後の触媒活性の変化を求めた．その結果，この条件で，触媒活性の発現はほとんど認められず,アポ酵素に転換されたものと見なした．そこでアポ酵素活性化法[2-6]に基づき，アポ酵素に変換後のリアクターに，各種濃度に調製した亜鉛(II)標準液を別々に注入した結果，最少検出限界が 1.0 nM の亜鉛(II)イオンを計測することができた．

引用文献

(1) I. Satoh and Y. Kanzaki, *Proc. The 58th Chemical Sensor Sym.*, **31**, Suppl. A, pp.100-102 (2015).
(2) I. Satoh and Y. Kanzaki, *Proc. The 59th Chemical Sensor Sym.*, **31**, Suppl. B, pp.55-57 (2015).
(3) I. Satoh, R. Gonda, and Y. Kanzaki, *Proc. The 56th Chemical Sensor Sym.*, **30**, Suppl. A, pp.61-63 (2014).
(4) I. Satoh, E. Tanaka, and Y. Kanzaki, *Proc. The 55th Chemical Sensor Sym.*, **29**, Suppl. B, pp.7-9 (2013).
(5) I. Satoh and Y. Kanzaki, *Proc. The 54th Chemical Sensor Sym.*, **29**, Suppl. A, pp.99-101 (2013).
(6) I. Satoh and Y. Kanzaki, *Proc. The 53rd Chemical Sensor Sym.*, **31**, Suppl. A, pp.10-12(2012).

1U30

長尺カーボンナノチューブと酵素で修飾されたカーボン電極を用いるバイオセンサ

○根本健太郎[1]，古高元[1]，井上侑紀[1]，六車仁志[1]，井上均[2]，大澤達也[2]（芝浦工大[1]，日本資材[2]）

Biosensor Based on Glassy Carbon Electrode Modified with Long Length Carbon Nanotube and Enzyme

Kentaro Nemoto,[1] Hajime Furutaka,[1] Yuki Inoue,[1] Hitoshi Muguruma,[1] Hitoshi Inoue,[2] and Tatsuya Ohsawa[2] (Shibaura Inst. Tech..,[1] Nippon Shizai Inc.[2])

１．目的

カーボンナノチューブ(CNT)を利用したバイオセンサの研究が多くなされている。CNT には様々なパラメータがあり、直径（単層、多層）、キラリティの違いによるセンサ特性の違いの報告はなされているが、長さの違いの報告がない。本研究では、CNT の長さがバイオセンサ特性にどのように影響を及ぼすかを調べたので報告する。

２．実験

長尺 CNT は、4~12 の多層で平均長さが 200μm である。比較のため使用した標準尺 CNT は、5~15 の多層で平均長さが 1μm である。どちらも、0.1~1.0wt%の水中に分散剤で溶解した。電極は、カーボンペースト電極、CNT 溶液を塗布乾燥後、アセトニトリルプラズマ重合膜を形成した。次に酵素であるニコチンアデニンジヌクレオチド依存グルコース脱水素酵素をリン酸緩衝液に 2000units/g の濃度に溶解し、その液を滴下し、乾燥洗浄した。最後に、プラズマ重合膜でコートした。アセトニトリルプラズマの条件は、電力 150 W、圧力 0.6 Pa、である。

３．結果および考察

図 1 に、作製したバイオセンサのグルコース応答によるサイクリックボルタンメトリーを示す。どちらもグルコースに対して電流値が増加している。増加した電流値の大きさは、長尺 CNT を使用した電極が、標準尺 CNT を利用した電極の約 1.5 倍である。図 2 に示すように、定電位測定においても同様に長尺 CNT の方が高感度であることがわかった。電気化学インピーダンス法では、長尺 CNT を使用した電極のインピーダンスが標準尺 CNT を使用した電極よりも小さかった。これは、長尺 CNT のネットワークは、分子間の接続部分が標準尺 CNT のそれに比べて少なく、電子伝達の抵抗値が低いためであると考えられる。この点が、バイオセンサ特性の差になって表れたと考えられる。

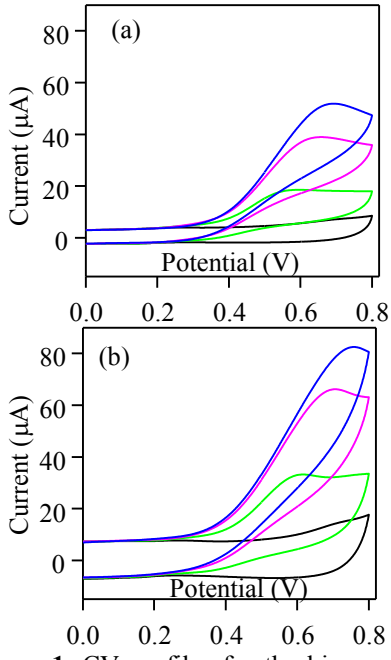


Figure 1. CV profiles for the biosensors with (a) normal- and (b) long-length MWCNT-GDH electrodes. Sweep rate: 50 mV s^{-1}. Glucose concentration: 0, 2.5, 10, 48 mM. pH 7.4 20 mM phosphate buffer solution.

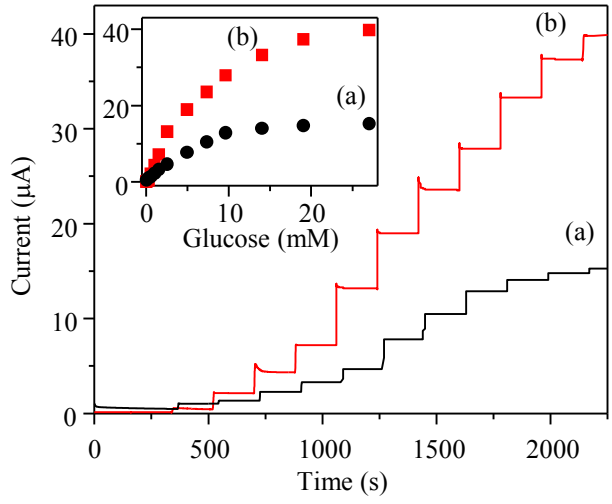


Figure 2. Time-current responses for sequential glucose addition at concentrations of 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, 2.5, 4.9, 7.3, 9.6, 14, 19, and 27 mM in MWCNT-GDH electrode with (a) normal- and (b) long-length MWCNT. The polarization potential was +0.6 V vs Ag/AgCl with an electrolyte 20 mM of pH 7.4 phosphate buffer solution electrolyte. Inset: Calibration plot for glucose response using the data in it.

1U31

Kinetic study of Au nanoparticle-labeled antibody for SPR Immunosensor

Dulal C. Kabiraz,[1] Suherman,[1] Kinichi Morita[2] and Toshikazu Kawaguchi[1] (Hokkaido Univ.,[1] Ushio Inc.[2])

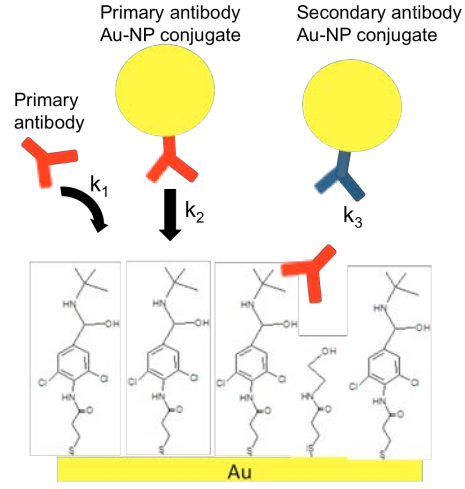
Kinetic study of Au nanoparticle-labeled antibody for SPR Immunosensor
Dulal C. Kabiraz,[1] Suherman,[1] Kinichi Morita[2] and Toshikazu Kawaguchi[1] (Hokkaido Univ.,[1] Ushio Inc.[2])

1. Purpose

Kinetic study is important for design of the highly sensitive immunosensor. Since the indirect competitive inhibition shows the extremely high sensitivity for a small target molecule, the mechanism based on kinetics of indirect competitive inhibition immunoassay has been studied. In past studies, it was found that the affinity constant of antibody and antigen highly affects on the sensitivity in the SPR biosensing. In past decade, Au NP based on LSPR effect has been widely used in SPR biosensing to achieve high sensitivity. However, the kinetic information behind the high sensitivity of SPR biosensing is still lacked. In particular, Au NP labeling increases the size of reactant. Therefore, the affinity constant must be highly altered by the reactant size. As a result, we believe that it is important to clarify the labeling effect on the affinity constant. In this study, it is demonstrated the detection of a beta agonist, clenbuterol (Mw = 277 g mol^{-1}), which is problematic material in food safety. We report here the effect of AuNP labeling for the primary and the secondary antibody on the kinetics factors of indirect competitive inhibition. It is also reported here the immunoreaction based on a basic and the modified Langmuir isotherm models, and future aspect of SPR immunosensing.

2. Experimental

SPR experiment employed a SPR 670 (NIPPON Laser and Electronics-Japan) equipped with automatic flow injection system for immunoanalysis. The sensor surface is composed of clenbuterol-propenthiol and ethanolamine-propenthiol. Indirect competitive immunoassays using Au NP modified/unmodified Ab were applied in the detection clenbuterol as illustrated in the scheme 1. There were three independent immunoreactions during an indirect competitive immunoassay. In the first immunoreaction, the labeled/unlabeled antibodies were mixed with the target molecule standard solution for 2 min as the premixing process. Here, the affinity constant K_0 is determined. In the second immunoreaction, the premixed solution was allowed to flow onto the sensor surface for 2 min at 100 μ L/min. In this step unbound antibodies in the premixed solution will bind to the antigen immobilized sensor surface. Here, K_1 and K_2 were determined as the affinity constants of unlabeled/labeled with Au NP, respectively. In the third immunoreaction, the secondary Ab labeled with AuNP was injected over the Ab-antigen-sensor surface. Here, K_3 was determined as the affinity constant between Au NP labeled secondary Ab and the Ab-Antigen-sensor surface. Affinity constants were calculated from the SPR signal change due to binding labeled/unlabeled Ab onto the onto the sensor surface.



Scheme 1: Concept of indirect competitive inhibition using Au nanoparticle labeling antibody.

3. Results and discussion

LSPR effect is considered the signal amplification. It is not the amplification of the sensitivity. It is assumed here that the sensitivity is determined by the affinity constant of immunoreaction. Affinity constants were calculated to 1.5 × 10^9 M^{-1}, 4.7× 10^8 M^{-1} and 3.9× 10^7 M^{-1} for primary Ab, primary Ab-AuNP conjugate and secondary Ab-AuNP conjugate, respectively. Here, it was found that the affinity constant between the antibody-AuNP conjugate and the sensor surface has been decreased due to labeling. We also simulated the calibration plot with the obtained affinity constant. It was noticed that the high sensitivity was achieved at 20 femtomolar (fg/L) level when secondary Ab-AuNP were introduced, which was approximately double of primary Ab-AuNP conjugate (37 femtomolar). In the case of unlabeled primary antibody, the limit of detection was only 2 ppt. This result indicates that AuNP labeling remarkably improved the sensitivity due to the decreased affinity constant. Thus it can be conclude that a higher affinity is corresponds to a lower sensitivity in case of secondary immunoreaction.

(1) Suherman, et al., Biosensors and Bioelectronics (2014), Biosensors and Bioelectronics 67 (2015) 356–363

1U32

細胞呼吸活性評価のための高空間分解能バイオ LSI の開発

○井上（安田）久美，橋　由佳，伊野浩介，珠玖　仁，末永智一（東北大）

Development of Bio-LSI with high spatial resolution for estimation of cell respiratory activity

Kumi Y. Inoue, Yuka Hashi, Kosuke Ino, Hitoshi Shiku, Tomokazu Matsue (Tohoku University)

１．目的

電気化学的手法を用いた細胞呼吸活性測定は非侵襲的な測定が可能であり，移植医療現場や薬剤スクリーニングにおける細胞バイアビリティ評価への応用が期待されている．これまで，走査型電気化学顕微鏡（SECM）により微小電極を走査して受精卵周囲の酸素濃度勾配を測定し，受精卵の呼吸活性から胚を選別する手法[1]が実用化されている．しかし，SECM はプローブ電極が壊れやすく扱いが難しいという問題がある．チップ型デバイスの研究も進んでいるが[2]，細胞周囲の濃度勾配を高精度に検出できる程度の電極数を集積化するのは困難である．そこで，我々は 400 個の作用電極を集積化したチップ型デバイス「バイオ LSI」[3]の利用を検討してきた．しかし，従来の電極間隔 250 μm のバイオ LSI では，空間分解能が低く，精度の良い測定ができなかった．そのため，本研究ではフォトリソグラフィにより電極間隔を狭めた高空間分解能バイオ LSI を試作し，ヒト肝がん由来細胞株（HepG2）スフェロイドをモデルに呼吸活性測定への利用を検討した．

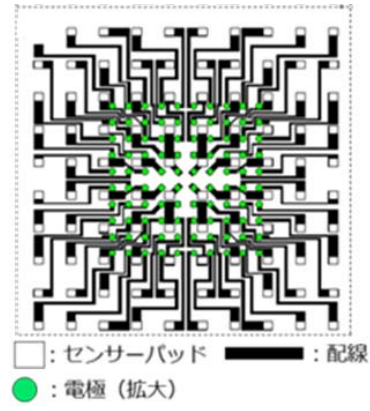


Fig. 1 高空間分解能バイオ LSI のデザイン

２．実験

既存の LSI 基板上の 250 μm 間隔のセンサーパッドからフォトリソグラフィにより配線を延ばして，125 μm の間隔で直径 20 μm の電極を 8×8 配置した（Fig. 1）．バイオ LSI のウェルに測定溶液 ERAM-2 を満たして −0.5 Vvs.Ag/AgCl を印加し，電流値 I_{BG} を測定した．次に，バイオ LSI 上にスフェロイドを播種し，同様に−0.5 V vs. Ag/AgCl を印加して電流値 I を測定し，I と I_{BG} との差を ΔI とした．定常電流は反応種濃度に比例するため，C を測定電極上の酸素濃度，C_{BG} を スフェロイドを置く前の酸素濃度（0.209 μmol/cm^3）とすると，$C=C_{BG}\times(I/I_{BG})$と表される．Rs をスフェロイドの半径，x をスフェロイドと電極の中心間距離として， Rs/x に対する C をプロットし，その傾きから沖合とスフェロイド表面の酸素濃度差 ΔC を導き，酸素消費速度 $F=2\pi RsD\Delta C$ を求めた[1]．ただし，D は酸素の拡散係数であり，2.18×10^{-5} cm^2/s を用いた．

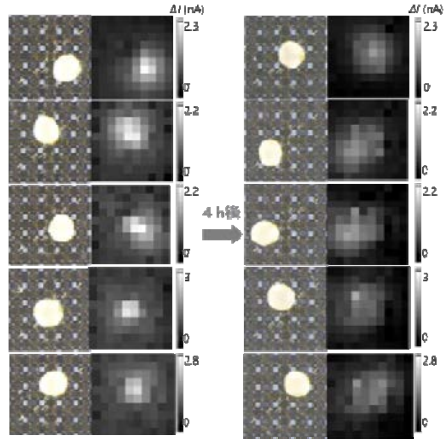


Fig. 2　活性変化モニタリング

３．結果および考察

同一のスフェロイドをグルコース不含 PBS 中で 4 時間インキュベートして細胞の活性を低下させ，その変化を高空間分解能バイオ LSI と SECM によってモニタリングした．スフェロイドを弱らせると，ΔI も減少し，電気化学イメージングによって細胞の活性を評価できる可能性が示唆された（Fig. 4）．しかし，F 値で評価した場合，SECM ではスフェロイドを弱らせると明らかに呼吸活性が低下する結果が得られたが，バイオ LSI では，むしろ弱らせたスフェロイドのほうが高い呼吸活性を示す傾向があった．細胞の代わりにグルコースオキシダーゼを修飾したガラスビーズを用いて検討を行った結果，1×10^{-13} mol/s 程度の酸素消費の測定の場合，バイオ LSI では誤差が大きくなる結果が得られており，今後，バイオ LSI による簡易な細胞呼吸活性定量を目指すためには，従来の F 値に代わる新たな計算方法を検討する必要があると考えられる．

(1) H. Shiku, T. Shiraishi, S. Aoyagi *et al.* , *Anal. Chim. Acta*, 522, 51 (2004).
(2) Y. Date, S. Takano, H. Shiku *et al.*, *Biosens.Bioelectron*. **30**, 100 (2011).
(3) K. Y. Inoue, M. Matsudaira, R. Kubo *et al.*, *Lab Chip*, **12**, 3481 (2012).

1U33

化学イメージセンサを用いた新規細胞遊走アッセイ

○宮本浩一郎，于　冰，吉信達夫（東北大）

Novel cell migration assay utilizing SPIM-mode of chemical imaging sensor

Ko-ichiro Miyamoto, Bing Yu, and Tatsuo Yoshinobu (Tohoku Univ.)

１．目的

細胞試料の評価法の一つとして、遊走性・増殖能評価(cell migration assay)がある。従来法では、細胞層に形成した欠損部を顕微鏡の光学観察により評価しているが、本研究では、半導体化学イメージセンサ [1] を応用した Scanning Photoinduced Impedance Microscopy (SPIM)[2] に着目した。この手法は、センサ表面におけるインピーダンス分布を可視化する手法であり、我々は、欠損部の周縁において細胞が増殖・遊走することにより、細胞層のインピーダンス分布に変化が生じると考え測定を試みた。

２．実験

本研究の測定系を図 1 に示した。最初に、ヒト腸管上皮モデル細胞である Caco-2 株を、セルカルチャーインサートの透過性メンブレン上に単層培養した。その際に、直径 1 – 2 mm の円筒形のテフロン製ジグを設置してから細胞蒔種・培養することで、細胞層に円形の欠損部を形成した。

次に、試料をセンサ上に設置して化学イメージの取得を行った。試料のコンタミネーションを防止しながら再現性よく設置するため、専用の測定ウェルを設計し、さらにメンブレンをセンサ面に密着させるための荷重も検討した。

化学イメージセンサの測定系は我々の過去の報告で使用したものと同一であり、強度変調したレーザ光を対物レンズで集光し、XY ステージによってセンサ(シリコン基板)裏面を走査する。SPIM 測定を行うためにデバイスを反転領域にバイアスし、光励起によって発生する交流光電流を照射位置ごとに記録した。その後、この光電流分布より試料のインピーダンス分布を求めた。

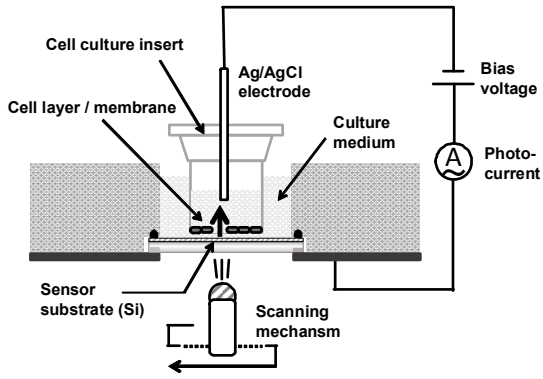


図 1: SPIM 細胞測定系概略

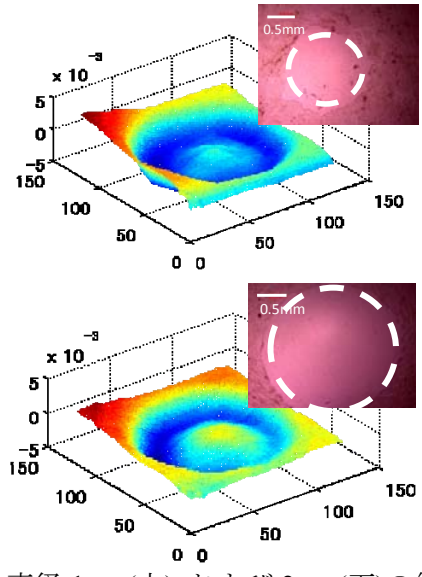


図 2: 直径 1mm(上) および 2mm(下)の細胞層欠損部における光電流像

３．結果および考察

直径 1 mm および 2 mm のテフロン製ジグによって、細胞層に異なる大きさの欠損部を有する試料を作製した。測定結果を図 2 に示す。測定領域の大きさは 12 mm x 12 mm (10 pixel/mm)であり、直径 10 mm 程度の円形領域は透過性メンブレンの外形に対応する。その中央に電流が増強されている領域があり、この部分が細胞の欠損部の大きさに対応していることが確認された。欠損部周辺はコンフルエントな単層細胞層であり、細胞密度が高く、かつ細胞同士の結合によってインピーダンスが高い領域であるために光電流が抑制される。一方、細胞欠損部はインピーダンスが低くなる。これらの結果より、細胞層の電気的な特性をマッピングする新規細胞アッセイを提案する。

(1) M. Nakao, T. Yoshinobu and H. Iwasaki, *Sens. Act. B* **20**, 119 (1994).
(2) L. Chen, Y. Zhou, S. Jiang, J. Kunze, P. Schmuki and S. Krause, *Electrochem. Commun.* **12**, 758 (2010).

U　会　場

第　2　日

2U03-受2U11

2U03

電解質ゲート型高分子トランジスタの作製とその化学センサ応用

○南木　創，南　豪，時任静士（山形大）

Development of an Electrolyte-gated Polymer Field-effect Transistor and Its Chemical Sensing Application

Tsukuru Minamiki, Tsuyoshi Minami, and Shizuo Tokito (Yamagata Univ.)

１．目的

高分子トランジスタは柔軟性などの機械的特性に優れ，塗布法による簡便な作製が可能な電子デバイスであることから，化学センサのプラットフォームとして魅力的である[1]．我々は，高分子トランジスタをベースとしたセンサデバイスの構築にあたり，電解質ゲート型構造に着目している．本構造は，電解質溶液をゲート誘電体として用いることで，電気二重層キャパシタによる低電圧駆動を容易に達成することができる[2]．また，トランジスタの活性層にレセプタを導入すれば，標的化学種の捕捉によって生じるトランジスタ特性変化によって，その捕捉・認識情報を読み出すことができると期待される．今回，側鎖にカルボキシ基を有するポリチオフェンを活性層に用いた電解質ゲート型トランジスタを作製し，標的種として生体アミン類の捕捉とその電気的検出を試みたので報告する．

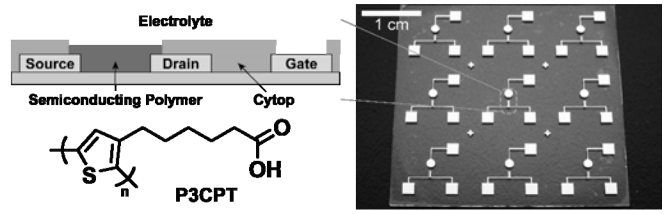


Fig. 1 Schematic structure of the designed electrolyte-gated polymer FET. A photograph shows the fabricated sensing devices (nine devices in the picture).

２．実験

はじめに，ポリチオフェン誘導体 (poly[3-(carboxypentyl)-thiophene-2,5-diyl] (P3CPT[3], Fig. 1)) を用いたUV/Vis 滴定実験をおこない，その生体アミン捕捉能を光学的に評価した．次に，P3CPT を活性層として高分子トランジスタの作製をおこなった．トランジスタのソース/ドレインおよびゲート電極 (Au, 50 nm) は，すべて同一基板上に形成した. 半導体部とゲート電極部の分離および電極封止には, フッ素系高分子 (Cytop) を用いた．P3CPT を成膜後，全体を覆うように電解質溶液 (10 mM MES 緩衝液, pH 5.5) を滴下して電気特性の評価をおこなった．作製したトランジスタの基本特性を評価した後，電解質溶液中に各生体アミン類を添加することで，その検出能を評価した．

３．結果および考察

UV/Vis 滴定実験では， P3CPT の DMSO 溶液において，ヒスタミンの添加に伴う吸収スペクトルの変化が観測され，当該ポリマーが生体アミン種と相互作用できることを確認した．次に，P3CPT を用いて作製した高分子トランジスタの基本特性を評価した．その結果，高分子トランジスタは，緩衝液 (pH 5.5) を誘電体として用いることで, 低電圧 (< 0.3 V) でも安定して駆動することがわかった．そこで，続いて作製したデバイスを用いて生体アミン類の滴定実験をおこなった．その結果，ヒスタミンの濃度増大に伴う電流値の大幅な増加が見られた．これはチャネルとなる半導体/溶液界面にヒスタミンが捕捉されたことにより，チャネルコンダクタンスが向上したことに起因すると推察される．また，他の化学種との間に応答差がみられた (Fig. 2)．これは，各化学種と P3CPT の結合親和性を反映した結果と考えられる．以上より，本電解質ゲート型高分子トランジスタが，ヒスタミンを始めとする生体アミン種を電気的に検出できる価値ある知見を見出した．より詳細な内容は当日発表する．

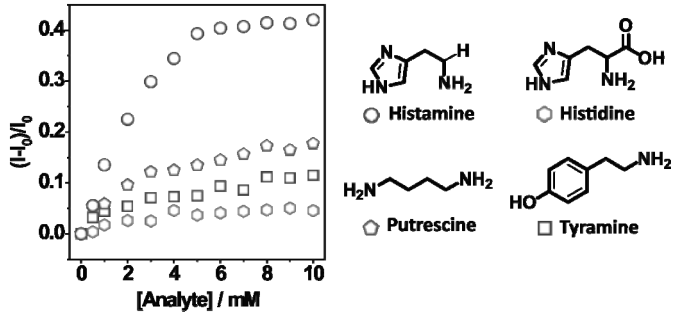


Fig. 2 Changes in output current of the polymer transistor by adding analytes at various concentrations.

(1) T. Minamiki, T. Minami, P. Koutnik, P. Anzenbacher, Jr., S. Tokito, *Anal. Chem.* **88**, 1092 (2016).
(2) T. Fujimoto, K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8983 (2013).
(3) P. Bäuerle, K.-U. Gaudl, F. Wurthner, N. S. Sariciftci, H. Neugebauer, M. Mehring, C. Zhong, K. Doblhofer, *Adv. Mater.* **2**, 490 (1990).

2U04

ジピコリルアミンを修飾した延長ゲート型有機トランジスタによる水銀(II)イオン検出

○南　豪，佐々木由比，南木　創，時任静士（山形大）

Detection of Mercury(II) Ion using an Extended-Gate Type Organic Transistor Functionalized with a Dipicolylamine Derivative

Tsuyoshi Minami, Yui Sasaki, Tsukuru Minamiki, and Shizuo Tokito (Yamagata Univ.)

１．目的

重金属類の排出に伴う水質や土壌の汚染は，世界的に重大な環境問題のひとつに挙げられている．特に水銀化合物類は，人体に取り込まれると中枢神経疾患等の深刻な障害を引き起こすことから，排出が厳しく制限されている．従来の分析法としては，原子吸光分光法 (AAS) や原子蛍光分光法 (AFS)，誘導結合プラズマ-質量分析法 (ICP-MS) 等が用いられている．これらの分析法は感度や信頼性に優れている一方で，測定に時間を要することや高価な機器の導入が必要となるなど，簡便な分析手法とは言い難い．これまで我々は，延長ゲート型有機トランジスタ (OFET) に基づく種々のセンサデバイスの開発に取り組んできた [1]．

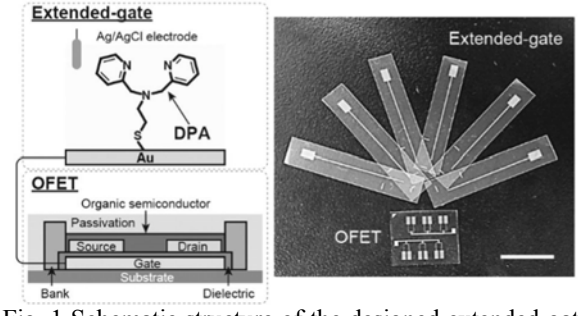


Fig. 1 Schematic structure of the designed extended-gate type OFET. A photograph shows the fabricated sensing devices (six devices in the picture).

OFET は，集積が容易，柔軟な機械的特性，安価な製造工程の適用が可能といった特徴を有する電子デバイスであり，新しいセンサデバイスのプラットフォームとして期待できる．本研究では簡便な水銀(II)イオン (Hg^{2+}) 検出法の提案を目指し，Hg^{2+}に対し結合親和性を有するジピコリルアミン誘導体 (DPA)[2] を化学修飾した新たなセンサデバイスを作製して，その検出能を評価したので報告する [3]．

２．実験

本実験系に用いた OFET の構造を Fig. 1 に示す．当該デバイスは自己組織化単分子膜と酸化アルミニウムを組み合わせた二層誘電体層を用いることで，低電圧駆動 (< 1 V) を達成した．さらに，π共役高分子を半導体層に適用し，フッ素系高分子による素子の封止をおこなうことで，大気下での安定した駆動を実現している [1]. 検出部位となる延長ゲート電極 (Au) には，チオール末端基を有する DPA (2-(bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)ethane-1-thiol)) を化学修飾した. 最後に, OFET と延長ゲート電極を接続し，水溶液中における Hg^{2+}検出能を評価した．

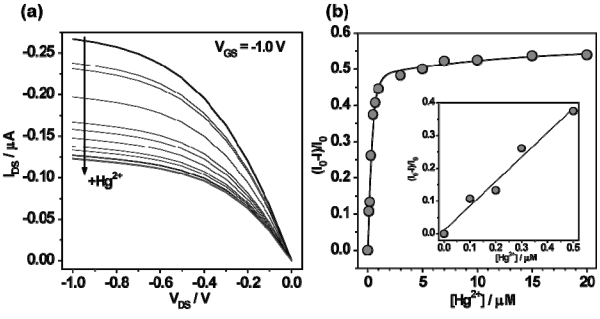


Fig. 2 (a) I_{DS}-V_{DS} characteristics of the OFET upon addition of increased amounts of Hg^{2+} in a HEPES buffer solution (10 mM) with NaCl (100 mM) at pH 7.4 at r.t. (b) Titration isotherm corresponding to the Hg^{2+}-induced I_{DS} change.

３．結果および考察

HEPES 緩衝液中において Hg^{2+}の滴定実験をおこなった．その結果, Hg^{2+}濃度増大に伴ってドレイン電流値の減少が観測された (Fig. 2a). 本現象は, DPA が Hg^{2+}を捕捉し，トランジスタのコンダクタンスが低下したことに起因すると考えられる．ドレイン電流値の濃度依存性より (Fig. 2b), 検出限界は 9.9 ppb と見積もられ，本センサデバイスは既存の光学的な Hg^{2+}検出法と比べ遜色ない感度を有することを確認した．本結果は，OFET と金属配位能を有するレセプタ分子を組み合わせることにより，安価かつ簡便な重金属イオン種の検出法を提供し得ることを示唆するものである．作製した延長ゲート電極の評価や，他の金属イオン種に対する選択性など，仔細な内容は当日発表する．

(1) T. Minami, T. Minamiki, S. Tokito, *Chem.Commun.* **51**, 9491 (2015).
(2) D. C. Bebout, A. E. Delanoy, D. E. Ehmann, M. E. Kastner, D. A. Parrish, R. J. Butcher, *Inorg. Chem.* **37**, 2952 (1998).
(3) T. Minami, Y. Sasaki, T. Minamiki, P. Koutnik, P. Anzenbacher, Jr., S. Tokito, *Chem. Commun.* **51**, 17666 (2015).

2U05

電位応答型局在表面プラズモンセンサの高機能化の試み

○秋吉一孝，渡邊　智，川脇徳久，西　弘泰，立間　徹（東大生研）

Development of Potentiometric Localized Surface Plasmon Resonance Sensors
Kazutaka Akiyoshi, Satoshi Watanabe, Tokuhisa Kawawaki, Hiroyasu Nishi, and Tetsu Tatsuma
(Inst. Ind. Sci., Univ. of Tokyo)

１．目的

金属ナノ粒子に特定波長の光を照射すると、金属表面の自由電子の集団的な振動を励起できる。この現象を局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）と呼ぶ。その共鳴波長は、粒子周囲の屈折率が増大するとレッドシフトするため、アフィニティセンサとして利用できる。これが LSPR センサ[1]であり、金属膜を利用した従来の SPR センサより光学系が単純で、小型化・低コスト化できるが、試料溶液を透過する光を観測するため、色や濁りのある血液などの試料には適用しにくい。当研究室では、金属ナノ粒子と半導体が接触した状態で LSPR 波長の光を照射した際、金属ナノ粒子から半導体へ電子が移動するプラズモン誘起電荷分離（PICS）現象を見出した[2]。本研究では、PICS に基づく電位応答を直接出力することで、試料に光を通す必要のない新規 LSPR センサを開発し（Fig. 1）[3]、さらにその感度などの特性向上を目指した。その際、屈折率感度が高いことで知られる異方性ナノ粒子[1]、ここでは銀ナノキューブ（AgNC）を用いた。

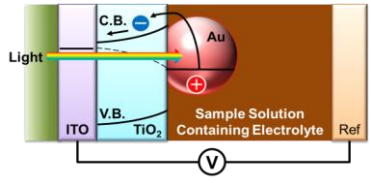


Fig. 1. 電位応答型 LSPR センサの原理図.

２．実験

ITO 透明電極を 500 ℃で加熱しながら酸化チタン（TiO_2）前駆体溶液を噴霧し、膜厚約 70 nm の TiO_2 を製膜した。次に、市販の直径 40 nm の球状金ナノ粒子（AuNP）を TiO_2 上に静電的に吸着させた。この電極基板を銀／塩化銀参照極とつないで電解液に浸し、単色光（光子数 5.0×10^{15} photons cm^{-2} s^{-1}）を照射し、各波長における電極電位の変化を測定した。さらに、AuNP を厚さ 6 nm 程度の TiO_2 で被覆したコアシェルナノ粒子（Au@TiO_2）や直径 80 nm 程度の AgNC を用いて同様に電位応答測定を試みた。

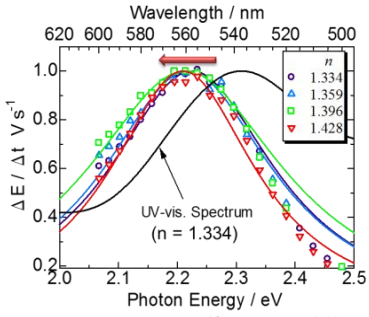


Fig. 2. Au/TiO_2/ITO 基板の光電位アクションスペクトルとフィッティングカーブ.

３．結果および考察

Au/TiO_2 基板に、波長を変えながら単色光を照射したときの電位変化を電解質水溶液中で測定した。AuNP に光を照射すると、AuNP 中の自由電子が共鳴し、PICS[2] によって TiO_2 の伝導帯へと電子が移動する。その結果、電極の電位が負にシフトするので、それを応答として検出できる（Fig. 2）。グラフの形状は、消光（＝吸収＋散乱）スペクトルとおおよそ一致した。また、溶液にグリセリン（屈折率 n = 1.473）を加えて屈折率を高くすると、ピークは長波長側へシフトした（Fig. 2）。スペクトルをローレンツフィッティングしてピーク波長を求め、試料溶液の屈折率に対してプロットしたのが Fig. 3 である。この直線の傾き、すなわち屈折率感度は 33 ± 4 nm RIU^{-1}（RIU: 屈折率単位）であった。また、色と濁りのある液体試料としてコーヒーを用いた場合でも LSPR 由来のピークを観測できた。

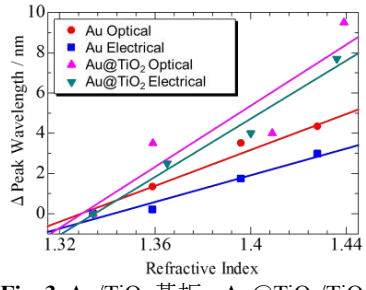


Fig. 3. Au/TiO_2 基板、Au@TiO_2/TiO_2 基板における光学および電位ピーク波長の屈折率依存性.

さらに、Au@TiO_2 を用いて電位応答型センサを作製した。屈折率感度は 72 nm RIU^{-1} であり、TiO_2 に担持した Au@TiO_2 の光学的な屈折率感度と同等の値であった（Fig. 3）。Au@TiO_2 は、AuNP 全体が TiO_2 に被覆されることで、電子の振動が粒子全体に広がるため、溶液の屈折率変化の影響を受けやすく、屈折率感度が高いものと考えられた。また、AgNC を用いた感度向上の試みについても報告する。

(1) K. M. Mayer and J. H. Hafner, *Chem. Rev.* **111**, 3828 (2011).
(2) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(3) T. Tatsuma, Y. Katagi, S. Watanabe, K. Akiyoshi, T. Kawawaki, H. Nishi, and E. Kazuma, *Chem. Commun.* **51**, 6100 (2015).

2U06

バイポーラ電極を用いた新規測定システムの開発

○池川未歩[a]，高野真一朗[a]，井上(安田)久美[a]，伊藤(佐々木)隆広[a]，伊野浩介[a]，
珠玖　仁[a]，末永智一[a,b]（[a]東北大院環境，[b]東北大 WPI-AIMR）

Development of novel detection system using bipolar electrode

Miho Ikegawa,[a] Shinichiro Takano,[a] Kumi Y. Inoue,[a] Takahiro Ito-Sasaki,[a]
Kosuke Ino,[a] Hitoshi Shiku,[a] and Tomokazu Matsue[a,b]
(Graduate school of Environmental Studies, Tohoku University[a], Tohoku University WPI-AIMR[b])

１．目的

バイポーラ電気化学の計測への応用は，2000 年ころから Crook らのグループを中心にさまざまな方法が報告されている[1]．我々はこれまで Close 型バイポーラ電極システムを用いた検出法の検討を行ってきた[2]．図 1 のように測定セルにサンプル溶液を入れ，補助セルに酸化還元種の溶液を入れ，両セル間をつなぐバイポーラ電極を設置する．両セルに駆動電極を設置して，それぞれポテンショスタットの作用極端子および対極端子に接続する．測定セル内のバイポーラ電極上で起こる測定対象物質の酸化還元反応が系全体の律速反応となる条件にして，ポテンショスタットで駆動電極に電位を印加すると，測定対象物質をアンペロメトリックに検出することができる[2]．本研究では，この原理を利用した多点デバイスの開発を行った．本デバイスは対極と参照極を補助セルに設置しているため，対極と参照極各 1 本で複数の計測を行うことができる．また，参照電極と測定セルが分離しているため，参照極由来の溶出物が測定系に影響を与えない利点がある．図 2 に示すような 6 つの測定セルに 1 つの補助セルを共有した「Hana 型電極デバイス」を作製し，フェロセンメタノールをモデル検出物質として，作製したデバイスでアンペロメトリー法での定量を検討した．

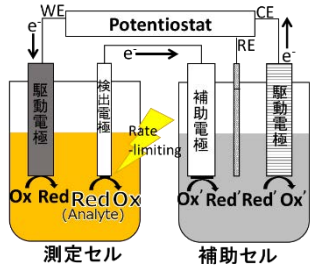


図１　測定原理

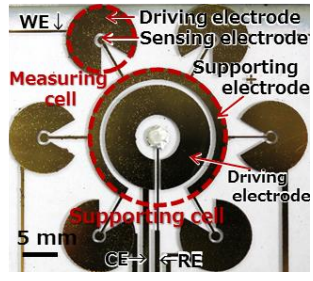


図２　Hana 型電極デバイス

２．実験

フォトリソグラフィによりガラス基板上に電極パターンを作製した．電極材料には金を用い，参照電極部分には塩化銀インク(BAS Inc.)を塗布した．検出電極上の反応が系全体の律速となるように，補助電極と駆動電極の面積は，検出電極面積の 60 倍および 53 倍以上とした．測定セルに 0-0.5 mM のフェロセンメタノール（FMA）溶液（0.1 M HEPES，0.1M KCl 含む，pH 7.0）を入れた．補助セルには 2.5 mM のフェロシアン化カリウムと 2.5 mM のフェリシアン化カリウムを含む混合溶液（0.1 M HEPES，3M KCl 含む）を入れた．ポテンショスタットで−0.2V を 30 sec 印加しクロノアンペロメトリ測定を行った．測定セルの駆動電極は，対象のセルのみポテンショスタットの作用極端子に接続し，それ以外の測定セルの駆動電極は open のまま測定した．

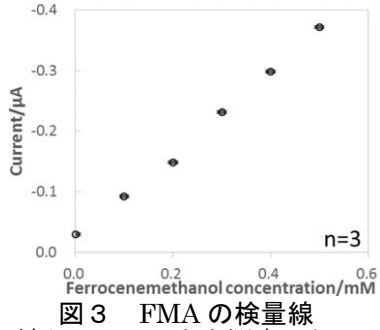


図３　FMA の検量線

３．結果および考察

クロノアンペログラムの 22-25 sec の平均電流値を FMA 濃度に対してプロットし，検量線を作成した結果，FMA 濃度増加に伴い線形的な電流値の増加が確認された（図３）.作製した Hana 型デバイスにより FMA の定量検出が可能であることがわかった．今後，本 Hana 型電極デバイスの各種のマルチ電気化学センサへの応用が期待できる．

1) S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, R. M. Crooks, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 10438 (2013)
2) 井上，高野，池川，伊野，珠玖，末永，*2015 年電気化学秋季大会講演要旨集*, 31 (2015)

2U07

匂いセンサとしてのマウス嗅覚系の超高感度･高識別性

○佐藤孝明（産業技術総合研究所）

Supersensitive Detection and Discrimination of Odors by Murine Olfactory System as an Odor Sensor

Takaaki Sato (Natl. Inst. of Advanced Indus. Sci. and Technol.)

１．目的

嗅覚受容体を機能発現させた細胞センサを利用した嗅覚代替センサの開発を目指し、その設計に必要な嗅覚における匂い検知・識別能とその原理を理解するための基礎研究を行っている．今回，Y 迷路を用いたマウス行動実験において，機器分析では識別が困難な鏡像異性体合の検知閾値および識別閾値を調べた．野生型マウスと全背側嗅覚受容体欠損マウスの閾値を比較し，背側受容体の高感度性および高識別能への寄与を検討した．さらに，匂い刺激の特徴を表現するための 2 次中枢での信号処理系における抑制信号系の寄与も検討した [1].

２．実験

マウスの匂い検知閾値及び識別閾値は行動実験により調べた．口渇状態におかれたマウスは，1 匹ずつ，Fig.1 に示す Y 迷路中に共通端から入れられ，左右分岐中央付近を流れる異なるビーム状の匂い（匂いプルーム様）を検知（匂い vs 溶媒）･識別（匂いペア）し，正解に設定された匂い呈示側に進むと，報酬として飲水を許される．匂い呈示側はランダムに変更し，18 回試行/日の正解率を野生型マウスおよび背側全嗅覚受容体欠損マウスそれぞれ 6 匹分で平均値を求め，高濃度側から希釈しながら低濃度側での検知･識別成績を調べ，t 検定（$P < 0.05$）で偶然と異なるといえる成績を示した最低濃度として閾値濃度を求めた [1].

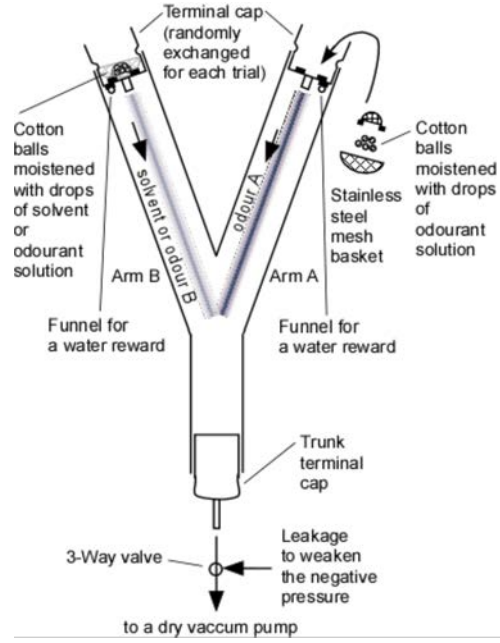


Fig. 1 Y-maze with odor plume-like flow along the central axis of each branch

３．結果および考察

野生型マウスはワインラクトン鏡像異性体ペアおよびカルボン鏡像異性体ペアの両者について，ppq(10^{-15} v/v)以下の検知閾値を示し，超高感度な匂い検知能を持つことが分った．識別閾値についても検知閾値にほぼ同等に低く，超高感度な識別能を持つことが明らかとなった [1]．これらは，GC-MS の検出限界濃度が ppb(10^{-9} v/v)レベルであることを考えると，マウスの嗅覚は驚くべき匂い高感度性を実現していることを示している．一方，背側全嗅覚受容体欠損マウスは(－)鏡像異性体については野生型マウスに匹敵する超高感度な検知能を示したが，(＋)鏡像異性体に対しては選択的で顕著な感度低下を生じていることが分った [1]．さらに，一方あるいは両者を検知できる(－)鏡像異性体の検知閾値から上の広い濃度範囲で，鏡像異性体ペアを識別できない「識別パラドックス」が起きることを発見した [1]．野生型マウスと異なり，背側全受容体欠損マウスでは検知閾値と識別閾値が大きく相違する，すなわち，検知はできても識別ができないという結果は，同じ高感度の腹側受容体と背側受容体の信号が匂い情報表現のために同等に扱われるのではなく，高感度で特異性が高い少数の背側受容体の信号が匂いの特徴を表現するために不可欠であることを示唆している．これらの結果は，高感度で特異的な受容体の信号により活性化される嗅覚 2 次中枢のフィードフォワード抑制信号によって，その刺激に特徴的な要素情報が自動的に強調される階層的要素情報符号化説 [1-3] によって説明することができる．このモデルからカルボン鏡像異性体の識別に不可欠と推定される(－)カルボン鏡像異性体選択的高感度受容体が背側受容体であることもゾーンマーカーの同定により確認された．

(1) T. Sato, R. Kobayakawa, K. Kobayakawa, M. Emura, S. Itohara, et al., *Sci. Rep.* **5**, 14073 (2015).
(2) H. Hamana, M. Kizumi, J. Hirono, and T. Sato, *Chem. Senses* **28**, 87 (2003).
(3) T. Sato, J. Hirono, H. Hamana, T. Ishikawa, A. Shimizu, et al., *Anat. Sci. Int.* **83**, 195 (2008)

2U08

RuO_2-Ta_2O_5触媒上での炭酸水素イオンの酸化

○本田愛，盛満正嗣（同志社大）

Oxidation of HCO_3^- on RuO_2-Ta_2O_5 catalyst

Ai Honda and Masatsugu Morimitsu (Doshisha Univ.)

１．目的

HCO_3^-は河川水や血液中の主要な陰イオンであり，その定量にはアルカリ度法やガス分析を用いる方法が用いられているが，電気化学センサによる HCO_3^-の分析は行われていない．一方，当研究室では，RuO_2-Ta_2O_5触媒を検知極に用いると HPO_4^{2-}の酸化電流から 4 桁に及ぶ広い範囲で濃度を決定することが可能であり，HPO_4^{2-}を電気化学的に定量できることを報告した [1]．本研究では，他のイオンに対する RuO_2-Ta_2O_5触媒の応答特性を調べるため，HPO_4^{2-}と同じオキソ酸であるHCO_3^-についてCVやNPVで電極反応を調べるとともに，CA で測定した酸化電流と HCO_3^-濃度との関係を研究した．

２．実験

RuO_2-Ta_2O_5触媒は，Ru(III)と Ta(V)を溶解した前駆体溶液を Ti ディスク上に塗布して，260 ºC で熱分解する操作を繰り返し，薄膜状に形成した．得られた触媒は XRD，SEM で分析した．電気化学測定には三電極式セルを用い，基本液として 50 mmol/L の KCl 溶液を調整し，これに $KHCO_3$ を種々の濃度で添加したものを試験液とした．静止浴での CV や NPV の結果から電極反応を検討し，回転円盤電極での CA によって種々のHCO_3^-濃度における酸化電流を測定し，濃度との関係を調べた．いずれの測定も 30 ºC で行った．

３．結果および考察

XRD と SEM の結果から，本研究の条件で合成した RuO_2-Ta_2O_5触媒は非晶質の混合酸化物であり，その表面形態は平坦部とクラックから構成されていることが判った．この触媒を用いて基本液と $KHCO_3$ を添加した試験液で CV を測定した．一例として，Fig. 1 に示したように，基本液では 1 V 付近で酸素発生による酸化電流が生じたのに対して，10 mmol/L の $KHCO_3$ を添加した試験液では，基本液には見られなかった 0.85 V 付近からの酸化電流が観察され，その酸化電流密度は $KHCO_3$ 濃度とともに増加したことから，この触媒上で HCO_3^-が酸化されることが明らかとなった．また，NPV の結果に拡散限界電流が見られたことから，CV の形状を考慮して不可逆系の酸化反応に対する化学量論比の解析方法 [2] を参考に反応機構を検討した．NPV で得られた酸化電流密度と電位のデータを，様々な還元体と酸化体の化学量論比に対する電流密度の関数を用いて解析した結果，拡散限界電流密度 i_d と酸化電流密度 i の関数 $\log\{i^2/(i_d-i)\}$が電位 E との間で唯一直線関係を示し，この酸化反応の化学量論比は 1 : 2 であることが判った．このような結果と炭素の pH－電位図から，RuO_2-Ta_2O_5 触媒上での HCO_3^-の酸化反応を下記のように推定した．

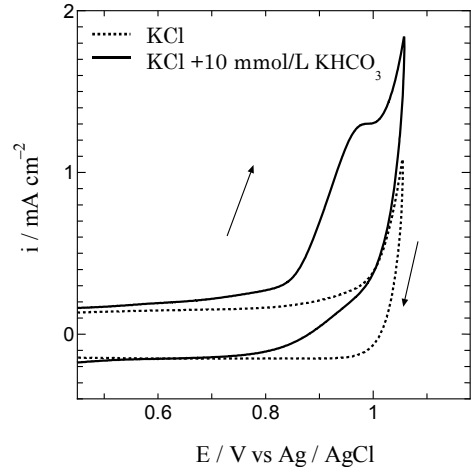


Fig.1 Cyclic voltammograms of RuO_2-Ta_2O_5 in 50 mmol/L KCl solutions with and without $KHCO_3$ at 5 mV/s at 30 ºC.

$$HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O \rightarrow 2HCO_4^- + 5H^+ + 4e^-$$

一方，HCO_3^-の酸化が生じる電位で CA を行った結果，HCO_3^-濃度が 0.010～1.0 mmol/L の範囲で酸化電流密度が濃度に比例し，RuO_2-Ta_2O_5 触媒を検知極として，HCO_3^-を直接電気化学的に定量できる可能性が明らかとなった．

参考文献

(1) 津熊崇湖，張天，盛満正嗣，第 38 回電解技術討論会講演要旨集，pp.50-53，埼玉(2014).
(2) R. Marassi, J. Q. Chambers, and G. Mamantov, *J. Electroanal.Chem.*, 69, 345(1970).

特 2U09

定電位電解式ガスセンサの基礎および実用化に関する研究開発

○今屋浩志（理研計器株式会社）

Basic and practical study of electrochemical gas sensor
Hiroshi Imaya, (Riken keiki Co.,Ltd.)

---

1. 目的

石油化学プラント、化学工場や半導体産業の発展に伴い、製造工程で使用される CO,H2S, Cl2,HCl などの種々の毒性ガス検知に電気化学式ガスセンサが用いられてきている。例えば、化学工場、半導体製造工場などのプロセスからの漏洩検知や製鉄所、地下トンネル等での作業者が携行し、作業者の安全管理などに広く使用されている。

これらのガスは、毒性が非常に強く、許容濃度（TLV:Threshold Limit Value）は、ppb もしくは ppm オーダーであり、低濃度検知が必要となっている。また、人体への影響だけでなく、腐食性があるものもあり、装置への影響も問題となっている。年々、その管理濃度は低くなる傾向となっている。

著者らは、電気化学式ガスセンサの電極触媒、ガス透過膜、電解液などの基礎研究を通じて、高感度化、選択性の向上を行った電気化学式ガスセンサの実用化を行ってきた。ここに、その研究成果の一部を以下に報告する。

2. 原理

定電位電解式センサの基本構成は、作用電極、参照電極、対極、電解液とガス透過性膜である。作用電極としては、フッ素樹脂製多孔質膜(polytetrafluoroethylene:PTFE)に金属電極を一体成形したガス透過性電極が用いられる。ガス透過性電極には、スクリーン印刷法や蒸着法などにより金属触媒層を形成させている。

作用電極－参照電極間には、ポテンシオスタット回路で電気化学的に対象ガスが酸化（もしくは還元）できる電位が印加されている。ガス透過性膜の微細な孔を通り抜けた対象ガスは、作用電極により酸化（もしくは還元）される。それに伴って、対極では、対反応の還元（もしくは酸化）反応が起こり、回路に電流が流れる。この時、反応ガス濃度と検出電流とは比例する。既知の濃度のガスにより電解電流を測定し、検量線を求めておけば、測定対象とするガスを供給したことで発生する電流から濃度を決定することができる。

3. 定電位電解式 H_2 センサ

燃料電池の負極に代表されるように H_2 酸化反応には電極は Pt 系の電極触媒が使用される。Pt 系電極触媒は反応性が高いため、対象ガスである H_2 だけでなく、共存ガスに対する反応性も高く、選択性が悪くなる。本センサにおいては、Au の微粒子である Au 黒を使用することで、選択性を改善した。その一例を示すと、0.5%　イソプロピルアルコールに対して、Pt 黒を電極触媒に使用した場合、H_2　73%と等価な出力をなる。一方、Au 黒では、H_2 500ppm と等価な出力となり、選択性が大幅に改善した。さらに、H_2 ガスは拡散性が良いことから、ガスの導入量を制限するセンサの構造面の改良により、1 時間の 1% IPA 接触に対しては、H_2 12ppm と等価な出力になり、選択性をさらに改善した。

本センサの検出電流は、50ppm から 4%まで直線性を有しており、広い濃度範囲で精度良く測定可能なセンサとなっている。

4. イオン注入によるガス透過膜改質

ガス透過性膜として使用している PTFE 膜に、半導体表面への不純物添加等で利用される表面改質技術であるイオン注入処理を行うことにより、CO センサの特性が感度および選択性が改善されることが分かった。

センサに 1000 ppm の CO ガスを導入し，H^+, He^+, N^+, O^+, Ne^+, Kr^+ を 1×10^{14}～5×10^{15} ions/cm^2 注入した PTFE 膜を用いた注入センサの検出電流（I_g）と未注入センサの検出電流（I_0）、を測定した。注入したイオン種に関わらず、CO に対する検出電流は，未注入センサの検出電流に比べて増加した。I_g/I_0 は 5.5～38 となった。また、H^+と He^+を除くイオン種では、イオン注入量が増えるに従い。I_g/I_0 は増加した。ガス透過膜の表面形状変化により、この膜上に形成された Au の電極活性が著しく変化し、未注入膜では達成できなかった CO 検知が可能となった。

受 2U11

超低消費電力ガスセンサの開発

○大西久男[1]，田畑総一[1]，野中篤[1]，中島崇[1]，鈴木卓弥[2]，長瀬徳美[2]（大阪ガス㈱[1]，富士電機㈱[2]）

Development of the ultra-low power gas sensor
Hisao Ohnishi,[1] Soichi Tabata,[1] Atsushi Nonaka,[1] Takashi Nakajima,[1] Takuya Suzuki,[2] and Tokumi Nagase[2]
(Osaka Gas Co., Ltd.,[1] Fuji Electric Co., Ltd.[2])

１．開発の背景

都市ガス消費の安全・安心を確保する上で都市ガス警報器は重要な役割を担っており、全国で年間約 200 万台販売されている。更に普及率を向上させることが望まれているが、コード配線が必要なため、設置場所制約が生じ、その普及率は現在全国平均 40%前後で停滞してきた。普及率を向上させるためコードレス（電池駆動）化が強く望まれてきたが、メタン検知反応を活性化させるためにセンサ素子を 400℃程度に加熱する必要があり、従来のセンサでは、加熱に数十 mW の電力を要していた。電池駆動化を実現するためには、0.1mW 以下で駆動可能なセンサの開発が目標とされてきた。

２．超低消費電力メタンセンサ技術の開発

１） ナノ柱状構造 SnO_2 薄膜の開発

これまでもガスセンサ薄膜化に挑戦した例はあったものの、長期信頼性を要する用途での実用化は困難とされてきたが、大阪ガスでは、スパッタリング法により「ナノ柱状構造 SnO_2 薄膜」（図 1（a））を開発した[1]。柱状構造化により、表面積が増大し、メタンが迅速に内部まで拡散でき、貴金属担持無しで高いメタン感度を発現する。熱的にも非常に安定で、柱状構造の内部応力緩和効果によりヒートショックにも強く、長期間感度が変化しない特徴も有している。また、厚み方向に連続した熱伝導パスが形成されており、熱伝導が迅速で、短パルス加熱駆動が可能となった（図 1（b））。

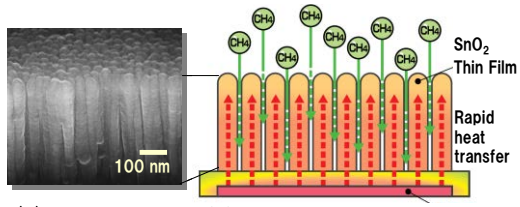


Fig. 1 Nano-columnar structure SnO_2 thin film.

２） 選択酸化触媒層の開発

我々は、メタンのみを透過し誤報原因成分を選択的に酸化除去する機能を付与した。SnO_2 薄膜直上に、薄膜状の第一触媒層（$Sn_{1-x}Pt_xO_2$）を積層し、その上に、厚膜状の第二触媒層（$Pd-Al_2O_3$）を積層して、保温機能および選択性の向上を図った。（図 2 上部）。

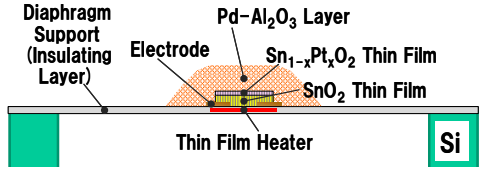


Fig. 2 Micro thin film methane sensor.

３） 超低消費電力化センサ素子の開発

微小薄膜ヒーター上に薄膜メタンセンサを構成し、円形ダイヤフラム支持層を形成した薄膜マイクロメタンセンサを開発した[2]（図 2）。円形ダイヤフラムにより熱膨張等の応力が緩和され、センサ内温度分布も非常に小さい。また、低熱伝導性ダイヤフラム支持により熱散逸の極小化を図っている。被加熱部体積微小化と熱散逸極小化、SnO_2 薄膜の熱伝達迅速性や第二触媒層の保温効果等により、僅か 30 ms 程度の加熱によりメタンに対する大きな感度が発現し、数十秒に一回の低パワー極短パルス（瞬時加熱）駆動により平均消費電力約 0.06 mW の超低消費電力駆動を実現することができた。

４） 多様な設置環境における信頼性確立

平成 20 年に NEDO の委託事業として開始され、平成 21～23 年は日本ガス協会が自主事業として継続実施した「実環境特性変動試験」[3]により得られたデータから多様な実環境での性能変動要因を特定し、それを基に加速評価手法を確立し、長期信頼性を確立することができた。


Fig. 3 Battery-driven city gas alarm.

３．おわりに

本センサを搭載した世界初の電池駆動住宅用火災・ガス警報器を開発し、大阪ガスは世界初の「電池駆動家庭用都市ガス警報器」として 2015 年 5 月販売開始した。コードレス化により、従来難しかった場所にも設置が進み警報器普及率が飛躍的に向上することが期待されている。本技術は、1980 年以来、焼結体型素子が使用されてきた歴史を塗り替え、ガスセンサの MEMS 型素子化新時代の幕開けを先導するものと言える。本技術の実現に関わられた全ての方々に、本紙面をお借りして、深く御礼を申し上げたい。

(1) H. Ohnishi, S. Kudo, T. Matsumoto, M. Ippommatsu, *Proc. the 15th Chem. Sensor Sym.*, **8**, Sup. B (1992).
(2) T. Suzuki, K. Kunihara, M. Kobayashi, S. Tabata, K. Higaki, H. Ohnishi, *Sensors and Actuators B*, **109**, 185 (2005).
(3) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 「次世代高信頼性ガスセンサー技術開発」プロジェクト, http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/kenkyuu_bunkakai_24h_jigo_12_1.html

U　会　場

第　3　日

3U02-3U28

3U02

Zr 添加による多孔質 $CaFe_2O_4$ のガス検知特性

○小畑 賢次[1]、水田 圭介[1]、松嶋 茂憲[1]、小袋 由貴[2]、酒井 剛[2]、萩原 英久[3]、石原 達己[3]
（北九州高専[1]，宮崎大[2]，九大[3]）

CO_2 Sensing Properties of Zr-Added $CaFe_2O_4$ Powder with Porous Structure
Kenji OBATA[1], Keisuke MIZUTA[1], Shigenori MATSUSHIMA[1], Yuki OBUKURO[2], Go SAKAI[2], Hidehisa HAGIWARA[3], Tatsumi ISHIHARA[3] (NIT, Kitakyushu Coll.,[1] Miyazaki Univ.,[2] Kyushu Univ.[3])

１．緒言

半導体ガスセンサにおいて、酸性ガスである CO_2 を検出する場合、CO_2 と強く相互作用する塩基性酸化物が候補となる。[1,2] 最近、異種原子として、Zr を添加するとメソポーラス構造をもつ $CaFe_2O_4$ が合成できることが見出されている。[3] 本研究では、多孔質構造を持つ $CaFe_2O_4$ に関して、CO_2 検知能を有する半導体型ガスセンサへの応用について検討した。

２．実験方法

出発原料には、硝酸カルシウム(II) 四水和物, 硝酸鉄(III) 九水和物を用いた。[3] 前駆体は、各硝酸塩をエタノールに溶解させ、リンゴ酸を金属イオンに対して等モル加えることで調製した。Zr の添加では、ジルコニウムブトキシドを使用した。$CaFe_2O_4$ 粉体は、前駆体粉体を空気中 700 °C で 12 時間処理することで調製した。

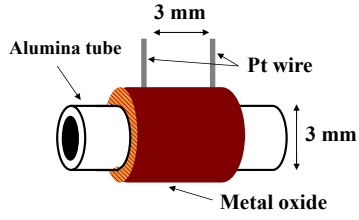


Fig. 1 Schematic of the CO_2 sensor using the $CaFe_2O_4$-based material.

Fig. 1 には、本研究におけるセンサ素子の模式図を示している。センサ素子は、アルミナ管に Pt 線を巻き付け、Pt 電極間に酸化物層を形成することで作製した。ガスセンサの検知特性は、合成乾燥空気あるいは合成乾燥空気希釈の CO_2 (5000 ppm) を 100 cc min^{-1} で流通させながら 250～450 °C で測定した。センサのガス感度は、空気中 (R_{air}) 及び被検ガス中 (R_{gas}) でのセンサ素子抵抗の比より求めた ($S = R_{air}/R_{gas}$)。電気抵抗は、直列に外部抵抗を接続した電気回路を基に測定した。

３．結果および考察

Fig. 2 には、無添加及び Zr を添加した $CaFe_2O_4$ を用いたセンサ素子の各温度における CO_2 ガス感度を示している。**Fig. 2** に示すように、5 mol% Zr-added $CaFe_2O_4$ を用いたセンサ素子は、いずれのセンサ素子よりも高い CO_2 感度を示し、測定温度 300 °C において最大感度を示した。5 mol% Zr-added $CaFe_2O_4$ を用いたセンサ素子において、CO_2 ガス濃度を合成空気（air）から 5000 ppm まで増加させると、センサの電気抵抗が減少した。5000 ppm から air にガス濃度を切り替えると測定開始値まで直ちに回復した。CO_2 ガス濃度が増加するとガス感度も直線的に増加することがわかった。

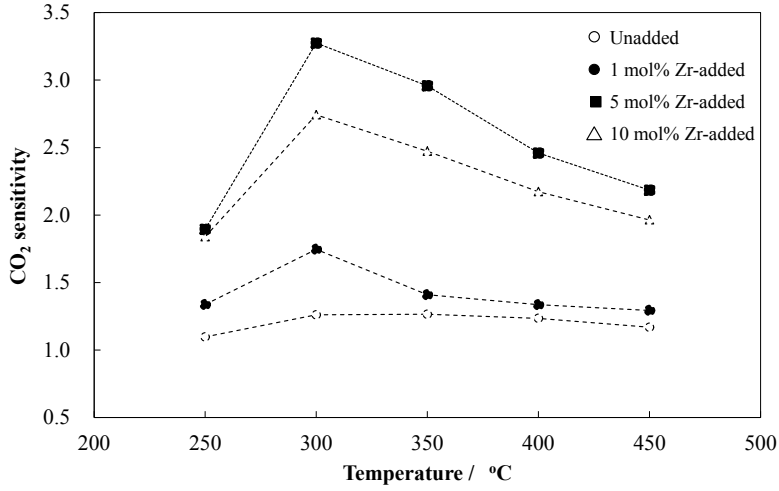


Fig. 2 Dependence on operating temperature of the gas sensitivity of Zr-added $CaFe_2O_4$ powders to 5000 ppm CO_2.

＜参考文献＞

(1) T. Ishihara, K. Kometani, M. Hashida and Y. Takita, *Chem. Lett.*, **19**, 1163 (1990).
(2) T. Yoshioka, N. Mizuno, and M. Iwamoto, *Chem. Lett.,* **20**, 1249 (1991).
(3) Y. Obukuro, K. Obata, R. Maeda, S. Matsushima, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **123**, 995 (2015).

3U03

Zr 表面修飾 SnO_2 ガスセンサの水蒸気存在下での応答特性

○内野穂高，西堀麻衣子，島ノ江憲剛（九州大）

Sensor response under humid condition for Zirconium-modified tin dioxide gas sensor

Hotaka Uchino, Maiko Nishibori and Kengo Shimanoe (Kyushu Univ.)

1．目的

酸化スズ(SnO_2)はセンサ感度・長期安定性が高く、安価であることから、ガスセンサの材料として広く利用されている。SnO_2 ガスセンサはガス漏れやガス中毒の警報器などに広く用いたれているが、今後期待されている応用先の 1 つとして医療分野での活用が挙げられる。中でも呼気測定での活用が期待されており、癌や糖尿病などの患者の呼気に存在する特有のガス成分を検知することで病気を発見することができると考えられている。しかし、SnO_2 ガスセンサは呼気中に含まれる水蒸気によって酸素吸着種が O^{2-}から O^-へ変化し、センサ感度が低下してしまうという問題を有している。そこで本研究では、SnO_2 粒子表面を Zr により表面修飾することにより水蒸気による影響を抑制した。

2．実験

酸化スズ粒子は水熱合成法を用いて作製した。1.0 M 四塩化スズ溶液に 1.0 M 炭酸水素アンモニウム水溶液を撹拌中に滴下し、アンモニア水を用いて溶液の pH を 10.5 に調整した。その溶液を水熱合成(200℃×2h, 10MPa)し、乾燥させ、熱処理(700℃×3h, Air)を行うことで酸化スズナノ粒子を得た。こうして得られた酸化スズナノ粒子を 20 wt.% HF 水溶液と 0.2 M オキシ硝酸ジルコニウム水溶液の混合溶液に浸漬し、撹拌した。その後、濾過と洗浄を 4 回繰り返し、乾燥して得られた粉末を空気中で 600℃, 3 時間の熱処理を施し、Zr^{4+}表面修飾 SnO_2 を調製した。また比較対象として、Zr を含まない HF 処理のみを行った試料も作製した。櫛形金電極を印刷したアルミナ基板上に、上記で調製した SnO_2 試料粉末と α-テルピネオールを混合したペーストをスクリーン印刷することによって、センサ膜を製膜した。その後、580℃で 3 時間の熱処理を行い、センサ素子とした。上記の方法で作製したセンサ素子を用いて、乾燥雰囲気と加湿雰囲気におけるセンサ特性を測定した。測定前に SnO_2 表面の吸着物の除去および表面水酸基の安定化のために、加湿前処理を行った [1]。

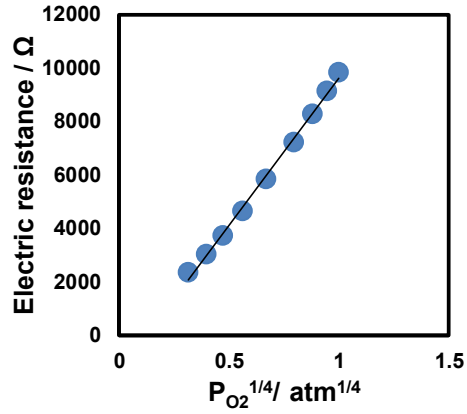


Fig. 1 The dependence of electric resistance on oxygen partial pressure ($P_{O2}^{1/4}$) at 350℃ under humid condition.

3．結果および考察

図 1 に Zr^{4+}表面修飾を行った酸化スズガスセンサの 350℃、3 vol.%加湿雰囲気下における抵抗値の酸素分圧依存性を示す。これより Zr による表面修飾を行った場合、電気抵抗値が酸素分圧の 1/4 乗に直線的に比例する傾向が確認された。つまり、主な酸素吸着種が O^{2-}であることがわかった。HF 処理のみの素子においても同様に酸素分圧依存性を測定したが、1/4 乗ではなく 1/2 乗に直線的に比例する傾向が確認され、主な酸素吸着種が O^-であることがわかった。図 2 に 350℃, 3 vol.%の水蒸気存在下で 200 ppm の水素に対する応答を示す。両素子のセンサ応答を比較すると、HF 処理のみの場合は 5.2 であるのに対し、表面修飾を行ったものは 11 であった。以上の結果より、Zr 表面修飾によって水蒸気による影響を抑制することができることがわかった。

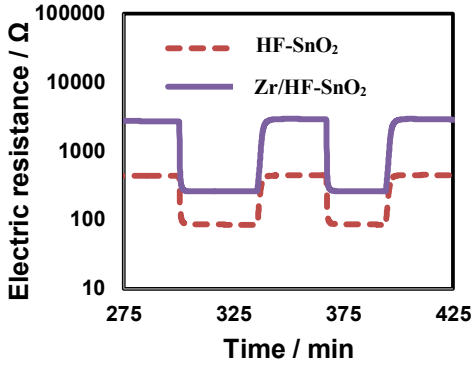


Fig. 2 Response and recovery transient to 200 ppm H_2 in humid atmosphere at 350℃ for HF treated SnO_2 and Zr-modified SnO_2.

(1) N. Ma, K. Suematsu, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 5863 (2015).

3U04

SnO_2 系 MEMS ガスセンサにおける膜厚とガス検知特性の関係

○大山旬春[1]，馬楠[1]，末松昂一[2]，西堀麻衣子[1]，島ノ江憲剛[1]（九州大[1]，福岡工技セ[2]）

The influence of film thickness on sensing properties of SnO_2-based MEMS-type gas sensor

Tokiharu Oyama[1], Nan Ma[1], Koichi Suematsu[2], Maiko Nishibori[1], and Kengo Shimanoe[1] (Kyushu Univ.,[1] Fukuoka Industrial Technology Ctr.[2])

１．目的

MEMS チップ上に作製した SnO_2 系マイクロガスセンサは、その微小な感応部サイズのため、大幅に消費電力を低減することができる。また、MEMS 型ガスセンサはその低熱容量のため、パルス加熱による駆動が可能である。このパルス駆動を用いて、さらに消費電力を低減することができ、センサの電池駆動が可能となる。しかしながら、MEMS 型ガスセンサは従来の SnO_2 系センサとは素子サイズ・駆動方法が異なるため、従来とは異なるガス検知特性を示すことが予想される。そこで、本研究では SnO_2 系 MEMS ガスセンサを作製し、H_2 や CO に対するガス検知特性を明らかにすることを目的としている。今回は SnO_2 系 MEMS ガスセンサにおける膜厚とガス検知特性の関係について検討した。

２．実験

$SnCl_4 \cdot 5H_2O$, NH_4HCO_3 を出発原料として水熱処理法を用いて SnO_2 ゾルを調製し、これを 600°C で焼成することにより SnO_2 粉末を得た。得られた粉末とグリセリンとエチレングリコールからなるバインダーを混合したペーストを、MEMS センサ基板上にマイクロディスペンサを用いて塗布した。塗布するペーストの量を調整することで、センサ膜が約 50 μm の厚めの素子(thick-SnO_2)と約 10 μm の薄め(thin-SnO_2)の 2 種類のセンサ素子を作製した。このセンサ素子を 180°C で 3 時間真空乾燥した後、Air 流通下にて素子上のヒータにより段階的に加熱した。最終的には、450°C で 12 時間焼成し、センサ測定に用いた。センサ測定はヒータ温度を常時一定に保つ定常加熱、および間欠加熱のパルス加熱で比較した。被検ガスは 200 ppm H_2, CO とし、乾燥雰囲気中で測定を行った。なお、センサ感度 S は Air 中の抵抗値 R_a と被検ガス中の抵抗値 R_g の比(R_a/R_g)により定義した。

３．結果および考察

Fig. 1 に Air 中でのセンサの電気抵抗値の温度依存性を示す。高温側では thin-SnO_2 が低温側では thick-SnO_2 が高い電気抵抗値を示した。このような結果は、膜厚によるセンサ膜の温度と電気抵抗の測定体積の違いによると推測される。Fig. 2 に定常加熱での 200 ppm H_2 に対するセンサ感度の温度依存性を示す。thick-SnO_2 が低温側で高感度を示したのに対して、thin-SnO_2 は高温側で高感度を示した。これは、電気抵抗値の傾向と一致していることから、膜厚によるセンサ膜温度の違いによって感度のピーク位置がシフトすること、さらに膜が厚いと膜表面で被検ガスが酸化され、電極近傍までガスが到達しにくいことによると考えられる。

このように、MEMS 型ガスセンサの設計において、センサ膜の制御が重要な要素であることがわかった。当日は、パルス駆動、加湿雰囲気における検討結果についても報告する。

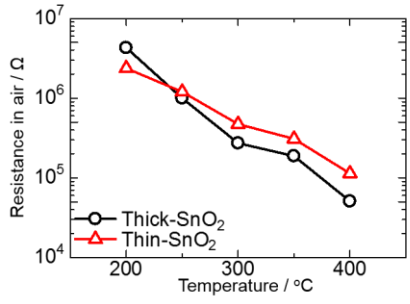


Fig. 1 Temperature dependence of the sensor resistance for thick and thin films.

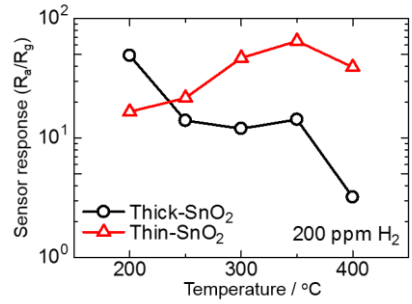


Fig. 2 Temperature dependence of the sensor response to 200 ppm H_2.

3U05

白金担持酸化タングステン薄膜を用いた光学式水素センサの応答特性に及ぼす雰囲気の影響

○高橋創，岡崎慎司，松浦みづき（横浜国大工）

Sensing Performances of Optical Hydrogen Sensor Based on Platinum Doped Tungsten Trioxide under Various Atmosphere

Hajime Takahashi, Shinji Okazaki and Mizuki Matuura (Yokohama National Univ.)

１．目的

酸化タングステンは，水素と反応することより部分的に還元されタングステンブロンズを生成し，その色調が変化する．これをガスクロミック現象という [1]．この現象は調光ガラスへの応用を目的として研究されている他に，ガスクロミック現象を利用し，酸化タングステンを光学式水素センサにおける水素感応物質として利用することが期待されている．しかし，現状では，実環境下での応答速度が不十分であり，長期安定性にも問題がある等，実用化に向けた課題は多い．そこで本研究では白金担持酸化タングステン薄膜を作製し，窒素雰囲気および空気雰囲気での様々な濃度条件の水素ガスを測定することで，各条件下で水素応答特性に及ぼす雰囲気ガス濃度の影響を検討した．

２．実験

白金担持酸化タングステン薄膜の作製にはゾルゲル法を用いた．出発溶液としてタングステン酸ナトリウム二水和物($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)を所定濃度含む水溶液を用いた．H 型陽イオン交換樹脂を用いたイオン交換法によって，タングステン酸溶液(H_2WO_4)を調製した．これに白金触媒を加えたものをスピンコート法により石英基板上に均一に塗布した．500℃に保持した電気炉内で空気雰囲気下にて 1 時間焼成した．製膜した薄膜をガスチャンバー内に固定し、水素・窒素または水素・空気混合ガスと空気を交互に導入した．1300 nm の近赤外光を薄膜に照射し，それぞれのガスを導入した場合の薄膜からの透過光量を検出器で測定した．

３．結果および考察

Fig.1 に様々な濃度条件の窒素雰囲気の水素ガスを導入した際の透過光の変化を示す．本研究で作製した白金担持酸化タングステン薄膜を用いて，10 ppm の低濃度水素に対して応答を得ることができた．

雰囲気を変化させることで水素ガスに対する応答は大きく変化した．空気雰囲気では窒素雰囲気よりも全体的に応答速度が小さくなり，検出下限界も 1000 ppm と悪化した．これは，水素導入時に応答反応だけでなく，空気中の酸素の存在により，復帰反応も同時に進行してしまっているためであると考えられる．

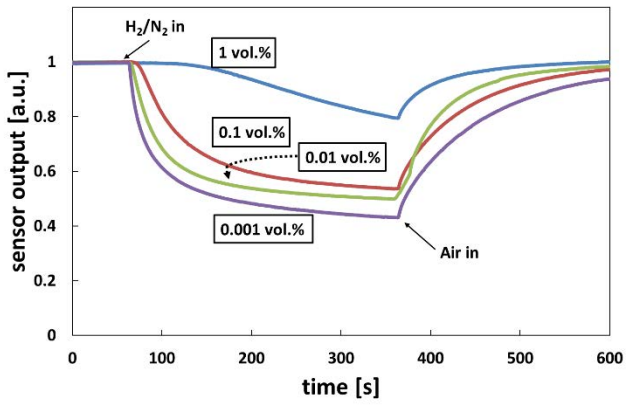


Fig.1 Response behaviors of Pt/WO_3 thin film to different concentration of H_2/N_2 gas

(1) M. H. Yaacob, M. Breedon, K. Kalantar-zadeh, and W. Wlodarski, *Sensors and Actuators B* **137**, 115-120 (2009)

3U06

多孔質ガラスと PTIO を用いた NO 検出素子の研究Ⅱ

○日野慎司[1]，堀井貴秋[2]，鈴木義史[2]，丸尾容子[1,2]（東北工大院工[1]，東北工大工[2]）

Development of Nitrogen monoxide Sensing Element using PTIO Impregnated Porous Glass II
Shinji Hino, Takaaki Horii, Yoshifumi Suzuki, and Yasuko Y. Maruo
(Graduate school of engineering, Tohoku Institute of Technology.,[1]
Faculty of engineering, Tohoku Institute of Technology.[2])

１．目的

一酸化窒素(NO)は自動車等からの排出や、生体内での血管弛緩や神経伝達に関与する[1]物質であるため、我々は高感度高選択に NO を検出する方法について検討してきた。前回の報告では平均孔径 4 nm の多孔質ガラスと 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-3-oxide-1-oxyl(PTIO)を検出試薬として使用したセンサ素子を作製し、湿度や酸素に対する安定性と NO との応答について報告した[2]。今回はより詳細な NO との反応と干渉物質について検討したので報告する。

２．実験

前回報告した方法により作製した PTIO 素子をテドラーバッグ®内に平均相対湿度 44%、NO 濃度 0.625ppm の雰囲気を作製し、任意の時間暴露した。暴露前後の吸光度を紫外可視分光光度計にて測定した。暴露時間の異なる実験は別の素子を用い、1 枚の素子は 1 度のみ暴露した。また、干渉物質による影響を評価した。相対湿度 50%の干渉を評価する物質の雰囲気を所望する濃度で作製し暴露を行い評価した。暴露前後の吸光度を測定し解析を行った。調製した雰囲気はエタノール，メタノール等合計 7 種類である。また、ブランク測定として相対湿度 50%の空気雰囲気を作製し同様に暴露した。

３．結果および考察

PTIO 素子は 567 nm 及び 343 nm に吸収を有し NO に暴露されると吸光度が減少する。この吸光度の変化量を用いてセンサ素子の特性を評価した。Fig.1 に 0.625ppm の NO 濃度の雰囲気で暴露した時の吸光度変化量と暴露時間の関係を示す。両者の間には暴露時間が 21 時間までは直線関係があることが判った。直線の傾きは 343 nm の方が 567 nm の約 8.7 倍であるため 343 nm の吸収を用いた方が高感度に測定することが出来る。しかし、紫外域は有機物の吸収が存在するため、343 nm と 567 nm の両吸収の変化量を評価することでより正確な NO 検出が可能であると考えられる。

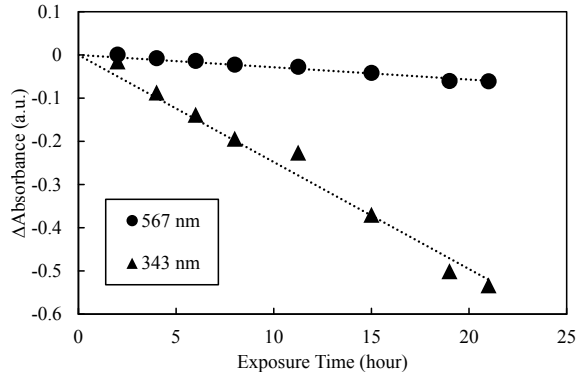


Fig.1 Relationship between change in absorbance and exposure time.

干渉物質による影響の検討を行った結果、ブランク測定よりも吸光度変化量が大きかったのはアセトンのみであった。アセトンに暴露した場合の吸光度の減少を考察するため PTIO の水溶液及びアセトン溶液を調整し吸光度を測定してモル吸光係数を求めた。得られたモル吸光係数ε_{559}(L･mol^{-1}･cm^{-1})は各々1070 及び 335 で、あり同じモル濃度でも吸光度が低くなることが判った。暴露前の素子中の溶媒はほとんどが水であると考えられるため、アセトン雰囲気で暴露したことによる溶媒和の影響によって吸光度が減少したと考えられる。今回検討した 7 種類の干渉物質では溶媒和など物質の吸着による吸光度の減少が確認されたが、実際の空気中に存在する量は少なく、作製した雰囲気はそれに比べ高濃度であるため、実空気中での使用に際し干渉物質による影響は考慮しなくてもよいと考えられる。

謝辞
本研究の一部は日本板硝子財団研究費助成金により行われた。ここに記して謝意を表します。

(1) P. Pacher, J. S. Beckman, and L. Liaudet, *Physiol Rev*. **87**, 315-424 (2007).
(2)日野慎司　他, *Proceedings of the Chemical Sensor Symposium*. **58**, 43-45 (2015).

3U07

多孔質ガラスと 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを組み合わせたアセトン検出法の検討

○橘　謙太[1]，山本実央[2]，丸尾容子[1,2]（東北工大院工[1]，東北工大工[2]）

Development of An Acetone Detection Method Using Impregnated 2,4-Dinitrophenylhydrazine Porous Glass

Kenta Tachibana,[1] Mio Yamamoto,[2] and Yasuko Y. Maruo[1,2]
(Graduate school of engineering, Tohoku Institute of Technology,[1]
Faculty of engineering, Tohoku Institute of Technology [2])

１．目的

近年、呼気や皮膚ガス等の生体ガスは非侵襲サンプル及び、血液生化学成分とは異なる重要な生体試料として注目されている(1)。生体ガスの中でもアセトンは健常者と比較し糖尿病患者の呼気中に多く含まれているとの報告がある(2)がごく微量であるため、高感度に測定する技術が必要となる。そこで我々は 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)と多孔質ガラスを組み合わせたセンサ素子を作製し、アセトンの検出を試みた。

２．実験

DNPH 0.0250 g を塩酸とメタノールに溶解させ 2.52×10^{-3} mol/L DNPH 含浸溶液を作製した。塩酸の濃度は 4.66×10^{-2} mol/L である。この含浸溶液に多孔質ガラスを 24 時間含浸し、含浸後 24 時間窒素中で乾燥させることでセンサ素子を作製した。このセンサ素子を R. H. 50%、アセトン 9.74ppm の雰囲気に任意の時間暴露し、得られたスペクトルを解析することでセンサ素子を評価した。スペクトルは紫外可視分光光度計(U-4100、HITACHI)により測定した。また同様にアセトン濃度を変化させた場合の暴露実験も行った。

３．結果および考察

Fig. 1 にアセトン雰囲気への暴露前後のセンサ素子のスペクトルと溶液中における DNPH 及びアセトン-DNPH のスペクトルを示す。Fig. 1 より暴露前後のセンサ素子のスペクトルは、それぞれ溶液中の DNPH 及びアセトン-DNPH のスペクトルと同様のピーク波長を持つことから、アセトンとの反応によりセンサ素子中に生成した物質はアセトン-DNPH であると考えられる。また暴露前後のセンサ素子の 363 nm の吸光度に着目しモル吸光係数を比較したところ、暴露後のモル吸光係数が暴露前より約 1.86 倍大きくなった。

Fig. 2 に反応率と暴露時間の関係について示す。DNPH が多く存在する場合、アセトン-DNPH はアセトン量に比例し生成される。一方で DNPH が減少すると生成量は DNPH 濃度に依存し、また反応速度が遅くなる。9.74ppm の場合、前述の理由から 2 時間暴露で 1 時間までの直線からずれ飽和の傾向が現れた。4.87ppm の場合は 2 時間暴露まではほぼ直線関係であり、その後は反応率の増加が減少している。また 0.974ppm の場合は暴露時間 5 時間まで直線関係にあり、蓄積的な吸光度変化を示すと考えられる。

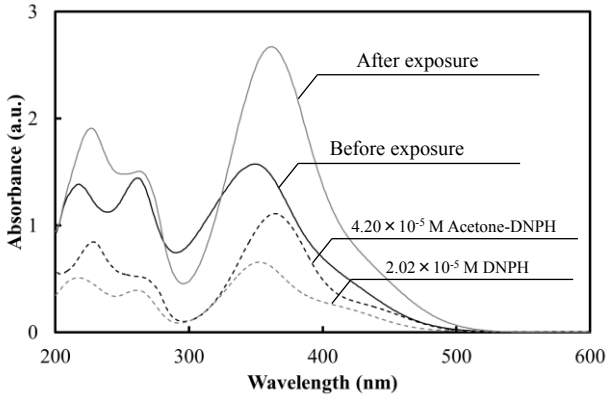


Fig. 1 Comparison of absorption spectra between solution and porous glass.

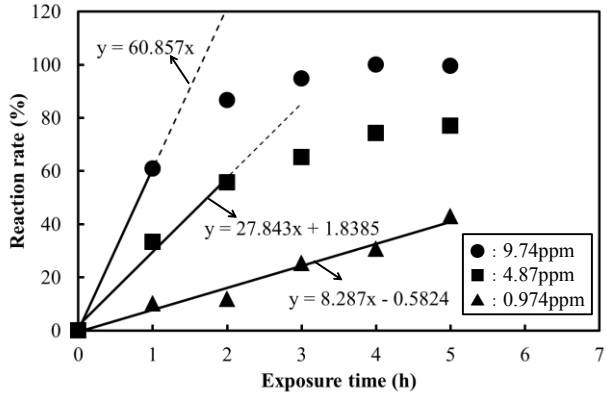


Fig. 2 Relationship between reaction rate and exposure time.

参考文献
(1)植田秀雄, 小橋恭一, *におい・かおり環境学会誌* **36**(5), 270-274(2005).
(2)Antony Manolis, *CLIN. CHEM.* **29/1**, 5-15(1983).

3U08

脱水素酵素の還元反応を用いた アセトアルデヒドガス用探嗅カメラ(可視化計測システム)

○飯谷 健太[1]，ナセデン ムニラ[1]，佐藤 敏征[1]，當麻 浩司[2]，荒川 貴博[2]，三林 浩二[1,2]
（医科歯科大院[1]，医科歯科大・生材研[2]）

Bio-Fluorometric Imaging System “Sniff-Cam” using Enzymatic Reduction of Acetaldehyde in the Gas-Phase

Kenta Iitani[1], Munire Naiserding[1], Toshiyuki Sato[1], Koji Toma[2], Takahiro Arakawa[2] and Kohji Mitsubayashi[1,2]
(Graduate School of Medical and Dental Sciences, Tokyo Medical and Dental Univ.[1],
Inst. of Biomaterials and Bioengineering Tokyo Medical and Dental Univ.[2])

１．目的

呼気や皮膚ガスなどの生体ガス中には代謝や疾患に関連する特異成分が含まれており[1]、生体ガス濃度の空間分布情報を非侵襲的に取得することで、簡便な代謝評価や生体ガスの発生部位の特定が可能となる。本研究では、アルコール代謝産物であるアセトアルデヒド(AA) ガスを対象成分とした AA ガス可視化用探嗅カメラを開発し、生体由来のサンプルとして飲酒後の呼気について、AA ガスの可視化計測に応用した。

２．実験

２．１　アセトアルデヒドガス用探嗅カメラ（可視化システム）の構築

Fig.1 に AA ガス用探嗅カメラの構造を示す。本システムはアルコール脱水素酵素(ADH) の触媒反応による AA ガスの還元に伴い還元型 nicotinamide adenine dinucleotide (NADH)が消費され減少する蛍光を高感度カメラにて撮像することで、AA ガス濃度分布を可視化する。本システムでは ADH 固定化メッシュを挟んで、二次元面への均一な光照射が可能な UV-LED シート(λ:340 nm) と高感度カメラが向き合うように暗箱内に配置した。また、LED シート前面に励起光用のバンドパスフィルタ (BPF, λ:340 nm) を、カメラレンズ前面に蛍光用 BPF (λ:490 nm) をそれぞれ設置した。また、ADH 固定化メッシュは、メッシュ状のコットン担体 (2×2 cm^2) 上に ADH 60 unit/cm^2 と bovine serum albumin 1.5 mg、リン酸緩衝液 (PB, pH 6.5, 0.1 M) 50 µl/cm^2 の混合液を滴下し、4℃ の冷暗所にて 1 時間乾燥させた後、PB にて 2.5 vol% に調製したグルタルアルデヒド溶液を 8 µl/cm^2 滴下し、4℃ の冷暗所にて 1 時間乾燥させることで作製した。

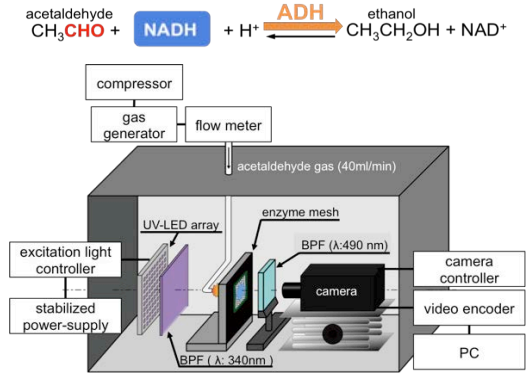


Fig .1　Enzymatic reaction used in the bio-fluorescent imaging system (Sniff-Cam) for AA vapor (upper) and schematic diagram of experimental setup (lower).

２．２　飲酒後呼気中アセトアルデヒドの可視化計測

飲酒後呼気の可視化実験では、体重 1 kg あたり 0.4 g のアルコール摂取量となるように 25% のアルコール飲料を 15 分かけて経口摂取させ、飲酒 30 分後に、呼気流速制御装置を介して、呼気を ADH 固定化メッシュに直接負荷し、酵素反応により減少した蛍光を可視化した。

３．結果および考察

本システムに各濃度の標準 AA ガスを負荷した結果、負荷点を中心とするガス濃度に応じた蛍光の減少が観察され、蛍光強度に基づく AA ガスの二次元的な可視化が可能であった。撮影された動画像への画像解析を行ったところ、飲酒後の呼気中濃度（1–6 ppm）[2]を含む、0.1–10 ppm の濃度範囲で AA ガスの定量が可能であった。また、飲酒後の呼気中の代表的な成分および濃度にて選択性を確認したところ、酵素の基質特異性に基づく、高い選択性が得られた。次に、飲酒 30 分後の呼気を本システムに供した結果、2 型アルデヒド脱水素酵素の不活性型である被験者では活性型に比して、高い濃度値を示すことが確認された。

(1) M. Shirasu, K. Touhara, *The Journal of Biochemistry*, **150**, 257–266, (2011)
(2) A. W. Jones, *Alcohol & Alcoholism*, **30**, 271–285, (1995)

3U09

二級アルコール脱水素酵素を用いた アセトン用バイオスニファと生体ガス計測への応用

○簡 伯任[1]，叶 明[2]，鈴木 卓磨[1]，當麻 浩司[2]，荒川 貴博[2]，三林 浩二[1,2]
（医科歯科大院[1]，医科歯科大・生体材料工学研究所[2]）

Acetone bio-sniffer using secondary-alcohol dehydrogenase and its application for exhale breath monitoring

Po-Jen Chien[1], Ming Ye[2], Takuma Suzuki[1], Koji Toma[2], Takahiro Arakawa[2] and Kohji Mitsubayashi[1,2]
(Graduate School of Medical and Dental Sciences, Tokyo Medical and Dental Univ.[1],
Inst. of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental Univ.[2])

１．目的

生体からは呼気ガスや皮膚ガスとして多様な揮発性有機成分が放出されており、その中には生理状態や疾病を反映する化学物質が含まれることが知られている。これら揮発性物質を簡便かつ高感度に計測できれば、非侵襲にて代謝機能の評価や疾病スクリーニングなどに応用できる。例えば、呼気中のアセトンガスは、糖尿病患者においては健常者より高濃度で含まれることや、空腹、運動において濃度が増加することが報告されており[1]。アセトンは血液を介して呼気や尿として体外へ排泄され、運動時のケトーシス状態や脂質代謝などを評価することができる。脂質代謝の指標として呼気中アセトン濃度を測定することにより、糖尿病の進行度合、脂肪燃焼状況の評価が可能であると報告されている[2]。本研究では二級アルコール脱水素酵素 (secondary alcohol dehydrogenase, S-ADH) を用いて、アセトンガスの連続測定が可能な気相用バイオセンサ (バイオスニファ) を構築し、空腹時や運動負荷状態における呼気中アセトン濃度の変化を調べ、本センサでの脂質代謝の評価の可能性について検討した。

２．実験

本研究では、S-ADH によるアセトンの還元反応に基づき、酸化消費される還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH) の蛍光強度の減少を検出 (励起光 340 nm, 蛍光 491 nm) することにより、アセトンガスの濃度を測定することとした。本アセトンセンサでは、紫外発光ダイオード(UV-LED, λ=335 nm)と光電子増倍管(PMT)からなる光ファイバ型の NADH 蛍光検出系に、S-ADH を固定化した酵素膜を取り付けて構築した。S-ADH 酵素膜は、多孔質の親水性ポリテトラフルオロエチレン膜に、生体適合性膜 PMEH を用いて包括固定化した。次に蛍光検出用の光ファイバ先端を、S-ADH 固定化膜を装着した気液隔膜フローセルに取り付け、アセトンガス用バイオスニファとした。測定では、種々の濃度の標準アセトンガスをセンサ感応部に負荷し、センサ特性を調べた。次に、作製したセンサを呼気アセトン濃度の計測に用いた。

３．結果および考察

作製したバイオスニファに標準アセトンガスを負荷した結果、Fig. 1 に示すようにガス濃度に応じた蛍光出力の漸次減少と安定値が確認され、健常者 (200 - 900 ppb) 及び糖尿病患者 (>900 ppb) の呼気濃度を含む、20 - 5300 ppb の濃度範囲 (R=0.999) でのアセトンガスの定量が可能であった。

生体計測応用として本センサを呼気計測に適用し、空腹状態 (10-20 h 以上) による呼気中アセトン濃度を調べたところ、摂食群 (5 h 未満) と比較して有意な高値を示した。次に運動負荷における濃度変化を調べた結果、運動に伴うアセトンガス濃度の上昇が観察され、運動終了後 15 分から 30 分で最大濃度を示した。空腹状態での運動負荷に際して、脂肪代謝により、揮発性アセトンが呼気中で上昇したと考察された。今後、本センサを用いることで、呼気中のアセトンガスの濃度計測、その経時的な変化、そして代謝の度合いを評価に応用できるものと考えられる。

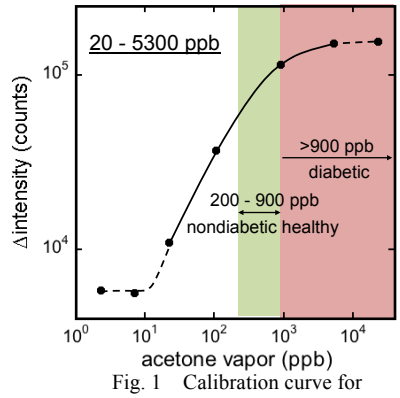


Fig. 1 Calibration curve for acetone vapor.

(1) T. P. J. Blaikie et al., *Journal of Breath Research*, **8**, 046010 (2014).
(2) Z. Wang, C. Wang, *Journal of Breath Research*, **7**, 037109 (2013).

特 3U10

車載型自動車排ガス計測システムを用いたリアルワールド計測

○武田 賢二，井上 香（(株)堀場製作所）

Measurement Technique for Real Driving Emissions from Vehicles using a Portable Emissions Measurement System

Kenji Takeda and Kaori Inoue (HORIBA, Ltd.)

１．目的

自動車排ガス評価は，従来，試験室内の専用設備上にエンジンまたは車両を固定し，その状態で規定の走行モードを運転する方法で実施されてきた．条件が統一しやすいという意味で，試験室内での排ガス計測は排ガス認証試験に非常に適した方法である．その一方，実路での走行状態を試験室内で完全に再現するのは難しく，実際の排出状況の解析に十分な情報を提供できていないことも懸念されてきた．実際，NOx 排出量を厳しく規制しているにもかかわらず，主要道路周辺の NO_2 濃度がなかなか下がらないのは，実路走行と試験室での走行条件のずれも一因ではないかと指摘されている．そのため，車載型排ガス計測システム（PEMS）を使用した路上走行中の排ガス評価方法が各国で検討されるようになった．本稿では，実路走行による排ガス認証を前提とした PEMS の構成，およびリアルワールド計測の例を紹介する．

２．実験

PEMS のシステム本体には，排ガス分析計のほか，排ガス圧力センサや GPS 受信器，大気温湿度センサのアンプが搭載されている．排ガス流量計はピトー管式で，サンプルガス採取ポートと一体になったアタッチメントとして排気管に取り付ける．電源には専用バッテリを搭載する．システムの操作とデータ採取はすべてノート型の制御 PC で行う．この制御 PC には試験車両の ECU との通信インターフェースがあり，エミッションデータと同時に試験車両情報を記録する．システムには，この他，アナログ電圧などの汎用入力ポートも備えている．

本システムでは，CO・CO_2 計として，車載を前提として開発した加熱型の非分散赤外吸収分析計（NDIR）を使用している．この NDIR 分析計の各成分の検出器は、耐振動性に優れる焦電型赤外線センサが採用されている．また，この分析計は，セルが約 60℃に加熱されており，サンプルガスの除湿は行わない．その代わりに H_2O 用の検出器を設け，その出力を用いて，対象成分（CO・CO_2）に対する H_2O の影響をリアルタイムで補正している．NOx・THC 計測には，化学発光検出器（CLD）および水素炎イオン化検出器（FID）を使用している．

３．結果および考察

図 1 に，琵琶湖南側を通る，京都-滋賀間約 36 km のルートを実際に走行したときの，NOx 排出量データと GPS 高度情報の例を示す．車両はエンジン排気量 2.2 L，EGR（Exhaust Gas Recirculation）付きのディーゼル車である．NOx の排出量は，GPS で得られた走行位置に応じて，白地図上にサークルの大きさで相対的に示した．走行は滋賀県から京都府の方向で，エンジンが冷えた状態からのコールドスタート試験をおこなった．出発からしばらくの間は EGR が充分に機能せず，NOx の排出量が多くなっていることがわかる．エンジン暖機後，EGR が作動した状態でも NOx の量に増減がみられるが，これは，上り下りの勾配や市街地での渋滞による停車･発進の繰り返しの影響によると考えられる．

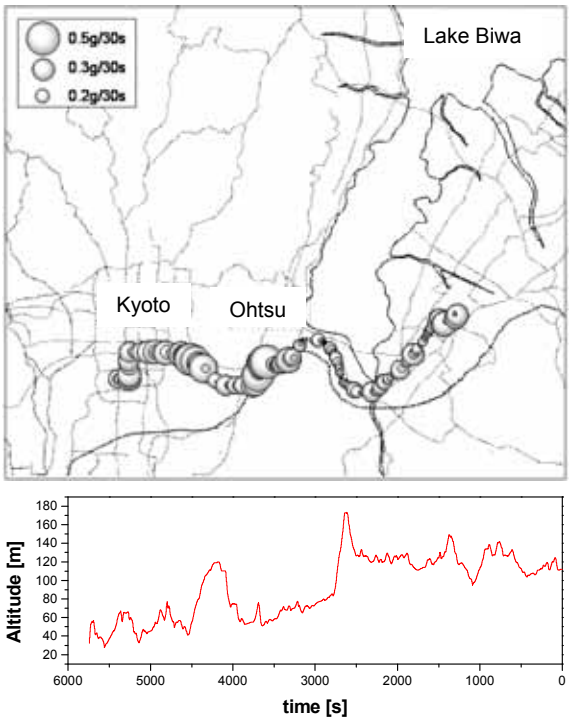


Fig. 1　An example of real driving emissions measurement by PEMS (NOx emission)

3U17

極短パルス駆動 SnO_2 ガスセンサの表面吸着酸素状態

○野中篤[1]，大西 久男[1]，岡村 誠[2]，村田 尚義[2]，鈴木 卓弥[2]（大阪ガス(株)[1]，富士電機(株)[2]）

STUDY ON THE STATE OF THE ADSORBED OXYGEN ON THE SURFACE OF THE SnO_2 THIN FILM GAS SENSOR FOR ULTRA-SHORT PULSE DRIVE

Atsushi Nonaka[1], Hisao Ohnishi[1], Makoto Okamura[2], Naoyoshi Murata, [2] and Takuya Suzuki[2]
(Osakagas,[1] Fuji electric[2])

１．緒言

我々はセンサ素子の極小化、および検知時のみの瞬時加熱駆動（数十秒に 1 回約 0.1sON）を実現することで消費電力を 0.06mW 以下まで抑制した薄膜マイクロメタンセンサを開発[1,2]し、昨年 5 月の世界初の電池駆動ガス警報器の実用化に貢献した。ガスセンサには一般に SnO_2 系材料が用いられ、約 400℃以上に加熱した時の SnO_2 表面の吸着酸素とメタン等の可燃性ガスとの反応によって電気抵抗値が変化する現象を利用してガスを検知している。この電気抵抗値の変化は、吸着酸素量（電子と反応し負電荷吸着している酸素状態のもの）の変化によって生じるキャリア電子密度変化のみに起因することが実験的に示されている[3,4]。従って、負電荷吸着酸素の状態を把握することが重要となり、これまで山添ら[5]などによって理論的計算および実験的検証が取り組まれている。しかしながら、我々が今回実用化したセンサは、加熱方式が従来の連続加熱あるいは数秒加熱とは異なり極短パルス（約 0.1 秒）加熱であるため、従来の定常加熱時と同様の挙動が確認されるかはわかっていない。そこで、極短パルス加熱時の電気抵抗値の酸素分圧依存性を調べた。

２．実験および考察

実験に用いたセンサは、既報[1]の構成で作製した。Dry 雰囲気において酸素分圧を変化させて定常および極短パルス加熱（実用化センサとはやや異なり 1 分に 1 回 0.1sON）時の電気抵抗値を測定した結果を Fig.1 に示す。山添らの提唱する酸素分圧 P_{O2} と電気抵抗値 R との関係式[5]において、我々のセンサにおいては $P_{o2}\rightarrow 0$ とすると、$R\rightarrow 0$ となる関係が得られているため、定数項を無視できると仮定し両対数プロットによる次数解析を行った。その結果、定常加熱では末松らの報告[6]と一致する結果が得られたが、極短パルス加熱の場合は、350℃、300℃では、定常加熱時と傾きが変化（吸着酸素種が変化）することが示唆される結果となった。このことから、極短パルス加熱駆動時には定常加熱時とは吸着酸素種が異なっている、あるいは、今回用いた手法は、反応速度（律速段階）の影響等が考慮されていないと考えられることから、極短パルス加熱時の過渡的な状態を十分に評価できていないという 2 つの可能性が考えられる。今後、水蒸気存在の有無による評価をするとともに、律速段階を考慮した検討にも取り組み、極短パルス加熱駆動時特有の現象解明を進めていく予定である。

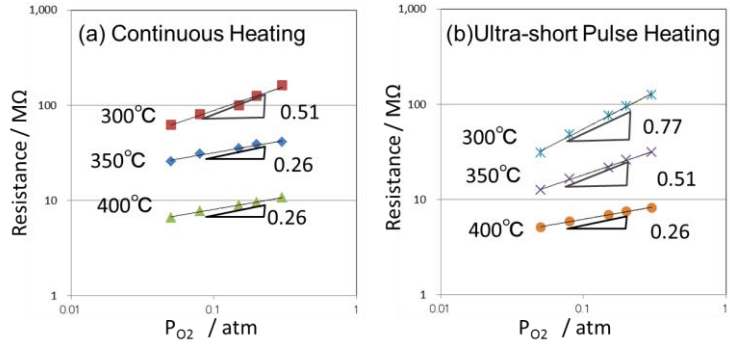


Fig.1 Relations between P_{O2} and Resistance by logarithm plot.
(a)continuous heating, (b)ultra-short pulse heating.

(1) A. Nonaka, T. Nakajima, H. Ohnishi, N. Murata, M. Okamura, T. Suzuki, *Proc. the 57th Chem. Sensor Sym.*, **30**, Sup. B, 13 (2014).
(2) T. Suzuki, M. Okamura, N. Murata, A. Nonaka, T. Nakajima, H. Ohnishi, *Proc. the 57th Chem. Sensor Sym.*, **30**, Sup. B, 16 (2014).
(3) M.Ipponmatsu, H. Ohnishi, H. Sasaki, T. Matsumoto, *J. Applied Physics*, **69**, 8368 (1991).
(4) C.Xu, J.Tamaki, N.Miura, N.Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **3**, 147(1991).
(5) N.Yamazoe, K. Suematsu, K. Shimanoe, *Sensors and Actuator B*, **163**, 128(2012).
(6) K. Suematsu, M.Yuasa, T.Kida, N.Yamazoe, K.Shimanoe, *Proc. the 56th Chem. SensorSym.*, **30** Sup. A, 103 (2014).

3U18

ガスセンサに用いる新規薄膜触媒 $Sn_{1-x}Pt_xO_2$ の構造および熱安定性

○村田尚義[1]，岡村誠[1]，鈴木卓弥[1]，野中篤[2]，大西久男[2]，朝倉清高[3]（富士電機㈱[1]，大阪ガス㈱[2]，北大[3]）

Structure and Thermal Stability of $Sn_{1-x}Pt_xO_2$ as A New Thin Film Catalyst for Gas Sensor

Naoyoshi Murata[1], Makoto Okamura[1], Takuya Suzuki[1], Atsushi Nonaka[2], Hisao Ohnishi[2], and Kiyotaka Asakura[2]
(Fuji Electric Co., Ltd.,[1] Osaka Gas Co., Ltd.,[2] Hokkaido Univ.[3])

１．目的

我々は、感知層である SnO_2 薄膜上に独自開発した Pt 添加 SnO_2 薄膜触媒（以下、$Sn_{1-x}Pt_xO_2$）を積層することで、高選択性・高耐久性を実現した薄膜マイクロメタンセンサを開発した[1,2]。Pt 添加 SnO_2 触媒は一般的に金属担持触媒として知られている。我々は、独自開発した成膜法を用いることで、ガスセンサの選択性、耐久性が向上する 9 at%（x = 0.27）までの高濃度 Pt 中でも $Sn_{1-x}Pt_xO_2$ の固溶型構造を取っており、触媒として高活性な Pt 4 価が安定に存在できる構造であることを見出してきた[3,4]。この固溶型構造をした $Sn_{1-x}Pt_xO_2$ は、数 nm 程度の一次粒子径の粒子が集合した柱状の微細構造を取っており、更に熱安定性に優れていることを明確にしたので報告する。

２．実験

独自開発した $Sn_{1-x}Pt_xO_2$ 薄膜中の Pt 濃度は、固溶型構造を取る x = 0.27 で調整を行い、ICP (Inductively Coupled Plasma) および RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) 法により定量した。XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 分析は、高エネルギー加速器研究機構において、ビームライン BL-12C（Pt L_3 端）で蛍光法により実施した。

３．結果および考察

Fig. 1-(a)の $Sn_{1-x}Pt_xO_2$ の TEM (Transmission Electron Microscope)による破断面構造解析結果より、$Sn_{1-x}Pt_xO_2$ は直径が約数十 nm の柱状構造をしていることがわかった。さらに柱状構造の A-B 断面から観察した結果を(b)に示す。デバイ長さと同程度の一次結晶径の粒子が集合した高感度な微細構造が実現しており、数 nm 程度の $Sn_{1-x}Pt_xO_2$ の一次粒子が集合して、膜厚方向に柱状の二次組織を形成していることがわかる。

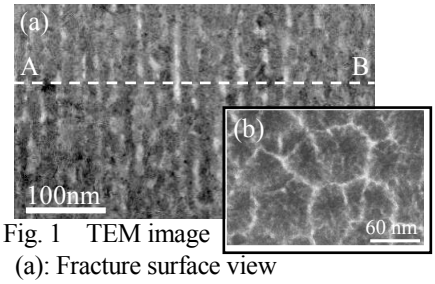


Fig. 1　TEM image
(a): Fracture surface view
(b): Cross section view of A-B

これまで XRD (X-ray Diffraction)と XAFS を中心とした構造分析から $Sn_{1-x}Pt_xO_2$ は、SnO_2 のルチル構造の中で Sn 原子と Pt 原子が置換した金属酸化物固溶型触媒であることを明確にし、更に XPS (X-ray Photoelectron Spectrometry) から Pt 原子は触媒として高活性な 4 価の状態で安定であることを確認してきた[3,4]。これらの結果から本触媒の特徴として以下の 2 点が考えられる。

① 低貴金属添加量で高活性：$Sn_{1-x}Pt_xO_2$ は、SnO_2 酸化物中で Sn 原子に対し、約 30%程度の Pt 原子の置換で、高活性な触媒となっている。更に、約数 nm 粒子を考えると、粒子を構成する原子に対し約 50%が表面となっており、少ない Pt 量で効率よく反応が進んでいると考えられる。

② 燃焼ガスの高拡散性：柱状構造の中で微粒子による微細な組織を取っているため、水素などの燃焼ガスが迅速に柱の内部まで拡散可能となり、上記粒子表面で効率よく反応が進んでいると考えられる。

また、600℃の熱履歴を経験しても、Pt メタルなどの状態は観察されず、SnO_2 と同様のルチル型構造を維持できていることが XRD と XAFS からわかった。センサ駆動温度が約 400℃であることから、$Sn_{1-x}Pt_xO_2$ は熱的にも十分に安定な触媒であると考えられる。

(1) A. Nonaka, T. Nakajima, H. Ohnishi, M. Okamura, N. Murata, T. Suzuki, *Proc. the 57th Chem. Sensor Sym.,* **30** Sup. B (2014)
(2) T. Suzuki, M. Okamura, N. Murata, A. Nonaka, T. Nakajima, H. Ohnishi, *Proc. the 57th Chem. Sensor Sym.,* **30** Sup. B (2014)
(3) N. Murata, M. Okamura, T. Suzuki, A. Nonaka, T. Nakajima, H. Ohnishi, K. Asakura, *Proc. the 57th Chem. Sensor Sym.,* **30** Sup. B (2014)
(4) N. Murata, T. Suzuki, M. Kobayashi, F. Togoh, K. Asakura, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 17938 (2013)

3U19

湿度と模擬室内不純物の存在下における疾患由来の呼気 VOC の分離検知

○伊藤敏雄、鶴田彰宏、赤松貴文、申ウソク（産総研）

Monitoring to Disease-related VOCs in Simulated Room Air with Humidity

Toshio Itoh, Akihiro Tsuruta, Takafumi Akamatsu, Woosuck Shin (AIST)

１．目的

人間の呼気には水素、揮発性硫黄化合物、揮発性有機化合物(VOC)といった可燃性ガス成分が数多く含まれており、代謝、口臭、疾患との因果関係が指摘されている。疾患に由来する特定のガス成分として、肺がん患者の呼気には、デカン、ノナナール、アセトインが[1]、糖尿病患者の呼気には、アセトン、メチルイソブチルケトンといった VOC がされている[2]。特定のガス種をモニタする手法として、複数のガスセンサのシグナルを主成分分析(PCA)による統計解析が挙げられる。呼気中に含まれる疾患由来の VOC は低濃度であるため、固相マイクロ抽出法(SPME)によって VOC を抽出して濃縮し、センサアレイ近傍で直接 VOC を暴露して得られたシグナルを PCA で解析する手法が報告されている[3]。この方法は、センサアレイに暴露させる際に室内空気が混入するため、主成分得点が測定した部屋の空気質に依存するという問題があった。本研究では、妨害成分となる模擬室内空気不純物と水蒸気を加え、適した主成分得点が得られるかどうか検討した。

２．実験

ガスセンサは Byun らの報告[3]に倣い、フィガロ技研製 TGS2600, TGS2602, TGS2610, TGS2620 を用いた(図中では 4 桁の番号で表記)。更に、粒径約 100 nm の SnO_2 に、粒径数 nm の Pt, Pd, Au 各貴金属コロイド分散液を貴金属がそれぞれ 1 wt%となるように添加した粉末から作製したセンサ素子(Pt,Pd,Au/SnO_2)を使用した[4]。Pt,Pd,Au/SnO_2 は膜厚の異なる 2 種類を用いた(図中では#31b, #33b と表記)。また、本研究では更に異なるガスセンサを加えた。これらのセンサを試料室に設置し、TGS シリーズはメーカーの推奨電圧を印加し、Pt,Pd,Au/SnO_2 は 250℃となるよう基板裏面の白金ヒータに通電した。試料室へのガス流量は 500 mL/min、O_2/N_2 比 20/80、湿度 60%とした。デカン・ノナナール・アセトインはガステック製パーミエータでガス化したものを、アセトン・メチルイソブチルケトンはボンベガスを混合させ（以下、これらをターゲットガスと呼ぶ）、本研究ではターゲットガスが試料室に到達するときの濃度が 1 ppm となるようにした。模擬室内空気を含ませるときは、31 種混合のボンベガス[5]を混合させ、試料室に到達するときの不純物濃度は 0, 300(室内空気許容濃度に相当), 600, 900 μg/m^3 とした。PCA で用いたセンサシグナルは、抵抗値から求めた応答値 R_a/R_g（R_a: ターゲットガス 0 ppm 時の抵抗値 R_g: ターゲットガス 1 ppm 時の抵抗値）とした。

３．結果および考察

Fig. 1 は TGS シリーズと Pt,Pd,Au/SnO_2 系の計 6 個のセンサシグナルから得られた第１・第２主成分から成る PCA スコアである。図のプロットが PCA スコアに相当し、実線の矢印は各センサの各主成分における固有ベクトルの成分を示す。各ターゲットガスの PCA スコアにばらつきが見られるが、これは模擬室内空気の不純物によるものであり、破線で示す順に不純物濃度が増加している。ドライ空気下においてはこの 6 個のセンサで肺がん由来成分と糖尿病由来成分を分離検知できることは既に示している。一方、湿度存在下では、Fig. 1 の通り、肺がん由来のデカンと糖尿病由来のアセトン・メチルイソブチルケトンに重なりが見られたことから、分離検知が難しいことが分かった。そこで新たなセンサを追加して試験を行った。詳細は、当日報告する。

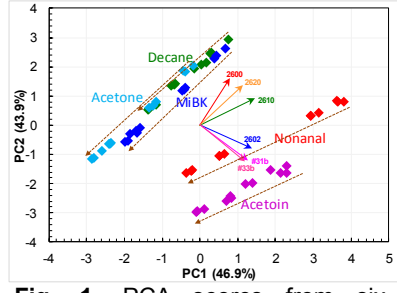


Fig. 1. PCA scores from six sensors to target gases with contamination VOCs and humidity.

(1) D. Poli, et al., *Respiratory Res.*, **6**, 71-80, 2005; P. Fuchs, C. Loeseken, J. K. Schubert, W. Miekisch, *Int. J. Cancer*, **126**, 2663-2670, 2010; G. Songa, et al., *Lung Cancer*, **67**, 227-231, 2010.
(2) C. Wang, A. Mbi, M. Shepherd, *IEEE Sens. J.*, **10**, 54-63, 2010.
(3) H.-G. Byun, K.C. Persaud, A.M. Pisanelli, *ETRI J.*, **32**, 440-446, 2010; J.-B. Yu, H.-G. Byun, S. Zhang, S.-H. Do, J.-O. Lim, J.-S. Huh, *J. Sens. Sci. Technol.*, **20**, 300-304, 2011.
(4) T. Itoh, T. Nakashima, T. Akamatsu, N. Izu, W. Shin, *Sens. Actuators B*, **187**, 135-141, 2013.
(5) T. Itoh, I. Matsubara, M. Nishibori, N. Izu, W. Shin, *Sens. Lett.*, **10**, 985-992, 2012.

3U20

高濃度ガスによる感度変化を抑制する半導体式ガスセンサの制御方法

○福地 健一，黒江 靖，松本 晋一（エフアイエス株式会社）

SEMICONDUCTOR GAS SENSOR DRIVING METHOD TO AVOID THE INFLUENCE OF HIGH CONCENTRATION GAS

Kenichi FUKUCHI, Yasushi KUROE, Shinichi MATSUMOTO (FIS Inc.)

１．目的

半導体式ガスセンサは多種多様なガスを検出できるため、ガス検知器やガス警報器に広く採用されている。しかしこれらのガス検知警報器が高濃度ガスに曝された場合、センサ素子温度が上昇し、ガス感度が変化することもある。この変化は概ねガスに対して鈍化傾向であるため、最悪の場合には危険濃度に達しているガスが存在するにも関わらず検知できなくなる。この問題を解決するために、我々は半導体式センサの駆動方法を工夫し高濃度ガスの影響を抑制する方法を開発した。

２．実験

実験に用いたセンサ素子はコイル状白金ヒーター兼電極およびその中央に配置した白金電極を覆うようにSnO2 に Pd を添加した感ガス材料を配置し、短径 0.3 mm、長径 0.5 mm のビーズ状にセンサ素子を形成している。素子は検知時、約 400℃に加熱している。ガス感度測定には 20℃、65%RH の清浄大気、ボンベイソブタン（住友精化 イソブタン PURE）を用いて、計測したセンサ電圧からセンサ抵抗値を算出した。

３．結果および考察

高濃度ガスに曝された際に自動的にヒーターの加熱を停止して素子を保護するプログラムを組み込んだセンサモジュールに PURE イソブタン 100 ml を吹きかけた際のセンサ抵抗値の変化を示す（Fig. 1）。ガス吹きかけ直後、センサ抵抗値Rsが警報判定レベルV1を下回り、かつ所定時間前に求めた移動平均値 R0 との比率（Rs/Rs0）が所定の閾値を下向きに超えたので、高濃度ガス暴露されたとみなして、ガス警報を発した上でヒーター加熱を停止した。15 秒間停止後、短時間ヒーターを駆動して、その際のセンサ抵抗値 Rs が加熱判定レベル V2 を超えているか否かを判定し、1 回目の再加熱時は V2 より低かったために再び加熱を停止したが、2 回目の再加熱時は V2 を上回ったので、通常のヒーター加熱を再開した。

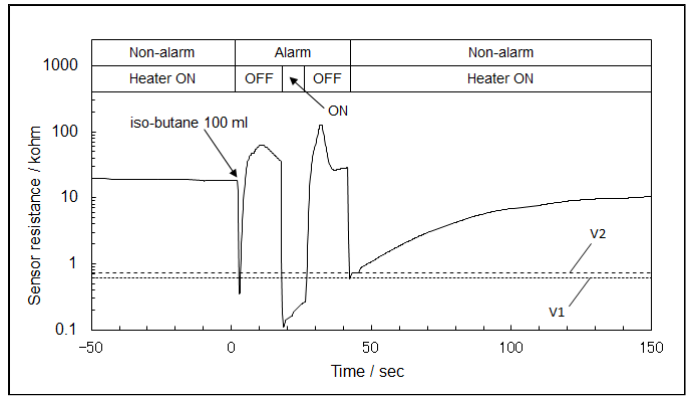


Fig. 1　Sensor resistance during sensor was exposed to 100 ml of PURE iso-butane.

上記の対策プログラムありのセンサモジュールと、対策プログラムなしのセンサモジュールそれぞれに PURE イソブタンガス 100 ml をシリンジで吹きかけたところ対策プログラムなしのセンサは、センサ抵抗値が高くなり、低感度化しているのに対して、対策プログラムありのセンサは、センサ抵抗値の変動が小さかった（Fig. 2）。したがって、ヒーターの間歇駆動でセンシングを継続しながら、感度変化を抑制できたといえる。

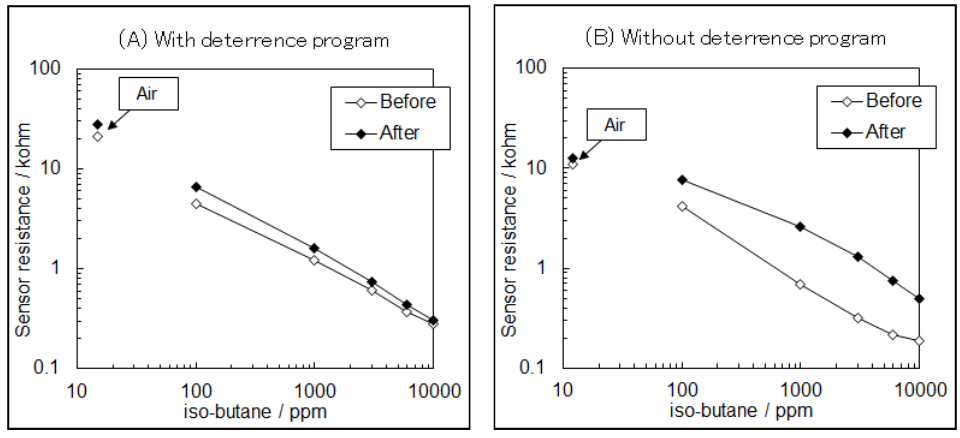


Fig. 2　Change of the sensor resistance level after blowing 100 ml of PURE iso-butane to a sensor. (A) With deterrence program. (B) Without deterrence program.

3U21

MEMS センサを活用したガス置換状態確認手法の開発

○五味　保城、金澤　一弘

Development of a method to confirm the Transition of Flammable gas from air
by the use of a mems semiconductor gas sensor

Yasushiro Gomi and Kazuhiro Kanazawa (Energy System Research Institute, Tokyo Gas Co., Ltd.)

１．目的

都市ガスや LP ガス等の供給に用いられているガス配管や計量するためのガスメータの設置工事では、新たに設置されたガス配管やガスメータの内部が空気から都市ガス等の可燃性ガスに完全に置換されたことを確認して作業が完了する。そのため、可燃性ガスへの置換状況を従来の吸引式のガス検知器などを用いて確認している。しかしながら、応答速度がより速いセンサを流路内に設置できれば、吸引式ガス検知器に比べガス置換状況をより早く安全に把握することができる。さらに、ガス配管工事等は屋外での作業が一般的であるため、ガス置換確認のための機器は電池式の可搬型であることが望まれる。

そこで、ガス応答性が速く消費電力が極めて小さく電池駆動が可能な半導体式 MEMS 可燃性ガスセンサ（以下 MEMS センサ）を活用したガス置換状態の確認手法の開発を行った。

２．実験結果および考察

実験に用いた MEMS センサは、空気質制御用に開発されたフィガロ技研製 TGS8100[1] を用い、センサ出力を取り出すための基板はフィガロ技研製 EM8100 を用いた。空気及び都市ガス(13A 組成)をマスフローコントローラによって組成、流量を制御しながら流路内に MEMS センサを設置した配管に導入し、MEMS センサの特性を調査した。

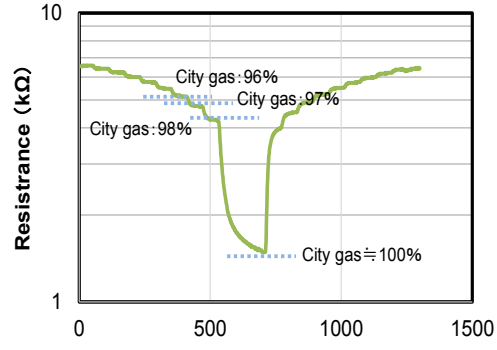


Fig. 1 MEMS sensor response pattern of city gas 90-100%

３．結果および考察

混合ガス中の都市ガス濃度が 90%から 100%の間のセンサ抵抗値を詳細に調べるため、90%から 1%刻みで濃度を変化させた混合ガスを用いて実験を行った。結果を図 1 に示す。センサ抵抗値は、都市ガス濃度 90%から徐々に低下し、98%から 100%では、大きく低下することが明らかとなった。

混合ガス中の都市ガス濃度が 90%から 100%、すなわち空気濃度 10%以下における空気の濃度とセンサ抵抗値の関係をプロットした結果を図 2 に示す。

10%以下の空気濃度とセンサ抵抗値を両対数とした場合、良好な直線関係になっていることが明らかとなった。

以上の結果から、本 MEMS センサは、空気濃度が 2%以下では、センサ抵抗値のダイナミックレンジが大きく、また、センサ抵抗値および空気濃度が良好な直線関係すなわち定量精度が高いというセンサ感度特性があることが明らかとなった。従って、本 MEMS センサは都市ガス濃度が 98%以上であることを容易に判断することができるセンサであると言える。

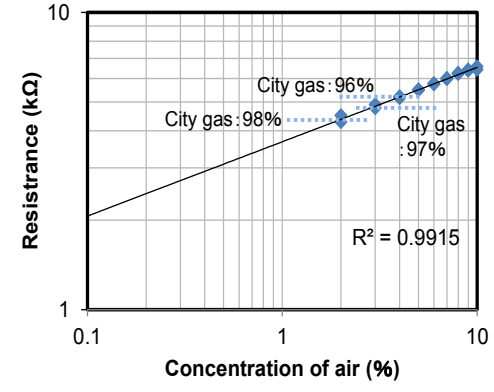


Fig. 2 Relationships of air concentration and MEMS sensor response

また、本 MEMS センサの応答性を調べたところ、ガルバニ電池式酸素センサにくらべ 10 倍速い応答性を兼ね備えていることが分かった。これらのセンサ特性は、空気から可燃性ガスへの置換を確認するのに最適なセンサであると言える。さらに消費電力も 15mW と極めて小さいため電池駆動も容易であることから、現場のガスメータやガス配管の流路内に本 MEMS センサを設置できれば、可燃性ガスの置換状態を迅速かつ安全に確認することができる。

(1)　K. Yoshioka, et al., *Chem. Sens.*, Supplement B, **23**, 16-18 (2007).

3U22

低消費電力ビーズ型接触燃焼式メタンセンサ

○宮崎　洋[1]，丹上博雅[1]，鈴木健吾[1]，神田奎千[1]，中谷幹哉[1]（新コスモス電機[1]）

Power Saving Catalytic Combustion Type Methane Gas Sensor Using Catalyst Micro Bead
Hiroshi MIYAZAKI[1], Hiromasa TANJYOU[1], Kengo SUZUKI[1], Keisen KANDA[1],
and Mikiya NAKATANI[1] (New Cosmos Electric Co., Ltd.[1])

１．目的

接触燃焼式ガスセンサは，爆発下限界濃度 (LEL : Lower Explosion Limit) までのガス濃度計測に適し，温度や湿度の影響を受け難い，起動・応答時間が比較的短いなどの特長があることから，家庭用ガス警報器や工業用ガス検知器に広く利用されている．最近では，IoT (Internet of Things) への対応が求められる中，接触燃焼式ガスセンサにも小型化・低消費電力化の市場要求が高まってきている．ただし，従来の材料を用いて素子を単に小型化したのみでは，感度が早期に低下する問題が顕在化してしまい，これまで特にメタン検知用センサの小型・低消費電力化は困難であった．これに対し我々は，触媒材料とセンサの構造を見直すことでこの課題を解決し，寿命 2 年以上のメタン用センサを実用化する事に成功した．本報では、センサの構造が感度の長期安定性に及ぼす効果を中心に報告する．

２．実験

水素に比べて燃焼速度の遅いメタンを検知するセンサでは，素子の小型化に伴う反応場の減少を補うために、素子内部へのガス拡散速度を制御しなくてはならない．この対応として適切な気孔を有する高活性な触媒として以下の組成の材料を選定し，二層構造の検知素子を作製した．素子サイズはφ0.3 mm，コイル線材はφ12 μm Pt 線を用いた．

内層材 : Pd / Al_2O_3 (Al_2O_3 粒子径 : 200~500 nm)

外層材 : $Pd\text{-}Pt / Al_2O_3$ (Al_2O_3 粒子径 : 20~100 nm)

また本触媒の有効性と二層構造の効果を確認するために，内層材のみ，および外層材のみでも素子を作製し比較した. なお温度補償素子には Al_2O_3 を同工程で作製し，両素子をブリッジ回路に組み込み，素子温度約 450℃ となるように電圧を印加してブリッジの偏差出力をガス感度とした．

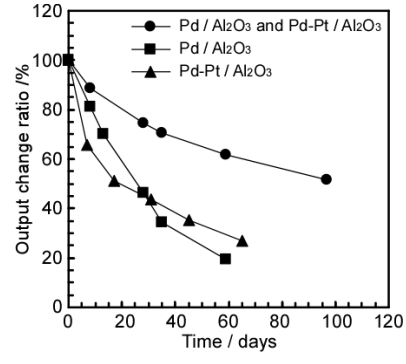


Fig. 1　Long-term stability of the sensitivity to 25%LEL CH_4 of three kinds of sensors.

３．結果および考察

各素子を大気中に通電してメタン 25%LEL に対する感度を追跡した結果を Fig.1 に示した．メタン感度が初期値の 50%以下に低下するまでの時間は，外層 ($Pd\text{-}Pt / Al_2O_3$) のみの素子が約 18 日，内層 (Pd / Al_2O_3) のみの素子では約 25 日に対し，二層構造の素子では約 100 日と 4 倍以上の耐久性向上が認められた．これは，二層型素子では、外層材が初期段階ではメタン燃焼の反応場として機能してガス応答に寄与し、時間の経過と共に触媒活性が劣化していくと，外乱物質を燃焼除去する保護層としての機能が現れ，内層材の活性の低下を抑制しているためと考えられた．

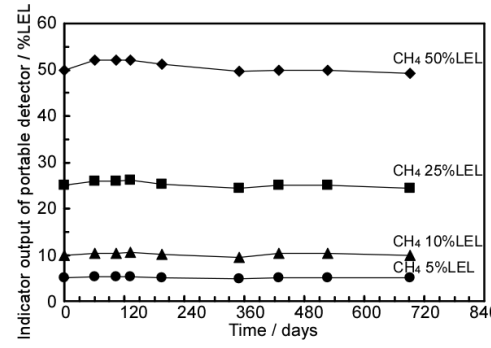


Fig. 2　Long-term stability of the sensitivity to CH_4 of the present sensor.

本センサの消費電力は，素子の小型化によって約 140 mW に低減できたが，携帯型ガス検知器に利用するには更なる省電力化が望まれる．そこで，一定周期で ON – OFF 動作させる間歇駆動について検討した．素子を小型化したことで起動時間は大幅に短縮され，1 sec.以内にメタンを検知可能となり，たとえば 1 sec.ON – 14 sec.OFF の周期で動作させた時の消費電力は約 9.3 mW にまで低減できる．この動作条件で、二層構造の素子を開口径φ0.5 mm のキャップにハウジングしたセンサのメタンに対するガス感度の長期安定性を大気中で追跡した結果を Fig.2 に示す. 活性炭などのフィルタで保護しなくても約 2 年間動作後のメタン感度の変化率は，-2%以内と安定であることを確認した．

これら素子の二層化とセンサ構造の改善により，これまで困難であった省電力型メタンセンサの開発に成功し，単 4 アルカリ乾電池 1 本で 34 時間以上動作可能な携帯型ガス検知器（XA-380）を実用化することができた．

3U23

吸着燃焼式ガスセンサ用触媒の VOC 酸化活性

○日浦　健，上田太郎，鎌田　海，兵頭健生，清水康博（長崎大）

VOC-oxidation Activity of Catalysts for Adsorption/combustion-type Gas Sensors

Takeru Hiura, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

１．目的

塗料や有機溶媒などから放出される揮発性有機化合物 (VOC) は人体に有害であるため，この VOC を高感度に検知するためのガスセンサが求められている．我々は，吸着燃焼式ガスセンサによる低濃度 VOC の高感度検知を目指しており，高比表面積を持つメソポーラス (mp-)Al_2O_3 に Pt および CeO_2 を共担持すると VOC 応答特性を大きく改善できること，CeO_2 の代わりに Bi_2O_3 を共担持するとトルエンなどの芳香族有機化合物に対して高い応答を示すことを確認した [1]．そこで，本研究では，これらの VOC 酸化活性を評価することにより，センサ応答の向上に寄与する因子を明らかにすることを目的とした．

２．実験

mp-Al_2O_3 は，ベヘン酸とアルミニウム *sec*-ブトキシドを所定量添加した 1-プロパノール溶液に少量の水を加えたのち，マイクロ波ソルボサーマル処理 (110°C, 1 h) して得られた沈殿物を 700°C で焼成することにより調製した．次に，$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 水溶液を mp-Al_2O_3 に含浸担持し，350°C で水素還元することで，1 wt%Pt 担持 mp-Al_2O_3 (*1*Pt/mp-Al_2O_3) 粉末を得た．また，金属酸化物 (MO_x: CeO_2, Bi_2O_3) を mp-Al_2O_3 に 10 wt%となるよう含浸担持したのち，得られた粉末を Pt ナノコロイド溶液中に加え，撹拌・濾過・乾燥することで，Pt と MO_x を共担持した mp-Al_2O_3 粉末 (*1*Pt/*10*MO_x-mp-Al_2O_3) を調製した．触媒活性は，粒状に成形した試料を固定床流通式反応装置 (30~500°C) に設置し，923 ppm エタノールあるいは 249 ppm トルエンを流しながら（流量 : 30 mL min^{-1}，空間速度 : 1664 h^{-1}，乾燥空気希釈），出口側の各種ガス濃度をガスクロマトグラフ (GC) により分析した．また，昇温脱離 (TPD) 測定は，150°C で試料に各種 VOC を吸着させ，30°C に降温させたのち，流通ガスを He に切り替え 3°C min^{-1} で昇温した時の出口側の各種ガス濃度を GC により分析することで行った．

３．結果および考察

まず，担体のみ (mp-Al_2O_3) の場合，エタノールの転化率は 210°C で 100%となったが，中間生成物としてエチレン，ジエチルエーテルおよびアセトアルデヒドが多量に生成したことから，それらが発生した温度域では完全酸化されていないことがわかった．Pt を mp-Al_2O_3 に担持すると，エタノールが転化する温度は低下し，中間生成物の生成量は低下した．さらに，Pt と MO_x を共担持すると，転化率が 100%になる温度がさらに低下して中間生成物の生成量も大きく減少すること，特に Pt と CeO_2 の共担持が，より触媒活性の向上に効果的であることを確認した．トルエンに対しては，Pt を mp-Al_2O_3 に担持することでより低温で転換率が 100%となること，Pt と MO_x との共担持によってその温度が低下すること，Bi_2O_3 よりも CeO_2 のほうが酸化物担持の効果が大きいことがわかった．なお，いずれの場合も，中間生成物はほとんど確認されなかった．エタノールに対する TPD 測定では，担体のみでは中間生成物（エチレン，ジエチルエーテルおよびアセトアルデヒド）の脱離が中心で，CO_2 の脱離がわずかであった．*1*Pt/mp-Al_2O_3 は，中間生成物の脱離量が低下し，CO_2 の脱離量は mp-Al_2O_3 に比べて増加した．Pt と MO_x を共担持すると，さらに多量の CO_2 が脱離した．特に，CeO_2 を添加した場合が最も添加効果が高いことがわかった．以上の結果から，*1*Pt/*10*CeO_2-mp-Al_2O_3 センサが最も高いエタノール応答を示したのは，センサが急速昇温作動する際に，触媒表面に吸着したエタノールが速やかに完全酸化し一気に発熱したためと考えられる．トルエンに対する TPD 測定では，担体のみではほとんど CO_2 は確認されなかったのに対して，Pt 担持または Pt と MO_x とを共担持すると，CO_2 が多量に脱離した．その中で，*1.0*Pt/*10*Bi_2O_3-mp-Al_2O_3 が最も多い CO_2 脱離量を示した．また，*1.0*Pt/*10*Bi_2O_3-mp-Al_2O_3 においてのみ，ベンゼンの脱離が観察された．トルエンの酸化活性が *1.0*Pt/*10*CeO_2-mp-Al_2O_3 と比較して若干劣る *1.0*Pt/*10*Bi_2O_3-mp-Al_2O_3 がトルエンに対して高いセンサ応答を示したのは，その触媒作用によって，トルエンが吸着しやすく燃焼しやすい吸着種へと転化したためと考えられる．

(1) 永江和徳，上田太郎，中越　修，笹原隆彦，田邊秀二，鎌田　海，兵頭健生，清水康博，*Chemical Sensors,* **31(B)**, 115 (2015).

3U24

アパタイト型複合酸化物を触媒に用いた接触燃焼式一酸化炭素センサ

○細谷　彩香、田村　真治、今中　信人（阪大院工）

Catalytic Combustion-type CO Gas Sensor Employing the Apatite-type Oxide Solid Solution Catalyst

Ayaka Hosoya, Shinji Tamura, and Nobuhito Imanaka (Osaka Univ.)

１．目的

一酸化炭素(CO)は無色無臭の気体であり、きわめて有毒なガスであることから CO ガス濃度を検知できる小型のガスセンサの開発が求められている。これまでに様々な種類の CO センサが開発されているが、中でも接触燃焼式センサは低コストかつ長寿命であり、高濃度のガスに対しても直線的な応答が得られるため古くから実用化されている。当研究室でも接触燃焼式 CO ガスセンサの開発を行っており、これまでに典型的な n 型半導体である酸化スズ(SnO_2)を酸素貯蔵-放出能を有する CeO_2-ZrO_2 複合酸化物に固溶させることで、その酸素貯蔵-放出能が向上することを明らかにするとともに[(1)]、CeO_2-ZrO_2-SnO_2 複合酸化物に Pt を担持した触媒が CO を低温で完全酸化することから、接触燃焼式 CO センサの材料として有用であることを見出してきている[(2)]。また、CeO_2-ZrO_2 複合酸化物と同様に酸化物イオン伝導体であり、低温域においてより高い伝導度を示すことから低温においてより高い触媒活性を示すことが期待されるアパタイト型 $La_{10}Si_6O_{27}$[(3)]に種々の金属酸化物を固溶させ、Pt を担持した触媒を開発した結果、11wt%Pt/$La_{9.0}Si_{5.8}Mn_{0.2}O_{27}$ が可燃性ガスに対して高い触媒活性を示すことを明らかにしている。そこで本研究では、11wt%Pt/$La_{9.0}Si_{5.8}Mn_{0.2}O_{27}$ を触媒として用いた CO ガスセンサを作製し、その CO 検出特性を評価した。

２．実験

$La(NO_3)_3$・$6H_2O$、エタノール、酢酸の混合溶液に $Mn(NO_3)_2$･$6H_2O$ を加え、室温で 1 時間撹拌した後、テトラエトキシシランを加え、さらに 1 時間室温で撹拌した。その後、溶媒留去を行い、マントルヒーターを用いて 350°C で仮焼した後、大気中 1000°C で 2 時間焼成することで $La_{10}Si_{5.8}Mn_{0.2}O_{27}$ を得た。得られた試料に対して含浸法により Pt を担持し、大気中 400°C で 4 時間焼成することで 11wt%Pt/$La_{9.0}Si_{5.8}Mn_{0.2}O_{27}$ を合成した。得られた触媒の CO 酸化活性は、固定床流通系の反応装置を用いて測定した。得られた触媒をエチレングリコールに分散させてスラリー状にし、白金コイルに塗布することでセンサ素子を作製した。センサ素子に電流を通電することで所定の温度に加熱し、0~500 ppm の CO を含む被験ガスを総流量が 40 $mLmin^{-1}$ となるように流通させたときのセンサ抵抗値を測定した。

３．結果および考察

蛍光 X 線分析および粉末 X 線回折測定を行った結果、合成した試料について目的の試料が得られたことを確認した。また、合成した触媒の CO 酸化活性を測定した結果、60 °C において CO を完全酸化することがわかった。このことから、11wt%Pt/$La_{9.0}Si_{5.8}Mn_{0.2}O_{27}$ を用いたセンサの作動温度を 60 °C 以上とすることで CO 濃度が検知可能であると考えられる。そこで、本センサの 60 °C における CO 検出特性を調べたところ大きなノイズが観測されたが、測定温度の上昇に伴いノイズの低減が見られ、130 °C においてノイズの少ない良好な応答が得られた。Fig. 1 に 11wt%Pt/$La_{9.0}Si_{5.8}Mn_{0.2}O_{27}$ を用いたセンサの 130 °C における応答曲線を示す。本センサは CO ガス濃度の増加とともにセンサ出力 $((R_{gas} - R_{air}) / R_{air}$ と定義、R_{gas} : CO ガス流通下でのセンサ抵抗値、R_{air} : 空気中におけるセンサ抵抗値)が増加し、逆に濃度を元に戻すと同程度の値に戻ることから、可逆的な応答を示すことがわかった。また、センサ出力は CO ガス濃度に対して直線的に変化したことから、本センサは CO ガス濃度を定量的に測定可能であることが明らかとなった。なお、本センサの 50%応答時間は 10~20 秒、90%応答時間は 40~70 秒であったことから、本センサは 130 °C において迅速かつ定量的に CO を検知可能であることがわかった。

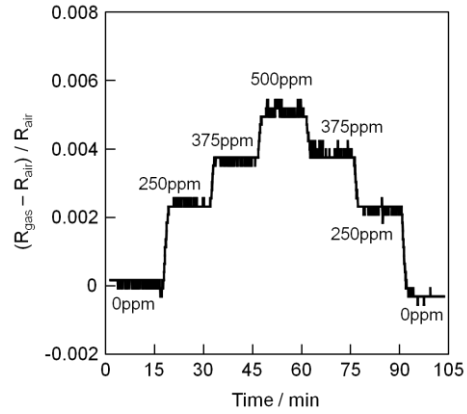


Fig. 1　Response curve for the catalytic combustion type CO sensor incorporating 11wt%Pt/$La_{9.0}Si_{5.8}Mn_{0.2}O_{27}$ at 130 °C.

(1) K. Yasuda, A. Yoshimura, A. Katsuma, T. Masui, and N. Imanaka., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 522 (2012).
(2) A. Hosoya, S. Tamura, and N. Imanaka, *Chem. Lett.*, **42**, 441 (2013).
(3) S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, and Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem*., **5** 1801 (1995).

3U25

触媒反応場の酸素分圧測定法の検討

○脇田英明[1]，西堀麻衣子[1]，島ノ江憲剛[1]，定岡芳彦[2]（九州大[1]，愛媛大[2]）

Detection of oxygen partial pressure change on catalytic reaction field by limiting current-type oxygen sensor
Hideaki Wakita,[1] Maiko Nishibori,[1] Kengo Shimanoe,[1] and Yoshihiko Sadaoka[2] (Kyushu Univ.,[1] Ehime Univ.[2])

１．目的

粒子状物質などの固体を対象とした触媒燃焼は、反応物（固体）を酸素（気体）存在下で触媒（固体）を用いて燃焼させる固相-固相-気相間の三相界面で生じる反応である。これは、気体を反応物とする固相-気相間での反応とは異なり、固体が接触したわずかな領域でしか反応が生じない。そのため、触媒の気体燃焼性能が触媒活性のみに依存する一方で、固体燃焼性能は触媒活性のみならず反応物と触媒との接触状態に大きく影響を受ける。このことが、気相燃焼反応とは異なり、固体燃焼反応の評価を困難にしている。本研究では、触媒との接触状態によるカーボンブラック（CB）燃焼特性を評価することを目的として、CB の触媒燃焼により生じる二酸化炭素の発生とそれに伴う局所的な酸素分圧の変化を検知することで触媒反応場の酸素分圧を測定する手法について検討した。

２．実験

CB 燃焼触媒には CeO_2（JRC-CEO-2）を用い、CB/CeO_2 混合試料は重量比 CB:CeO_2 = 2:8 でスパチュラで 10 分間混合することで作製した。また、分散剤としてテルピネオール（T）を用い、自動撹拌機で 30 分間混合してスラリー状の CB+T（CB:T = 1:7）および CB/CeO_2+T（CB/CeO_2:T = 1:4）を作製した。

限界電流式酸素センサ素子は、ヒーターを備えたアルミナ基板上に、両面を面積 1.6mm^2 の Pt 電極で挟まれた YSZ（イットリア安定化ジルコニア）基板を設置し、最上層に多孔質な YSZ 膜を焼成することで得た。センサ素子の多孔体上に、(a) CB および CB/CeO_2 粉末を 0.3mg 塗布後 600°C で 5 分間保持したもの、(b) CB+T および CB/CeO_2+T を 0.8mg 塗布後 400°C で 20 分間保持し分散剤を除去したものを準備した。これらに対し、Air (O_2-21%) 流通下でセンサ素子の温度を 700°C に昇温し、印加電圧 1V での出力電流を測定した。

３．結果および考察

Fig.1 に試料粉末を塗布した素子（a）を 700°C で保持した際の出力電流の時間変化を示す。保持時間とともに CB が燃焼し、出力電流が Blank（CB 燃焼が無い素子）に近づくことがわかった。Fig.2 に試料スラリーを塗布した素子（b）を 700°C で保持した際の出力電流の時間変化を示す。CB+T を塗布した素子では 700°C に達すると出力電流が減少し、その後定常値まで徐々に上昇した。出力電流が Blank より減少することは、酸素分圧がキャリアガスより低いことを意味する。したがって、これは CB の自然燃焼が緩やかに生じていることを示すと考えられる。一方、CB/CeO_2+T を塗布した素子では 700°C に達すると同時に急激に出力電流が上昇し、その後出力電流が大きく減少し定常値まで上昇した。出力電流の急激な上昇は、CB の燃焼熱による素子温度の上昇に起因すると考えられる。

これらの出力電流変化を CB 燃焼量に換算したところ、CB/CeO_2 スラリー塗布素子（CB 重量 0.05mg）は全体で 5.26×10^{-6}mg、CB/CeO_2 粉末塗布素子（CB 重量 0.15mg）は全体で 1.04×10^{-5}mg の CB 燃焼が見積もられた。粉末塗布素子の方が CB 燃焼量が多いのは、堆積した試料の厚みが影響しており、粉末ではすべての CB が燃焼するまで多孔体上で連続的に燃焼していると考えられる。しかし、実際の CB 塗布量に対して CB 燃焼量が非常に少なく、発生した二酸化炭素の多くが気相に拡散していると考えられる。したがって、本手法では多孔体上で燃焼した CB に起因する局所的な酸素分圧変化のみを捉えており、反応場での CB 燃焼反応を定量的に評価できることがわかった。

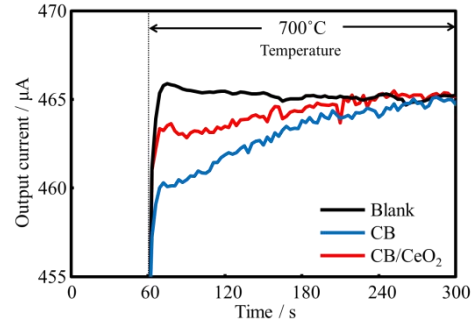


Fig.1 Sensor response of the CB combustion(a)

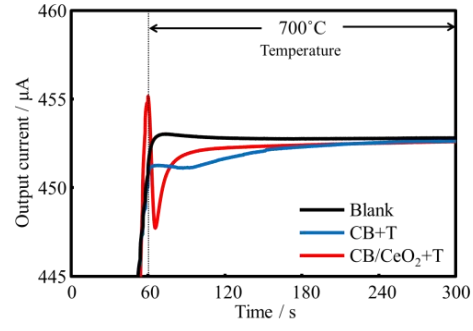


Fig.2 Sensor response of the CB+T combustion(b)

3U26

Au 検知極への酸化物添加による固体電解質型 VOC センサの高性能化

○上田太郎，阿部寛成，鎌田　海，兵頭健生，清水康博（長崎大）

Improvement in Sensing Properties of Solid-electrolyte Type VOC Sensors by the Addition of Oxides to Au-based Sensing Electrodes

Taro Ueda, Hironari Abe, Kai Kamada, Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

１．目的

揮発性有機化合物 (VOCs) は，建材や塗料，接着剤などに含まれており，人体に有害であることが知られている．最近，イットリア安定化ジルコニア（YSZ, 電解質）と Au 系検知極を組み合わせた固体電解質ガスセンサが還元性ガスに良好な応答を示すことが報告されている [1,2]．我々は，CeO_2 を Au 検知極へ微量添加することでトルエン応答性が大きく向上することを報告した [3]．本研究では，PMMA をテンプレートに用いた Au 多孔質検知極や，種々の金属酸化物を添加した Au 系検知極を用いたセンサ素子の応答特性を評価した．これら検知極材料のトルエン酸化活性やセンサ素子の分極特性を測定しセンサ応答特性と比較することで，Au 電極への酸化物添加がセンサ応答に与える影響を考察した．

２．実験

YSZ 基板上に，①Au ペースト（TR1403，田中貴金属），②ポリメチルメタクリレート (PMMA) 微粒子（テンプレート，直径：1.5 μm, 綜研化学）を添加した Au ペースト，あるいは，③種々の金属酸化物（(MO: CeO_2, Gd_2O_3, Pr_6O_{11}, La_2O_3, Sm_2O_3), 添加量 (n = 4 wt%)）と適量のα-テルピネオールを混合した Au ペーストをスクリーン印刷し検知極を取りつけた．同様に，Pt ペースト（TR7907，田中貴金属）を用いて対極を作製したのち，大気中で 2 時間熱処理（700°C, PMMA 添加素子 (p-Au) のみ 550°C）することで平板型センサ素子を作製した．作製した素子を，①d-Au/Pt，②p-Au/Pt，③Au(nMO)/Pt とそれぞれ表記する．それらのトルエン (50 ppm) に対する応答は，乾燥空気中，400~500ºC で測定した．なお，乾燥空気中と乾燥空気希釈トルエン中の起電力差 ($EMF_{Air} - EMF_{Toluene}$) を応答値 (ΔEMF) と定義した．90%回復時間 (T_{90}) は，ガスをトルエンからベースガスに切り替え時，ΔEMF の 90%がベース起電力に回復するまでに必要な時間とした．Au および MO の触媒活性は，粒状 (9~20 mesh) に成形した試料を固定床流通式反応装置 (30~300°C) に設置し，トルエン (249 ppm) を流しながら（流量：30 mL min^{-1}，空間速度: 1664 h^{-1}，乾燥空気希釈），出口側の各種ガス濃度をガスクロマトグラフ (GC) により分析した．分極曲線は，電気化学測定システム（HZ-3000，北斗電工（株））を用いて 2 端子法で測定した．

３．結果および考察

検知極表面の SEM 観察を行ったところ，d-Au は緻密な構造であったが，p-Au は PMMA テンプレートの熱分解によって多孔質化していた．また，MO を添加した場合も p-Au のように Au が多孔質化し，MO は多孔質 Au 内に分散して存在していた．作製した素子の 50 ppm トルエンに対する応答値は，d-Au/Pt の応答値が最も小さかったのに対して，p-Au/Pt は最も大きな応答値を示した．これは，多孔質化により酸化分解されずに三相界面に到達したトルエン量が増大し，その界面で電気化学的に酸化されたためと考えられる．MO を添加した場合は，いずれも d-Au/Pt よりも応答値が大きく，Au($4$$CeO_2$)/Pt が最大の応答値 (236 mV, 400°C) を示したが，p-Au/Pt よりは小さかった．応答時の挙動は，素子によりオーバーシュートしたため十分に比較することは難しかった．一方，回復速度は，d-Au/Pt が比較的短い時間 (T_{90}: 13 s, 400°C) であったのに対して，多孔質化した p-Au/Pt は回復に最も長い時間 (T_{90}: 37 s, 400°C) を要した．ところが，MO 添加により多孔質化した Au(nMO)/Pt は，総じて速い回復速度を示し，特に，CeO_2 の場合に最も回復速度が短い (T_{90}: 12 s, 400°C) ことがわかった．Au および MO のトルエンに対する触媒活性を評価したところ，MO は Au よりも大きな触媒活性を示し，中でも，CeO_2 の活性はすべての温度範囲にわたって非常に高く，200°C でも約 80%のトルエンを転換した．したがって，CeO_2 を Au 検知極に添加した場合には，トルエンが電極内を拡散する際に容易に酸化され，三相界面に到達するトルエン濃度が減少したため，p-Au に比べて応答値が小さかったと考えられる．また，Au($4$$CeO_2$)/Pt の回復速度が速かったのは，$CeO_2$ の高いトルエン酸化活性のために，三相界面に残留するトルエンが素早く酸化除去されたためと考えられる．これら素子の空気中およびトルエン中における分極曲線を 500°C で測定したところ，トルエンの電気化学的酸化反応が CeO_2 添加により促進されたことがわかった．MO を添加した素子のなかで，Au(4MO)/Pt が最大の応答値を示したのは，この高い電気化学的酸化活性が寄与していると考えられる．

(1) P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, Y. Fujio, N. Miura, *Sens. Actuators B*, **144**, 215 (2010).
(2) M. Mori, Y. Itagaki, Y. Sadaoka, S. Nakagawa, M. Kida, T. Kojima, *Sens. Actuators B*, **191**, 351 (2014).
(3) H. Abe, T. Ueda, K. Kamada, T. Hyodo, Y. Shimizu, *Abs. the 11th Pacific Rim Conference of Ceram. Soc.* (2015).

3U27

ゼオライト系レセプタを用いた固体電解質インピーダンス検知型 NOx センサ

中野　晃，高瀬聡子，○清水陽一（九工大）

Impedancemetric NOx Sensor Based on Solid Electrolyte with Zeolite Receptor

Hikaru Nakano, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. Tech)

１．目的

大気汚染の原因物質である窒素酸化物検出用全固体型ガスセンサの検知材料として、電気的に高抵抗ではあるが、分子ふるい機能や高い触媒活性を有するゼオライトを検討した。本素子は、リチウムイオン導電性固体電解質をインピーダンス検知用トランスデューサとし、ゼオライトをレセプタ層とするもので、従来の電気化学的手法では応用が難しかった絶縁体系のゼオライト等の、検知材料としての応用の可能性を検討した。ここでは、種々のゼオライト系、およびイオン交換を行ったゼオライトをレセプタとして用いたインピーダンス検出型センサデバイスを構築し、NOx 及び種々のガスの応答特性を検討した。

２．実験

本研究で用いたリチウムイオン導電体($Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$: LATP)は、各金属塩水溶液を蒸発乾固後、仮焼し得た粉末を錠剤成型後、1000ºC で焼成することにより作製した。ゼオライトは、市販の Y 型、フェリエライト型、L 型等を用いた。また、ゼオライトのイオン交換（K^+, Rb^+等）は、各塩化物水溶液にゼオライト粉末を加え 100ºC で撹拌することにより行った。各種ゼオライト、LATP 等の解析は、XRD, SEM, XRF, TPD 等により行った。センサデバイスは、リチウムイオン導電体ディスクに、ゼオライト粉末をスクリーン印刷し 500ºC 熱処理を行うことで、ゼオライト/LATP センサ素子を作製した。得られたセンサ素子の特性評価は、交流インピーダンスメーターを用いて、300℃～500ºC 中で各ガスの濃度変化に対する応答を調べた。なお、応答感度 S_R,S_C は、$S_R = R_{Air} / R_{gas}$; $S_C = C_{Air} / C_{gas}$、ここで、R_{Air} (C_{Air})は、空気中の抵抗(容量), R_{gas} (C_{gas}) は、ガス中の抵抗(容量)と定義した。

３．結果および考察

作製した LATP ディスクは、XRD 解析よりほぼ単相のものが得られた。また、イオン交換前後のゼオライト粉末の XRD パターン、蛍光 X 線分析による元素分析結果より、イオン交換を確認した。また、細孔分布図から Na 型では約 5Åの細孔のみが見られていたが、イオン交換後は、より小さい細孔を持つことがわかった。O_2-TPD 測定では Na^+ を K^+, Rb^+へイオン交換すると、酸素の脱離挙動が変化し、導入カチオンのイオン半径増加に伴い、酸素脱離開始温度が低下した。

K^+イオン交換 Y 型ゼオライト(K^+-Y zeolite)系素子の NO, NO_2に対するナイキストプロットから NOx 存在条件では、低周波範囲でインピーダンス変化が見られた。そこで 50Hz で NO, NO_2 に対する本センサ素子のインピーダンス応答測定を行ったところ、抵抗成分が NO_2 に対して可逆的で高感度な濃度依存性を示すことがわかった。なお、90%応答時間は約 4 分であった。また、本素子の容量成分も同様な濃度依存性が見られたが、抵抗成分とは逆向きの応答を示した。一方、NO に対しては、ガス導入による抵抗変化は見られたが、測定濃度範囲での濃度依存性は小さかった。この素子の NO_2応答を 300-500℃で測定したところ、400℃でもっとも高感度を示した。NO 応答は測定温度を変化させても感度の改善は見られなかった。Fig.1 には本素子の種々のガスに対する応答感度(S_R)を比較して示した。CO, CO_2 に対する感度を示さない NO_2 に対して高選択的な応答を示すことが分かった。なお、測定したゼオライトの中では、Y 型が、また K^+イオン交換 Y 型素子が最も良好な NO_2応答を示した。

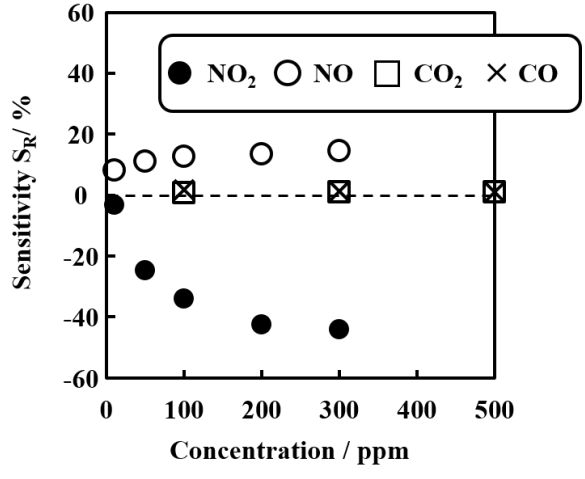


Fig. 1 Resistance responses to various gases of the K^+-Y zeolite / LATP sensor at 400°C, 50Hz.

3U28

アニオン導電性高分子を利用した電位検出型 CO センサ –酸化物検知極への Pt 添加効果–

○兵頭健生[1]，五島駿幸[1]，高森まり[1]，井澤邦之[2]，鎌田　海[1]，上田太郎[1]，清水康博[1]
（長崎大[1]，フィガロ技研[2]）

Potentiometric CO Sensors Using an Anion-conducting Polymer –Effects of Pt Addition into Oxide Sensing Electrodes–

Takeo Hyodo[1], Toshiyuki Goto[1], Mari Takamori[1], Kuniyuki Izawa[2], Kai Kamada[1], Taro Ueda[1], and Yasuhiro Shimizu[1]
(Nagasaki Univ.[1], Figaro Eng. Inc.[2])

１．目的

一酸化炭素 (CO) は，人体に極めて有害なガスであるうえ無色・無臭の気体であるため，低濃度でも感度よく選択性の良好な CO センサが求められている．現在まで，作動温度に応じて半導体式や接触燃焼式，電気化学式など様々なタイプの CO センサが開発されてきた．我々のグループでは，最近，アニオン導電性ポリマー (ACP) を電解質とした電気化学式ガスセンサを研究・開発している．その中で，Au 微粒子を高分散担持した酸化物（特に In_2O_3 や SnO_2）を検知極として用いると，CO に対して良好な感度と選択性を付与できることを明らかにしてきた[1,2]．本研究では，SnO_2 検知極に Pt を担持することにより CO 検知特性を改善することを目的とした．

２．実験

SnO_2 粉末は，0.17 M $SnCl_4$ 水溶液に pH が 2.0 となるまでアンモニア水 (10%) を滴下して生じた沈殿物を遠心分離，純水洗浄，乾燥（空気中 100°C），粉砕したのち，空気中 500°C で 3 時間焼成することで得た．次に，得られた粉末を $PtCl_4$ 水溶液に適量の加えて超音波分散したのち，加熱撹拌により溶媒を蒸発させた．残った粉末を空気中 (500°C) または H_2 中 (250°C) で 1 h 熱処理することで，*2*Pt/SnO_2(*T*m) 粉末（*T*: 熱処理温度（*250* または *500* (°C)），m: 熱処理雰囲気（Air または H_2)）を得た．なお，比較として，Au (2 wt%) 担持 SnO_2 粉末 (*2*Au/SnO_2(*T*m)) を既報[2]と同様の方法（熱処理条件：空気中 (400°C) または H_2 中 (250°C)，1 h）で調製した．

センサ素子は，SnO_2 または *2*N/SnO_2(*T*m) (N: Pt or Au)) の粉末に ACP 溶液（AS-4, 溶媒: 1-プロパノール，トクヤマ製）を加えてペースト化（ACP 添加量: 5 wt%）したのち，それを ACP 膜（A201, トクヤマ製）の片面にスクリーン印刷して乾燥 (50°C, 30 min) させた後，もう片面にも同様に塗布・乾燥させることで作製した．ガス検知特性の評価は，両電極を別々のガス雰囲気に曝すことが可能な 2 隔室型で行い，検知極 (SE) 側のガス雰囲気を変えた際の起電力の変化を測定した．対極 (CE) 側は常に合成空気 (O_2: 20%, N_2: 80%) 雰囲気とし，応答値は起電力の変化量と定義した．測定温度は 30°C，相対湿度 (RH) は 0~80%，ガス流量は 100 cm^3 min^{-1} に制御した．

３．結果および考察

貴金属微粒子を担持していない SnO_2 電極を用いた EC(SnO_2) は CO および H_2（ともに 500 ppm）に対してほとんど応答を示さなかったのに対して，Pt や Au を SnO_2 に担持し空気中で熱処理することで CO 応答が劇的に改善することを確認した．一方，それらは H_2 に対しても応答したが，その値は CO 応答値に比べて小さかった．また，EC(*2*Pt/SnO_2(*500*air)) のほうが EC(*2*Au/SnO_2(*400*air)) よりも小さな H_2 応答を示したことから，EC(*2*Pt/SnO_2(*500*air)) は EC(*2*Au/SnO_2(*400*air)) よりも良好な CO 選択性を示すことがわかった．一方，H_2 中 (250°C) で熱処理した *2*N/SnO_2(*T*m) を用いたセンサ素子についても評価した。その結果，EC(*2*Au/SnO_2(*250*H_2)) は，EC(*2*Au/SnO_2(*400*air)) とほぼ同等の CO 応答値を示したのに対して，H_2 応答値は劇的に減少した．一方，EC(*2*Pt/SnO_2(*250*H_2)) の場合は，EC(*2*Pt/SnO_2(*500*air)) に比べて CO および H_2 に対する応答値がともに大きいこと，特に H_2 に対してより大きな応答値を示すために EC(*2*Pt/SnO_2(*500*air)) に比べて CO 選択性が低いことがわかった. CO 選択性が良好であった EC(*2*Pt/SnO_2(*500*air)) と EC(*2*Au/SnO_2(*250*H_2)) を大気中で 3 週間保管したのち，再度，センサ特性を評価した。その結果，EC(*2*Au/SnO_2(*250*H_2)) は H_2 応答値が増加して CO 選択性が低下したの対して, EC(*2*Pt/SnO_2(*500*air)) の CO および H_2 に対する応答値はほとんど変わらず，CO 選択性が維持された．以上の結果より，EC(*2*Pt/SnO_2(*500*air)) は，CO に対して比較的安定に高い応答と選択性を示すことがわかった．

(1) T. Goto, T. Hyodo, T. Ueda, K. Kamada, K. Kaneyasu, and Y. Shimizu, *Electrochim. Acta* **166**, 232 (2015).
(2) T. Hyodo, T. Goto, T. Ueda, Y. Kaneyasu, and Y. Shimizu, *J. Electrochem. Soc.*, submitted.

Ｖ　会　場

第　１　日

1V01-1V32

1V01

乳酸菌およびグラファイトに親和性を示す二機能性ペプチドの設計

○大河内美奈，大西知子，立松宗一郎，増島弘顕，田中祐圭，早水裕平（東工大）

Design of bi-functional peptide with binding affinity to graphite and lactic acid bacteria

Mina Okochi, Tomoko Ohnishi, Soichirou Tatematsu, Hiroaki Masujima, Masayoshi Tanaka and Yuhei Hayamizu
(Tokyo Tech)

１．目的

グラフェンなどの 2 次元ナノ材料は、高速かつ高感度にシグナルを取得できる次世代エレクトロニクス材料として注目されている。従来のマクロ電極における化学修飾法は、2 次元ナノ材料の電極特性を損なう可能性が高く、高感度に細胞などからのシグナルを取得するには、生体適合性の高い小分子を用いた界面設計が必要となる。我々は、生体分子をはじめ様々な材料に対して親和性を有するナノ界面形成分子としてペプチドに注目し、ペプチドを利用したナノシート界面の構築を目的とした。本研究では、細胞として乳酸菌を用い、乳酸菌に対して親和性を有するペプチドとグラフェン結合性ペプチドの二機能性ペプチドを作製することにより、細胞の固定化について検討した。

２．実験

本実験では、グラフェンと同様の表面をもつ薄層グラファイトを使用した。ペプチドは、Fmoc 固相合成法により合成し、HPLC 精製後、質量分析により確認した。スライドグラス上に固定化したグラファイトの鱗片上にグラファイト結合ペプチドの溶液を滴下した後、1 h 静置させ、表面を原子間力顕微鏡で観察した。次に、グラファイトの鱗片上に乳酸菌結合性ペプチドの融合ペプチドを自己組織化させた後、乳酸菌を播種して培養後に観察した。

３．結果および考察

グラファイト表面上にグラファイト結合性ペプチドを滴下して吸着させた後、原子間力顕微鏡を用いて観察した結果、ペプチドが直径約 0.1 μm、高さ 1.6 nm のクラスターを形成し、グラファイト表面上に自己組織化することが示された(Fig. 1)。この画像を二次元高速フーリエ変換により解析したところ、グラファイト表面の炭素骨格に基づく 6 回回転対称の異方性を示した。これより、ペプチドがグラファイト構造を認識し、一層でグラファイト表面に自己組織化していることが示唆された。また、ペプチド濃度を上昇させると、異方性は示されなくなり、高密度に結合することが示された。

乳酸菌に対して親和性を有するペプチドの探索には、微生物受容体である Toll 様受容体に着目し、そのアミノ酸配列に基づいて 8 残基ペプチドライブラリーをペプチドアレイ上に合成した。ペプチドアレイを用いて、乳酸菌を直接播種することにより、乳酸菌に対して高親和性を示すペプチド配列を取得した。

乳酸菌親和性ペプチドとグラファイト結合ペプチドの融合ペプチドを合成し、グラファイト上での乳酸菌の固定化について検討した。グラファイトにペプチド溶液を滴下した後、1 時間静置し、乳酸菌の懸濁液を播種した結果、乳酸菌が高密度に結合している様子が観察された。さらに、グラファイト表面を洗浄した後に顕微鏡観察したところ、ペプチドを用いない場合には乳酸菌が洗浄されて付着量が減少したのに対し、融合ペプチドを用いた場合には、乳酸菌が安定して付着していた。これより、融合ペプチドはグラファイト結合性と乳酸菌結合性の二つの機能を示し、グラファイト界面において安定した結合性を保持できることが示唆された。以上の結果より、乳酸菌及びグラフェン結合性の二機能性ペプチドを用いることで、ペプチドの自己組織化により二次元ナノシート上に細胞親和性の高いペプチド界面を構築できることが示された。

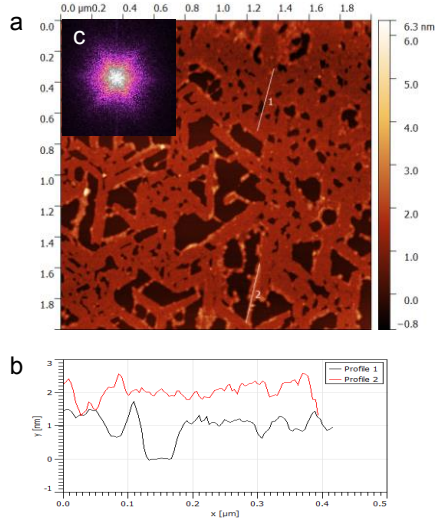


Fig. 1 AFM image of G3W3 peptide on graphite.
Height contrast AFM image (a), cross sectional height taken across 1,2 (b), and fast Fourier transform power spectra (c) displaying self-assembling of peptides at six-fold symmetry.

1V02

ペプチドアレイにより選抜された金結合性ペプチドを利用した金ナノ粒子合成

○田中祐圭[1,2]，引場　駿[1]，山下健仁[1]，大河内美奈[1,2]（東工大[1]，ImPACT[2]）

Au nanoparticle synthesis using Au binding peptide screened by peptide array based library
Masayoshi Tanaka,[1,2] Shun Hikiba,[1] Kiyoto Yamashita,[1] and Mina Okochi[1,2] (Tokyo Tech.,[1] ImPACT[2])

１．目的

ペプチドは、構成アミノ酸の特性に基づき、生体分子から金属材料まで様々な物質に対して親和性を持つ。そのため、バイオセンサ素子と標的生体分子を繋ぐ界面形成やナノ粒子合成の形態制御など、幅広い用途で利用できることが知られる。そこで本研究では、センサの電極材料としても利用される金に着目し、ペプチドアレイを利用した効率的な金ナノ粒子(AuNPs)結合性ペプチドの同定手法の開発、及び同定されたペプチドを用いた金ナノ粒子合成法を開発することを目的とした。

２．実験

既知の金結合性ペプチド配列が持つアミノ酸の出現頻度を参考に、600 種類のペプチドからなるペプチドアレイを作製し、金ナノ粒子との結合試験を行った。高い結合性を示したペプチド中に存在するアミノ酸出現頻度を解析し、当該アミノ酸が優先的に存在するペプチド配列から構成されたペプチドアレイを再設計し、結合試験を再度実施した。この結合試験とペプチドアレイの設計を３回繰り返すことで、優れた金結合性を示すペプチドのスクリーニングを行なった。次に、得られたペプチドのうち、特に高い結合能を示したペプチド(AuP1, 2, 3)を粉末合成し、これを用いた還元剤存在/非存在下での AuNPs の合成を試みた。

３．結果および考察

Fig.1 に示される通り、ここで用いたスクリーニング方法のラウンドを重ねるに連れ、より高い AuNPs 親和性を示すペプチドが多数スクリーニングされた。本手法は、様々な標的分子に応用できる手法であり、今後、その他の生体分子や有害金属も結合するペプチドを効率的に探索できると期待される。

最も高い AuNPs 結合能を示したペプチド(AuP1, 2, 3)存在下で合成された AuNPs の透過型電子顕微鏡像を Fig.2 に示す。還元剤存在下において、AuNPs 結合能を持たない 6A を添加した場合、サイズが数 nm～70nm と広い分布があり、形態も球形から針状まで多様な形態が観察された。これに対して、本研究でスクリーニングされた AuNPs 結合性ペプチドや既知の金結合ペプチド GBP1 は、それぞれ異なるサイズの比較的均一な粒子が観察された。また、還元剤が存在しない条件では、AuNPs 結合性ペプチドを添加した際に、球形粒子に加えて、三角形や六角形状のナノプレートと思われる粒子が合成された。これは還元能をもつアミノ酸により金イオンが緩やかに還元され、これにより生成した成長過程の AuNPs に対して各ペプチドが結合し、結晶成長が制御されることで複雑な形態の粒子が得られたと考えられる。これにより、ここで用いたペプチドは、AuNPs 結合能と金イオン還元能を持つ二機能性ペプチドであることが示された。

以上より、本研究で多数スクリーニングされた AuNPs 結合性ペプチド存在下で得られる AuNPs の形態を詳細に解析することで、今後、より緻密に制御された形態を持つ AuNPs を合成可能となることが期待される。

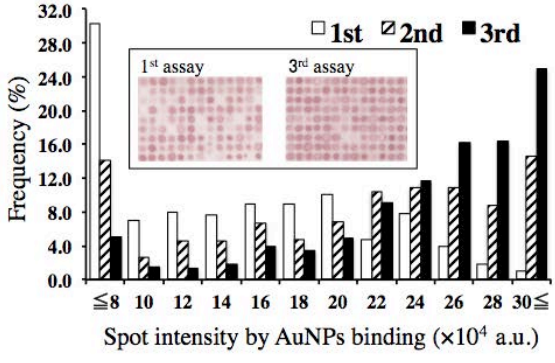


Fig. 1 Distribution of AuNPs binding intensity during the repetition of functional peptide screening.
Peptide array images at 1st and 3rd rounds were inserted.

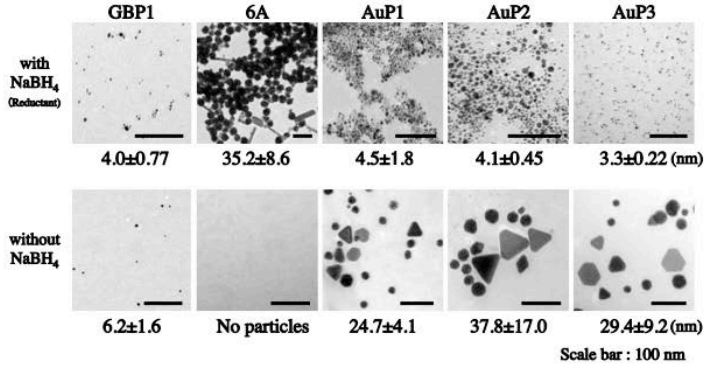


Fig.2 Representative TEM images of AuNPs synthesized in the presence and absence of AuNPs binding peptides.
The average sizes were obtained by manual counting of more than 200 particles in TEM images. The value was shown at the bottom of each image with ±SD.　Scale bar is 100 nm.

1V03

抗 TNT 抗体の相補性決定領域に基づいた爆発物認識ペプチドの開発

○武藤正記[1,2], 矢内健太郎[1,2], Jin Wang[2,3], 田中祐圭[1,2], 上田　宏[1], 小野寺　武[2,3],
都甲　潔[2,3], 大河内美奈[1,2]（東工大[1]、ImPACT[2]、九大[3]）

Development of peptide probe for sensing of explosive compounds based on anti-TNT antibody variable region
○Masaki Muto,[1,2] Kentaro Yanai,[1,2] Jin Wang,[2,3] Masayoshi Tanaka,[1,2] Ueda Hiroshi,[1] Takeshi Onodera,[2,3]
Kiyoshi Toko,[2,3] and Mina Okochi[1,2] (Tokyo Tech[1], ImPACT[2], Kyushu Univ.[3])

１．目的

環境や呼気中の様々な揮発性有機化合物(VOC)の簡便な計測を目的とし、センシング部に検出対象とする化合物を特異的に認識する分子プローブを修飾したセンシングシステムの開発が行われている。上記センサに適応する分子プローブとして、低分子で安定性が高く、デザイン性の高いプローブ設計が望まれており、合成ペプチドが着目されている。VOC に対して高い選択性を示すペプチドプローブはファージディスプレイ法による取得が報告されているが、最適なパニング条件の検討など目的プローブの取得に向けた条件検討が必要である。本研究では、揮発性を示す爆発性化合物である 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)の分子プローブ開発を目的とし、TNT に高い特異性を示す抗 TNT 抗体の相補性決定領域(CDR)に基づいた TNT 検出ペプチドプローブの候補配列の取得を行い、アミノ酸残基の最適化による TNT 結合性の向上を図った。

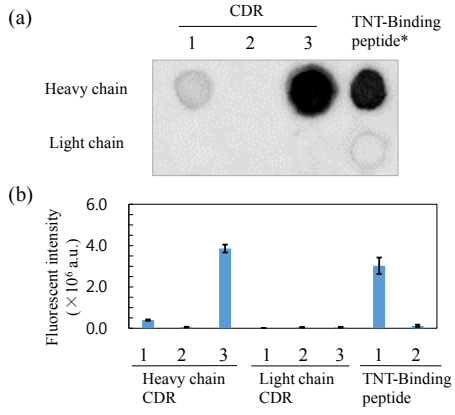


Fig. 1 Binding affinities of CDR-peptide from the antibody. (A) Binding image of the peptide array containing CDR-peptides and TNT-biding peptides selected from phage display[1,2]. (B) Quantitave analysis of spot fluorescent intensity.

２．実験

抗 TNT 抗体産生ハイブリドーマ細胞から Total RNA を抽出し、RACE 法により目的遺伝子断片の増幅を行った。得られた遺伝子のシークエンス解析を行うことで抗体の CDR のアミノ酸配列を明らかにした。抗体中で TNT 結合に寄与する CDR を特定するため、CDR のアミノ酸配列をセルロースメンブレン上にスポット合成したペプチドアレイを用いて 2,4,6-trinitrophenyl–keyhole limpet hemocyanine conjugate (TNP-KLH)との結合試験を行った。結合量が高いことが示された CDR 配列の N 末、C 末から一残基ずつ断片化したペプチドアレイを作製し、結合試験により結合に重要な配列の特定を行った。また、候補配列の 20 種類の天然アミノ酸による全残基置換を行い、結合量の向上するアミノ酸残基を解析した。

３．結果および考察

TNT の検出センサ開発に向け、抗体の CDR 配列に基づいた化合物選択性の高い TNT 認識ペプチドの開発を目指した。ハイブリドーマ細胞から抗体可変領域の遺伝子配列をシークエンス解析した結果、ラット IgG2b 抗体の重鎖及び軽鎖の CDR アミノ酸配列を明らかにした。得られた CDR 配列に対してペプチドアレイ上で結合試験を行った結果、重鎖の CDR1、CDR3 由来のアミノ酸配列が TNT 結合性を示した(Fig. 1)。また、14 残基のアミノ酸で構成される重鎖 CDR3 において最も高い結合性を示すことが明らかになった。

重鎖 CDR3 中の TNT との結合に関与するモチーフ配列を探索するために断片化解析を行った。各ペプチドの蛍光強度を比較した結果、C 末端の 2 残基を消去した 12 残基配列において、結合量が 1.85 倍に増加した。一方、重鎖 CDR3 をリード配列として TNT 結合性向上に向けた全残基置換解析を行った結果、塩基性アミノ酸であるリジン及びアルギニンへ置換した場合において結合量の向上が示された。以上の結果から、得られたモチーフ配列に対して、塩基性アミノ酸への置換を行うことで候補配列の TNT 結合量が増加することが示唆された。

抗 TNT 抗体由来 CDR 配列を利用することで TNT 結合性を示すペプチドプローブの候補配列の取得が可能であり、ペプチドアレイを用いた配列最適化により TNT 結合性が向上した分子認識プローブの設計を達成した。さらなる配列最適化を実施し、結合性だけでなく化合物選択性の評価を行うことで、TNT 認識能の高いペプチドプローブの開発が可能になると期待される。

(1) Goldman, E.R. *et al*., *Anal, Chim Acta*. **10**, 174 (2002)
(2) Jaworski J.W. *et al*., *Langmuir*. **24**, 4938 - 4943 (2008)

1V04

Electrochemical detection of apoptosis based on peptide-bonded *p*-methoxyaniline

○孫思祥，井上久美，塩本周作，伊野浩介，珠玖仁，末永智一（東北大）

Sixiang Sun, Kumi Y. Inoue, Shusaku Shiomoto, Kosuke Ino, Hitoshi Shiku, and Tomokazu Matsue (Tohoku Univ.)

１．目的

Apoptosis is a highly regulated process of programed cell death, which is deeply related to aging, cancer and many other biological phenomena. The central part of apoptosis is the activation of caspases, a family of cysteine protease that cleaves the proteins building up the cell. In this work, we developed an electrochemical detection method for caspase-3 on boron doped diamond (BDD) electrode, utilizing Ac-Asp-Glu-Val-Asp-*p*MA as a substrate for caspase-3.

２．実験

Since caspase-3 can easily foul metal electrodes, we used a BDD electrode fabricated by chemical vapor deposition (CVD) method on a Si wafer with SiO_2 layer as an insulator layer. The CVD was carried out in H_2 (300 sccm) and CH_4 (3 sccm) atmosphere (6.5 kPa) at 800℃ for 2 hours. Trimethylborate was used as the source of boron by being heated at 40℃ to be blown into the CVD chamber (0.18 sccm).

To detect caspase-3, DEVD-*p*MA (Watanabe Chemical Industries Ltd.) was mixed with caspase-3 solutions and diluted to 1 mM (PBS) and incubated at 37℃. After 1 hour incubation, 50 μL of each mixed solution was dropped on a BDD film having a 2-mm diameter exposed area, where cyclic voltammetry and chronoamperometry measurement were conducted to detect the *p*MA generated by the cleavage of DEVD-*p*MA. All electrochemical measurement was carried out on a Ivium CompactStat vs. Ag/AgCl reference and platinum counter electrodes.

Then we made interdigitated array pattern of BDD film using photolithography for highly sensitive detection. The BDD was first covered with Cr layer. The Cr was patterned with wet etching using $HClO_4$ and $(NH_3)_2Ce(NO_3)_6$ solution through a photoresist pattern, Then O_2 dry etching was conducted to make BDD pattern. The Cr mask was removed with wet etching.

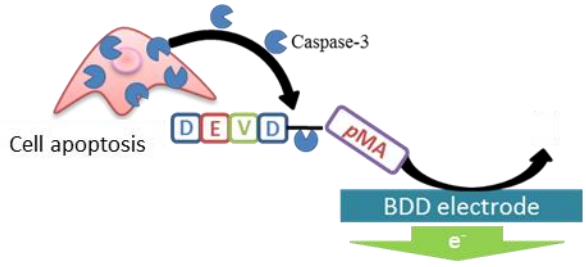


Fig. 1 Detection mechanism of apoptosis

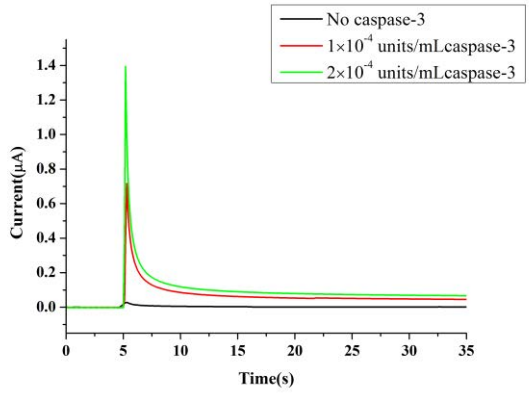


Fig. 2 Chronoamperograms of DEVD-*p*MA after 1 h incubation with caspase-3

３．結果および考察

Fig. 2 shows the chronoamperograms of DEVD-*p*MA with a step potential of 0.6V vs. Ag/AgCl using a 2-mm diameter BDD disk electrode after 1 h incubation with different concentrations of caspase-3. DEVD-*p*MA (no caspase-3) showed only nano-scale Faradic current, whereas after the release of *p*MA from the cleavage caused by caspase-3, the solution showed clear electrochemical activity on BDD electrodes, and the current responses differ with the concentration of caspase-3.

Fig. 3 is the scanning electron microscope (SEM) image of patterned BDD on SiO_2. The diamond grain size was below 1 μm and the film was quite compact. The width of BDD pattern was 9.5±0.5 μm, which is almost the same size as designed (10 μm). This means that our BDD film has good processability for fabrication of interdigitated electrodes at 10 μm scale with etching process.

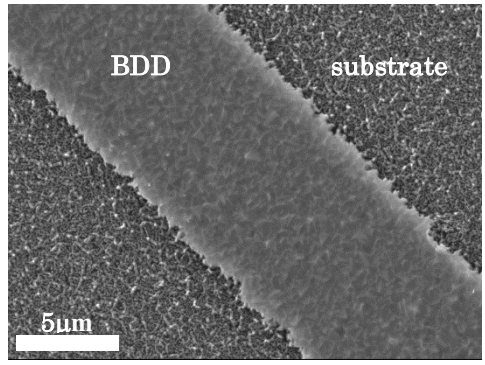


Fig. 3 SEM image of BDD patterned electrode

1V05

イオン移動ボルタンメトリーに基づく薬剤吸収の理論的評価

○大堺利行，中村まゆみ，山田晃嘉（神戸大）

Theoretical Evaluation of the Absorption of Drugs Based on Ion-Transfer Voltammetric Measurements

Toshiyuki Osakai, Mayumi Nakamura, and Akiyoshi Yamada (Kobe Univ.)

１．目的

薬剤の化学構造と生理活性との間の定量的構造活性相関（QSAR）の研究において，薬剤の疎水性はその体内への吸収（生体膜透過）を決定する重要なファクターである。これまで，薬剤の疎水性の尺度としては1-オクタノール–水系での分配係数（log $P_{o/w}$）が最も良く用いられてきたが，近年，より現実的な薬剤の膜透過の指標として，リン脂質膜を用いる PAMPA（Parallel Artificial Membrane Permeation Assay）の透過係数（log P_{PAMPA}）などが検討されている。

一方，生体膜モデルである油水界面を用いる電気化学測定法（イオン移動ボルタンメトリー ; ITV）も，イオン性薬剤の膜透過の研究に応用されている。ITV で測定した各種薬剤の標準イオン移動電位（$\Delta_o^w\phi^\circ$）は，薬剤の疎水性尺度としてその生理活性と良い相関を示すことが明らかになっている。また，Kontturi と Murtomäki[1] は，1,2-ジクロロエタン｜水（DCE|W）界面での薬剤の$\Delta_o^w\phi^\circ$が$\log P_{o/w}$とは必ずしも良い相関を示さないことを報告した。これは 1-オクタノール中での薬剤分子の水素結合が原因であるとされている。

本研究では，ITV を用いて 9 種類のアミン系薬剤（D = desipramine, imipramine, labetalol など）の DCE|W 界面での移動反応を研究し，プロトン化した薬剤（DH^+）の$\Delta_o^w\phi^\circ$と中性型の薬剤（D）の分配係数（log P）を決定した。そして，得られた$\Delta_o^w\phi^\circ$および$\log P$と，先の文献[2]で報告された$\log P_{o/w}$や$\log P_{PAMPA}$の値との相関を検討した。

２．実験

アミン系薬剤を塩酸塩として溶かした水溶液（pH 2〜11）と DCE との間の界面を用いて，三電極方式によりサイクリックボルタンメトリー測定を行った。界面のガルバニ電位差は，内部参照としての TEA^+イオンの移動電位を基準に見積もった。

３．結果および考察

測定した 9 種のアミン系薬剤は，いずれも界面移動による明瞭なボルタンメトリー波を与えた。中点電位から見積もった見かけの標準電位（$\Delta_o^w\phi^{\circ\prime}$）は，低 pH 領域では一定値を示したが，一部の薬剤を除き高 pH 領域では pH とともに正電位側へシフトした。この$\Delta_o^w\phi^{\circ\prime}$ – pH 図を理論的に解析することにより，$\Delta_o^w\phi^\circ$および$\log P$（互いに良い相関を示した。$R^2 = 0.971$）を見積もることができた。なお，pH による$\Delta_o^w\phi^{\circ\prime}$のシフトが観察されなかった 3 種の薬剤については，log P の値を$\Delta_o^w\phi^\circ$より見積もった。

得られた 9 種の薬剤の$\Delta_o^w\phi^\circ$（または$\log P$）は，$\log P_{o/w}$とある程度の相関を示したが，その相関係数は余り高くなかった（$R^2 = 0.699$）。一方，Fig. 1 に示すように，$\Delta_o^w\phi^\circ$は$\log P_{PAMPA}$に対しては明瞭で特徴的な依存性を示した。疎水性が低く，$\Delta_o^w\phi^\circ$がより正である薬剤については，$\log P_{PAMPA}$が$\Delta_o^w\phi^\circ$に比例したが，疎水性がある程度高くなると$\log P_{PAMPA}$が頭打ちになった。これは，PAMPA の測定において，膜の両側での水相中の薬剤の拡散が律速になるためだと考えられる。なお，$\log P_{PAMPA}$の$\log P_{o/w}$に対する依存性は Fig. 1 のように明瞭ではなかった。

以上の結果から，DCE|W 界面での$\Delta_o^w\phi^\circ$が，1-オクタノール–水系の$\log P_{o/w}$よりも，薬剤の膜透過性の指標として有用であることが示唆された。

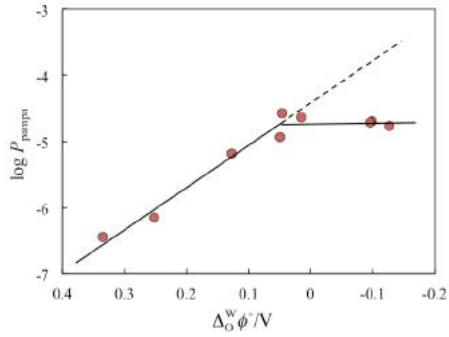


Fig. 1. $\log P_{PAMPA}$の$\Delta_o^w\phi^\circ$に対する依存性

(1) K. Kontturi and L. Murtomäki, *J. Pharm. Sci.* **81**, 970 (1992).
(2) M. Fujikawa, R. Ano, K. Nakao, R. Shimizu, and M. Akamatsu, *Bioorg. Med. Chem.* **13**, 4721 (2005).

1V06

膜電位イメージングを用いたアメフラシ神経の学習機能の解析

○吉見靖男，柳貴人（芝浦工大）

Analysis of Learning of Aplysia Sea Snail by Voltage Imaging of Neurons

Yasuo Yoshimi and Takato Yanagi (Shibaura Inst. Technol.)

１．目的

味覚は、食物の取捨選択を司り、生命の維持に重要な感覚である。この取捨選択は、学習によって決定され、情報の伝達は無数の神経細胞によって処理される。腹側動物アメフラシは、大きな神経細胞、学習能力を持ち、海藻に対して明確な好悪を示す。我々は、中枢神経系に局在する個々の神経細胞のシグナルを多点的に検出できる蛍光膜電位イメージングで味覚に対する中枢神経の応答を観察した。その結果、嗜好味覚に対する応答(約 4 s)よりも、嫌悪味覚に対する応答(約 2 s)の方が速いことを既に確認した。本研究では、好む味覚を与えながら、アメフラシに電気ショックをかけ、嫌悪するよう学習させた。学習による味覚嗜好性の変化と、神経応答速度変化の関係を解析した。

２．実験方法

アメフラシに、1 mM $_{L}$-アスパラギン(Asn)または $_{L}$-グルタミン酸(Glu)水溶液を歯舌部に投与した。投与と同時に頭部に電気ショックを与え、嫌悪反応を示す様に学習させた。

アメフラシの咀嚼運動を司る口球神経節を、神経繊維により口球との接続を維持したまま、テトラエチルアンモニウムを 100 mM 含む膜電位感受性色素（Di-4-ANEPPS）溶液に 30 min 浸して染色した。各味覚刺激剤（アミノ酸水溶液または海藻抽出液）500 μL を、口球の歯舌部位に投与した。投与に対する口球神経節内 S クラスターの蛍光強度変化を、神経シグナルとして検出した。

３．結果および考察

各味覚刺激剤投与に対し、口球神経節の入力ポートに当たる領域の神経細胞のみが応答を示した。また、電気ショックによって嫌悪させたアミノ酸およびそれを豊富に含む海藻エキスに対する応答は速くなり、嫌悪物に対する応答と同様になった。しかし、他方のアミノ酸の応答は変わらず、嗜好を示していた（Fig. 1）。これらの結果から、電気ショックによって各アミノ酸を有効に嫌悪化できたと言える。またいずれの嫌悪化も他方のアミノ酸を嫌悪しなかったことから、それぞれのアミノ酸は独立した味覚の要素であることが分かった。そして、この口球神経節の応答時間を測定することで、味覚を介したアメフラシの学習を解析できることが分かった。

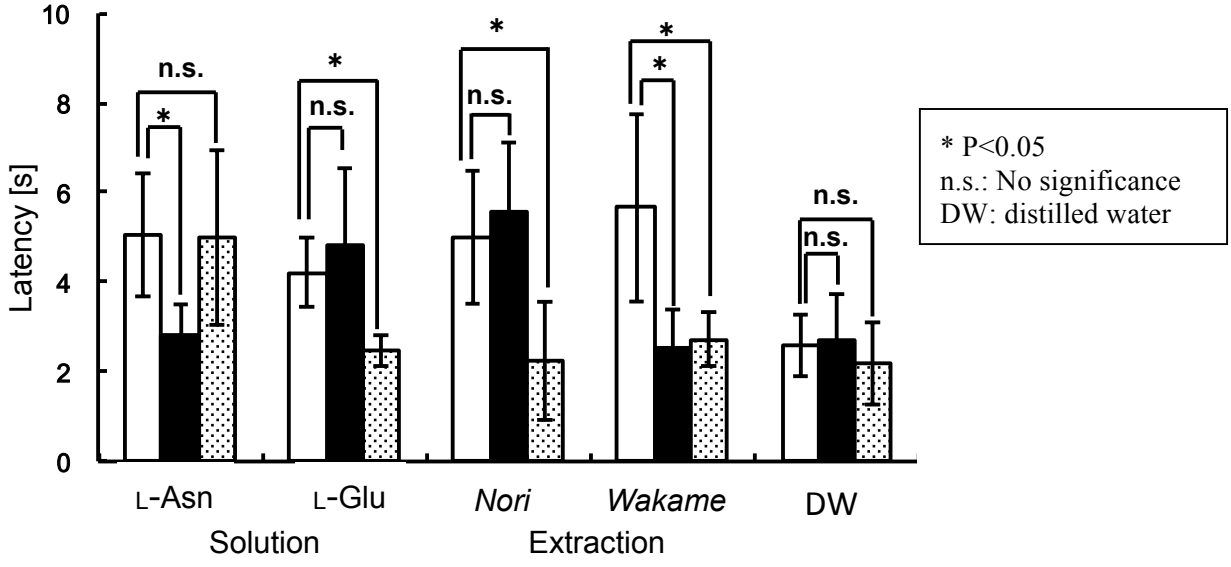


Fig. 1: Latency of neuronal response to the taste-stimulation in Aplysia which learned with none (open), L-Asn (close), or L-Glu (dotted).

1V07

シアノバクテリアの概日時計遺伝子発現と光合成電子伝達系レドックス状態との相関

○中西周次[1]，石川聖人[2]，タンアナンクン・ポンピトラー[2]，田中謙也[1]，西脇妙子[3]，北山陽子[3]，加藤創一郎[4]，橋本和仁[2]（阪大[1]，東大[2]，名大[3]，産総研[4]）

Correlation between gene expressions of the cyanobacterial circadian clock genes and the redox state of the photosynthetic electron transfer chain

Shuji Nakanishi,[1] Masahito Ishikawa,[2] Tunanunkul Pornpitra,[2] Kenya Tanaka,[1] Taeko Nishiwaki,[3] Yoko Kitayama,[3] Souichiro Kato,[4] and Kazuhito Hashimoto[2] (Osaka Univ.,[1] Tokyo Univ.,[2] Nagoya Univ.,[3] AIST[4])

１．目的

光合成細菌シアノバクテリア *Synechococcus elongates* PCC7942 においては，外界の明暗変化に応じて光合成電子伝達系内プラストキノン分子の酸化還元状態が変化し，これがトリガーとなって概日時計遺伝子の発現が調整されていることが知られていた[1]．最近我々は，細胞膜透過型の電子伝達メディエーターを開発し，この概日時計の支配下にある 24 時間周期の光合成電子伝達系レドックスリズムの電気化学的検出に成功した[2,3]．この成果を踏まえ，本研究では，野生株と時計遺伝子欠損株を併用し，光合成レドックスリズムと概日時計コア振動体の Kai 蛋白質，およびその転写翻訳フィードバックループ（TTTFL）との相関について詳細に調べた。

２．実験

S. elongates PCC7942 の電気化学培養を行うにあたって，透明電極 tin-doped-In_2O_3（ITO，作用極）、Pt 線（対極），Ag/AgCl(KClsat.)電極（参照極）からなる三極系電気化学セルの中に，微生物を含んだ培養液を導入した．概日時計の時間状態を検出するため，時計遺伝子と同時にルシフェラーゼ遺伝子が発現する発光変異株を使用した．電子メディエーターとしては，ホスホリルコリン基とフェロセンを含有する両親媒性レドックスポリマー（Fig. 1, E_M = 0 V vs. Ag/AgCl）を使用した．

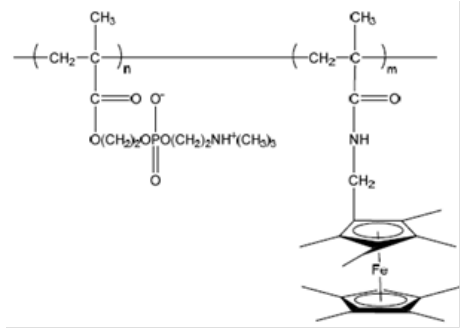


Fig. 1 Molecular structure of the redox polymer

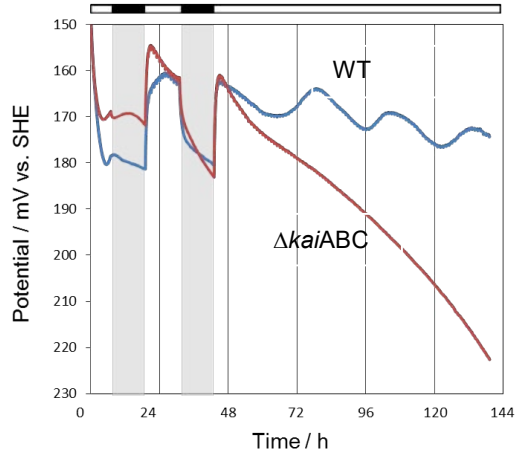


Fig. 2 Time courses of the circadian redox rhythms

３．結果および考察

Fig. 2 にレドックスポリマー存在下，野生株（WT）および時計遺伝子欠損株（Δ*kai*ABC）を含む培地の開回路電位の経時変化を示す．測定開始後 2 日間は 12 時間毎に明暗条件を切り替えた．明条件下では光合成電子伝達系からより多くの電子がレドックスポリマーへと伝達され，その結果，開回路電位が負側へシフトする．3 日目以降は恒明条件で測定を続けた．このとき，WT では 24 時間周期のレドックスリズムが得られたのに対し，Δ*kai*ABC では開回路電位はリズムを刻まなかった．次に，恒明条件でレドックスリズムを数日測定した後に恒暗条件へと切り替えたところ，WT においてもレドックスリズムが失われた．シアノバクテリアの概日時計の中心である KaiC のリン酸化リズムは，TTFL が停止する恒暗条件下においても維持されていることが知られていることから，上記の結果は，レドックスリズムが Kai タンパク質群によって生み出される TTFL に依存的であることを示している．

(1) Y. Kim *et al.*, *PNAS* **109**, 17765 (2012).
(2) Y. Lu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2208 (2014).
(3) K. Nishio, *et al.*, *Plant Cell Physiol.*, **56**, 1053 (2015).

1V08

細胞接触がコネキシン機能に及ぼす影響

○斉藤美佳子，白石祐太朗，小川佳英，平床聖也，今井慶一（東農工大・生命工学）

Effect of cell-cell contact on connexin function

Mikako Saito, Yutaro Shiraishi, Yoshihide Ogawa, Shoya Hiratoko, Keiichi Imai (Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

１．目的

細胞接触に応答して細胞間分子移動の開始、促進、あるいは逆に抑制、停止が起こっていると推定される。細胞間分子移動は主にギャップジャンクション（GJ）を介して行われているので、その構成分子であるコネキシン(Cx)群が細胞接触に応答して発現制御されていると考えられる。しかし、Cx には 20 種類の分子があって、通常、複数の Cx が共存している。そこで、HeLa 細胞を利用して、単一の Cx のみを発現させた細胞株を開発している。本研究は、特に ES 細胞の未分化維持・初期分化に関連する Cx 分子群から Cx26 及び Cx30.3 を選び、各々と同時に EGFP を発現する細胞株を作製し、細胞接触に対する各 Cx の発現、及び細胞間分子移動の解析を目的としている。

２．実験

HeLa 細胞は Cx を発現していない。そこで、pCAG-Cx26-IRES-EGFP を導入した HeLa 細胞（Cx26-HeLa）を 3.5 cm dish に 1.8 x 10^4 cells 播種し、培養 40～50 時間後に 2 細胞が接触している細胞対を選択して座標登録し、その一方の細胞（細胞 A）に Lucifer Yellow（LY）（終濃度 5 μg/μl）をフェムトインジェクション法により導入した。一定時間後の他方の細胞（細胞 B）の蛍光強度（細胞内平均値）から LY の細胞間移動の有無を判断し、EGFP の蛍光強度と LY の移動の有無との関連を調べた。EGFP および LY の蛍光強度は画像解析ソフト Image J を用いて解析した。

３．結果および考察

LY を導入した細胞 A の EGFP の蛍光強度が 40 以下の場合、細胞 B へ LY の移動が見られた場合と移動が見られない場合があり、その差に違いは見られなかった。細胞 A の EGFP の蛍光強度が 40 以上の場合は、細胞 B へ LY の移動が見られるケースが多かった（Fig. 1）。EGFP の蛍光強度が高いということは、Cx26 の発現量も多いと予想される。そのため、EGFP の発現量が高い方が LY の移動するケースが多かったと考えられた。以上により、今後、この方法を応用することで、Cx の発現及び細胞間分子移動特性を解析できると考えられた。

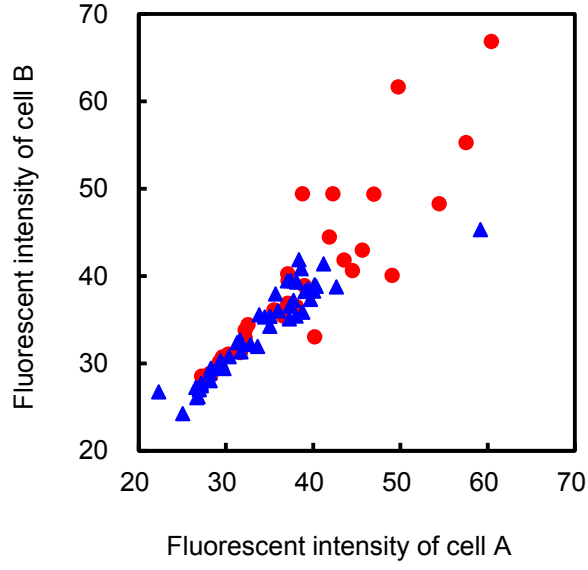


Fig. 1 LY movement between contacting two HeLa cells.
LY was injected in cell A.
●: LY moved from A to B　▲: No movement

1V09

高転移性マウス乳癌細胞株の弾性率の評価

○高野 勇太[1]，今泉 美玖[1]，山岸 彩菜[2]，岡田 知子[2]，加藤 義雄[2]，中村 史[1,2]（東京農工大[1]，産総研[2]）

Evaluation of elastic modulus of highly metastatic murine breast cancer cells

Yuta Takano,[1] Miku Imaizumi,[1] Ayana Yamagishi,[2] Tomoko Okada,[2] Yoshio Kato,[2] and Chikashi Nakamura[1,2]
(TUAT,[1] AIST[2])

１．目的

中間径フィラメントの一種であるネスチンは、前立腺癌や乳癌など高転移性の癌細胞で高発現であることが報告されている。我々の研究グループでは独自に樹立した高転移性マウス乳癌細胞株SC2に対してゲノム編集ツールであるCRISPR/Cas9を用いることでネスチンノックアウト株を樹立した。その結果、ネスチン遺伝子破壊により細胞体の弾性率が上昇し、転移性が低下することが見出された。このことからネスチンは細胞体の弾性率を低下させ、浸潤性を高めることで癌細胞の転移性を上昇させる働きがあることが示唆された。本研究では、作製したネスチンノックアウト株の遺伝子解析を行い、ゲノム編集の評価を行った。さらにネスチンのリアルタイムイメージングを行うことを目指し、GFP融合ネスチン発現株の樹立とその弾性率の評価を目的とした。ネスチン遺伝子はクローニングが出来ないため、CRISPR/Cas9を用いてゲノム上にネスチンーGFP遺伝子をノックインすることとした。

２．実験

中間径フィラメントはN末側のロッドドメインで束化し繊維を形成する。本研究のネスチンKOでは、マウスネスチンのロッドドメインに位置する567番目と568番目の間を切断するようにsgRNAを設計した。抗ネスチン抗体を用いた免疫染色によりネスチン発現の完全な欠損が確認された３株からゲノム DNA の抽出を行い、遺伝子破壊領域の配列解析を行った。ネスチンーGFPのノックインでは、ネスチンのC末側テイルドメインに位置する 8927 番目と 8928 番目の間を切断するように sgRNA を設計した。またネスチン断片とeGFP を連結したドナーDNA プラスミドを構築し、CRISPR/Cas9 ベクターと同時にリポフェクションにより導入した。導入後の細胞は、終濃度 500 μg/mL の G418 を添加した RPMI 1640 培地で 10 日間培養を行った。細胞の弾性率測定は、直径 2～3 μm、長さ 6 μm 程度の円柱状に加工した AFM 探針による圧入試験により行った。

３．結果および考察

ノックアウト株の遺伝子解析の結果、B11 株では 5 bp と 158 bp、G8 株では 2 bp と 129 bp、H4 株では 4 bp と 10 bp の欠失であり、全ての株において２アレルで異なる欠失変異が認められ、標的とした箇所において意図した遺伝子破壊が起きていることが確認された。このことから、CRISPR/Cas9 を用いたゲノム編集がネスチン遺伝子を標的とした組換えにおいて有効であることが証明された。

ネスチンーGFP 遺伝子の導入を行った細胞に対して、共焦点顕微鏡観察を行った結果、図１に示すように繊維状の蛍光が確認された。この細胞に対して、抗ネスチン抗体と Alexa Fluor 568 標識二次抗体を用いた免疫染色を行ったところ、蛍光局在が完全に一致したことから、GFP 融合ネスチンが中間径フィラメントを形成することが示された。またゲノム DNA の抽出を行い、遺伝子導入領域の配列解析を行った結果、GFP 遺伝子の挿入が正しく行われていることが確認された。また周辺領域における遺伝子の変異は認められなかった。また増殖速度にも顕著な変化は認められず、形態学的にも親株である SC2 と大きな変化はないことから、目的の GFP 融合ネスチン発現株の樹立に成功したと考えている。現在、AFM を用いた GFP 融合ネスチン発現株の弾性率の評価を行っており、その結果を併せて報告する。

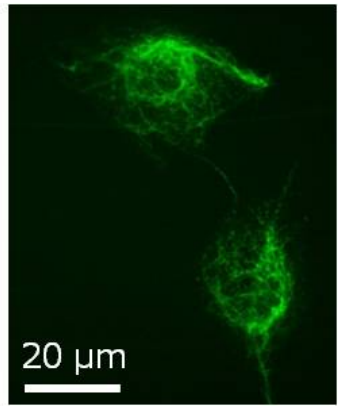


図１　GFP 融合ネスチン発現株の共焦点蛍光顕微鏡像

1V10

*Fok*I ヌクレアーゼドメインに対するアプタマーの探索

○西尾 真初[1], 阿部 公一[1], 松本 大亮[1], 加藤 義雄[2], 中村 史[1,2], 池袋 一典[1]
（東京農工大学・院・工・生命工[1], 産総研・バイオメディカル[2]）
Selection of aptamers against *Fok*I nuclease domain
Maui Nishio[1], Koichi Abe[1], Daisuke Matsumoto[1], Chikashi Nakamura[1,2], and Kazunori Ikebukuro[1]
(Dep. Biotechnol. Tokyo Univ. of Agric. & Technol.[1], Biomed. Res. Inst. AIST.[2])

１．目的

ゲノム編集技術とは、人工ヌクレアーゼを用いて狙ったゲノム DNA 上の塩基配列を編集する技術であり、近年遺伝子治療への応用が期待されている。これまで人工ヌクレアーゼは細胞に遺伝子としてプラスミドを介して導入されてきたが、その導入効率が低いことが課題であった。ゲノム編集技術の遺伝子治療への応用を実現するためには、より効率的な細胞内への人工ヌクレアーゼ導入技術が必要不可欠である。そこで、本研究ではナノニードルに核酸分子を介して人工ヌクレアーゼを固定して直接蛋白質として導入するために、細胞内環境に応答して人工ヌクレアーゼから脱離する核酸分子の開発をめざした。本手法への応用をめざし、まず代表的な人工ヌクレアーゼである Zinc-finger nuclease (ZFN) や Transcription activator-like effector nuclease (TALEN) に共通する DNA 切断ドメインである *Fok*I ヌクレアーゼドメイン (*Fok*I) に対して結合する DNA アプタマーの探索を行った。

２．実験

ニトロセルロース膜に *Fok*I を吸着固定し、24 mer のランダム領域を含む DNA ライブラリーを用いて SELEX 法により *Fok*I に結合する DNA アプタマーの探索を行った。6 ラウンド後得られた DNA ライブラリーの配列解析を行い、安定な二次構造の形成が予測された 18 種の配列をアプタマー候補とし、各候補の *Fok*I に対する結合の評価をドットブロットにより行った。

そのうち強く *Fok*I に結合すると示された 7 種のオリゴヌクレオチドをアプタマーとし、より詳細に評価を進めた。まずアプタマーをアビジン - ビオチン結合を介して 96 穴プレートに固定した後、*Fok*I を種々の濃度加え、1 次抗体及び ALP 修飾された 2 次抗体を添加し化学発光を検出する事(アプタマー–抗体サンドイッチ)で結合を評価した。*Fok*I に対して強く結合した 2 種のアプタマーについて、ELONA により結合を評価した。

更に、獲得したアプタマーが *Fok*I の切断活性に与える影響を評価した。ZFN と本アプタマーを 1:1 または 1:5 の割合で混合し、インキュベートし結合させた後に ZFN の標的配列を含む基質プラスミドと 37℃ で 1 時間反応させた。その後、SDS (f.c. 1%(w/v))を加えて反応を停止させてアガロースゲル電気泳動を行った。

３．結果および考察

獲得したアプタマー候補 18 種類のうち、7 種のオリゴヌクレオチドで結合が確認できた。その為、この 7 種のオリゴヌクレオチドについて以降の評価を進めた。

アプタマー - 抗体サンドイッチによる評価の結果、7 種のオリゴヌクレオチドのうち F6#8, #66, #71 で強い化学発光が観察された (Fig.)。多量体を形成していないと考えられた#8, #71 について ELONA を行い、解離定数を算出した結果、それぞれ 82 nM、74 nM であった。

*Fok*I の切断活性に本アプタマーが与える影響の評価を *Fok*I に対して強く結合する F6#8 及び#71、ネガティブコントロールとして *Fok*I に弱く結合する#11 について行った。その結果、1:1 で混合した場合、どのアプタマーにおいても ZFN による切断を示すバンド強度は同様であった。これより、本アプタマーは *Fok*I の切断活性を阻害しないことが考えられた。また、ZFN とアプタマーを 1:5 で混合した場合、全てのアプタマーで切断を示すバンドは観察されなかった。つまり、基質プラスミドに対して過剰量のアプタマーが存在する場合には、ZFN の切断活性が阻害されると考えられた。

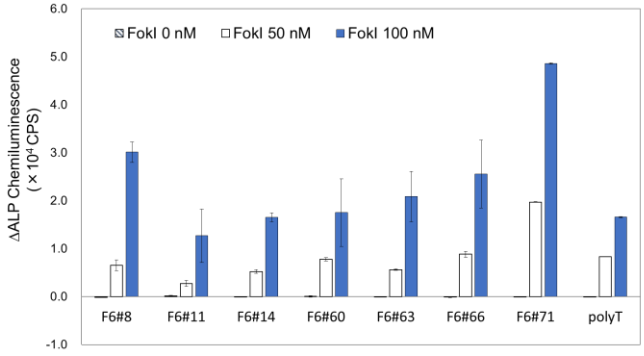


Fig. Result of *Fok*I aptamer-antibody assay

1V11

アプタマーの構造及び結合能に対する G4 リガンドの影響評価

○生田 結里[1]･塚越 かおり[1]･阿部 公一[1]･齊藤 大希[1]･横山 智美[1]･飯田 圭介[2]･長澤 和夫[1]･池袋 一典[1]
（東京農工大学・院・工・生命工[1]，埼玉大学・理工[2]）

Evaluation of the effect of G4 ligand on the structure and binding ability of aptamers

Yuri Ikuta,[1] Kaori Tsukakoshi,[1] Koichi Abe,[1] Taiki Saito,[1] Tomomi Yokoyama,[1] Keisuke Iida,[2] Kazuo Nagasawa[1] and Kazunori Ikebukuro[1] (Dep. Biotechnol. Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Grad. Sch. Sci. Eng. Saitama Univ.[2])

１．目的

アプタマーは、特定の分子に特異的に結合する核酸リガンドであり、様々な高次構造を形成することが知られる。その中で、グアニン塩基に富んだ配列を持つアプタマーは、G-quadruplex 構造（G4）を形成する可能性がある。G4 形成アプタマーは一つの配列に対して複数の構造が形成可能であり、そのうちの特定の構造が標的分子に強い結合を示す可能性が示唆されている。一方、G4 に特異的に結合し、構造を安定化する低分子化合物として G4 リガンドが知られている。これまでに G4 リガンドを用いることで、特定の構造を誘起する可能性が見いだされている(1)。そのため、G4 リガンドを用いて、G4 形成アプタマーを特定の構造へと誘起させることで、標的分子への結合能の向上が期待出来る。本研究では、G4 リガンドである L1H1-7OTD（7OTD）(2) が G4 形成アプタマーの構造及び結合能に与える影響を評価することを目的とした。

２．実験

7OTD 存在下における G4 形成アプタマーの構造及び結合能を評価した。本実験ではアミロイドオリゴマーに結合するアプタマー (T-SO508,T-SO508 biv1, T-SO508 biv2, T-SO530, T-SO530 biv1, T-SO530 biv2)(3)、血管内皮細胞増殖因子 (VEGF) に結合するアプタマー (3R02, 3R02 biv)(4)、トロンビンに結合するアプタマー (15TBA(5), 29TBA(6), 31TBA(7)) を標的とし、実験を行った。

それぞれのアプタマーの構造を、CD スペクトル測定、DMS footprinting 及び Native-PAGE により解析した。また、同アプタマーの結合能を、ELONA 法、ゲルシフトアッセイ、Dot plot 法によって評価した。

３．結果および考察

アミロイドオリゴマーアプタマーでは、全てのアプタマーにおいて 7OTD 存在下で Anti-parallel 型の G4 が強く誘起されることが示された。また、結合評価では、全てのアプタマーにおいて 7OTD 存在下で結合シグナルが上昇した。これに対し、VEGF アプタマーでは、7OTD 存在下において 3R02、3R02 biv どちらにおいても Parallel 型の G4 が強く誘起された。また、結合評価では、3R02 biv において 7OTD 存在下で、VEGF に対し強く結合することが示唆された (Fig.)。

以上のことから、7OTD 存在下において、アミロイドオリゴマーに対しては Anti-parallel 型の G4、VEGF に対しては Parallel 型の G4 が誘起されることで、標的に対する結合が強められることが示唆された。

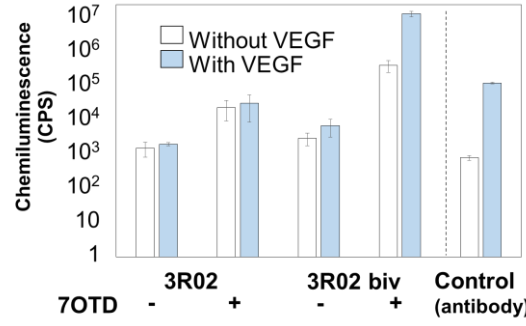


Fig. Evaluation of binding between VEGF and aptamers by ELONA

(1) W. J. Chung, B. Heddi, M. Tera, K. Iida, K. Nagasawa, A. T. Phan. *Journal of the American chemical society*, **135**, 13495-13501 (2013)
(2) M. Tera, K. Iida, H. Ishizuka, M. Takagi, M. Suganuma, T. Doi, K. Shin-ya,K. Nagasawa. *ChemBioChem*, **10**, 431-435 (2009)
(3) K. Tsukakoshi, K. Abe, K. Sode, and K. Ikebukuro, *Analytical Chemistry*, **84**, 5542−5547 (2012)
(4) Y. Nonaka, W. Yoshida, K. Abe, S. Ferri, H. Schulze, T. T. Bachmann, K. Ikebukuro. *Analytical Chemistry*,**15**, 1132-113 (2013)
(5) L. C. Bock, L. C. Griffin, J. A. Latham, E. H. Vermaas, J. J.Toole, *Nature*, **355**, 564-566 (1992)
(6) D. M. Tasset, M. F. Kubik, W. Steiner, *Journal of Chemical Biology*, **272**, 688-698 (1997)
(7) K. Ikebukuro, Y. Okumura, K. Sumikura, I. Karube, *Nucleic Acid Research*, **33**, e108, (2005)

1V12

光誘起ガス駆動マイクロ流体チップを用いた DNA の電気化学検出

○川端亮介，山中啓一郎，斉藤真人，民谷栄一（大阪大工）

Electrochemical detection of DNA with a microfluidic chip using light-induced-gas pressure for solution transport

Ryosuke Kawabata, Keiichiro Yamanaka, Masato Saito, and Eiichi Tamiya (Osaka Univ. school of Engineering)

１．目的

PCR による遺伝子検査は高感度な診断が可能であり、医療、食品分野などで利用されているが、Point-of-care-testing(POCT)と呼ばれるその場診断に対応したシステムは未だ確立されておらず、簡便・小型・低コストなシステムが求められている。演者らは DNA 増幅の検出法として、DNA 結合性メディエーターを利用した電気化学測定を開発している。本研究では、DNA 検出の POCT 化を目指し、PCR 溶液と DNA 結合性メディエーター溶液の混合、電気化学検出を行うためのマイクロ流体デバイスを作製した。特にポンプ機構に替わるマイクロ流路内の送液法として、光を照射することでガスを発生する特殊なシートを用い、発生ガスを駆動力とした手法を採用し、送液装置の簡便化を目指した。

２．実験

本実験では、電気化学測定を行うための小型印刷電極を内蔵したマイクロ流体混合チップを作製した。このチップは、フォトリソグラフィによる鋳型作製の後、PDMS で流路の型を取り、その後ガラスと貼り合わせて作製した。ガス発生機構については、シートに含まれるアジド化合物が近紫外光照射により光分解を起こし N_2 ガスを発生する仕組みになっている。このガス発生シートをマイクロチップ内に貼り付け、シートに LED ランプ(Peak:375nm)を照射し、発生したガスで溶液を押し出すようにして送液を行った。この際、1 枚のシートから発生するガスの量及び流速を求めた。作製したマイクロ流体混合チップを用いて、チューブ PCR 後のサンプル溶液と電気化学メディエーターである Bisbenzimide を混合し、流路出口に差し込んだ小型印刷電極を用いた LSV 測定により増幅 DNA の検出を行った。

３．結果および考察

まずは作製したマイクロ流体デバイス(Fig.1)内での送液が可能であることを確認した。ガス発生シートに照射する光の強さを大きくするに伴い発生するガスの量も増加し、溶液の流速も大きくなることがわかった(Fig.2)。チューブ PCR 後の増幅産物を電気泳動法により検出した結果、サンプルの初期濃度の違いに応じてバンドの強さが変化しており、増幅された DNA 量に変化がみられることがわかった。そして PCR 後の溶液と Bisbenzimide 溶液をチップ内で混合し LSV 測定を行った結果、サンプルの初期濃度の違いに応じて Bisbenzimide の酸化電流ピーク値に変化がみられることが確認された(Fig.3)。これは電気泳動法により得られたバンドの強さとも対応する結果となっており、作製したチップを用いた溶液混合、電気化学測定による DNA の定量検出が可能であることが示された。

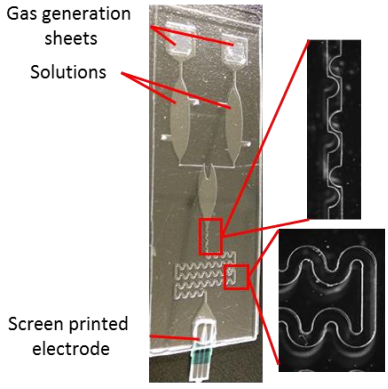


Fig.1 Fabricated microfluidic chip

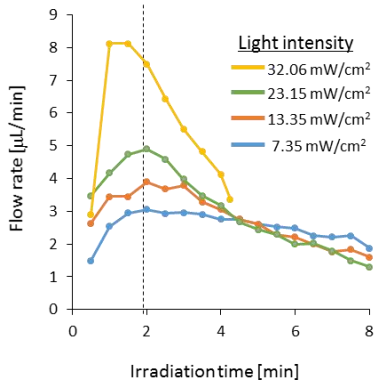


Fig.2 Variations of flow rate with the irradiation time

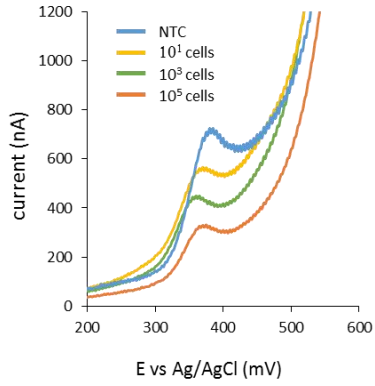


Fig.3 Linear sweep voltammogram of Bisbenzimide

特 1V19

Coupling of light and electrochemistry for bioanalysis and bioelectrocatalysis

Fred Lisdat (Biosystems Technology, Institute of Applied Life Sciences, Technical University Wildau, Germany)

Interaction of material with light can change the electronic situation inside the material allowing new reaction pathways and consequently new areas of application. The presentation will focus on two different materials: On the one hand on quantum dots as semiconductor nanocrystals and on the other hand on photosystem I – the large photoenzymatic complex from the oxygenic photosysnthesis. Therefore also two different directions of application are addressed – biosensorial use as well as photobioelectrocatalysis.

Upon illumination of Quantum dots charge carriers (electrons and holes) are generated. When these nanoparticles are attached to an electrode a photocurrent can be obtained. This allows their use as a light-switchable layer on the surface. The QDs can not only exchange electrons with the electrode, but can also interact with donor or acceptor compounds in solution providing access to the construction of signal chains starting from an analyte molecule.

The magnitude and the direction of the photocurrent depend on several factors such as electrode polarization, solution pH and composition. These defined dependencies have been evaluated with respect to the combination of QD-electrodes with enzyme reactions for sensorial purpose [1)].

Cd/ZnS-QD-modified electrodes can be used to follow enzymatic reactions in solution based on the oxygen sensitivity. In order to develop a photoelectrochemical biosensor, e.g. glucose oxidase is immobilized on the CdSe/ZnS-electrode. One immobilization strategy applies the layer-by-layer-technique of GOD and a polyelectrolyte. Photocurrent measurements of such a sensor show a clear concentration dependent behaviour. The principle of combining QD electrodes with a layered architecture and light triggered read-out can also be transferred to other enzymes such sarcosine oxidase [2,3)]. The sensitivity of quantum dot electrodes can be influenced by additional nanoparticles, but also by multiple layers of the QDs. In another direction of research it can be demonstrated that direct electron transfer from excited quantum dots can be achieved with the redox protein cytochrome c. This allows the detection of the protein, but also interaction partners such as enzymes or superoxide [4)].

A very different material which can interact effectively with light are the two photosystems of the oxygenic photosynthesis which have attracted intense attention because of their high light conversion efficiency. Such biological system can also be combined with electrodes to result in biohybrid energy converting systems. In addition to the light to current conversion they have also the potential to drive biocatalytic synthesis reactions.

Here on the modification of graphene electrodes by means of Π stacking compounds namely anthracene, naphthalene and pyrene derivatives is reported. It can be demonstrated that conditions can be found that the rather large protein complex photosystem 1 can be effectively bound to the surface and that for some modifications an oriented deposition takes place.

The different biohybrid PS1 electrodes have been analysed by photocurrent measurements with different light intensities and at different polarisation of the electrode. Furthermore the influence of electron acceptors such as oxygen or methyl viologen has been studied. In comparison to the photoelectrochemical characterisation also the binding of PS1 to the modified graphene has been investigated by quartz crystal microbalance (QCM). It has been found that particularly the modification of the graphene surface with naphthalene and pyrene derivatives give a well-defined photocurrent response with a clear preference in direction (cathodic) and of high current density. By a covalent linkage procedure also a good stability can be observed.

An alternative approach can be developed by using a small redox protein cytochrome c as assembly template and as wiring agent for PSI. Here not only monolayer arrangements are feasible but also assemblies with multiple layers of PSI.

In conclusion different conditions can be provided for an effective coupling of PS1 to an electrode and the potential use of such systems for bioelectrocatalytic studies.

(1) F. Lisdat, D. Schäfer, A. Kapp, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **405** (2013) 3739-3752
(2) J. Tanne, D. Schäfer, W. Khalid, W. J. Parak, F. Lisdat, *Analytical Chemistry* **83** (20) (2011) 7778–7785
(3) M. Riedel, G. Göbel, A. M. Abdelmonem, W. J. Parak, F. Lisdat, *ChemPhysChem* **14** (6) (2013) 2338-2342
(4) C. Stoll, C. Gehring, K. Schubert, M. Zanella, W.J. Parak, F. Lisdat, *Biosensors and Bioelectronics* **24** (2008) 260-265
(5) S. C. Feifel, K. R. Stieger, H. Lokstein, H. Lux, F. Lisdat, *Journal of Materials Chemistry* **A** 3 (23) (2015) 12188-12196
(6) K. Stieger, S. C. Feifel, H. Lokstein, F. Lisdat, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (29) (2014) 15667-15674

特 1V22

Recent Advances in Sensor Technologies for Mobile Healthcare

Professor Emeritus Christopher R Lowe
(Institute of Biotechnology, Department of Chemical Engineering & Biotechnology,
University of Cambridge, Tennis Court Road, Cambridge, CB2 1QT, UK.)

ABSTRACT

This talk will discuss the motivation behind the global interest in introducing mobile healthcare systems, including the myriad constraints felt by healthcare systems in both developed and developing nations, high population growth, disease prevalence and the rapid rise in mobile phone penetration in developing nations. The concept of lifetime diagnostic and disease management, the types of physiological and biochemical parameters to be measured and the challenges in making discrete and real-time measurements on patients using non-invasive, minimally invasive and invasive sensor technologies will be covered. Examples will be given from various acoustic and optical sensor technologies being developed in the speaker's laboratory in Cambridge.

1V25

自己変形するハイドロゲル基板電極の開発と生体機能計測応用

○岡部大輝[1]，長峯邦明[1]，甲斐洋行[1]，梶弘和[1]，西澤松彦[1]（東北大[1]）

Development of the self - transformable electrode-hydrogel hybrid for biological applications

Daiki Okabe,[1] Kuniaki Nagamine,[1] Hiroyuki Kai,[1] Hirokazu Kaji,[1] and Matsuhiko Nishizawa[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

近年, 高分子材料を用いたソフトマテリアルの開発が盛んに行なわれており, それに伴い人工筋肉等のソフトアクチュエータに対する関心が高まっている．ソフトアクチュエータは，やわらかい素材，柔軟な動作，及び優れた加工性などの特徴を有することから，ロボット，医療，及び福祉等の様々な分野での応用が期待されている．特に，ハイドロゲルを母材とするソフトアクチュエータは, ポリマーの組成を変えることでその硬さや柔軟性を任意にチューニングできることに加え, 官能基の導入により種々環境刺激に応答した変形能を付与することで動きの制御性もチューニングできるため，応用の範囲が広い．当研究室ではこれまで，ハイドロゲルを基板とする電極アレイを開発してきた[1]（Fig. 1）．このデバイスは，導電性高分子とポリウレタンから成る伸縮性電極と, 同じく伸縮性のハイドロゲルから構成された，全体が伸縮性のデバイスであり，両者を電気化学的に接着する技術を開発することで実現できた．現在，その応用展開を進めており，その中で，基板のハイドロゲルにアクチュエーション機能を付与することで，新たな材料を創生できると考えた．本研究では、ハイドロゲルアクチュエータの作製と、電極との一体化を検討した．



Fig. 1. ハイドロゲルを基板とする伸縮性電極アレイと生体機能計測応用.

２．実験

2-アミノエチルメタクリレート(AEM)とアクリルアミド(AAm)の共重合ハイドロゲルを用いてソフトアクチュエータを作製した．各モノマーの混合比を変えることで，水中での膨潤率を変えた 2 枚のハイドロゲルを作製した. 作製したゲル同士を, ハイドロゲル接着剤を用いて一体化し, 2 層構造を持つハイドロゲルアクチュエータを作製した[2]．2 枚のハイドロゲルを識別可能にするため，片方のゲルをブリリアントブルーで染色した．

３．結果および考察

Fig. 2 は，作製した 2 層構造ハイドロゲルアクチュエータである．始めは，細胞培養液中に浸漬したところ直線状の形状を示した．その後，蒸留水中に移して周囲のイオン強度を変えたところ, 2 層構造の片方のハイドロゲルがより膨潤することで，写真に示すように円弧状に変形した．これより，今回作製したハイドロゲルが周辺溶液組成に応じて自己変形することが示された．現在，このような自己変形するハイドロゲルと電極を組合わせたデバイスを作製中であり，ソフトアクチュエータとしての応用の可能性を示す実験を進めている．

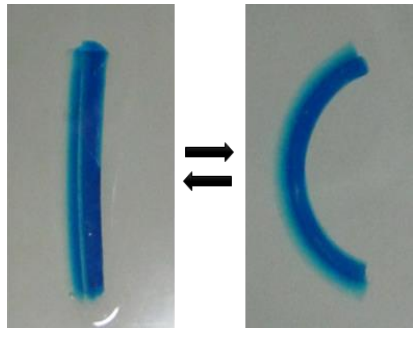


Fig. 2. 膨潤率の異なる 2 層のハイドロゲルから成るソフトアクチュエータ.

(1) M.Sasaki, B. C. Karikkineth, K. Nagamine, H. Kaji, K. Torimitsu and M. Nishizawa, *Adv Healthcare Mater.* **3**, 1919 (2014).
(2) K. Nagamine, K. Okamoto, S. Otani, H. Kaji, M. Kanzaki, and M. Nishizawa, *J. Biosci. Bioeng.* **118**, 94 (2014).op

1V26

脂質二分子膜に形成されたグラミシジン A チャネルを介したイオン透過

○山口拓也，白井理，北隅優希，加納健司（京大院農）

Ionic permeation through a gramicidin A channel constructed on a bilayer lipid membrane

Takuya Yamaguchi, Osamu Shirai, Yuki Kitazumi, Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

生物の基本単位である細胞は生体膜によって遮られた外界とは異なる内部環境を持つ．生体膜は神経伝達のような情報伝達のみならず光合成，呼吸・代謝などの物質輸送そしてエネルギー変換の場として働く.[1] こうした細胞機能の発現においてはトランスポーターによる物質輸送が大きな役割を担っているため，物質輸送の機構解明は生体反応を理解する上で重要である. トランスポーターの一種であるイオンチャネルは選択的にイオンを透過するとされており，その選択性はチャネル孔径と孔内面の官能基の種類や数，配置によって決まると考えられている.[2] しかしながら，透過対象となるイオンのみに着目した議論は，電気的中性則による拘束を考慮していないため，対イオンの影響を考慮した議論が必要と思われる.

著者らのグループは，カチオン選択的とされていたグラミシジン A チャネルにおいて塩化カリウム(KCl)を用いて検討を行い，K^+イオンだけでなく対イオンである Cl^-イオンも同時に膜内に分配し，膜電位印加に応じてそれらが対向輸送することを見出した．[3] 本研究では，グラミシジン A チャネルを透過する単一チャネル電流についてイオン種依存性を検討するために塩化セシウム(CsCl)を用いてその特性を評価した.

２．実験

直径 0.8 mm の小孔をあけた厚さ 0.1 mm のテフロンシートを挟み込んだ 2 室を有するガラス製セルを準備し，セルの両室(W1 および W2)を CsCl 溶液で満たした. 10 mg mL^{-1} の phosphatidylcholine および 2.5 mg mL^{-1} の cholesterol を含む *n*-decane 溶液を小孔に塗りつけることで, 平面脂質二分子膜(pBLM)を作製した. pBLM を介した 2 水相間に電位差を印加し，その際のイオン透過電流を測定した. W1 および W2 に，終濃度が 10^{-16} M となるようにグラミシジン A を含むエタノール溶液を添加し，pBLM へ自発的に分配させることで pBLM 上にグラミシジン A チャネルを形成させた. 単一チャネル電流の印加電位依存特性および CsCl 濃度依存特性を評価した．そして，2 水相の濃度が異なる濃度非対称系で測定を行った.

３．結果および考察

単一チャネル電流の CsCl 濃度依存性を Fig. 1 に示した．膜を介した 2 水相の CsCl 濃度が等しい場合，単一チャネル電流は CsCl 濃度に比例した．これはチャネル孔を含む膜内に分配した CsCl の濃度が増加したことを意味する．電流の濃度依存性における傾きは KCl の場合の約 4 倍であった．[3] これは，チャネル孔を含む膜内における濃度もしくは拡散係数が KCl の場合よりも CsCl の場合に大きいことを意味する．また，CsCl 濃度が 100 mM 以上の濃度では電流値は頭打ちとなった．同様のチャネル電流頭打ち現象は KCl および NaCl でも報告されている．[4] この濃度領域ではチャネル孔を含む膜内の CsCl が飽和濃度になったと考えられる．さらに，2 水相の CsCl 濃度が非対称な系での測定を行った．印加膜電位と単一チャネル電流に基づいた Cs^+と Cl^-の膜内拡散係数の比を評価結果については当日報告する.

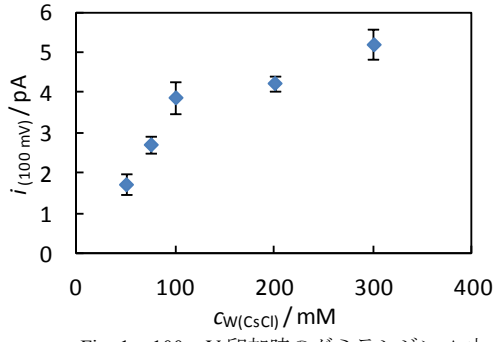


Fig. 1　100 mV 印加時のグミラシジン A 由来のチャネル電流の濃度依存性

(1) B. Alberts, A. Jonson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter 著. 中村桂子, 藤山秋佐夫, 松原謙一 監訳. “細胞の分子生物学”, 第 3 版, 教育社, (2004).
(2) D. A. Kelkar, A. Chattopadhyay, *Biochim. Biophys. Acta,* **1768**, 2011-2025 (2007).
(3) S. Kubota, O. Shirai, Y. Kitazumi, K. Kano., *Anal. Sci.,* **32**, 189-192 (2016).
(4) S. B. Hladky, D. A. Haydon, *Biochem. Biophys. Acta*, **274**, 294-312 (1972).

1V27

液膜モデル系による活動電位伝播機構の新規提案

高野能成、○白井 理、北隅優希、加納健司（京大院農）

New Mechanism on Propagation of the Active Potential by Use of Liquid Membrane Systems

Yoshinari Takano, Osamu Shirai, Yuki Kitazumi, and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

神経細胞では主に K^+ チャネルおよび Na^+ チャネルの働きにより，膜電位変化が発生・伝播する．平常時は，細胞内外の K^+ 濃度比で膜電位は決定されており，静止電位と呼ばれている．外部刺激を受けてシナプスの受容体型 Na^+ チャネルが開くと，Na^+ が流入し，周辺の膜電位は細胞内外の Na^+ 濃度比に起因した膜電位 (活動電位) に変化する．活動電位が軸索上に伝わると，電位依存性 Na^+チャネルが開き始めて，軸索上に活動電位を示す部分が現れる．活動電位が軸索に沿ってシナプス末端まで伝播するとシナプス小胞が膜融合し，伝達物質が細胞外へ放出されて情報が隣接する細胞に伝わるとされてきた．従来，神経伝導は主に Hodgkin-Huxley 式と細胞膜の電気的特性および膜内透過係数の変化を考慮したコード理論に基づいて解析されてきた．しかし，チャネルの開閉によって変動するパラメータを経験的に評価しており，理論的な裏づけは不十分である．また，受容体型 Na^+ チャネルは比較的長期間開状態であることは考慮されておらず，活動電位を示した後に静止電位より負の電位を示す過分極現象も明確な説明がない等，課題が残っている．

本研究では，Na^+ チャネルおよび K^+ のチャネルの機能を模擬した有機液膜型セルを複数個連結した神経伝導モデル系を構築して，各界面電位差の変化とイオンの膜透過によって生じる環電流の関係に基づき，膜電位変化の伝播の様子を解析した．

２．実験

ニトロベンゼンを含浸させた多孔質フィルターをガラスセルで挟み込んだ，水相 1 (W1) | 有機相 (M) | 水相 2 (W2) からなる有機液膜型セルを複数個用意した．各セルの W1 を細胞外液，M を細胞膜，W2 を細胞内液に見立てて，各相の電解質組成を調製した．とくに，W1 および W2 の K^+ または Na^+ 濃度は静止電位および活動電位を再現するように調製した．また，各セルの水相には等濃度の Cl^- を含ませて，挿入した銀－塩化銀電極によって各セルの W1 同士および W2 同士を電気的に接続した．膜電位変化は W1 および W2 に挿入した電位測定用電極を用いて測定した．シナプスでの膜電位変化に伴って，軸索上のランビエ絞輪部分において膜電位変化が伝播する現象を模擬して，膜電位変化の発信側と受信側に分けてセルを設置した．発信側には静止電位を示すセル (静止電位セル) および活動電位を示すセル (活動電位セル) を用意し，受信側との接続をスイッチで切り替えられるようにした．受信側には複数の静止電位セルを並列に接続し，受信側の各静止電位セルは，リレースイッチを介して活動電位セルが並列に接続できるようにした．その際，各静止電位セルの膜電位が閾値以上になるとリレースイッチが活動電位セルに接続されるようにした．

３．結果および考察

発信側を静止電位セルから活動電位セルに切り替えると，発信側では Na^+ が W1 から W2 へ，受信側では K^+ が W2 から W1 へ移動することで環電流が生じた．このとき，各相では電荷の過不足は無く，W1-W2 間でトータルには電流は生じなかった．また，電位依存性 Na^+ チャネルの働きを模擬したモデル系の導入により，伝播の一方向性については説明可能となった．さらに，界面電位差と電流の方向を考慮することで，従来報告されていた過分極現象について説明可能となった．これらを踏まえ，各セルの膜電位変化およびチャネルの開寿命を考慮して，以下のような新規伝播モデルを構築した．(1) 受容体型 Na^+ チャネルが開きシナプスの一部が活動電位に変化する．電気的中性則を満たすように，流入した Na^+ と等量の K^+ が流出する．ただし，シナプスからの距離が遠くなるにつれて溶液抵抗（特に軸索内部）が大きくなることから K^+ の膜透過は減少し，膜電位変化も小さくなる．(2) 軸索上の閾値を超えたランビエ絞輪部分では電位依存性 Na^+ チャネルが開く．その部分でも環電流が生じ，膜電位変化が強まる．流入した Na^+ は隣接するランビエ絞輪部分の K^+ 流出を促進し，活動電位を示す部分が隣接するランビエ絞輪にも広がる．(3) 活動電位が伝播する間，シナプスの受容体型 Na^+ チャネルは開いているため，電位依存性 Na^+ チャネルが閉じた部分でも静止電位までは戻らず，電位勾配に従って K^+ が流出する．活動電位を示す部分が軸索末端へ到達し，シナプス小胞の膜融合によって伝達物質を放出することで隣接する神経細胞にシグナルが伝わる，という伝播機構である．

1V28

生体濃縮を模倣した膜電位を利用する放射性セシウム回収技術の開発

○本池雅貴，白井　理，木村圭祐，北隅優希，加納健司（京大院農）

Development of a radiocesium removal technique based on the membrane potential of the recovery capsules in imitation of bioaccumulation

Masaki Motoike, Osamu Shirai, Keisuke Kimura, Yuki Kitazumi and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

2011 年 3 月，福島第一原子力発電所の事故により大量の放射性物質が環境中に放出された．中でも放射性セシウムは，セシウム 134 で 2.1 年，セシウム 137 で 30 年と半減期が長く，また生体にとって必須な元素であるカリウムと化学的な特性が類似し、カリウム濃度が高い組織に濃縮されることが知られている [1]．そのため，内部被曝の影響が懸念されており，環境中からの回収が急務となっている．セシウムイオンの生体細胞への濃縮機構についてはいまだ詳細は解明されていないが，我々のグループはセシウムイオンがカリウムイオンにより疎水的で有機相に移行しやすいことと細胞内外に存在するカリウムイオン濃度比で膜電位が発生していることが原因と予測している [2]．そこで本研究では主に環境水および原発で発生した汚染水を除染対象として，セシウムイオンを自発的に内部へ取り込む回収材の開発を試みた．

２．実験

回収材の容器として内径 1 cm のポリプロピレンチューブを容量 1 mL となるようにカットしたものを用い，回収材内部溶液として 1% agarose を含む 0.1 M 塩化カリウム水溶液を 1 mL 充填して固化させた．その後，開口部に potassium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate（KTFPB）を含む 2-nitrophenyl octyl ether（NPOE）溶液を含浸させた polyvinyl chloride（PVC）薄膜により被覆することで作製した．外部溶液として，10 mL の 10^{-3} M 塩化カリウムおよび 4.95×10^{-2} M 塩化マグネシウム水溶液を用いた．このようにして，回収材の PVC 薄膜の 2 界面を復極させ，回収材内外の膜電位がカリウムイオンにより約 120 mV に規定されるようにした．外部溶液に 10^{-4} M となるように塩化セシウムを添加し，セシウム選択性電極（Cs-ISE）の電位応答が安定したことを確認した後，回収材を投入した．回収材内部溶液へのセシウムイオンの濃縮に伴う回収材外部溶液のセシウムイオン濃度の時間変化を評価した．さらに，回収材のセシウムイオン回収効率の向上を目的として，回収材内部溶液にセシウムイオンを吸着することで知られるモルデナイト粉末を添加し，同様の操作を行い外部溶液中のセシウムイオン濃度の時間変化を記録した．

３．結果および考察

回収材内部溶液と外部溶液の容量比を 1:10 とし，回収材内外のカリウムイオン濃度比を 100：1 とした場合，14 時間後には外部溶液中のセシウムイオン濃度が 1.8×10^{-5} M まで減少した．回収材内外のカリウム濃度比で規定される膜電位（120 mV）から算出される外部溶液中のセシウムイオンの終濃度は 1.0×10^{-5} M であり，これに非常に近い値までセシウムイオンの回収が行えたこととなる．またこのことから，今回作製した回収材において PVC 薄膜内外のカリウムイオン濃度比により生じる膜電位に駆動されて，セシウムイオンが回収材内部へ自発的に濃縮されることがわかった．

さらに，回収材内部溶液中にセシウムイオンの活量を低下させるための吸着剤として，ゼオライト（ナトリウムモルデナイト粉末）を 0.2 mg mL^{-1} となるように添加した．この回収材を用いて同様の実験を行ったところ，外部溶液中のセシウムイオン濃度は 12 時間で 0.7×10^{-5} M まで低下することを確認した．

このように膜電位によるセシウム濃縮機構に基づきカプセル状の回収材を設計することで，外部水相中のセシウムイオンを自発的に回収できることを実証した．

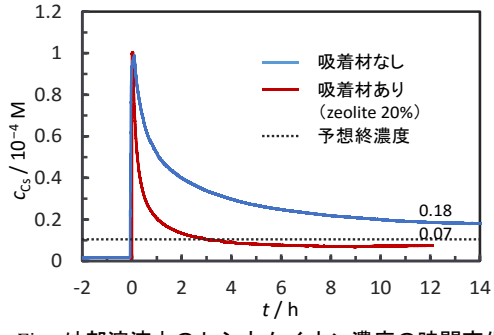


Fig. 外部溶液中のセシウムイオン濃度の時間変化

(1) 青木芳朗，渡利一夫編，人体内放射能の除去技術，講談社サイエンティフィク，1996.
(2) 木村圭祐，白井理，北隅優希，加納健司, *Rev. Polarogr.*, 2P23 (2014) 271.

1V29

走査プローブ顕微鏡用 SICM/イオン選択性デュアルプローブの開発

○山田　弘，佐藤成通，安永健治（防衛大）

Fabrication of SICM/Ion-selective Dual-probe for Scanning Probe Microscopy

Hiroshi Yamada, Narumichi Sato, and Kenji Yasunaga (National Defense Academy)

１．目的

我々は微小イオン選択性電極をプローブとした走査プローブ顕微鏡（SPM）により細胞表面を走査することで，細胞の形状と同時に細胞表面のイオンチャネル分布のイメージングを試みている．これまで，シアフォースによる距離制御を行った SPM により，細胞表面や液液界面など，極めて柔らかい界面を距離一定で走査する手法について報告してきた [1]．今回は，イオンコンダクタンス顕微鏡(SICM)とイオン選択性電極(ISE)を組み合わせたデュアルプローブを開発し，SICM により界面とプローブ間の距離を制御し，アンペロメトリー型 ISE により局所カリウムイオン流束を測定する SPM を試作した．

２．実験

外径 1.5mm のθ型ガラス管(TST150-6, WPI 社)をプーラー(P-2000,Sutter 社)により先端外径が 1~2 μm となるキャピラリを作成した．octadecyltriethoxysilane でキャピラリ先端の内壁を疎水化処理した後, 水酸化ナトリウム水溶液とグリセリンを 1:2 で混合したものをキャピラリの先端から 10 μm の高さまで吸引し, 110℃で 30 分加熱処理を施した. 蒸留水で洗浄後, クロム酸混液に浸し, 先端部分の疎水化膜を完全に除去した. θ型の一方に 140 mM NaCl 水溶液を入れた後 Ag/AgCl 電極を挿入し，イオンコンダクタンス測定用とした．他方に 25 mM tetraoctylamine tetrakis(4-chlorophenyl)borate (TOA-TCPB)，50 mM bis(benzo15-crown5) / 1,4-dichlorohexane 溶液入れた後 Ag 電極を挿入し，ISE とした．Fig. 1 に SICM/ISE デュアルプローブの概略図を示す. ISE 側の Ag 電極とキャピラリ外部の Ag/AgCl 電極間に-0.3 V の電位を印加すると，K^+は，油水界面でクラウンエーテル (bis(benzo15-crown5) に捕捉され油相に移動し，K^+の移動に伴う電流が流れる．[K^+]に対して，クラウンエーテル濃度が十分に大きければ，この電流は[K^+]に比例すると考えられる．一方，イオンコンダクタンス測定用の電極は，トータルのイオン濃度とキャピラリ先端の大きさに依存したイオン電流が流れる．このデュアルプローブを用いて，イオンコンダクタンスと K^+流束が同時に測定できることを確かめるため，140 mM NaCl 水溶液に KCl を添加していった時のイオンコンダクタンスと ISE の応答電流を測定した．

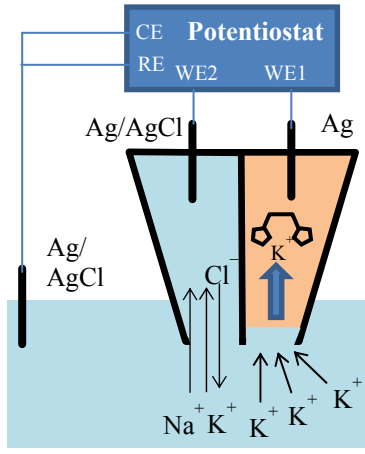


Figure. 1 SICM/ISE デュアルプローブの概略図

３．結果および考察

Fig. 2 の挿入図は, 140 mM NaCl 水溶液に 0. 5 mM ずつ KCl を添加していった時の ISE の応答電流の経時変化を示したものである．これを基に[K^+]に対して ISE の応答電流(I_{ISE})，イオン電流(I_{IC})をそれぞれプロットしたのが Fig. 2 である．I_{ISE}は[K^+]にほぼ比例して電流が増加していることから，この濃度範囲で ISE として機能することがわかった．一方，I_{IC} は K^+を添加してもほぼ一定の電流値を示した．これにより, SICM で探針−細胞間制御を行いながら ISE により局所領域の K^+流束分布のイメージングが可能になると期待される．

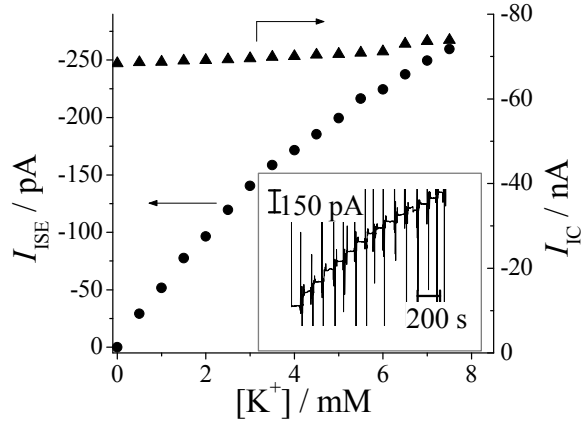


Figure. 2　SICM 及び ISE で得られる電流のカリウムイオン濃度依存性．印加電位:SICM, ISE ともに-0.3V．挿入図: 0. 5 mM ずつ KCl を添加していった時の ISE の応答電流の経時変化

(1) H. Yamada, D. Haraguchi, K. Yasunaga, Anal. Chem., 86, 8547(2014)

1V30

イオン対型可塑化 PVC 被覆 PEDOT 電極によるアセチルコリンの電解放出の検討

○影山樹[1]，山田勝紀[1]，加藤亮[2]，澤田和明[1]，服部敏明[1]（豊橋技科大院工[1]，豊橋技科大基盤セ[2]）

Electrolytic release of acetylcholine by PEDOT electrode coated with plasticized PVC including ion-pair reagent
Itsuki Kageyama, Katsuki Yamada, Ryo Kato, Kazuaki Sawada and Toshiaki Hattori (Toyohashi Univ. of Tech)

１．目的

生体内における細胞の活動を知る上で，細胞内外の生体物質を可視化し観察するバイオイメージングは，有用な手法である．その中で生体物質の検出方法と摂動を与える刺激法の開発が重要になっている．刺激法として受容体に選択性のある化学刺激法は有用であるが，直接的な刺激物質添加は，溶液導入によって体積変化が起こり，また添加流速によって細胞の移動が生じる．一方，光励起によって刺激物質を放出するケージド化合物を利用した化学刺激はピンポイントな刺激物質導入ができるが，ケージド化合物の細胞導入時の不活性化や細胞へのダメージの考慮が必要である．前処理などの手間がいらず，体積増加を伴わない局所化学刺激法の開発は侵襲性の少ないバイオイメージングにおいて有用であると思われる．本研究では，体積増加・細胞移動を伴わずに刺激物質のみを局所導入制御する方法として，イオン対型可塑化 PVC 膜と導電性高分子であるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)の酸化還元反応によるアニオンドーピングを組み合わることで，電解制御によるアセチルコリン(ACh^+)を電気化学的に放出することを試みた．ACh^+の電解放出は，Fig.1 に示すように，電圧を印加することで PEDOT が酸化されて正に帯電すると同時に PVC 膜内のテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸($TFPB^-$)が PEDOT 膜にアニオンドープされ，さらにACh^+が溶液中への放出されることで行われる．

２．実験

モノマー(EDOT)と過塩素酸テトラブチルアンモニウムを含むアセトニトリル中で，サイクリックボルタンメトリー(CV)法により金電極の電極表面に PEDOT 膜を堆積させた．次に PEDOT 膜上に $TFPB^-$と ACh^+のイオン対を含有する可塑化 PVC 膜を製膜することで，ACh^+放出電極を作製した．イオン対(TFPB-ACh)は，NaTFPB のジクロロメタン溶液と AChCl の水溶液をよく混合し，水層を分離したジクロロメタン層の溶媒を揮発させることで調製した. 作製した ACh^+放出電極の特性は CV により検証し，ACh^+放出は CCD 型 ACh^+イメージセンサ[1]により確認した．

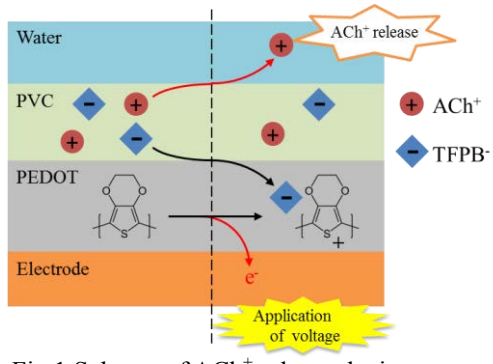
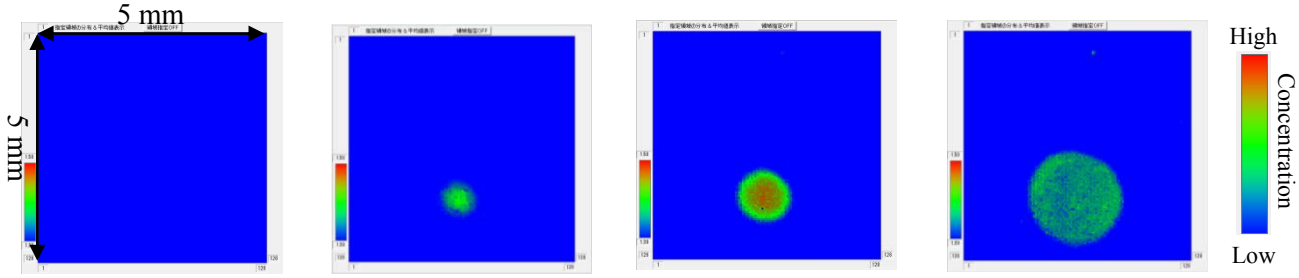


Fig.1 Scheme of ACh^+ release device.

３．結果および考察

作製した ACh^+放出電極の CV の結果より，0.8 V vs. 3 M NaCl /Ag/AgCl において PEDOT の酸化反応が確認された．このことから，0.8 V 付近で ACh^+が放出されていると考えられた．そこで，CCD 型 ACh^+イメージセンサ(128×128 型)を用いて，定電位電解法での ACh^+放出を観察した結果を Fig.2 に示す．イメージセンサ上で ACh^+放出電極に 1.0 V の電圧を印加したところ，先ず電極直下において ACh^+濃度の局所的な増加が捉えられ，次に時間と共に放出された ACh^+が周囲に拡散して，局所濃度が減少していく様子をリアルタイムでイメージ化することに成功し，ACh^+の電解放出を確認した．



(a) Voltage applied (0 sec)　(b) 70 sec　(c) 90 sec　(d) 200 sec

Fig.2 2D images of ACh^+ released from the ACh^+ release device using a CCD ACh^+ sensitive image sensor.

(1)Y.Tamamura, Y.Tamai, K.Okumura, R.Kato, K.Sawada and T.Hattori: The Irago Conference 2011, 18PP-11, (2011).

1V31

ポリカーボネートメンブレンを用いた Pt/Zn ロッドの作製と新規ナノモーターへの応用

○加藤木　瞭[1]，星　芳直[1]，四反田　功[1,2]，板垣　昌幸[1,2]（東理大院[1]，東理大総研院[2]）

Fabrication of Pt/Zn Nanorod using a Polycarbonate Membrane and Application to Self-propelled Nanomotor

Ryo Katogi,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Isao Shitanda,[1,2] and Masayuki Itagaki,[1,2]
(Tokyo University of Science.,[1] RIST TUS.,[2])

１．目的

燃料を分解し化学的エネルギーを力学的な仕事に変換することで推進するナノサイズの自立駆動体をナノモーターと呼ぶ．ナノモーターは将来的に撹拌素子や物質輸送を担うデバイスなどへの応用が期待されている．これまでにポーラスアルミナの細孔中に Au と Pt を電析し過酸化水素中で Pt 部から Au 部へ H^+が移動することによって駆動する自己電気泳動型ナノモーターが報告されている [1)]．これまでに開発されているナノモーターの課題の一つとして燃料が過酸化水素に限られるという点が挙げられる．そこで，本研究ではメタノールを燃料として駆動するナノモーターの作製を試みた．ポリカーボネートメンブレンを用いた電析法によって Pt/Zn ナノロッドを作製し，メタノール中での駆動観察を行った．

２．実験

ナノロッドは，細孔径約 200 nm のポリカーボネートメンブレンをテンプレートとした電析法によって作製した [2)]．電析は三電極系で行い，作用極には金を蒸着し導電性を持たせたポリカーボネートメンブレン，参照極には Ag/AgCl 参照電極，対極には Pt 線を用いた．

まず白金，亜鉛の順番で電析させ細孔中にナノロッドを作製した．亜鉛は塩化亜鉛めっき浴を用い，白金はプラチナッシド PT-10 をめっき液として用いた．蒸着した金をアルミナ研磨によって除去し，メンブレンをジクロロメタンで溶解させることで Pt/Zn ナノロッドを得た．

３．結果および考察

図 1 に Pt/Zn ナノモーターの駆動原理を示す [3)]．このナノモーターは Zn 部でアノード反応，Pt 部でカソード反応が起きる．その結果 Zn 部から Pt 部方向へ H^+の流れが起き,ナノモーターが Zn 部方向に推進すると考えられる．光学顕微鏡を用い，50 mM メタノール溶液中で観察した．図 2 に Pt/Zn ナノモーターの駆動の様子を示す．この図から速度 8.8 μm / s で自己電気泳動し直線的に駆動していることがわかった．以上より，燃料としてメタノールを使用した新規のロッド型 Pt/Zn ナノモーターを作製できた．

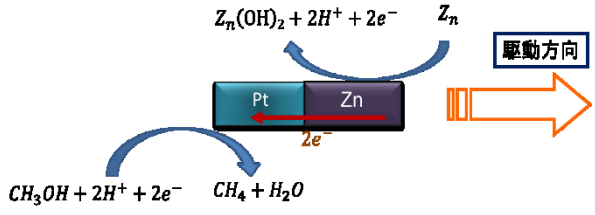


図 1 Pt/Zn ナノモーターの駆動原理

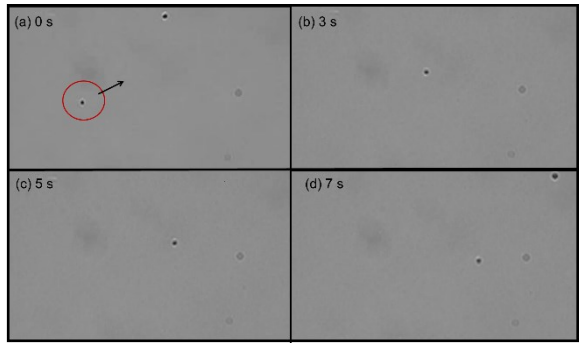


図 2　50 mM メタノール溶液中での Pt/Zn ナノモーターの駆動の様子
(a)0s,(b)3s,(c)5s,(d)7s

(1) M. Pumera, Nanoscale, 2010, 2, 1643-1649.
(2) I. Shitanda, M. Terashima, S. Sattayasamitsathit, Y. Hoshi, M. Itagaki, Chemistry Letters, 2015,44, 300-302
(3) Y. Yoshizumi, Y. Date, K. Ohkubo, M. Yokokawa, and H. Suzuki, MEMS 2013, pp.540-543.Taipei, Taiwan, 2013

1V32

光触媒燃料極を用いた藻類バイオマス燃料電池の特性と生成物の分析

○吉川　裕之[1,2], 十朱　仁[1], マズムダル　ジョイオツ[1],柴田 敏行[2,3], 民谷　栄一[1]（阪大院工[1], JST, CREST[2], 三重大[3]）

Investigation of properties and products of the algal biomass fuel cell using a photocatalytic electrode

Hiroyuki Yoshikawa,[1,2] Hitoshi Toake,[1] Mazumder Joyotu,[1] Toshiyuki Shibata,[2,3] and Eiichi Tamiya[1] (Osaka Univ.,[1] JST CREST,[2] Mie Univ.[3])

１．目的

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化などが危惧されており、バイオマス資源からエネルギーや有用物質を生成するリファイナリー技術が求められている。我々は、食料と競合しない未利用バイオマスとして、非食用大型褐藻類に注目し、ナノ構造電極を利用した燃料電池による電気エネルギーの生成や物質変換に関する研究に取り組んでいる[1,2]。今回、スパッタと熱処理により触媒となる金ナノ粒子 (AuNPs) をカーボンナノチューブ（CNT）および酸化チタン上に修飾したナノ構造電極を新たに作製し、大型褐藻類の主成分であるアルギン酸を燃料とした場合の電力特性や反応生成物を解析した。また、フコースを燃料とした燃料電池の構築と、その評価にも取り組んだ。

２．実験

カーボンシート状に親水化処理をした CNT をコートし、その上に数秒間、金をスパッタした。その後、熱処理により金をナノ粒子化し、CNT 上に高密度に金ナノ粒子を修飾した電極を作製した。同様の手法で酸化チタン上に金ナノ粒子を修飾した電極も作製した。これらの電極をアノード（燃料極）とし、カソードにプラチナメッシュ電極を用いた燃料電池を構築した。

３．結果および考察

図１は CNT および酸化チタン上に金ナノ粒子を修飾した燃料電池の出力を、２４時間測定した結果である。アルギン酸を燃料とした場合、通常の動作では数時間でほとんど発電しなくなった。これに対し、酸化チタンを用いた電極に疑似太陽光を照射しながら動作させた場合、２４時間後においても一定の出力が確認できた。このように光触媒効果を利用することにより、発電特性を改善できることが示された。光照射下で２４時間動作後のアルギン酸溶液は、カルボニル基の生成に起因すると考えられる吸収スペクトル形状を示し、電極反応によるアルギン酸の酸化が確認できた。また、同様の燃料電池においてフコースを燃料とした場合、約 2 mW/cm^2 の最大電力密度が得られ、LED の点灯や小型のファンの駆動が可能なことが示された。

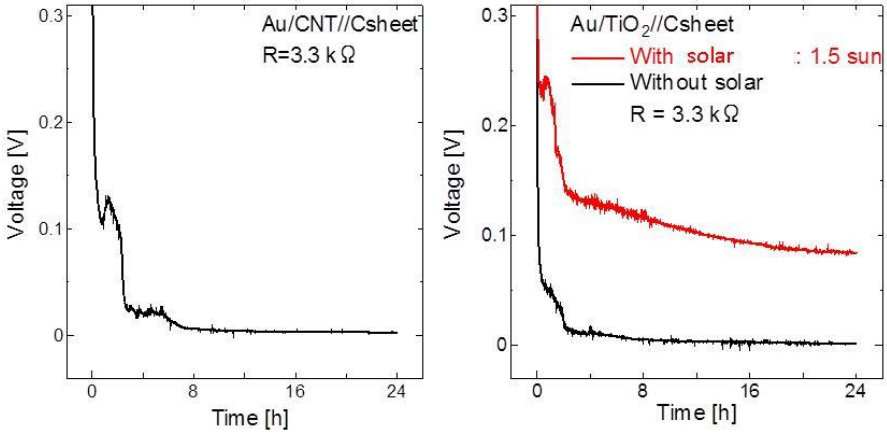


Fig. 1 Output power of alginate fuel cells measured over 24 hours.

(1) Le Quynh Hoa, Hiroyuki Yoshikawa, Masato Saito, Mitsuyoshi Ueda, Toshiyuki Shibata, and Eiichi Tamiya, *ChemCatChem* **6**, 135 (2014).
(2) Vu Thi Huong, Hiroyuki Yoshikawa, Le Quynh Hoa, Toshiyuki Shibata, and Eiichi Tamiya, *J. Solid State. Electrochem.* in press.

Ｖ　会　場

第　２　日

2V01-受2V11

2V01

直接電気化学測定によるシトクロム c_3の高電位ヘムの特定

○沈 相勲，大野 渚，朝倉 則行（東工大）

Analysis of a high redox potential heme in tetraheme cytochrome c_3 by direct electrochemistry

Sanghoon Sim, Nagisa Ohno, and Noriyuki Asakura (Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

シトクロム c_3は分子内に 4 つのヘムを有する酸化還元タンパク質である。それぞれのヘムは第 5 配位子、第 6 配位子に共に His が配位した bis-His 型となっている。これまでの研究の結果から、これらのヘムの 1 つは、酸化還元の際に軸配位子が脱離し、シトクロム c_3の電子移動の機構に関与することが示唆されている [1]。軸配位子の His が脱離したヘムは、His-loss 型ヘムと呼ばれ、bis-His 型ヘムより高い酸化還元電位を示す。そこで、本研究では、シトクロム c_3の 4 つのヘムの中から bis-His 型ヘムの酸化還元電位より高い酸化還元電位電位ヘムを示す His-loss 型ヘムを特定することを目的とした。

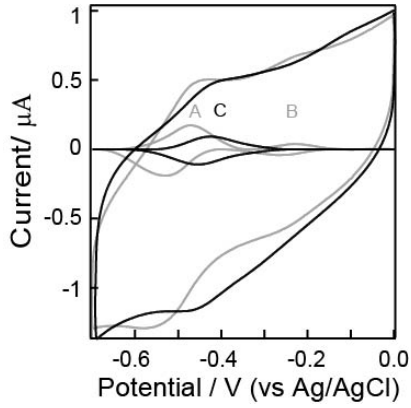


Fig.1 Cyclic voltammogram of WT cytochrome c_3 immobilized electrode in 30 mM mixed buffer (pH7.0) at 25 ℃ (gray) and with imidazole (black).

２．実験

シトクロム c_3は、野生型シトクロム c_3に加え、His-loss 型モデルタンパク質としたヘム I～IV の第 6 配位子をそれぞれ Ala に置換した 4 種類の Ala 変異体を用いた（各ヘム I～IV 変異体）。これらのシトクロム c_3を用いて PFV(Protein film voltammetry)測定を行った。洗浄した PGE(Pyrolytic graphite edge)電極の表面にシトクロム c_3と吸着剤であるポリミキシン B の混合溶液を 5 分間接触させたることにより、シトクロム c_3固定化電極を調製した。この電極を用いて、電気化学測定を行なった。

３．結果および考察

Fig. 1 は 25℃での野生型シトクロム c_3の酸化還元電位（灰色）と野生型シトクロム c_3にイミダゾールを入れたときの酸化還元電位（黒色）を示す。野生型シトクロム c_3では-519 mV での低電位($E_{p,A}$)と-245 mV での高電位($E_{p,B}$)が確認できた。そこで高電位($E_{p,B}$)がヘムによる酸化還元電位であることを確認するために、シトクロム c_3にイミダゾールを加え、電気化学測定を行った。ヘムは bis-His 型であるため、イミダゾールを入れるとイミダゾールにより軸配位子置換され、シトクロム c_3の酸化還元電位のシフトが予想される。測定結果、-410 mV でのイミダゾールのヘムへの配位による酸化還元電位($E_{p,C}$)が確認できた。したがって、$E_{p,B}$はヘムによる酸化還元であることがわかった。

また $E_{p,A}$と $E_{p,B}$のピーク面積比は、約 3 : 1 であった。さらに $E_{p,B}$は His-loss 型の酸化還元電位と知られている電位の値とほぼ一致している。このことから、$E_{p,A}$ は 4 つのヘムのうち bis-His 型の 3 つのヘム、$E_{p,B}$は His-loss 型の 1 つのヘムであると考えられる。同様に、ヘム I～IV 変異体の E_{low}と E_{high}のピーク面積比を調べた。Ala はヘムに配位しないので、His-loss 型と同様の電位を示す。ヘム I、ヘム II、ヘム IV 変異体では $E_{p,A}$と $E_{p,B}$のピーク面積比約 2 : 2 であり、III 変異体では、3 : 1 であった。以上の結果から、25℃での $E_{p,B}$ヘムは His-loss 型のヘム III であることが明らかとなった。

(1) S. Sim and N. Asakura, *Electrochem. commun.* **34**, 161-164 (2013).

2V02

ギ酸酸化・二酸化炭素還元の低過電圧・高電流密度のバイオ電解

○阪井研人[1]，北隅優希[1]，白井理[1,2]，加納健司[1,2]（京都大[1]，CREST[2]）

Bioelectrocatalytic formate oxidation and carbon dioxide reduction at high current density and low overpotential with tungsten-containing formate dehydrogenase and mediators

Kento Sakai[1], Yuki Kitazumi[1], Osamu Shirai[1,2], and Kenji Kano[1,2] (Kyoto Univ.[1], CREST[2])

１．目的

ギ酸・二酸化炭素対の相互変換系は，炭素循環型エネルギー社会の構築に必須な技術である．本変換系は，一般に大きな活性化エネルギーを要求するエネルギー多消費プロセスであるが，生体触媒として酵素を用いると穏和な条件下で高選択性をもつ系の構築が可能となる．我々は *Methylobacterium extorquens* AM1 由来の NAD^+依存型ギ酸脱水素酵素(FoDH1)が，適当な低分子酸化還元物質(メディエータ)を用いた酵素電極反応系(MET 反応系)において，ギ酸酸化・二酸化炭素還元の両反応を触媒できることを見出した[1]．FoDH1 は水素/酸素燃料電池に匹敵する開回路電圧をもつギ酸/酸素燃料電池のアノード触媒として，もしくは二酸化炭素固定系のカソード触媒としての応用が期待される．一方，応用に資する酵素機能電極には，可能な限り小さな過電圧で，高い電流密度を達成することが求められる．この要求に対して，電極表面上に高濃度に酵素・メディエータを配置するのは有効な手段である．本研究では，FoDH1 を用いて，MET 反応系による低過電圧で高電流密度のギ酸酸化・二酸化炭素還元を目指した．この時，FoDH1・メディエータを多孔性炭素電極上に共固定させる方法を検討し，メディエータの式量電位や固定方法の違いによる影響を考察した．

２．実験

メディエータとしてメチルビオロゲン(MV)，9.10-フェナントレンキノン(PQ)，ビオロゲン機能性ポリマー(VP)の三種類を用いた．多孔性炭素のケッチェンブラックを塗布したグラッシーカーボン電極(KB/GCE)上に FoDH1 を修飾し，酵素機能電極 (FoDH1/KB/GCE) を作製した．PQ・FoDH1 共固定電極(FoDH1/PQ/KB/GCE)は，KB/GCE を PQ のジメチルスルホキシド溶液に浸漬した後，FoDH1 を修飾して作製した．VP・FoDH1 共固定電極(FoDH1/VP/KB/GCE)は．VP，架橋剤，FoDH1 を混合した溶液を，KB/GCE 上に滴下し，乾燥させて作製した．電気化学測定は，回転電極を用い，アルゴン雰囲気下，1 M リン酸カリウム緩衝液中で行った．

３．結果および考察

FoDH1/KB/GCE では，溶液中に MV が存在している時，–0.3 V におけるギ酸酸化限界電流密度(j_{lim})は MV 濃度に依存して増大した．MV が 100 mM の時，j_{lim} は約 25 mA cm^{-2} に達した．また，半波電位($E_{1/2}$)は基質の式量電位($E^{\circ\prime}_{CO2}$)から 0.12 V だけ正だった．この時，j_{lim} は回転数にほぼ依存しなかったことから，反応は酵素反応律速になっていると判断した．酵素活性を増大させるため，溶液の温度を 60 °C まで上げると，j_{lim} は，約 80 mA cm^{-2} に達した．60 °C において，j_{lim} は回転数に依存し，回転数が 6,000 rpm の時，約 150 mA cm^{-2} を記録した(Fig. 1)．この挙動を Koutecký-Levich 式により解析したところ，酵素反応律速時の最大電流密度は 294 ± 52 mA cm^{-2} という非常に大きい値を示した．しかし，MV は溶解度が高く電極上への固定が難しいため，他のメディエータを用いて酵素・メディエータ共固定電極を作製した．FoDH1/PQ/KB/GCE では，過電圧が増大した($E_{1/2} = E^{\circ\prime}_{CO2}$ + 0.5 V)が，FoDH1・PQ 間の二分子反応速度定数から予測されるほどの電流密度は得られなかった．これは，電極に直接吸着した PQ の動きが制限され，効率的な酵素反応が妨げられたことが原因と考えられる．逆に，FoDH1/VP/KB/GCE では，より小さい過電圧($E_{1/2} = E^{\circ\prime}_{CO2}$ + 0.13 V)で，FoDH1/PQ/KB/GCE と同程度の電流密度が得られた．VP を用いた場合．ある程度動きの自由度を保った上で，電極表面に酵素・メディエータを固定化できることがわかった．これより，VP は酵素機能電極への応用を考えた際に，有用なメディエータであると結論した．一方，MV 存在化，炭酸ナトリウムを基質として添加したところ，二酸化炭素還元限界電流密度は 60 °C において，約 15 mA cm^{-2} に達した．以上の結果より，FoDH1 は，これまでにない低過電圧・高電流密度のギ酸酸化・二酸化炭素還元反応の触媒として，非常に有効な酵素であると結論した．

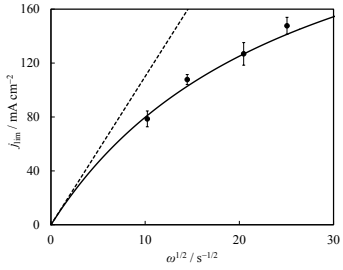


Fig. 1 j_{lim}の60 ℃における回転数依存性

[1] K. Sakai *et al*., *Sens. Biosens. Res*., **5**, 90 (2015).

2V03

電極表面修飾によるフルクトース脱水素酵素の固定と電気化学触媒活性の向上

○夏　洪斉，北隅　優希，白井　理，加納　健司（京大）

Electrode surface modification for improved immobilization and bioelectrocatalysis of D-fructose dehydrogenase

Hong-qi Xia, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

D-Fructose dehydrogenase (FDH, EC 1.1.99.11) from *Gluconobacter japonicus* NCBR 3260 is a heterotrimeric membrane-bound enzyme complex catalyzing two-electron oxidation reaction of D-fructose to 5-keto-D-fructose. Due to high substrate specificity, dioxygen insensitity, and high activity in direct electron transfer (DET)-type bioelectrocatalysis, there have been many reports on FDH-based biosensors and bio-fuel cells in the past decade. Recently, an electron transfer pathway has been proposed for the DET-type bioelectrocatalysis of FDH [1] in a scheme that D-fructose is oxidized by FAD and the electrons are transferred to electrode via one of hemes *c*, at which 2,3-dimethoxy-1,4-benzoquinone derivatives (as derivatives of native substrate, ubiquinone 10) interact specifically with FDH and enhance the electron transfer from FDH to electrode.

On the other hand, modification of electrode surfaces with some functional compounds (including substrate related compounds) is an effective way to improve the orientation of enzyme for DET-type bioelectrocatalysis [2]. Therefore, in this work, we attempted to modify electrode surfaces with aromatic compounds with methoxy-substituent(s) and to investigate effects of the modification on the orientation and DET-activity of FDH.

２．実験

Ketjen black-modified glassy carbon electrode (KB/GCE) was constructed as a platform for immobilization of FDH. Surface modification of KB/GCE with aromatic amines through an electrochemically generated nitrogen-carbon bond as described in a previous paper [3]. FDH solution was dropped on the amines-modified electrode for physical adsorption of FDH (named as FDH/amines-KB/GCE). All electrochemical measurements were performed on an electrochemical analyzer with a rotating disk electrode (RDE, 3 mm in diameter, BAS) as a working electrode, a Pt wire and Ag|AgCl|sat. KCl being used as the counter electrode and reference electrode, respectively.

３．結果および考察

Fig. 1 shows cyclic voltammograms (CVs) of fructose oxidation at FDH/KB/GCE (dash line) and FDH/*p*-anisidine-KB/GCE (solid line) at a rotating rate (ω) of 2000 rpm and a scan rate (υ) of 20 mV s^{-1}. Well-defined sigmoidal catalytic waves were observed at both of the FDH-adsorbed electrodes with onset potentials of about –0.1 V. Interestingly, however, the limiting current of the fructose oxidation reached 16 ± 2 mA cm^{-2} (at 0.5 V) at FDH/*p*-anisidine-KB/GCE, while 7 ± 1 mA cm^{-2} at FDH/KB/FDH. In contrast, such enhanced phenomena was not observed at FDH/4-aminobenzoic acid-KB/GCE, and FDH/*p*-phenylenediamine-KB/GCE. We concluded that *p*-anisidine with a methoxy substituent provided an effective platform for DET-type bioelectrocatalysis of FDH. The positive effect seems to be ascribed to an improved orientation for DET-type bioelectrocatalysis of FDH on *p*-anisidine-modified surface. A model of DET-type bioelectrocatalysis was used to estimate kinetic parameters of FDH at different electrode surface [4]. Finally, the effective amount of FDH that are capable of DET-type bioelectrocatalysis at *p*-aisidine-KB/GCE was calculated as 2.5 - 3 times higher than that at KB/GCE. Therefore, we propose here that when KB surface is modified with *p*-anisidine, the interaction between FDH and the methoxy group may lead to an orientation convenient for bioelectrocatalysis compared with pristine KB surface.

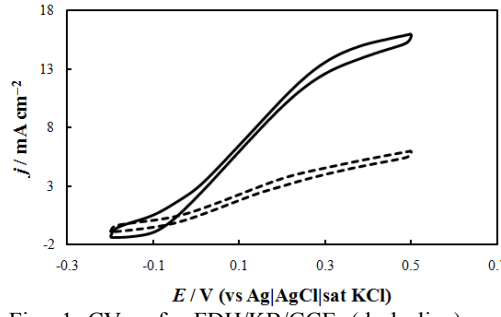


Fig. 1 CVs of FDH/KB/GCE (dash line) and FDH/*p*-anisidine-KB/GCE (solid line) in a McIlvaine buffer (pH 5) contained 200 mM fructose at ω = 2000 rpm and υ = 20 mV s^{-1}.

(1) S. Kawai, T. Yakushi, K. Matsushita,Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *Electrochem. Commun*. **38**, 28 (2014).
(2) K. So, S. Kawai, Y. Hamano, Y. Kitazumi, O. Shirai, M. Hibi, J. Ogawa, K. Kano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 4823 (2014)
(3) H.-Q. Xia, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *J. Electroanal. Chem*. **763**, 104 (2016).
(4) Y. Kitazumi, K. Kano, *Electrochemistry* **83**, 1079 (2015).

2V04

FAD 結合型グルコース脱水素酵素複合体の電子伝達サブユニットへの変異導入とその電気化学的評価

○鈴木　南羽[1]、塚田（山下）　有紀[1]、廣瀬　奈々[1]、塩田　将起[1]、
小嶋　勝博[2]、津川　若子[1]、早出　広司[1,2]
（東京農工大学・院・工・生命工[1]，有限会社アルティザイム・インターナショナル[2]）

Electrochemical studies of FAD dependent glucose dehydrogenase complex harboring mutated electron transfer subunit

Nanoha Suzuki[1], Yuki Yamashita-Tsukada[1], Nana Hirose[1], Masaki Shiota[1],
Katsuhiro Kojima[2], Wakako Tsugawa[1] and Koji Sode[1,2]
(Dep. Biotechnol. Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Ultizyme International Ltd.[2])

１．目的

Burkholderia cepacia 由来 FAD 結合型グルコース脱水素酵素複合体（FADGDHγαβ）[1-4]は触媒サブユニットである α サブユニット、α サブユニットのヒッチハイカープロテインとしての機能を持つ γ サブユニット、電子伝達能を持つ β サブユニットから構成される。本酵素は β サブユニットを有するため、電極との直接電子移動が可能であることからグルコースセンサー素子として有用である。最近、当研究室にて本酵素の α サブユニットが Fe-S クラスターを有し、触媒サブユニットにおける電子授受に関わっていることを明らかにした[5]。しかし、β サブユニットにおける電子伝達経路やヘテロオリゴマー酵素複合体としての相互作用など詳細な機能や構造は明らかにされていない。そこで本研究では本酵素の分子内・分子間における電子伝達経路を解明することを目的として、β サブユニットが有する 3 つのヘムの第 6 配位子と予測される Met 残基を His 置換した変異体を構築し、その電気化学的評価を行った。

２．実験

FADGDHγαβ 複合体の野生型および 3 つのヘムの第 6 配位子と予測される Met 残基を His 置換した変異体はシトクロム *c* 成熟に関与する翻訳後修飾系（ccm）を含むプラスミドが形質転換された大腸菌 BL21(DE3)を宿主として組み換え生産を行った。可溶化膜画分の調製後、疎水性相互作用クロマトグラフィーを用いて部分精製酵素を調製した。グルコースを基質とした際の脱水素酵素活性は Hexaammine ruthenium(III)chloride（Ru 錯体）と 3-(4,5-dimethyl-2-thiazolyl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide（MTT）を電子受容体とし、還元型 MTT の 565 nm における吸光度を指標とする方法（Ru-MTT 系）、および phenazine methosulfate（PMS）と 2,6-dichloroindophenol（DCIP）を電子受容体として用い、酸化型 DCIP の 600 nm における退色を指標とする方法（PMS-DCIP 系）を用いた。また、それぞれの酵素を固定化したグラッシーカーボン電極を作用極、Ag/AgCl を参照極、Pt 線を対極として参照極に対して種々の電位を印加し、グルコースの添加に伴う応答電流値を測定した。さらに、それぞれの酵素を含む溶液中にて、グラッシーカーボン電極を作用極、Ag/AgCl を参照極、Pt 線を対極として参照極に対して-0.3 - +0.5 V にて電位を印加し、サイクリックボルタンメトリーを行った。

３．結果および考察

組み換え生産を行った結果、野生型および全ての変異体において膜画分に酵素活性を有していた。これらを部分精製した標品を用いて、吸収スペクトルの測定を行った結果、野生型および全ての変異体において、グルコース添加によって、還元型シトクロム *c* に特徴的な吸収スペクトルが観察された。また、脱水素酵素活性測定を行った結果、野生型と比較して、変異体の比活性は異なっていた。さらに、クロノアンペロメトリー測定およびサイクリックボルタンメトリーの結果、変異体の挙動はそれぞれ野生型と異なっていた。これまでの研究により、β サブユニットにおける 3 つのヘムの酸化還元電位が推定されている。これらの結果、本実験におけるヘムの第 6 配位子と予測される Met 残基 His 置換した変異体の評価結果、さらに本酵素の α サブユニット中の Fe-S クラスターの存在を鑑み、本酵素の分子内・分子間における電子伝達経路について考察する。

(1) K. Sode, *et al.*, *Enzyme Microbiol. Technol.* **19**, 82-85(1996)
(2) T. Yamazaki, *et al.*, *Appl.Biochm.Biotechnol.* **77**, 325-335(1999)
(3) T. Tsuya, *et al.*, *J. Biotechnol.* **123**, 127-136(2006)
(4) H. Yamaoka, *et al.*, *Biotechnol Lett.* **26**, 1757-1761(2004)
(5) M. Shiota, *et al.*, *Bioelectrochemistry.* in press

2V05

インスリンのイメージング解析に向けた
生物発光プローブ開発

○舟橋 久景，重藤 元，小野 拓人，吉永 圭佑，黒田 章夫（広島大）

Development of bioluminescent probe protein for the imaging analysis of insulin

Hisakage Funabashi, Hajime Shigeto, Takuto Ono, Keisuke Yoshinaga, and Akio Kuroda (Hiroshima Univ.)

１．目的

膵 β 細胞はグルコース刺戟に応答してインスリンを分泌するが、同じ刺戟を与えても、膵 β 細胞のすべてが同時にかつ同様に応答するわけではなく、インスリン分泌応答を示す細胞と示さない細胞が混在することが Reverse hemolytic plaque assay（RHPA）を用いて示されている [1]。しかし RHPA はライブセル解析には適用が困難であることから、カルシウム流入や膜電位変化などの生細胞が示す応答と実際のインスリン分泌応答との関連性を解析し、不均一応答の謎に迫るには不向きな手法である。そこで本研究では、単一生細胞から分泌されるインスリンのライブセルイメージング解析法開発に向けて、インスリンを検出すると生物発光共鳴エネルギー移動（BRET）応答を示すタンパク質プローブの開発を目的とした。

２．実験

当研究室ではこれまでに、発光タンパク質 NLuc とインスリン受容体の標的認識部位 αCT を融合したタンパク質（NLuc-αCT）とインスリン受容体のもう一方の標的認識部位 L1 と蛍光タンパク質 YPet を融合したタンパク質（L1-YPet）を作製し、これらのタンパク質を用いることによって、洗浄操作などを必要としないインスリンの検出法開発に成功している [2]。しかしこの手法は 2 つのタンパク質を利用する必要があることから、インスリンを含め 3 分子反応であり応答速度が遅くなる、タンパク質プローブの固定化が困難であるなどの問題点が挙げられる。そこで本研究では、NLuc、αCT 、L1、YPet すべてを遺伝子工学的に融合し、インスリンを認識すると分子内で BRET 応答を示すタンパク質を作製した。このタンパク質は Expi293™ Expression System（Life Technologies）を用いて発現し、Ni と His-Tag のアフィニティーを利用して精製を行った。得られたタンパク質とインスリンを混合後、発光基質を添加して発光スペクトルを測定した。また、Ni-NTA 修飾された 96 well プレート（QIAGEN）にタンパク質を固定して発光測定を行った。

３．結果および考察

作製したタンパク質とインスリンを混合した場合、NLuc のみで観察される波長における発光値が減少し、YPet の蛍光と同じ波長の発光値が上昇した。このことは、αCT と L1 部位がインスリンを認識して結合することにより、NLuc と YPet が近接して分子内で BRET が生じた結果と考えられる（Fig. 1）。次にそれぞれの波長における発光値の比率を BRET 効率として算出したところ、BRET 効率はインスリン濃度に依存した。また、タンパク質の His-Tag と Ni-NTA のアフィニティーを利用して 96 well プレートに固定した場合でも、インスリンを添加すると BRET が観察された。以上のことから、本タンパク質がイメージング解析に向けたインスリン検出用プローブとして利用可能であることが示唆された。今後、インスリン検出用タンパク質プローブ修飾プレート上にインスリン分泌細胞を播種し、インスリン分泌応答がイメージングにより解析可能か検討していく予定である。

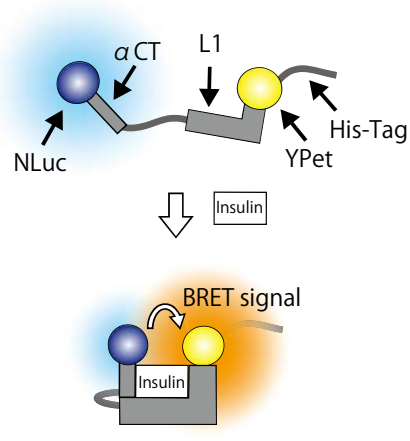


Fig. 1 インスリン検出の原理

参考文献

(1) D. Salomon, and P. Meda, *Exp. Cell Res.*, **162**, 507 (1986)
(2) H. Shigeto, T. Ikeda, A. Kuroda, and H. Funabashi, *Anal. Chem.*, **87**, 2764 (2015)

2V06

真菌由来 FAD グルコース脱水素酵素の結晶構造解析に基づくメディエータとの相互作用の解析

○大栗田円香[1]，吉田裕美[2]，森 一茂[3]，小嶋 勝博[3]，早出 広司[1,4]
（東京農工大院・産業技術専攻[1]，香川大[2]，アルティザイム・インターナショナル[3]，
東京農工大院・工・生命工[4]）

Investigation of mediator enzyme interaction based on the crystal structure of fungus derived FAD dependent glucose dehydrogenase

Madoka Okurita[1], Hiromi Yoshida[2], Kazushige Mori[3], Katsunori Kojima[3] and Koji Sode[1,4]
(Dep. Indust. Technol. and Innov., Tokyo Univ. of Agric., Technol.[1], Life Science Research Center, Kagawa Univ.[2], Ultizyme International Ltd.[3], Dep. Biotechnol. Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[4])

１．目的

FAD を補酵素とする真菌由来グルコース脱水素酵素(FADGDH)は、グルコースの一位の水酸基の酸化を触媒する酵素であり、血糖自己測定機器のセンサー素子として用いられている。FADGDH を用いた酵素電極のメディエータとしてフェリシアン化カリウムが用いられているが、そのアクセス経路や関連する残基は不明である。メディエータが酵素内部にアクセスする経路が明らかになれば、メディエータに対する反応性の改良も可能となることが期待される。当研究室では、これまでに真菌のゲノムデータベース上から新規 FADGDH のスクリーニング[1]、および変異導入による安定性の向上[2]に関して報告してきた。更に、同酵素の結晶構造を明らかにし、FADGDH と同様に D-グルコースの酸化反応を触媒するグルコース酸化酵素（Glucose oxidase：GOx）との比較により、機能解析を行ったことを報告している[3]。本研究では、FADGDH-フェリシアン化カリウム複合体の結晶構造を取得し、同酵素とメディエータとの相互作用を明らかにすることを目的とした。また、得られた構造において、フェリシアン化カリウムと相互作用すると予測される残基の役割を明らかとすることを目的とし、部位特異的変異導入による変異体の構築と評価を行った。

２．実験

FADGDH 野生型酵素の構造遺伝子を発現ベクターに導入し、大腸菌を宿主として組換え生産した。集菌・破砕後、遠心分離によって得られた上清を粗精製画分とした。粗精製画分を陰イオン交換クロマトグラフィーによって精製することで精製画分を調製した。精製画分試料を適切なタンパク質濃度に保ち、蒸気拡散法により結晶成長させた。得られた結晶をフェリシアン化カリウムに対して浸漬した後、X 線結晶構造解析を行った。X 線結晶構造解析の結果をもとに、フェリシアン化カリウムと相互作用すると予測される残基に変異を導入した FADGDH の構造遺伝子を構築し、大腸菌を用いて組み換え生産した。調製した酵素試料に関して SDS-PAGE 解析及び人工電子受容体として PMS あるいはフェリシアン化カリウムを用いて酵素活性を測定した。また、変異酵素の精製を行い、その詳細な特性を評価した。

３．結果および考察

FADGDH 酵素試料をフェリシアン化カリウム水溶液に浸漬することで酵素・メディエータ複合体の結晶を得た。この結晶のX線結晶構造解析を行ったところ、酵素-フェリシアン化カリウムの複合体の結晶構造において 2 つのフェリシアン化カリウムがタンパク質表面に結合している状態が観察された。これらの残基は GOx では保存されておらず、極性も異なっていた。

そこで、これらの残基がメディエータとの相互作用に関与する事を想定し、変異酵素の構築ならびに評価を行った。変異酵素を発現している大腸菌より、これらの変異酵素は水溶性タンパク質として回収された。さらに SDS-PAGE 解析および脱水素酵素活性測定の結果より、変異導入によるその翻訳効率及び酵素活性に大きな影響は観察されなかった。さらに、変異酵素を陰イオン交換クロマトグラフィーによる精製を行ったところ、野生型酵素とは異なる塩濃度条件下において変異酵素の溶出が確認された。本発表ではそれらの変異を導入した FADGDH の詳細な特性について報告する。

(1) K. Mori, *et al*., *Biotechnol Lett*. **33**(11) 2255-63(2011)
(2) G. Sakai, *et al*., *Biotechnol Lett*. **37**(5) 1091-99(2015)
(3) H. Yoshida, *et al*. *Sci. Rep.* 5:13498. doi:10.1038/srep13498 (2015)

2V07

真菌由来 FAD グルコース脱水素酵素の基質認識残基への変異導入

○空田　明日香[1]、森　一茂[2]、小嶋　勝博[2]、吉田　裕美[3]、早出　広司[1,2]
(東京農工大学・院・工・生命工[1]、有限会社アルティザイム・インターナショナル[2]、香川大学・総合生命科学研究センター[3])

Mutagenesis studies on the substrate binding site of fungus derived FAD dependent glucose dehydrogenase

Asuka Sorada[1], Kazushige Mori[2], Katsuhiro Kojima[2], Hiromi Yoshida[3], Koji Sode[1,2]
(Dep. Biotechnol. Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Ultizyme International Ltd.[2], Life Science Research Center, Kagawa Univ.[3])

１．目的

FAD を補酵素とする真菌由来グルコース脱水素酵素（FAD dependent glucose dehydrogenase：FADGDH）は glucose-methanol-choline (GMC) oxidoreductase family に属する。本酵素は D-グルコースの脱水素化反応を触媒する酵素であり、酸素を電子受容体としないことから、グルコースセンサーの認識素子として応用されている。当研究室では、これまでに真菌のゲノムデータベース上から新規 FADGDH のスクリーニング[1]、および変異導入による安定性の向上[2]そして本酵素の結晶構造解析[3]に関して報告してきた。本研究では、結晶構造から考えられる基質認識残基へ部位特異的変異導入することで、本酵素の基質認識能力を担っている残基を特定し、基質選択性改変に繋がる知見を獲得することを目的とした。

２．実験

これまでに報告してきた FADGDH の結晶構造(PDB ID : 4ynu)をもとに、本酵素の基質認識を担っている残基を予測した。予測した残基に対して部位特異的変異導入によるアミノ酸置換を行った。野生型酵素および変異体酵素ともに、それらの構造遺伝子を発現ベクターに導入し、大腸菌 BL21(DE3)を宿主として組換え生産した。集菌・破砕後、遠心分離によって得られた上清を水溶性画分とした。基質としてグルコース、キシロース、マルトース、ガラクトースを用意し、その水溶性画分に対して phenazine methosulfate および 2,6-dichlorophenol indophenol を用いた脱水素酵素活性測定を行った。

３．結果および考察

グルコースの酸化反応生成物であるグルコノラクトンを含む本酵素の結晶構造をもとに、基質であるグルコースと相互作用する可能性のあるアミノ酸残基の候補を選定した。

グルコースの 1 位の水酸基と水素結合を形成すると考えられる 2 つの His を Ala に置換した結果、グルコースを基質としたときの比活性は野生型酵素の 0.01%程度であった。また、吸収スペクトル測定による FAD の酸化還元状態の観察の結果、野生型酵素の場合、グルコースの添加前後でスペクトル形状の変化が観察されたが、変異体酵素の場合はスペクトル形状の変化は観察されなかった。以上より、この 2 つの His はグルコノラクトンの 1 位の水酸基を認識し、かつその脱水素化を触媒する残基であることが示唆された。また、基質と疎水性相互作用することで基質を認識していると考えられるアミノ酸残基に対して部位特異的飽和変異導入を行った。その結果、すべての変異体酵素で大幅な活性低下が観察された。特に、極性の高い側鎖を有するアミノ酸残基に置換した変異体酵素のほうが活性の低下がみられ、比較的疎水性の側鎖を有するアミノ酸残基に置換した変異体酵素のほうが活性を有していた。このことから、本アミノ酸残基は疎水性相互作用によって基質を認識していることが示唆された。グルコースの 4 位の水酸基と水素結合を形成すると予測されるアミノ酸残基に対しても部位特異的飽和変異導入を行った。その結果について本発表で報告する。

(1) K. Mori, *et al*., *Biotechnol Lett*. **33**(11) 2255-63(2011)
(2) G. Sakai, *et al*., *Biotechnol Lett*. **37**(5) 1091-99(2015)
(3) H. Yoshida, *et al*., *Sci. Rep.* 5:13498 doi: 10.1038/srep13498(2015)

2V08

プトレッシンオキシダーゼのアミノ酸置換による基質特異性と熱安定性の改変

○山村　晃，川上　勇希，丹治　樹（神奈川工科大）

Improvement of substrate specificity and thermostablility for putrescine oxidase by amino acid substitution

Akira Yamamura, Yuki Kawakami, and Tatsuki Tanji (Kanagawa Institute of Technology)

１．目的

ポリアミンは，全ての生体細胞の必須成分である脂肪族アミンであり，細胞の成長と増殖に関与している。また，ポリアミンは免疫細胞の識別だけでなく炎症反応の制御にも関与している。プトレッシンは L-オルニチンがオルニチンデカルボキシラーゼによって脱炭酸されて生合成されるポリアミンの前駆体である。また，アレルギー様食中毒の起因物質であるヒスタミンと共存することによって，ヒスタミン単独よりも毒性を高めることも知られている。このことから，食品中のアミン類を測定することは食中毒の予防や食品衛生上の指標として重要である。現在，ポリアミン類の測定は HPLC が主流であるが，操作が複雑で，装置自体が高価であるなどの問題がある。そこで，簡便迅速に測定できる酵素的測定法に着目した。本研究は，*Arthrobacter* sp. KAIT-B-420 が産生するプトレッシンオキシダーゼ（PUO）の活性中心のアミノ酸を置換することによって酵素化学的特性を改善することを目的とする。

２．実験

Arthrobacter sp. KAIT-B-420 が産生する PUO 遺伝子を pCold II に挿入したプラスミドを構築した。これをテンプレートとし、PrimeStar mutagenesis kit (TaKaRa)によりポイントミューテーションを導入して、コンピテントセルに形質転換して、発現し His Trap™ カラムで精製することでアミノ酸置換変異体を取得した。具体的には、基質結合部位のアミノ酸置換体として E328D、Q327N、E328D+Q327N (N/D)を作製した。また、熱安定性の向上のために F373C、A398H、F373C+A398H (C/H)、A398C、F373C+A398C (C/C)を作製した。これらの変異体の酵素化学的特性を評価した。

３．結果および考察

E328D は、基質結合部位が大きくなる変異であり、プトレッシン(NH_2-$(CH_2)_4$- NH_2)よりも炭素鎖が長いジアミン、特に 1,6-ジアミノヘキサン(NH_2-$(CH_2)_6$-NH_2)の反応性が向上した。

Q327N は、基質の入口を大きくする変異であり、プトレッシンに対する基質特異性が向上し最大反応速度も向上した。これは基質が活性中心に挿入される入口が大きくなることで、基質結合部位に結合し易いものは反応速度が向上し、結合し難いものは酵素外に排出され易くなるためであると考えられる。

F373C は、C319 と S-S 結合を新たに形成させる変異であり、SH 基の定量によって S-S 結合形成を確認できた。10 分間熱処理の酵素の安定性も 60℃までと 10℃向上した。

A398H と A398C は、補酵素 FAD と共有結合する変異である。A398H は、FAD が配位せず活性を示さなかった。一方、A398C は、加熱処理しても FAD が遊離せず共有結合することが確認できたが、熱安定性は向上しなかった。C/C は、FAD 共有結合と SS 結合を達成する変異であるが、FAD が共有結合しなかった。

以上のことから基質特異性向上に Q327N が効果的で、熱安定性向上には F373C が効果的であることがわかり、この 2 つの変異を持つ変異体(N/C)を作製した。N/C は、熱安定性と基質特異性ともに向上した特性を示した。

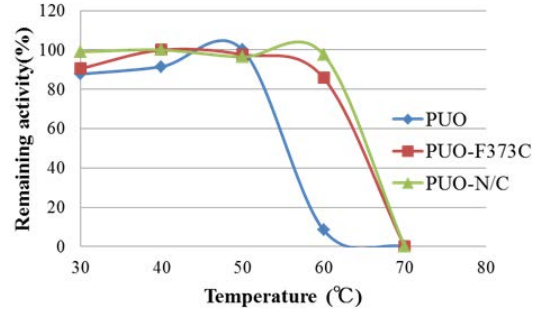


Fig.1 Thermostability for PUO variant

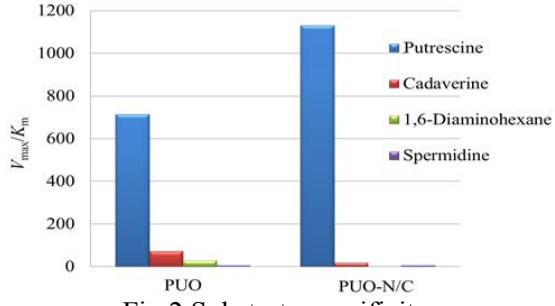


Fig.2 Substrate specificity

受 2V09

ナノスケールの固液界面計測を実現するナノ電気化学顕微鏡の創成

○高橋康史[1,2]
（金沢大[1]，JST さきがけ[2]）

Development of Nano Electrochemical Microcopy for Visualizing Nanoscale Reaction on Solid-Liquid Interface

Yasufumi Takahashi[1,2]
Division of Electrical Engineering and Computer Science, Kanazawa University[1], JST-PRESTO[2],

---

１．目的

微小電極（半径 50 μm 以下）を利用する電気化学測定は、局所かつ定量的な計測を比較的簡便に行うことが可能である。その中でも、微小電極の位置を電動ステージにより制御する走査型電気化学顕微鏡(SECM)は、電極の位置情報と電流を同時に取得できるため、固液界面の計測に有効である。しかし、従来のマイクロ電極は、単一細胞と同等の大きさであり、平均化することなく単一細胞上での化学物質の濃度分布や局在、細胞内の計測を行うことが困難であった。そこで、新しい微小電極の作製法と、電極の位置制御技術を確立し、その電極と距離制御技術を搭載したナノ電気化学顕微鏡を開発した[1-3]。このことで、単一細胞上での不均一性を可視化するのに十分な解像度を実現した。さらに、この生体試料の計測のために開発した技術は、電池材料や触媒材料への適用も可能であり、ナノスケールでの電気化学計測の新しい評価手法を確立した[4]。

２．実験

微小電極の位置制御と電極の微細化を同時に実現するため、焼成カーボンをクオーツキャピラリー内に形成する手法を開発した。位置制御に関しては、走査型イオンコンダクタンス顕微鏡(SICM)や酸化還元電流を利用した電極-試料間のフィードバック制御システムを開発した。このことで、細胞表面の凹凸に対して、電極-試料間距離を非接触かつ一定に保ちながら電極を走査する可能となった。

３．結果および考察

イオン電流を利用した電極と試料との距離制御により、柔らかい細胞上に存在する微絨毛を可視化することができた。また、エンドサイトーシスやエキソサイトーシスなど細胞膜表面の形状変化の計測に SICM は有効であり[5, 6]、SECM と組み合わせることで、形状変化だけでなくカテコールアミンの放出をスパイク状の電流シグナルとして観察することができた。さらに、酸化還元電流を利用した電極-試料間距離制御では、10 nm 以下の電極を使用した計測を行うことに成功した。電極そのものが微細であるため、電極を細胞内に挿入して、細胞内のレドックス種の計測も行った[7]。この際に、微小電流そのものが小さくなりすぎる（1.0 pA 以下）という課題が生じた。この問題に対して２つの対策をとった。一つは、電界めっきによりカーボン電極表面に白金黒を形成した[8]。この手法は、電界めっき中の電流をモニターすることで、作製する電極の大きさを調整できるというメリットがある。その反面、空間分解能が低下するという問題があった。そこで、ISFET の技術をプローブに搭載したナノ FET プローブによる化学物質の計測手法を開発した[9]。このナノ FET プローブに関しても当日発表する予定である。

1. Takahashi, Y.; Shevchuk, A. I.; Novak, P.; Murakami, Y.; Shiku, H.; Korchev, Y. E.; Matsue, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2010,** *132* (29), 10118-10126.
2. Takahashi, Y.; Shevchuk, A. I.; Novak, P.; Zhang, Y. J.; Ebejer, N.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R.; Pollard, A. J.; Roy, D.; Clifford, C. A.; Shiku, H.; Matsue, T.; Klenerman, D.; Korchev, Y. E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011,** *50* (41), 9638-9642.
3. Takahashi, Y.; Shevchuk, A. I.; Novak, P.; Babakinejad, B.; Macpherson, J.; Unwin, P. R.; Shiku, H.; Gorelik, J.; Klenerman, D.; Korchev, Y. E.; Matsue, T., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012,** *109* (29), 11540-11545.
4. Takahashi, Y.; Kumatani, A.; Munakata, H.; Inomata, H.; Ito, K.; Ino, K.; Shiku, H.; Unwin, P. R.; Korchev, Y. E.; Kanamura, K.; Matsue, T., *Nat Commun* **2014,** *5*.
5. Nashimoto, Y.; Takahashi, Y.; Takano, R.; Miyashita, K.; Yamada, S.; Ino, K.; Shiku, H.; Matsue, T., *Anal. Bioanal. Chem.* **2014,** *406* (1), 275-282.
6. Takahashi, Y.; Ito, K.; Wang, X. W.; Matsumae, Y.; Komaki, H.; Kumatani, A.; Ino, K.; Shiku, H.; Matsue, T., *Electrochemistry* **2014,** *82* (5), 331-334.
7. Actis, P.; Tokar, S.; Clausmeyer, J.; Babakinejad, B.; Mikhaleva, S.; Cornut, R.; Takahashi, Y.; Cordoba, A. L.; Novak, P.; Shevchuck, A. I.; Dougan, J. A.; Kazarian, S. G.; Gorelkin, P. V.; Erofeev, A. S.; Yaminsky, I. V.; Unwin, P. R.; Schuhmann, W.; Klenerman, D.; Rusakov, D. A.; Sviderskaya, E. V.; Korchev, Y. E., *Acs Nano* **2014,** *8* (1), 875-884.
8. Sen, M.; Takahashi, Y.; Matsumae, Y.; Horiguchi, Y.; Kumatani, A.; Ino, K.; Shiku, H.; Matsue, T., *Anal. Chem.* **2015,** *87* (6), 3484-9.
9. Zhang, Y.; Clausmeyer, J.; Babakinejad, B.; Lopez Cordoba, A.; Ali, T.; Shevchuk, A.; Takahashi, Y.; Novak, P.; Edwards, C.; Lab, M.; Gopal, S.; Chiappini, C.; Anand, U.; Magnani, L.; Coombes, R. C.; Gorelik, J.; Matsue, T.; Schuhmann, W.; Klenerman, D.; Sviderskaya, E. V.; Korchev, Y., *Acs Nano* **2016**.

受 2V11

生体情報の検出と制御のための新規バイオインタフェースの構築

○河西　奈保子（日本電信電話株式会社　NTT 物性科学基礎研究所）

Nanobio-interfaces for detection and controlling of biological information

Nahoko Kasai (NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation)

１．はじめに

近年のナノテクノロジの飛躍的な発展とともに，様々なインタフェース技術を利用し生体情報について多くの知見を得ることや，生体を制御することが可能になってきた．筆者は，神経細胞とのバイオインタフェースを構築することで，神経細胞ネットワークにおける細胞間情報伝達を理解することを目的として，神経伝達関連のセンシング，受容体タンパク質の一分子観察，神経細胞のガイダンスを中心に研究を進めている．本稿では主な内容について述べたい．

２．受容体タンパク質の一分子観察[(1)]

イオンチャネル型受容体は膜貫通型膜タンパク質の一つであるが，リガンド結合により受容体の構造変化が起こり，イオンチャネルが開くことによってイオンが細胞内へ流入し電位変化を誘起して情報伝達を行う．受容体の機能は脳機能や神経疾患と大きく関連することから，生体機能と密接な関係がある高機能・超小型の素子であるといえる．

筆者らは，神経シナプスに存在する受容体タンパク質を細胞から精製，人工脂質膜に再構成し，溶液中で機能を保持した状態の受容体一分子の構造を原子間力顕微鏡(AFM)により観察することに成功した．脂質膜から外側に突き出た細胞外ドメインが熱揺らぎ等により様々な構造を呈することを確認した．さらに，リガンド結合による構造変化についても高速 AFM を用いて捉えることに成功している．これらの結果から，機能を有する状態の受容体を神経伝達物質のセンシング素子として利用した神経細胞との新しいインタフェースの実現が期待できる．

３．ナノ構造体による神経細胞のガイダンス[(2)]

神経細胞は，単離後に基板上に播種し培養すると，基板の表面の状態に応じて接着し，突起を伸展させ成長する．すなわち，表面を制御したインタフェースの構築により細胞のガイダンスが可能である．

筆者らは，ナノ構造体を利用し神経細胞との新しいインタフェースにより細胞の成長制御を行っている．ナノスケールのピラー上に神経細胞を培養し，ピラーの材料や表面改質，基板表面の細胞非接着化処理により，ピラー上に選択的に神経細胞を成長することに成功している．また，収束イオンビームを用いて細胞断面を露出させ電子顕微鏡で観察することによって細胞と基板との界面の状態を観察し，界面における細胞の状態とピラー上の細胞が示した親和性とに相関があることが分かった．

電気化学的手法は，生体情報のなかでも，電極を使って非侵襲・高感度に化学物質を計測でき，一方で局所的に化学物質を放出することにより生体を制御することが可能な優れたツールである．神経細胞間情報伝達は，主に神経伝達物質の授受により行われていることを考えると，神経細胞とのインタフェースを実現するためには，今後，電気化学的手法を用いて化学物質の授受を検出することあるいは神経細胞の機能を模倣することは不可欠である．今後は神経科学分野における電気化学なインタフェースの展開に努めたい．

(謝辞)　本稿で紹介した研究を行うにあたって多くの方々のご指導やご支援を賜りました．NTT 物性科学基礎研究所にてご指導いただいた皆様，国内外の共同研究者や学生の皆様に深く感謝申し上げます．

(参考文献)

(1) N. Kasai, et al., *BBA General Subjects*, **1800**, 655-661 (2010); Baranovic, et al., *J. Biol. Chem.* **288**, 8647-57 (2013); Shinozaki, et al., *APEX,* 027001 (2014).
(2) T. Goto, et al., *J. Nanosci. Nanotech,* in press; N. Kasai, et al., submitted.

Ⅴ　会　場

第　3　日

3V01-3V30

3V01

メソ・マクロ階層構造を有する多孔質炭素を用いた酵素機能電極の特性評価

○船橋広人[1]，辻村清也[2]（筑波大院[1]，筑波大[2]）

Characterization of enzymatic electrode based on porous carbon with hierarchical meso-macro structure

Hiroto Funabashi[1], Seiya Tsujimura[1] (University of Tsukuba)

１．目的

酵素機能電極の高電流化や耐久性の向上に向けて、電極には高比表面積のみならず、増加した表面積に酵素が高効率で固定化し、固定化された酵素が効率よく機能する構造設計が求められる。そこで、細孔径を調節することができる酸化マグネシウム鋳型炭素（CNovel®、東洋炭素）が注目を集めている[1]。我々は、10~100 nm のスケールで細孔径を調節することで、マクロ孔により電極触媒活性が向上し、酵素の大きさに近いメソ孔で、加熱処理後の残存電極触媒活性が向上することを報告した[2]。電流値と耐久性の向上に向けて、本研究ではマクロ、メソ孔構造をあわせ持つ”バイモーダル炭素”を開発し、その電極構造を評価した。さらにビリルビンオキシダーゼ（BOD）を用いて、CNovel®修飾酵素機能電極における電極触媒活性と加熱処理後の残存電極触媒活性をマクロ、メソの混合比を変えることで、優れた酵素機能電極の構造設計に向けた検討を行った。

２．実験

CNovel®とポリフッ化ビニリデン（PVdF-9305,クレハ）を 1-メチル-2-ピロリドン中で分散させ、グラッシーカーボン電極（直径 3 mm）上に塗布し、60℃、12 時間乾燥させた。CNovel®は細孔径 38,100 nm のものとそれら 2 つの細孔径を有するバイモーダル炭素を用いた($CNovel_{38}$,$CNovel_{100}$,$CNovel_{Bi}$)。BOD 溶液（2.4 μM）に $CNovel_{Bi}$ 修飾電極を 4℃、60 分間浸漬させた後に電気化学測定を行った。また 50℃の緩衝液溶液に浸漬し、加熱処理を行った後の残存電極触媒活性を評価した。その触媒電流値を従来の単一の細孔径を有する電極と比較した。次に、同様の評価方法において、$CNovel_{Bi}$ のメソ、マクロの混合比の割合を調節し、電極触媒活性への影響を比較した。

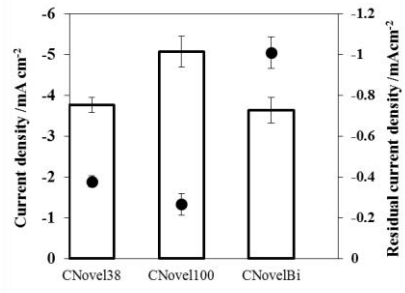


Fig.1 Pore-size dependence of the BOD-catalyzed O_2 reduction current density at 0 V (left axis) and the stability of catalytic current at 50 °C (right axis).

３．結果および考察

$CNovel_{Bi}$ を用いた場合でも、先の報告と同様な酸素還元触媒電流が得られた。Fig.1 は $CNovel_{38}$,$CNovel_{100}$,$CNovel_{Bi}$ での触媒電流値と加熱処理後の残存電流を比較したものである。$CNovel_{Bi}$ での触媒電流値は $CNovel_{38}$ とほとんど変化がないのに対して、残存電流値は約 2.5 倍増加した。また、加熱前の触媒電流値は酵素の仕込み濃度を上げることによって、$CNovel_{38}$ よりも上昇した。これは、マクロ孔の導入により、粒子内部における酵素の拡散性が向上し、マクロ孔内に存在するメソ孔に酵素が効率的に固定化されたためだと考えられる。次に、バイモーダル炭素調製時に鋳型として用いる 38 と 100 nm の酸化マグネシウム（MgO_{38},MgO_{100}）の混合比を変えて検討を行った（Fig.2）。マクロ孔導入量を増やすことで、触媒電流値が増加したが、加熱後の残存電流は変化しなかった。細孔径が小さい方が鋳型の導入量に対して多くの細孔が形成される。よって、マクロ孔の導入量を増やすことで、マクロ孔内にメソ孔を有するメソ･マクロ階層構造が効率的に増加していると考えられる。これによって、触媒電流値および熱安定性を向上させる電極構造を見出すことができたと考えられる。

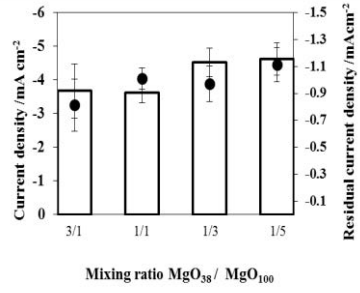


Fig.2 Mixing ratio MgO_{38}/ MgO_{100} dependence of the BOD-catalyzed O_2 reduction current density at 0 V (left axis) and the stability of catalytic current at 50 °C (right axis).

[1] T. Morishita, *et al.*, *Carbon*, **48**, 2690 (2010)
[2] 船橋他, 2015 年 電気化学第 82 回大会講演要旨集 3M25

3V02

レドックスハイドロゲル型グルコース酸化電極に対する電解質の影響

○辻村清也，鈴木愛未（筑波大）

Effect of electrolyte ion on glucose oxidation current responses of redox-hydrogel electrodes

Seiya Tsujimura, Aimi Suzuki (University of Tsukuba)

１．目的

テキサス大の Adam Heller 教授らによって酵素と酸化還元分子（オスミウム錯体）がついたポリマーを架橋したハイドロゲル修飾技術が開発されて 4 半世紀ほど経つ．酵素とメディエータを電極上に効果的に固定化できる手法として，バイオセンサ，バイオ電池へ応用されてきた．発表者らは，多孔質炭素にハイドロゲルを修飾することで常温，中性条件下で，100 mA cm^{-2} の大きなグルコース酸化触媒電流を達成している．一方で，本技術は高密度に酵素とメディエータを電極上に修飾しているために，両者の相互作用が大きく影響する．本発表では，ハイドロゲル修飾電極での酵素電極反応に影響を及ぼす因子として電解質の効果について議論したい．相互作用をよりよく理解することで，将来的な酵素やポリマーの材料設計に活かしたいと考えている．

２．実験

酵素にはグルコースオキシダーゼ (GOx) と FAD 依存性グルコースデヒドロゲナーゼ（FAD-GDH）を用いた．メディエータには研究室で自作した $Os(bipyridine)_2Cl$ が配位した poly(vinyl imidazole)（PVI-Os）を用いた．酵素と PVI-Os と架橋剤である poly(ethylene glycol) diglycidyl ether の混合液を，プラズマ処理したグラッシーカーボン電極上に滴下し, 冷蔵庫で 18 時間乾燥し, 架橋反応を進行させた．100 mM リン酸緩衝液に様々なナトリウム塩を添加し pH7 に調整した電解質溶液でのハイドロゲル修飾電極の電気化学応答を調べることで，アニオンが電極応答に及ぼす影響を調べた．

３．結果および考察

①グルコースオキシダーゼ

GOx ハイドロゲル電極のグルコース酸化触媒定常電流値は 0.1 M のリン酸緩衝液に 0.5 M のナトリウム塩を溶かすこと電流値が減少した．その減少度合いはアニオンの特性に大きく依存し，溶液をもとのリン酸緩衝液に戻すといずれの電極でも電流値は回復した．この電流値の減少は，不可逆的な酵素変性や脱離やハイドロゲル構造変化に依るものではない．横軸にアニオンをホフマイスター系列にならべ，縦軸にそれぞれの塩を含む溶液で得られるグルコース酸化電流をプロットするとフッ化物イオンを頂点とするベル型のプロファイルが得られた．コスモトロピシティーが高いアニオンを用いることでゲルが収縮し，ハイドロゲルが密になることで電流値が向上する効果が期待できるが，クエン酸，硫酸，リン酸イオンのような多価アニオンではイオン強度が高くなり，溶解度や酵素との相互作用が影響し電流値が減少していると考えられる．カオトロピックなイオンでは, ハイドロゲルが膨潤することによって電流値が減少していると考えている. なお, カチオンに対する依存性は小さく、対イオンであるアニオンの影響を大きく受けていることがわかった．

②グルコースデヒドロゲナーゼ電極

FAD-GDH 電極の場合，GOx とは逆の結果となり，コスモトロピックあるいはカオトロピックアニオンを添加することで電流値の増加は観察された．コスモトロピックイオンを用いた場合，当初の予想通りハイドロゲルの収縮による電流値の向上効果があったのではないか考えている．一方，カオトロピックアニオンを用いた場合，ハイドロゲル膜の膨潤による電流減少の効果よりも，カオトロピックアニオンが酵素表面へ吸着することにより，カチオニックポリマーとの相互作用したのではないかと推察される．このことは，モノマーのオスミウム錯体と酵素の溶液中の反応のアニオンの添加効果の結果でも確認されている．

このようにハイドロゲルの収縮とオスミウム錯体と酵素との相互作用を制御することがハイドロゲル電極設計に重要であるといえる．ハイドロゲル電極さらなる応用展開を進めるためには，用いられる環境に応じた酵素やポリマーの材料設計が必要であるということを示唆するものである．

3V03

電気化学測定による簡便な人工甘味料(アスパルテーム)測定法の開発

○永谷　尚紀[1]，松村 紘汰[1]，牛島　ひろみ[2]（岡山理大[1]，（有）バイオデバイステクノロジー[2]）

Development of a handy aspartame assay by electrochemical measurement

Naoki Nagatani,[1] Kouta Matsumura,[1] and Hiromi Ushijima[2] (Okayama Univ. Sci.,[1] Biodevice Technology, Ltd.[2])

１．目的

人工甘味料 アスパルテームはショ糖の 200 倍の甘みを持ち、フェニルアラニンのメチルエステルとアスパラギン酸が結合した構造であり、代謝されてもアミノ酸に分解されるためほとんどカロリーにならない。そのためローカロリー、ノンカロリー飲料、または食品に添加されて使用されている。しかしながらアスパルテームはエステルであり加水分解されるため、安定度は貯蔵時の温度、湿度及び期間に依存し、食料品の品質管理においてアスパルテームの測定は非常に重要である。アスパルテームの測定方法としては HPLC（高速液体クロマトグラフィー）が用いられているが測定器が高価であり簡便な測定方法ではない。他にもアスパルテームの測定方法としては、酵素を用いた方法が報告されている[1,2]。しかしながら、報告されている方法は大型の電気化学測定装置や分光光度計を用いた方法であり簡単に測定できる方法ではない。今回、我々は、小型のポテンショスタットを用いた生産現場でもアスパルテームの測定が可能な方法について検討をおこなった。

２．実験

アスパルテームの検出には以下の酵素反応を利用した。

$$\text{Aspartame} + H_2O \xrightarrow{\alpha\text{-Chymotrypsin}} \text{L-Asp-L-Phe} + H^+ + CH_3OH$$

$$CH_3OH \xrightarrow{\text{Alcohol oxidese}} HCHO + H_2O_2$$

生成物である過酸化水素とペルオキシダーゼの反応による発色試薬（TMB）の色の変化でアスパステームの測定を行うと共に小型のポテンショスタット(BDTminiSTAT100)と金電極を作用極に有する印刷電極(DEP-ER-N)を用いてクロノアンペロメトリー（CA）によってアスパルテームの測定を行った。発色法、電気化学測定法、それぞれの方法でアスパルテームのみで検量線を作成した後に、実サンプルとしてアスパルテームを含んだ飲料水 4 種類（コーラ 2 種類、乳酸菌飲料 2 種類）の測定を行った。

３．結果および考察

アスパルテームのみでの検量線が発色法、電気化学測定法より得られた。実サンプルの測定では発色法の場合、飲料水に入っているアスパルテームの濃度が低くサンプルの色の影響を除くほどの希釈は困難でありサンプルのアスパルテーム濃度より高い値となった。電気化学測定の場合も CA により得られた結果は発色法と同様に高い値となった。電気化学測定で高い値となったのはアスパルテームのみで検量線を作成した場合と異なり、飲料水ではカフェイン、タンパク質などによる影響があると考え酵素の入ってないサンプルの測定を行い、その値をバックグランドとして補正を行ったところ、飲料水入っているアスパルテーム濃度に近い値となった（Table 1)。これらの結果より、生産現場でも簡便にアスパルテームの濃度測定を行う方法として酵素と電気化学測定を組み合わせた方法が有用であることが示唆された。

Table.1 飲料水のアスパルテーム測定結果

	アスパルテーム濃度（mM)	発色法（mM)	電気化学測定補正前（mM)	電気化学測定補正後（mM)
コーラ 1	0.442	1.571	0.747	0.405
コーラ 2	0.782	1.088	0.942	0.772
乳酸菌飲料 1	0.302	1.251	0.661	0.310
乳酸菌飲料 2	0.133	0.648	0.412	0.153

(1) A. Mulchandani, K.B. Male, J.H.T. Luong and B.F. Gibbs, *Anal. Chim. Acta,* **234**, 465 (1990).
(2) T. Hamano, Y. Mitsuhashi, N. Aoki, S. Yamamoto, S. Tsuji and Y. Oji, *Analyst*, **115**, 435 (1990)

3V04

携行型電気化学システムを用いた汗中乳酸の定量測定

○山中啓一郎，斉藤　真人，民谷　栄一（阪大院工）

Quantitative Detection of Sweat Lactate by Using Portable Electrochemical System

Keiichiro Yamanaka, Masato Saito and Eiichi Tamiya (Osaka Univ.)

１．目的

乳酸は糖代謝生成物の一つであり、急激な運動など嫌気的な条件下で生成される。ある一定以上の運動強度の時に血中乳酸濃度は上昇することになるため、血中乳酸測定は運動における疲労度や運動能力水準を図る指標として用いられている。乳酸は、血中のみでなく非侵襲な方法で取得できる汗にも含まれる。汗中の乳酸を小型の測定装置を用いて測定することで、非侵襲且つその場(on-site)での検査が可能となる。これによって被験者の負担を軽減し、リアルタイムモニタリングにより熱中症などの疾患の回避や、スポーツ時における疲労水準の指標をその場で示すことができる可能性がある。そこで本研究では、携行型電気化学測定システムを使用し乳酸測定の検討及び実際の汗中乳酸の定量的測定について検討した。

２．実験

電気化学測定は、安価に使い捨て可能な小型印刷電極及び手のひらサイズのポテンショスタットを用いた。測定はフェリシアン化カリウムをメディエータとして利用した。原理は乳酸オキシダーゼによって乳酸を分解、その際に混合した電気化学メディエーター(フェリシアン化カリウム)がこの酵素反応によって還元されフェロシアン化物イオンを生成する。電極反応により、フェロシアン化物イオンは酸化されフェリシアンに戻る。この触媒電流を測定することで乳酸を定量する。この電流値変化量は酵素反応の基質となる乳酸濃度に依存することになるため、定量的な評価も可能となる。測定は、乳酸、乳酸オキシダーゼ、フェリシアン化カリウム混合溶液 10 μL をカーボン印刷電極に滴下し CA モード(1000 mV, 60sec) で行った。L-乳酸溶液を標準とし、検量線を作成した。平常時の汗サンプルは、ゴム手袋を着けて生じた手蒸気をフィルターペーパーにてふき取って回収したものを使用した。運動後のサンプルは、1 時間ランニング後の汗を直接回収したものを使用した。

３．結果および考察

標準乳酸溶液を使用した測定により検量線を作成した。電圧印可後 60 sec の電流値をプロットした結果、乳酸濃度 25 mM までの範囲で良好な検量線を作成することが可能であった。この検量線を用いて実際の汗中に含まれる乳酸の定量を試みた。汗サンプルを直接用いた場合、検量線の定量範囲外の電流値を示したため汗サンプルはリン酸 buffer (pH 7.5) に適時希釈して使用した。本研究におけるポータブル電気化学システムを用いて定量した結果、平常時の手蒸気に含まれる乳酸濃度は約 27.4 mM、1 時間ランニング後の汗に含まれる乳酸濃度は約 244 mM となり、約 10 倍ほど高くなった。また、同汗サンプルを呈色法によって測定し、乳酸定量値を電気化学法と比較した。呈色法は、乳酸を乳酸オキシダーゼで消化し生成された過酸化水素をアミノアンチピリンと共にペルオキシダーゼで反応させることで吸収波長 550 nm の赤紫色キノン色素とする。吸光度測定による 1 時間ランニング後の汗に含まれる乳酸濃度は、約 245 mM となった。これは電気化学測定の結果(244 mM)と近似した値となったことから、本電気化学測定システムを用いた汗中乳酸濃度の定量値が正しいことが示唆された。今後は、実際に運動中などリアルタイムで測定できるようなシステム、無線式の小型測定装置や電極を直接あるいは間接的に肌に貼り付けるような電極デバイスなどについて検討していく予定である。

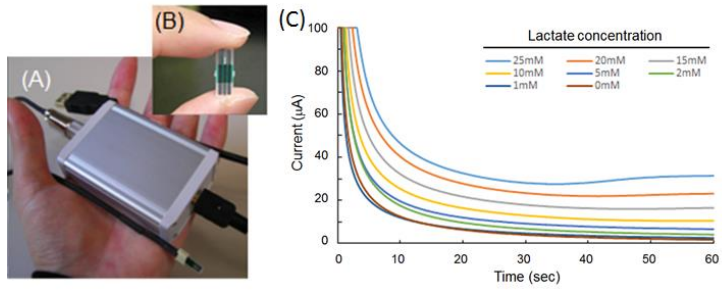


Fig.1. Hand-held potentiostat (A), Screen-printed carbon electrode (B) and CA response for various concentrations of L-lactate (C).

3V05

くし型電極を用いる使い捨て型グルコースセンサーの開発

◯Loew Noya[1],内海 京子[2],津川 若子[1,2],早出 広司[1,2,3]（東京農工大学・グローバルイノベーション研究機構[1],東京農工大学・工・生命工[2],有限会社アルティザイム・インターナショナル[3]）

Development of Glucose Sensors using Disposable Interdigitated Array Electrodes

Noya Loew,[1] Kyoko Uchiumi,[2] Wakako Tsugawa,[1,2] and Koji Sode[1,2,3] (Global Innovation Research Org. Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,[1] Dep. Biotechnol. Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[2], Ultizyme International Ltd.[3])

---

1. Objectives

Glucose sensing is essential in the glycemic level control of diabetes mellitus. As more and more patients self-monitor their blood glucose levels to apply the right treatment, the demand for simpler and faster, yet more accurate SMBG sensors is growing (SMBG = Self-Monitoring of Blood Glucose).

Recent progress in fabrication techniques put a mass-production of interdigitated array electrodes (IDAEs) within reach and thus will make cheap, disposable IDAE-strips possible. Furthermore, our group has recently reported a new thermostable fungal FADGDH, which is expected to have good characteristics for the application in a glucose sensor [1,2].

Here, we report a new type of disposable SMBG sensors based on IDAEs using fungal FADGDH as sensing element. We show that with this new type of sensor, fast, accurate and sensitive glucose measurements are possible.

2. Methods

Fungal FADGDH and mediator were dried onto disposable IDAE-strips with two interdigitated Au-electrodes and two Au-plate electrodes (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.). A spacer and cover were attached to the thus prepared electrodes to form a sub-micro-liter capillary space. For the measurements, samples with different glucose concentrations were injected into the capillary space and a potential was applied. One of the interdigitated electrodes was used as working and the other as counter electrode, one of the plate electrodes was used as reference. The current was followed over a short period of time in a chronoamperometric measurement. A glucose dependency was recorded to characterize the sensor.

3. Results and Discussion

With this new type of sensor, fast, accurate and sensitive glucose measurements were achieved with a linear range of up to about 700- mg/ml (40- mM) glucose and thus sufficient for a SMBG-sensor.

In contrast to common plate-type electrodes, the time course of chronoamperometric measurements with interdigitated working and counter electrodes reaches a relatively high plateau current within seconds. With common plate-type electrodes, the current measured for the determination of the glucose concentration usually has a high capacitative share. Since the capacitative current strongly depends on the time passed since application of a potential, small disturbances in the measurement might lead to significant errors in the measured values. With interdigitated working and counter electrodes, the capacitative current is negligible within seconds after applying a potential and thus the current does not depend on the time passed. This should lead to more accurate sensing devices, which can be fabricated more easily.

(1) G. Sakai, K. Kojima, K. Mori, Y. Oonishi and K. Sode, *Biotech. Letters*, **37**(5), 1091 (2015).
(2) H. Yoshida, G. Sakai, K. Mori, K. Kojima, S. Kamitori and K. Sode, *Sci. Reports*, **5**, 13498 (2015).

3V06

くし形電極を用いたコエンザイム Q10 の電気化学的計測

○渡邊健太郎[1]，津川若子[2]，早出広司[2]（東京農工大・工・生命工[1]，東京農工大・院・工・生命工[2]）

Electrochemical Measurement of Coenzyme Q10 Using Interdigitated Array Electrode

Kentaro Watanabe,[1] Wakako Tsugawa,[2] and Koji Sode[2] (Dep. Biotechnol., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Dep. Biotechnol., Grad. Sch. Eng., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[2])

１．目的

ヒトの電子伝達系の構成成分の一つにコエンザイム Q10（CoQ10）がある。CoQ10 はエネルギー生産に関与するほか、生体内で抗酸化作用を示す。また、CoQ10 には酸化型と還元型があり、CoQ10 総量に対する還元型 CoQ10 の比率は疾病やストレスなどによって低下することから、酸化ストレス度のマーカーとして有用とされる[1]。現在、血漿中の CoQ10 は主に高速液体クロマトグラフィーと電気化学検出器の組み合わせ等で測定されている[1,2]。しかし、こうした機器は装置が大がかりで操作が複雑であるという問題点がある。そこで本研究では、使い捨てのくし形電極を用いて、簡便で小型化可能な CoQ10 の電気化学的測定法の開発を試みた。

２．実験

酸化型または還元型 CoQ10 を、支持電解質として酢酸アンモニウムを含む 2-プロパノールに溶解させることで種々の濃度の CoQ10 溶液を調製し、くし形電極を用いた定電位測定を行った。サンプル溶液はいずれもアルゴン置換してから測定に用いた。

３．結果および考察

くし形電極の一方の電極に酸化電位を印加し、もう一方の電極に還元電位を印加した定電位測定（dual mode 定電位測定）では、酸化型 CoQ10 溶液に対して電位印加直後、スパイク状に酸化あるいは還元電流が流れたのちすみやかに電流値は一定値を示した。電位印加から一定時間後の酸化電流および還元電流値はいずれも CoQ10 濃度依存的に増大し、濃度に対して電流値をプロットすると直線性を示した。

また、くし形電極の一方の電極に上記と同じ酸化電位または還元電位を印加した定電位測定（single mode 定電位測定）では、酸化型 CoQ10 に対して還元電位印加直後、スパイク状に還元電流が流れたのち、一定値を示した。還元型 CoQ10 に対して酸化電位印加直後、スパイク状に酸化電流が流れたのち、一定値を示した。電位印加から一定時間後の酸化電流および還元電流はそれぞれ還元型 CoQ10 および酸化型 CoQ10 濃度依存的に増大し、濃度に対して電流値をプロットすると直線性を示した。

以上の結果から、CoQ10 の濃度がくし型電極を用いた dual mode 定電位測定によって定量できること、酸化型と還元型 CoQ10 の濃度が single mode 定電位測定によって定量できることが示唆された。

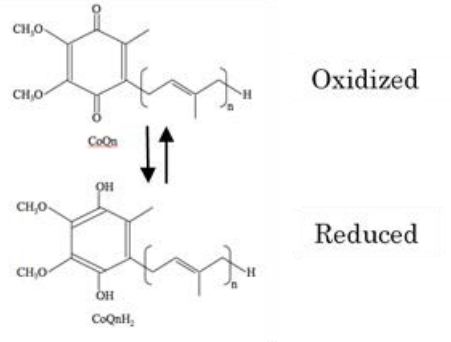


Fig. The structure of Coenzyme Q

(1) P. H. Tang et al., *Clin. Chem.* **2**, 47 (2001)
(2) J. Lagendijk, J. B. Ubbink, and W. J. H. Vermaak, *J. Lipid Res.* **1**, 37 (1996)

3V07

印刷電極を使用した可搬型化学剤捕集検知システムの開発

○村橋瑞穂[1]，齋藤真人[1]，名児耶友樹[2]，大類保彦[2]，永谷尚紀[3]，瀬戸康雄[2]，民谷栄一[1]
（大阪大学[1]，科学警察研究所[2]，岡山理大[3]）

Development of the air sampling and biosensing device for onsite detection of chemical warfare agent
Mizuho Murahashi[1], Masato Saito[1], Tomoki Nagoya[2], Yasuhiko Ohrui[2], Naoki Nagatani[3], Yasuo Seto[2], and Eiichi Tamiya[1] (Osaka Univ.[1], National Research Institute of Police Science[2], Okayama University of Science[3])

１．目的

近年、空港や駅、商業施設など不特定多数の往来がある場所において、生物剤や化学剤等の散布事案が懸念されている。その初動対応として、汚染現場において当該物質を迅速に検出し、ファーストレスポンダーが的確な判断を行うためのセンサシステムが必要とされている。演者らは、これまでに大気吸引によりサンプルを捕集し、バイオセンサーチップと連動して複数種の生物剤化学剤の同時検知を可能とするシステムの開発を行ってきた。具体的には、微生物検知用遺伝子増幅検知マイクロ流路チップ、生物毒素検知用 LSPR チップ、神経ガス検知用印刷電極の 3 種のセンサ部と、エアーサンプリング部から成る可搬型のシステムである。今回検討した神経ガス検知には、酵素アセチルコリンエステラーゼ（AChE）の活性阻害を利用し、基質アセチルチオコリン（ATCh）の代謝産物量を電気化学計測により求めることで、化学剤量を算出した。このシステムを使用して、化学剤実剤を噴霧し、大気捕集から検知までを自動制御で実施した結果について報告する。

２．実験

エアーサンプリング部で大気中に含まれる目的物質を捕集した。微小液滴（捕集用ミスト）を大気中に噴霧し、目的物質を含む大気と捕集用ミストの気液混合物を捕集容器内に吸引し、サイクロンの原理で容器内にて気液分離した。大気は容器外に排出され、目的物質が溶け込んだ溶液のみを容器内に捕集した。複数の剤の同時検知を目的としているため、捕集容器の内部は 4 つに分かれており、捕集された溶液はそれぞれのセンサ部へと自動送液される。化学剤検知については、次のように行った。はじめに、捕集容器内で、化学剤を含む捕集溶液と予め捕集容器内に充填されていた AChE とを 50 秒間反応させた。その後、ATCh 溶液を自動投入し 2 分間反応させた。次に、この反応溶液を、印刷電極を備えたセンサ部に自動送液し、ATCh の代謝産物量を微分パルスボルタンメトリー法（DPV）で計測することで、捕集溶液に含まれる化学剤量を求めた。さらに、化学剤の噴霧量および捕集溶液に含まれる化学剤量は、大量注入ガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS）による計測も並行して行い、捕集検知システムによる結果と比較した。

３．結果および考察

化学剤実剤は、サリンと VX の 2 種類について検討した。噴霧試験を行う前に、AChE および ATCh、印刷型電極を用いて、サリンならびに VX の DPV 計測を行い、図 1 に示す検量特性を得た。これまで擬剤として使用してきた有機リン系農薬のダイアジノンオキソン（DZO）と比較して、サリン、VX ともに 1/1000 低い濃度で検出可能であることが分かった。この結果をもとに噴霧試験を行ったところ、サリンは、噴霧量 10 ng ～ 1000 ng の範囲で検知可能であった。サリン 1000 ng 噴霧時の剤の回収率は、捕集検知システム 13 % の結果に対し、GCMS 計測では 5.6 % であった。VX は水への溶解度が低いため、低回収率が懸念されたが、VX 100 ng 噴霧の場合、C.V. 10.0 % で検知できた（n = 3）。本システムの大気吸引量 338 L/min. をもとに計算すると、サリン 30 ng 噴霧時の大気中濃度は、0.0001 mg/m^3 となる。ヒトに対するサリンの大気中致死濃度 150 mg/m^3 と比較して、本システムでは、極低濃度の化学剤検知を、捕集から測定まで自動制御により 5 分以内に実施できることを確認した。

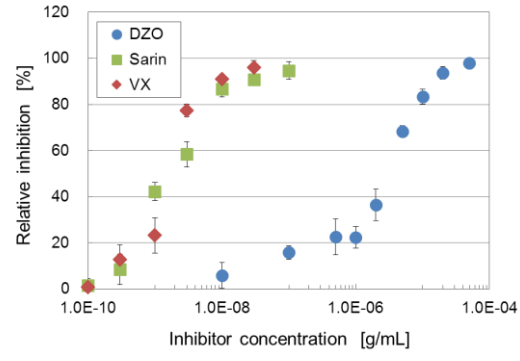


Fig. 1. Calibration curves of chemical agents

3V08

Printable enzyme electrodes for biofuel cells on non-woven based fabric

○Yunchen Hsieh, Yudai Ogawa, Yuto Kato, Hiroyuki Kai, Matsuhiko Nishizawa
(Tohoku Univ.)

1. Purpose

Enzymatic biofuel cells (EBFCs) are a kind of safe power source by conducting redox reactions, employing enzymes as catalysts and fructose as a fuel. Due to its properties of light-weight and biocompatibility, EBFCs are widely applied on variety of implantable, medical, and wearable devices. In our previous study, iontophoresis transdermal patches[1] have been successfully developed which enzymatic electrodes were fabricated by carbon fabrics. The objective of this study is to establish a simpler fabrication of electrodes and develop lighter EBFCs toward achievement of the user-friendly iontophoresis patch. Therefore, in the present study, a novel printing skill with specific carbon nanotubes (CNTs) solution of the anode was developed. After mixing CNTs solution with enzymes, the anodes are available to be easily fabricated by printing on paper-like material directly in one step and also able to be designed in desirable shapes by hydrophobic barriers.

2. Experimental

To prepare the CNT/enzyme solution, the carbon nanotube, polyvinyl imidazole, 1-pyrenebutyric acid *N*-hydroxysuccinimide ester, and trehalose were mixed. Second, fructose dehydrogenase (FDH) as electrode catalysts was added into the CNTs solution. This carbon/FDH solution was casted on non-woven based fabric in 1 cm^2 area which fabricated by hydrophobic barrier (Fig. 1). The specific CNTs solution is conductive and easily casted on insulting non-woven based fabric which makes electrodes be able to be more flexible and user-friendly. Finally, the casted electrode was freeze-dried. The performance of the printed FDH anode was evaluated by cyclic voltammetry.



Fig. 1. Photograph of the anode fabricated on the non-woven based fabric.

3. Result and discussion

Figure 2 shows a typical cyclic voltammogram (CV) of the fabricated FDH anode at 10 mV/s in a stirred buffer solution containing 200 mM fructose. Compared to the CV without fructose as a fuel, the results indicate specific CNTs solution is able to develop the enzymatic electrode on the insulating non-woven based fabric and achieved the current density 0.06 mA cm^{-2}. More details of fabrication will be also shown in the slides during presentation

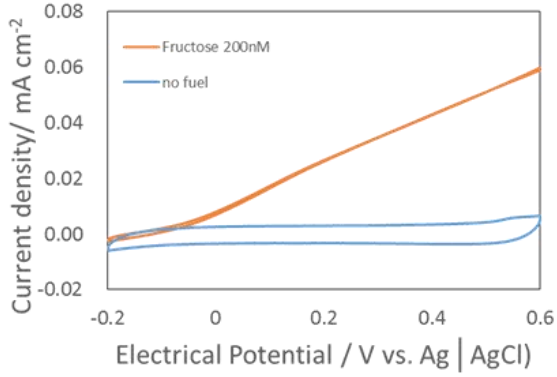


Fig. 2. A cyclic voltammogram of the FDH anode at 10 mV/s in a stirred 200 mM fructose solution.

(1) Y. Ogawa, *et al.*, *Adv. Healthc. Mater.*, **4**, 506, (2015)

3V09

おむつに搭載する新規自己駆動型尿糖バイオセンサ作製と出力評価

○野原早貴[1]，星芳直[1]，四反田功[1,2]，辻村清也[2,3]，板垣昌幸[1,2]（東理大理工[1]，東理大総研院[2]，筑波大[3]）

Fabricationes Self-driven Urine Sugar Biosensor and Evaluation of the Output Power under Artificial Urine

Saki Nohara,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Isao Shitanda[1,2], Seiya Tsujimura[3], and Masayuki Itagaki[1,2] (Tokyo University of Science.,[1] RIST TUS.,[2] University of Tsukuba.,[3])

１．目的

近年, 小型かつ安全なウェアラブル電源としてバイオ燃料電池が注目されている[1]．我々はこれまでに，紙を基板とし，多孔質炭素電極を印刷によって作製したバイオ燃料電池を報告した[2,3]．糖により発電することから, 糖尿病を検査する自己駆動型尿糖バイオセンサへの応用が期待できる．このことから，おむつに搭載することを想定したバイオ燃料電池を作製し, 高い出力を得るため多孔質炭素電極の改良を行った．

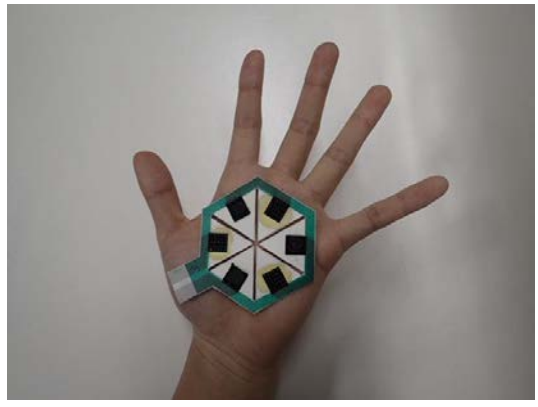


図 1　おむつ電池

２．実験

反応部の最適化を行うため, この多孔質炭素の材料をケッチェンブラック（KB）と MgO 鋳型炭素（MgOC）でそれぞれ作製した．さらに，アノードにはグルコースオキシダーゼ（GOD）とメディエータであるテトラチアフルバレンを修飾した．カソードには，ビリルビンオキシダーゼ（BOD）を修飾した．アノードとカソードそれぞれ検討し単セルの出力評価を行うことで評価を行った．図 1 に作製したバイオ燃料電池アレイの模式図を示す．紙基板上に，多孔質炭素電極をスクリーン印刷によってアノードとカソードを交互に印刷し，単セルが 6 つ直列に接合したアレイ構造とした．

３．結果および考察

単セルの出力評価を行った結果を図 2 に示す．この結果よりアノードを KB，カソードを MgOC で作製した電極で組み合わせた電池が一番高い出力を得られることがわかった. 次に, 最適化した反応部を用いておむつ電池を作製し, 100 mM グルコース溶液を電池の中心部に 5 mL キャストし測定を行った．図 3 に，各電圧ごとの出力および電流の測定結果を示す．起電力 3.2 V，最高出力 600 μW が得られた．現在，出力のグルコース濃度依存性などについて検討している．詳細は当日報告する．

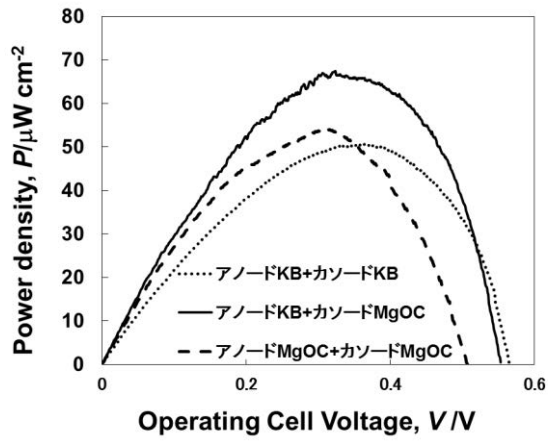


図2　単セル出力比較

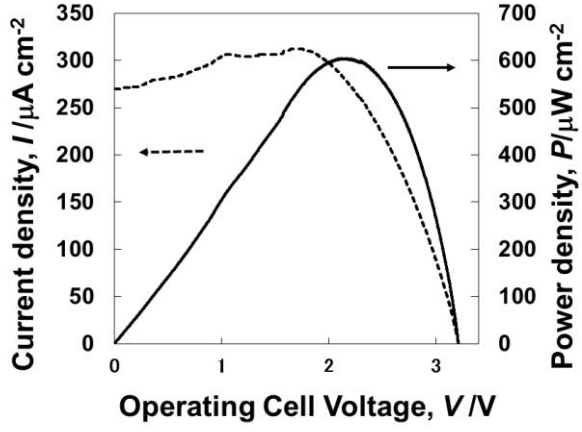


図3　おむつ電池 I-V曲線

４．参考文献

(1) L. Zhang et al., *Biosens. Bioelectron*. **35** (2012)155-159.
(2) I. Shitanda et al., *Chem. Commun.* **49** (2013) 11110-11112
(3) S. Nohara et al., 日本化学会第 95 春季年会要旨集 (2015).

謝辞

本研究は JSPS 科研費 70434024, JST-ASTEP AS272S004a および岩谷直治記念財団の助成を受けて行われたものです.

3V10

MgO 鋳型炭素修飾カーボンクロス電極を用いた酵素燃料電池の特性評価

新山　歩，大場貴子，○辻村清也（筑波大）

Enzymatic biofuel cell using MgO-templated carbon/carbon cloth electrode

Ayumu Niiyama, Takako Ohba, Seiya Tsujimura (University of Tsukuba)

１．目的

酵素を電極触媒とする酵素燃料電池は，軽量でフレキシブルな電池構造が可能となる．生体への負荷が少なくウェアラブルデバイス等の電源として期待を集めている．実際にウェアラブル電源としての利用を考えたときに，燃料の供給が重要な課題となる．本研究では，電池構造内にあらかじめ燃料となるグルコースを仕込んだ電池の開発に向けた基礎検討を行った．フレキシブルな素材であり燃料の貯蔵が可能な空間を有するカーボンクロスを基板として用い，酵素およびメディエータを安定に電極上に固定化するために，酸化マグネシウム MgO 鋳型炭素（CNovel，東洋炭素)をカーボンクロスに修飾した電極を用いた．

２．実験

38nm の細孔を有する CNovel を本研究では用いた．アノード : CNovel 粉末と PVDF バインダー（9305，クレハ)からなるインクを日本カーボン社製カーボンクロス（4 cm^2）に塗布し，60℃で乾燥させた．メディエータ（1,2-ナフトキノン)を電極上に修飾したのちに，FAD 依存性グルコースデヒドロゲナーゼ（FAD-GDH）溶液を電極に染み込ませることでバイオアノードを作製した．カソード : CNovel 粉末と PTFE（6-J，デュポン三井フルオロケミカル）をイソプロパノール中で混ぜたインクをカーボンクロスに塗布し，乾燥させた．メディエータである ABTS とビリルビンオキシダーゼ（BOD）の混合液を電極に塗布した．両極の間にセロハン膜を挟み，集電体で押さえこんだ試験用電池を作製し，燃料となるグルコースを含むリン酸緩衝液をアノード極に加え電池の特性評価を 25℃で行った．

３．結果および考察

電池出力のグルコース濃度依存性を調べた．グルコース濃度が 0.1 ～ 3 M の場合，最大出力は，グルコース濃度に依存せず約 2 mW cm^{-2} の出力が得られた．この場合，カソード性能がセル出力を決定していた．ガルバノスタットを用いた電池の放電特性を調べた．1 M のグルコース溶液を 0.4 mL 添加し，4 mA で放電した場合，約 3 時間で利用できるグルコースをすべて消費しきった．電流値の依存性をみると，放電しきるまでの時間が電流値に反比例したが，8 mA 以上になると十分な放電特性を得ることができず，このことはグルコースの拡散等が影響していると考えられる．燃料として 0.1 ～ 3 M のグルコース溶液を 0.4 mL 添加し，4 mA での電池容量のグルコース濃度依存性を検討した．容量はほぼ濃度（モル数）に依存する結果となった．以上より燃料と添加すると定量的に使い切るまで電池が作動することがわかった．燃料を追加した場合の作動特性を検討した．放電しきった電池溶液のキムワイプで吸い取り，グルコース溶液を含む緩衝液を再添加し，4 mA で放電測定を繰り行った．5 回測定したところ，電池作動時間（容量）はほぼ維持できたが，繰り返すことでカソード側に性能低下が見受けられた．なお，アノードについて，多孔質炭素を修飾しないカーボンクロスのみでは酵素およびメディエータを固定化できず溶液交換に伴い性能低下が観察されたが，多孔質炭素を用いることにより繰り返し安定性が向上した．

3V11

糖および乳酸を燃料としたバイオ燃料電池アレイの作製と評価

○岩下梨沙[1]，籾山美咲[1]，星芳直[1]，四反田功[1,2]，板垣昌幸[1,2]，辻村清也[3]
（東理大理工[1]，東理大総研院[2]，筑波大[3]）

Fabrication and Characterization of Biofuel Cell Array based on Glucose dehydrogenase and Lactate Oxidase

Risa Iwashita,[1] Misaki Momiyama,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Isao Shitanda,[1,2] Kazuki Murata,[3] Seiya Tsujimura[3] Masayuki Itagaki,[1,2] (Tokyo University of Science.,[1] RIST TUS.,[2] University of Tsukuba[3])

１．目的

我々はこれまでに，グルコースオキシダーゼを用いた印刷型バイオ燃料電池アレイの開発をおこなってきた [1]．本研究ではグルコースデヒドロゲナーゼ（GDH）もしくは乳酸オキシダーゼ（LOx）を修飾したバイオアノードを搭載したバイオ燃料電池アレイを作製し，電気化学評価をおこなった．本要旨では，アレイに用いる単極の評価結果について述べる．

２．実験

バイオ燃料電池アレイの作製には，通気性の良い和紙に撥水加工を施したものを基板として用いた．リード部にはカーボンインクを印刷し，電極には MgO 鋳型炭素と，バインダーとしてポリフッ化ビニリデン，溶媒としてイソホロンを混合したスラリーを印刷した．電池のセル数は直列に 4 列，並列に 4 列とした．作製した電極にテトラチアフルバレン溶液をメディエーターとして滴下し 30 分乾燥させた．また LOx を酵素安定剤であるウシ血清アルブミン溶液で調整し酵素溶液としたものを滴下し 1 時間乾燥させ，アノード電極とした．カソード電極にはメディエーターに ABTS，酵素にビリルビンオキシダーゼ(BOD)を用いた．燃料は乳酸を用い，測定の際はリン酸緩衝液に乳酸の濃度が 100 mM になるように調製した溶液を用いた．単極評価は走査速度 0.01 V s^{-1} でサイクリックボルタンメトリー(CV)によって行った．

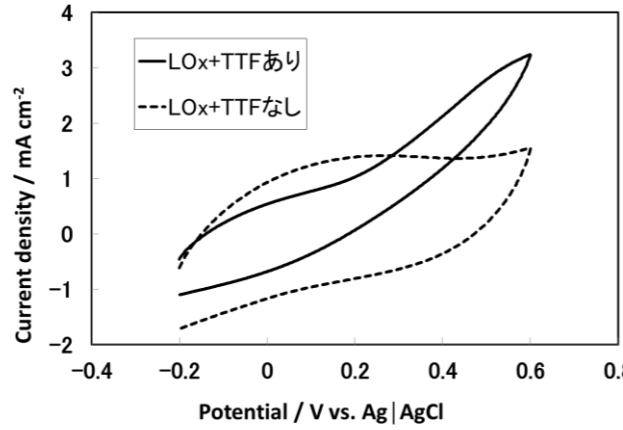


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Bio-anode

３．結果および考察

図 1 に LOx を用いたバイオアノードのサイクリックボルタモグラムを示す．0.1 V よりも少し貴の電位で酵素による乳酸の酸化電流に起因したピークが見られた. 最大電流密度は約 3.24 mA cm^{-2} (at 0.597 V vs. Ag/AgCl)となった．図 2 に BOD を用いたバイオカソードのサイクリックボルタモグラムを示す．0.7 V より卑な電位で酸素還元触媒反応に起因する電流値の増加がみられた. バイオカソードの最大電流密度は約-2.39 mA cm^{2} (at -0.199 V)となった. 作製したバイオアノードとバイオカソードを組み合わせて作製したバイオ燃料電池アレイの出力評価の結果の詳細は当日報告する．

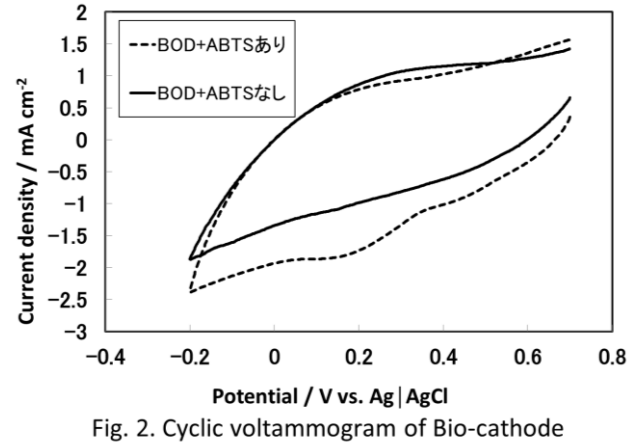


Fig. 2. Cyclic voltammogram of Bio-cathode

４．参考文献

(1) Misaki Momiyama et al., 第 82 回電気化学会講演要旨集 (2015).

謝辞

本研究は JSPS 科研費 70434024, JST-ASTEP AS272S004a およびホソカワ粉体工学振興財団の助成を受けたものです．

3V12

ポリドーパミンを用いたバイオ燃料電池アノードの作製と評価

○猪瀬　春香[1]，星　芳直[1]，四反田　功[1,2]，板垣　昌幸[1,2]（東理大理工[1]，東理大総研機構[2]）

Fabrication and Evaluation of Anode using Polydopamine for Biofuel Cell

Haruka Inose[1], Yoshinao Hoshi[1], Isao Shitanda[1,2], Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science[1], RIST TUS[2])

１．目的

ポリドーパミン (PDA) はドーパミン溶液に浸漬させるだけで様々な基盤にポリドーパミン膜を修飾できる[1]．また，PDA 自体がメディエーターとなり得るため，新しいバイオ燃料電池アノードになりうる．我々はこれまでに，酵素・メディエーターを，ポリドーパミン膜を用いて固定化した酵素型バイオ燃料電池用アノードを作製した[2]．一方で，PDA がメディエーターとして十分機能しておらず，膜の抵抗値が大きいといった課題があった．そこで，調整条件を最適化することでバイオアノードの特性向上を試みた．さらに，長期保存安定性について評価した．

２．実験

ケッチェンブラックおよびポリフッ化ビニリデンを N-メチルピロリドン中に分散させ，スラリー状の多孔質炭素インクを作製した．調整した多孔質炭素インクをスクリーン印刷によりカーボンペーパー上に 3 回積層印刷した. 60℃で 12 h 乾燥後, UV オゾン処理を施した．次に，0.1 mol dm^{-3} の 1,2-ナフトキノン (1,2-NQ) を溶解させたアセトニトリルと水を 1:1 の割合で調合した溶液を 20 μL 滴下した後，30 mim 減圧乾燥を行った．さらに，グルコースデヒドロゲナーゼ(GDH) を 0.01 mol dm^{-3} のリン酸緩衝液中に 10 U μL^{-1} で溶解させた溶液を 20 μL 滴下し，1h 減圧乾燥を行った．ドーパミンを含む Tris 緩衝溶液中に GDH および 1,2-NQ を固定化した電極を 24 h 浸漬させることでポリドーパミン修飾バイオアノードを作製した．電気化学測定は三電極法で行った．作用極に作製した電極，対極に白金メッシュを，参照極に Ag/AgCl 電極を用いた．測定溶液にはグルコースを含むリン酸緩衝溶液を用いた．

３．結果および考察

図 1 に 0.1 mol dm^{-3} のグルコース溶液を含むリン酸緩衝液を用いて測定したバイオアノードのサイクリックボルタムグラムの比較を示す．GDH と PDA を修飾した電極においてグルコースの触媒酸化電流が観測されることから，ポリドーパミンもメディエーターとして作用することが考えられる．また，1,2-NQ と GDH と PDA を修飾した電極では 1,2-NQ と GDH を修飾した電極に比べ拡散律速による電流値の減少が起こらず，電流値が大きく増加した．これは，PDA が 1,2-NQ とともにメディエーターとしての機能を担ったことにより，メディエーターの電子授受による律速にならなかったためであると考えられる．PDA 修飾しなかった電極では 10 日後において活性が 14%に減少してしまった一方，PDA 修飾の電極では，10 日後においても 53%の活性を保持していることが分かった．

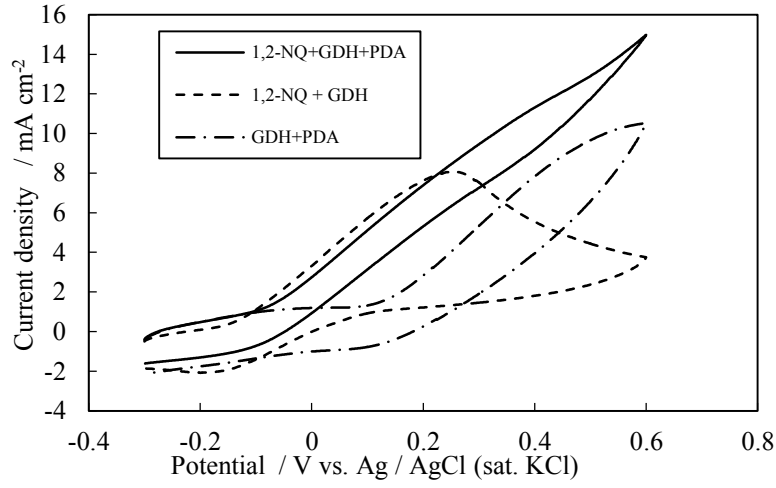


図1　電極修飾条件を変えた時のサイクリックボルタモグラム

4. 参考文献

1. H. Lee *et al*., *Science*, **318**, 426 (2007).
2. 中村　剛久ら，電気化学会第 82 回講演大会要旨集 (2015).

5. 謝辞

本研究はホリカワ粉体工学振興財団および JST-ASTEP AS272S004a の助成を受けたものです．

3V17

カーボンナノチューブ表面への酵素高配向固定化技術の開発

○坂元博昭，向當綾子，松崎祥平， 里村武範， 末信一朗（福井大）

Highly-Oriented Immobilization of a His-tagged Enzyme onto a carbon nanotube surface

Hiroaki Sakamoto, Ayako Koto, Shohei Matsuzaki, Takenori Satomura and Shin-ichiro Suye (Univ. of Fukui)

１．目的

カーボンナノチューブは、従来の金属材料と比べ、1,000 倍の電流密度、ダイヤモンドと同等の機械的強度、高速電子移動性を有することから、高出力およびデバイス性能の大幅な向上を期待できる電極材料として、応用可能性が高まっている。そして、カーボンナノチューブ電極表面へ酵素を固定することで分子層を形成し、酵素-電極間の電子移動を利用したバイオセンサ、バイオ電池等、ナノバイオデバイスの開発も期待されている。

これまでに我々は、バイオ燃料電池用素子として、超好熱性アーキア *Pyrobaculum aerophilium* 由来 PQQ 依存型グルコース脱水素酵素(PQQ-GDH)に着目し、最適な電極設計に関して研究を進めてきた[1,2]。

本研究では、優れた電気特性を有したカーボンナノチューブ表面へ酵素を高配向固定した複合体を作製し、高効率な電子移動を可能とするバイオデバイスの実現を目指す。

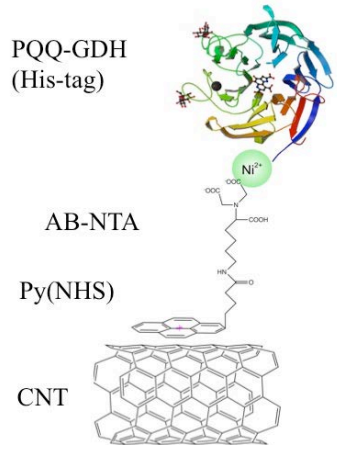


図 1: ピレン誘導体を利用したカーボンナノチューブ表面への酵素固定化

２．実験

50 mM HEPES-NaOH (pH 7.5)緩衝液 1ml に MWCNT(φ＝10-20 nm，L＝5-15 μm))1 mg とピレン酪酸 N-ヒドロキシスクシンイミドエステル(Pyrene(NHS)) 0.4 mg を加え、超音波処理を 3 時間行い、MWCNT の分散液を調製した。次に、N-(5-Amino-1-carboxypentyl)iminodiacetic acid(AB-NTA)を 1.3 mg 加え 2 時間、その後、終濃度 50 mM となるように $NiCl_2$ を加えて 30 分間それぞれインキュベートし、MWCNT 表面に酵素固定化を行うための NTA-Ni 錯体を修飾した。His-tag を遺伝子工学的に導入した PQQ-GDH 溶液(4.4 mg/ml)を加え MWCNT-酵素配向固定化複合体とした（図 1)。作製した MWCNT-酵素配向固定化複合体を、カーボン電極表面に滴下し、50 mM HEPES 中でサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した。同様の処理により HOPG 表面へ固定化し、AFM(原子間力顕微鏡)により固定化された分子層を観察した。

３．結果および考察

MWCNT-酵素固定化複合体は酵素活性を有していたことから、カーボンナノチューブ表面に酵素が固定化されていると考えられる。また、Ni イオンとの配位子アナログであるイミダゾールを加えると酵素活性が著しく減少したことから、カーボンナノチューブ表面へ His-tag を介して高配向に酵素が固定化されていることが強く示唆された。また、形成された酵素分子層は、単分子層を形成し高密度に固定化されていることを AFM より観察した。CV 評価から、グルコース酸化に基づく触媒電流を検出した。本研究で作製した MWCNT-酵素配向固定化複合体は、グラッシーカーボン電極へランダムに固定化した場合と比較すると、約 160 倍の電流密度向上を確認した。今後は各反応条件を最適化し、より緻密な酵素固定化および電極反応の向上を目指す。

参考文献

(1) A. Koto and H. Sakamoto, et. al., *J. Biosens. Bioelectron*. **5** 148 (2014)
(2) H. Sakamoto, et. al., *Biotechnol. Lett.* **37** 1399 (2015)

3V18

マルチカラー電気化学イメージングによる神経様細胞塊の多項目同時解析

○菅野佑介[1]，伊野浩介[1]，阿部博弥[1]，井上（安田）久美[1]，松平昌昭[1]，須田篤史[2]，
國方亮太[2]，珠玖仁[1]，末永智一[1]（東北大[1]，日本航空電子工業[2]）

Multicolor Electrochemical Imaging for Simultaneous Multiple Analysis of Neuron-like Cell Aggregates
Yusuke Kanno,[1] Kosuke Ino,[1] Hiroya Abe,[1] Kumi Y. Inoue,[1] Masahki Matsudaira,[1] Atsushi Suda,[2] Ryota Kunikata,[2] Hitoshi Shiku,[1] and Tomokazu Matsue[1] (Tohoku Univ.[1], Japan Aviation Electronics Industry, Ltd.[2])

１．目的

電気化学イメージング法はその優れた定量性や非侵襲性から，細胞解析などに応用されている．中でも，アレイ電極を用いた測定システムは多数の電極からシグナルを瞬時に取得するため，リアルタイム性に優れている．我々は以前，集積回路（LSI）をベースに 400 個の測定点を組み込んだデバイス，バイオ LSI を開発した[1,2]．バイオ LSI の各測定点では，任意の 2 種類の電圧から印加電圧を選択できる[1]．そのため，2 種類の電圧を用いて同時に 2 種類の化学種を検出できる．そこで今回，バイオ LSI を用いて，2 種類の化学種をカラーイメージとして同時表示できる新規システムを開発した．そして，神経様細胞塊の呼吸活性およびドーパミン放出の相関性を探るため，神経様細胞塊の多項目同時解析を行った．

２．実験

LSI チップ上に Pt 電極を配列し，バイオ LSI を作製した（電極数：縦 20×横 20 = 400，電極間隔：250 μm）（Fig. 1）．マルチカラー電気化学イメージングは Fig. 2 に示すように電圧印加を行い，Fig. 3 の原理で行った．はじめに，ⅰ）隣接する電極に異なる電圧を印加し 1 枚のイメージを取得した．次に，ⅱ）各電圧に対応した 2 種類のカラースケールを設け，ⅲ）2 枚のイメージに分離した．そして，ⅳ）各イメージの色を補間後，ⅴ）2 枚のカラーイメージを統合して 2 種類の化学種を同時表示した．サンプルの神経様細胞（PC12 細胞）塊はハンギングドロップ法により作製し[3]，デバイス上のウシ受精卵呼吸量測定液 ERAM-2（$[K^+]$ = 100 mM）へ導入後，V1 = -0.50, V2 = 0.60 V（vs. Ag/AgCl）を印加して酸素の還元電流およびドーパミンの酸化電流を測定した．これにより，PC12 細胞塊の呼吸活性およびドーパミン放出を同時モニタリングした．

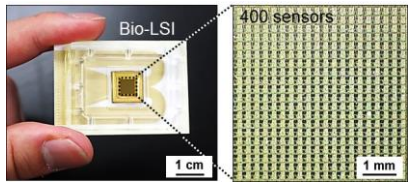


Fig. 1　Optical images of Bio-LSI [2]

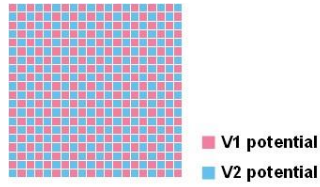


Fig. 2　Scheme of applied potentials

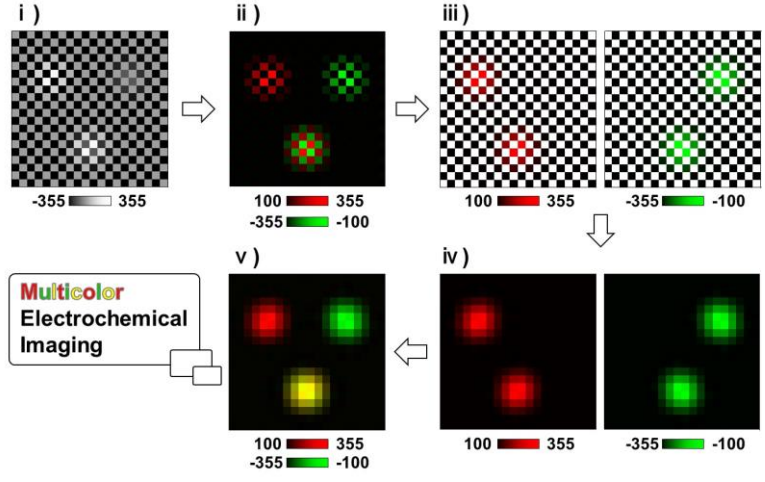


Fig. 3　Principle of multicolor electrochemical imaging

３．結果および考察

PC12 細胞塊を高濃度 K^+溶液へ導入しマルチカラー電気化学イメージングを行った結果，PC12 細胞塊の呼吸活性およびドーパミン放出の同時測定に成功した．さらに，細胞塊サイズ，ドーパミンの酸化ピーク電流値および酸素の還元電流値の相関性も確認できた．K^+刺激あり・なしの条件での呼吸活性を比較し，ドーパミン放出と呼吸活性の相関性を調査した結果も併せて報告する．

(1) K. Y. Inoue *et al.*, *Lab Chip*, **15**, 848 (2015).
(2) Y. Kanno *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, **77**, 709 (2016).
(3) H. Abe *et al.*, *Anal. Chem.*, **87**, 6364 (2015).

3V19

微小孔を有するマイクロディスク電極を用いた誘電泳動による細胞の捕捉と再配置

○安川智之，田中泰周，水谷文雄（兵庫県大）

Pickup and relocation of individual cells based on dielectrophoretic tweezers using microdisk electrodes with a microcavity

Tomoyuki Yasukawa, Taishu Tanaka, and Fumio Mizutani (Univ. of Hyogo)

１．目的

単一細胞を操作することは，個々の細胞の特徴を評価するために極めて重要である．ランダムに配置された細胞群の中からターゲットとする細胞を取り出し，目的位置に再配置する技術が必要となる．これまで，我々は基板上に配列したマイクロ電極に交流電圧を印加することにより形成される誘電泳動（DEP）力を用いて細胞を配列化してきた[1]．これは，迅速で簡便に大量の細胞を配列化する手法として優れているが，単一細胞操作には不向きであった．そこで，本研究では，ニードル型のマイクロ電極を用いて個々の細胞の操作を行った．インジウムースズ酸化物（ITO）電極基板上に細胞をランダム配置しマイクロ電極を近接させる．ITO 電極をグラウンドに接続し，マイクロ電極に交流電圧を印加する．細胞を正の DEP（p-DEP）によりマイクロ電極に捕捉し，メカニカルな xyz マニピュレータを用いて目的位置に移動する．その後，負の DEP（n-DEP）を用いて，捕捉された細胞を排出して目的位置に再配置した．以前，1 本のガラスキャピラリーに 2 本の金属ワイヤを挿入したデュアルマイクロディスク電極を用いて，単一細胞の捕捉と再配置を行った[2]．しかし，目的位置への移動時に電極表面から細胞が脱離することがあった．そこで，マイクロ電極先端に微小孔を作製し，微小孔内に細胞を捕捉して目的位置に移動した．

２．実験

先端に微小孔（深さ 10 μm）を有するマイクロ電極（直径 10 μm）を xyz マニピュレータに設置し，マウスミエローマ細胞近傍に設置した．ミエローマ細胞は，グラウンドに接続した ITO 電極上にランダムに配置した．マイクロ電極に p-DEP の作用する周波数領域である 10 MHz の交流電圧を印加した．xyz マニピュレータによりマイクロ電極を目的位置に移動させた．その後，n-DEP の作用する周波数領域である 1.0 kHz を印加した．この際のミエローマ細胞の挙動を顕微鏡下で観察し録画した．細胞のエステラーゼ活性を可視化するため，DEP による細胞捕捉後に，細胞を 5-(and-6)-carboxyfluorescein diacetate, succinimidyl ester (CFDA SE)で染色した．

３．結果および考察

電極を対象細胞の 10 μm 右側に設置し交流電圧（10 MHz , 10 V_{pp}）を印加すると，細胞は電極先端に向かって移動し電極先端の微小孔内に導入された．電圧印加から微小孔内に捕捉されるまでに必要な時間は 16 秒であった．マイクロ電極と広い導電性表面を有する ITO 電極間に交流電圧を印加しているため，微小孔内の電場が相対的に高くなる．よって，細胞は p-DEP により微小孔内に捕捉される．細胞が捕捉される際，最初はゆっくりと電極方向に移動するが，細胞－電極間距離の減少とともにその移動速度は急激に増加する．細胞が電極に捕捉される直前は，600 μm s^{-1} に達した．電極に印加する電圧が増加するに応じて移動速度は増加し，捕捉に必要とする時間が減少した．細胞を微小孔内に捕捉後，1.2 μM CFDA SE を添加して捕捉細胞を染色した．細胞内エステラーゼ活性を示す緑色の蛍光が観測されたことから，p-DEP により微小孔に捕捉された細胞はエステラーゼ活性を保持することがわかった．目的位置に細胞を移動させ，n-DEP の斥力を利用して微小孔内の捕捉細胞を排出した．交流電圧（1.0 kHz , 2.0 V_{pp}）を印加すると，捕捉された細胞は徐々に微小孔内から放出され，20 秒後に電極先端の ITO 表面へと移動した．これは，n-DEP による斥力が細胞に作用したためである．印加電圧を増加させると，電圧印加とともに細胞は急激に排出され，電極先端から 10 μm 以上離れた位置まで移動する．よって，n-DEP による細胞の排出には，2.0 V_{pp} が適していた．マニピュレータによる移動の際に，交流電圧の印加を停止しても捕捉細胞が途中で脱離しないことがわかった．

(1) H. Hatanaka, T. Yasukawa and F. Mizutani, *Anal. Chem.*, **83**, 7207 (2011).
(2) S. Ogata, T. Yasukawa and T. Matsue, *Bioelectrochemistry*, **54**, 33 (2001).

3V20

生体適合性金めっきを用いた電気化学細胞脱離

○小林優香 [1], Christopher E.J. Cordonier [2], 永瀬史憲 [1], 本間英夫 [2], 丸尾昭二 [1], 福田淳二 [1]
（横国大 [1], 関東学院大 [2]）

Electrochemical cell detachment by using bio-compatibility gold plating

Yuka Kobayashi,[1] Christopher E.J. Cordonier,[2] Fuminori Nagase,[1] Hideo Honma,[2] Shoji Maruo,[1] Junji Fukuda[1]
(Yokohama National Univ.,[1] Kanto Gakuin Univ.[2])

１．目的

温度、磁気、電気などの外部刺激によって、細胞接着性を変化させることのできる材料が再生医療分野において近年注目されている。我々は、電気刺激を利用し、細胞を非侵襲的に脱離・回収する技術を確立してきた。この原理は、金電極上に密なオリゴペプチド層を形成し、それを介して細胞を接着させた後、金電極に電位を印加してオリゴペプチド層を脱離させることで、これに伴って細胞も脱離させるものである (Fig. 1)。本研究では、この電気化学細胞脱離を複雑な立体構造に適用することを目的とした。特に、任意形状を作製できる光造形法と生体適合性の金めっき法を確立することで、複雑かつ立体的な組織構築に利用できる可能性を示した。

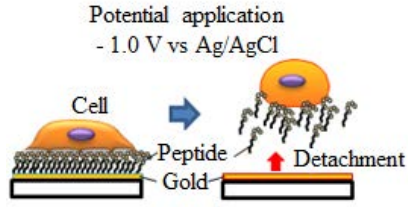


Fig. 1 Principle of electrochemical cell detachment

２．実験

光造形に利用可能な光硬化性樹脂に、２種類の金めっき法を適用して、安定性や細胞毒性などを評価した。めっき法の１つ目は、医療機器へ利用されている方法であり、めっき浴にシアンなどが含まれる。もう一方は、生体適合性を高めるために、シアンの代わりにチオプロニン金錯体やアスコルビン酸などを利用する方法である。次に、金めっきした基板にオリゴペプチドを修飾して細胞を接着させ、Fig. １に示すように電気化学的に細胞を基板から脱離させ、細胞の生死染色を行った。さらに、マイクロ光造形技術を用いて立体構造を作製し、金をめっきした。そしてオリゴペプチドを介して細胞を接着させた後、周囲をハイドロゲルで覆ってから電位を印加することで、細胞を金表面からハイドロゲルに転写した。

３．結果および考察

２種のめっき法を比較した結果、医療用金めっき法で作製した基板には細胞は接着しなかったが、生体適合金めっき法では良好な細胞接着が観察された。また、生体適合金めっきでの細胞増殖率はコントロールと同程度であり、倍化時間は約４日であった。また、この基板上にオリゴペプチドを介して接着したヒト繊維芽細胞は、- 1.0 V の電位を５分間印加することで、約 90%が脱離・回収可能であった（Fig. 2A)。脱離細胞を生死染色した結果、ほぼすべての細胞が良好に生存していることがわかった（Fig. 2B)。

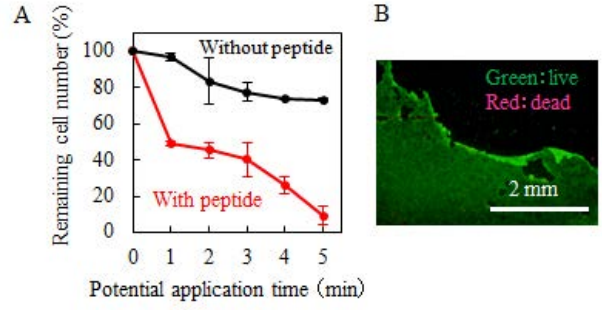


Fig. 2 (A) Time course of detachment of cells during electrochemical potential application. (B) Live/dead fluorescent staining of detached cells.

マイクロ光造形技術を用い、モデルとして立体的な兎を作製し、その表面に生体適合性金めっきを施した（Fig. 3A, B)。金表面にオリゴペプチドを修飾して細胞を接着させ (Fig. 3C)、さらに電気化学的に細胞を脱離させることで、内表面が細胞層に覆われた組織をハイドロゲル内に構築することができた。

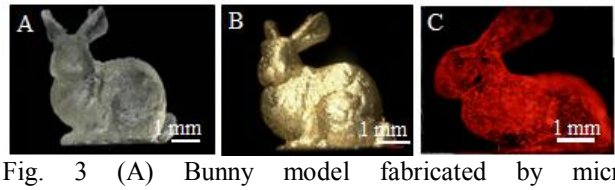


Fig. 3 (A) Bunny model fabricated by micro stereolithography. (B) Gold plating. (C) Attached cells.

本手法は、任意の形状に適用可能であり、ティッシュエンジニアリングおよび再生医療のための基盤技術となりうる。

3V21

ハイドロゲル製電気刺激培養システムの開発と細胞機能制御

○長峯邦明[1]，平田卓也[1]，佐藤寛崇[1]，阿部結奈[1]，甲斐洋行[1]，梶 弘和[1]，西澤松彦[1]（東北大[1]）

Hydrogel-Based Electrochemical Stimulation Culture System for In Vitro Bioassays

Kuniaki Nagamine,[1] Takuya Hirata,[1] Hirotaka Sato,[1] Yuina Abe,[1] Hiroyuki Kai,[1] Hirokazu Kaji,[1] and Matsuhiko Nishizawa[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

骨格筋は、最大の血糖消費組織（肝臓通過後の血糖の約７割を消費）であり，かつ収縮運動を引き金に自らの糖代謝，及びホルモン様物質（マイオカイン）の分泌を制御することで各種生活習慣病の予防・治療に効果をもたらすこと知られている．しかし，その詳細なメカニズムは依然不明な点が多く，骨格筋の運動効果を in vitro で再現しその機能を定量的に評価し得る培養系が求められている．これまで当研究室では，細胞外マトリクス様の柔軟なハイドロゲルを基板とした可搬性の骨格筋細胞培養シートを開発し，固体電極アレイ基板という本来培養に不適切な基板表面における筋収縮運動の長期維持を実現した．ライン状にパターンされた個々の骨格筋細胞に電極アレイを密着させることで，細胞に異なる運動を負荷できるようになり，糖代謝に対する筋運動効果を同一基板上で正確に比較することができた．併せて，細胞・組織表面になじみ、一体となって変形が可能な，ハイドロゲルを基板とする電極を開発し，細胞・組織機能の計測と制御への応用を進めてきた．本研究では，骨格筋細胞パターン，及び電極アレイが一体化された，全体が柔軟なハイドロゲル製の電気刺激培養構築の構築を目指した．

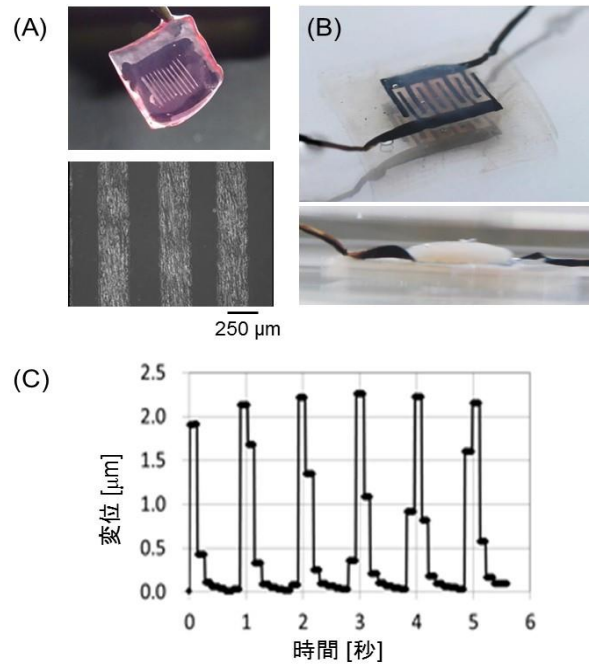


Fig. 1. (A)骨格筋細胞ハイドロゲルシート．(B)ハイドロゲル製電気刺激培養系の全体写真と側面写真．(C) 電気刺激印加時の骨格筋の収縮運動挙動．

２．実験

骨格筋細胞シートは，事前に培養皿でライン状に並べた骨格筋細胞モノレイヤをフィブリンゲルに転写することで作製した（Fig. 1A）[1]．ハイドロゲルを基板とする電極アレイは，導電性高分子 poly(3,4ethylenedioxythiophene) (PEDOT)とポリウレタンから成る伸縮性電極とハイドロゲルを電気化学的に接着することで作製した．電極表面からハイドロゲル内部に向けて接着用 PEDOT 鎖を電気化学的に重合・成長させることで電極とゲルの強固な接着を形成した[2]．以上で得られた骨格筋細胞ゲルシートとハイドロゲル基板を，フィブリン接着剤を用いて接合し，ハイドロゲル製の電気刺激培養系を構築した(Fig. 1B).

３．結果および考察

Fig. 1C は，骨格筋細胞シートの電気刺激培養時の収縮運動挙動である．印加した 1Hz の電気刺激パルスに応じた筋収縮運動が観測でき，本デバイスによる骨格筋細胞の収縮運動の制御が可能であることが示唆された．現在，より効率良く目的の骨格筋細胞へ電気刺激を印加し得る新たな電極デザインを考案し，その性能を評価している．

参考文献
(1) Biomater. Sci. **2**, 252 (2014). (2) Adv. Healthcare Mater. **3**, 1919 (2014),

3V22

プリンタブル電極を用いた好中球が生成する活性酸素の ECL 解析システムの開発

堀井拓真・○井上祐毅・西出真之*・三田大樹・伊藤大介*・
高松漂太*・齋藤真人・熊ノ郷淳*・民谷栄一（大阪大工，医*）

Development of ECL analysis system for ROS generated by neutrophils using printed electrode

Takuma Horii, Yuki Inoue, Masayuki Nishide*, Daiki Mita, Daisuke Ito*,
Hyota Takamatsu*, Masato Saito, Atsushi Kumanogoh*, Eiichi Tamiya
(Osaka Univ, school of Eng. School of Medical*)

１．目的

単一細胞レベルでの解析や組織の計測をターゲットにしたバイオセンサーの開発は、生体反応機構の解明や、新規の医療診断に繋がる。本研究では、様々な疾病に関わる活性酸素を、単一細胞レベルで検出できるシステムの開発を目的とした。ルミノールを用いた電気化学発光法は、活性酸素の高感度・高再現性な測定およびイメージングを行うことが可能である。また、プリンタブル電極は、簡便に作製でき量産可能であるため、生体試料分析において必要不可欠であるディスポーザブルな性質を持つ。本研究では、さらに、本システムを用いて、白血球の一種である好中球から放出される活性酸素を検出しバイオアッセイに適用した。

２．実験

活性酸素を分析するため、プリンタブル電極を使用した電気化学発光システムを組み立てた。ルミノール電気化学発光系を用い、高感度フォトマル検出装置を接続した小型ポテンショスタット(BDT 製)により電位制御しつつ活性酸素の一種である過酸化水素の発光測定を行った。発光測定時の条件を最適化し、電極の活性酸素検出限界を調べた。本システムをバイオアッセイに適用するため、最適化した条件で、好中球が活性化したときに生成する活性酸素を検出した。電極上に活性酸素を生成した好中球を撒き、電圧を印加することで生じる発光を検出し、好中球が生じる活性酸素を定量的に検出した。さらに、高感度 CCD カメラを用いた活性酸素イメージングシステムを構築した。電極表面上に絶縁体で形成された ϕ200 μm の微小孔を多数有する電極を用い、活性化好中球が生成する活性酸素をイメージングした。

３．結果および考察

構築したプリンタブル電極を用いた電気化学発光システムにより、ルミノールが過酸化水素と反応し生じた発光量を、高感度フォトマル検出装置を用いて定量化できた。電気化学発光の測定条件を最適化した結果、過酸化水素を 0.1 μM 程度まで測定できることが明らかとなった。次に本システムをバイオアッセイに適用した。健常者の血液から好中球を分離し、活性酸素の生成を誘導する試薬である PMA(Phorbol 12-myristate 13-acetate)を添加した後、高感度フォトマル検出装置を用いて発光測定を行った。その結果、好中球の濃度が大きくなるにつれ、発光強度が大きくなった。さらに PMA の濃度を変化させて実験を行い、得られた発光強度から活性酸素の量を算出すると、PMA が 25 μM のときに最大 25 μM(過酸化水素換算)であった。また、活性酸素生成量の経時変化を調べたところ、12 分後に約 40 μM で定常となった。さらに、構築した活性酸素イメージングシステムにより、電極上にチャンバー構造を設けた電極を用いて好中球が生成する活性酸素をイメージングした。その結果、好中球に PMA を添加した場合は、添加していない好中球と比べ強く発光した(Fig.1)。１つのチャンバーに存在する好中球の数は、1 - 2 個であり、新規に構築した本システムは、ハイスループットアッセイや単一細胞解析への応用が可能であることも示唆された。

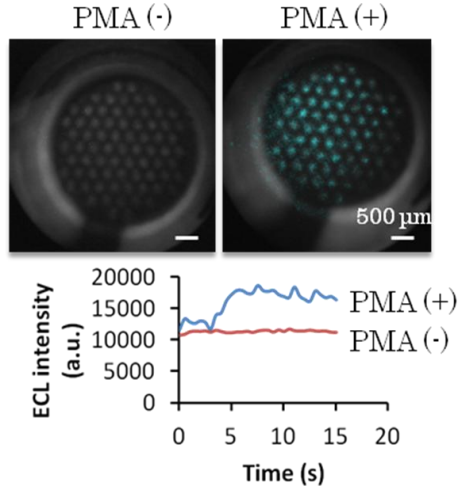


Fig.1 好中球由来活性酸素イメージング

3V23

薬物応答の 2 次元 SPR 観察によるモデル幹細胞の成熟ニューロンへの段階的分化評価

〇篠原寛明，藤井正貴，須加　実（富山大院理工）

Evaluation of Differentiation of a Model ES Cell from Immature Neuron to Mature Neuron by 2D-SPR Imaging of Cell Response upon Agonists Stimulation

Hiroaki Shinohara, Masaki Fujii, and Minoru Suga (Univ. Toyama)

１．目的

iPS 細胞の再生医療、医薬品評価への応用が期待されているが、幹細胞の分化評価は、遺伝子発現解析や発現タンパク質の蛍光免疫染色など、細胞の破壊を伴う方法が主であり、非破壊で評価後もそのまま細胞を用いることのできる分化評価法の開発が求められている。演者らは、幹細胞のモデルとしてマウス胚性腫瘍細胞 P19 を用い、レチノイン酸処理により未成熟ニューロンに分化させた際に GABA 受容体が発現することに着目し、GABA 刺激によって引き起こされる PKC の細胞膜へのトランスロケーションを屈折率変化として 2 次元 SPR 観察することによって GABA 受容体の発現を確かめ、分化評価が可能であることを先に報告した。本報では、この P19 細胞の未成熟ニューロンから成熟ニューロンへの分化に伴う新たな受容体の発現やトランスポーターの発現変化に基づく細胞の SPR 観察応答の変化から、幹細胞の段階的な分化評価が可能であるかどうかを明らかにすることとした。

２．実験

P19 細胞の培養は、10%FBS を含むα-MEM 培地で行った。ニューロンへの分化誘導は、3%FBS を含むα-MEM に細胞を縣濁して超親水性処理した培養ディッシュに播き、1μM レチノイン酸を添加して 4 日間浮遊培養を行ってまず胚様体を形成させた後、ポリ-L-リシンコートした培養ディッシュに播き直し、レチノイン酸を取り除いたα-MEM（3%FBS 含有）で接着培養する事によって行った。2 次元 SPR 観察は、拡大レンズを光学系に持つNTT-AT 製のものを用いた。レチノイン酸処理 6 日後及び 12 日後の細胞を金チップ上に播き、一晩培養し接着してから 2 次元 SPR 観察を行った。まず細胞領域の SPR 曲線を測定し、反射光強度を SPR 応答としてモニタリングする際の測定角を決めた。

３．結果および考察

レチノイン酸処理 6 日後には、P19 細胞は神経突起を伸ばし未成熟ニューロン様になり、また、ニューロンマーカーであるβⅢチューブリンに対する蛍光免疫染色結果も陽性となり、分化が確認された。さらに 12 日後には、突起伸長がさらに進み成熟ニューロン様を示した。

文献調査より、未分化の P19 細胞及び未成熟ニューロンでは発現していないグループⅠ代謝型グルタミン酸受容体（mGluR）が成熟ニューロンで発現してくることが知られていることから、このグループⅠmGluR のアゴニストである(*S*)-3,5-Dihydroxyphenylglycine（DHPG）の 100μM 投与刺激を行ったところ、図 1 のように未分化細胞、未成熟ニューロンでは、2 次元 SPR 観察時の反射光強度の大きな変化は見られなかったが、成熟ニューロンでは緩やかな反射光強度の上昇が観察された。

また、未成熟ニューロンでは、100μM の GABA 刺激により反射光強度の大きな上昇が引き起こされたが、成熟ニューロンでは、大きな変化は観察されなくなった。

これらの結果から、アゴニスト刺激時の 2 次元 SPR 観察応答によって幹細胞の段階的な分化評価が可能であることが示唆された。

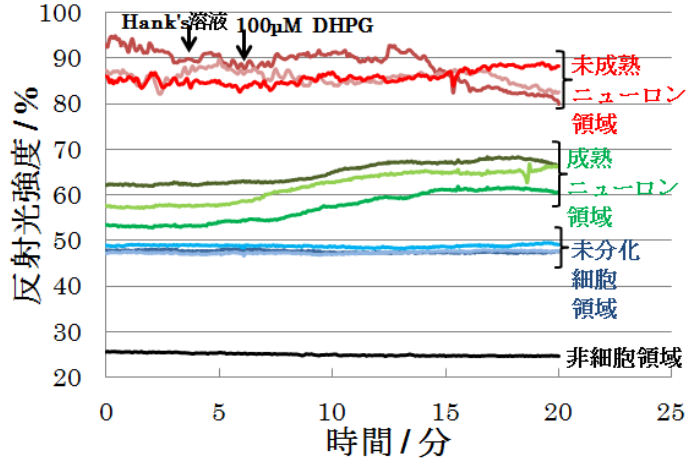


図 1　各段階の P19 細胞を DHPG 刺激した際の SPR 応答

3V24

電子メディエータを用いた細胞内還元活性の電気化学的評価

○竹津寛人[1]，篠原寛明[1]，須加実[1]（富山大院理工[1]）
Electrochemical evaluation of the intracellular reduction activity using an electron mediator
Hiroto Taketsu,[1] Hiroaki Shinohara,[1] and Minoru Suga (Univ. Toyama.[1])

１．目的

細胞内には、エネルギー代謝に必要な NADH や抗酸化物質であるグルタチオン等の還元剤が多く存在している。これらの細胞内還元物質の測定は細胞の生存活性の評価や細胞計数にたいへん有用であり、薬剤試験などに利用されている。従来の細胞内還元活性の測定法としては最近では吸光度を測る MTT アッセイや、発光計測を行うルシフェラーゼアッセイが用いられている。しかしこれらの計測法では試薬自体が高価で、かつ複数の試薬が必要とされる。そこで我々は低コストでより簡単な操作で細胞内還元活性の評価を行える電気化学測定法の開発を行うこととした。細胞内還元物質から電子を受け取るのに用いる電子メディエータとして、MTT アッセイでも用いられている細胞膜透過性の 1-メトキシ PMS を用いた。細胞内に入った 1-メトキシ PMS は NADH などから電子を奪い還元体となり、細胞外へ出てくる。還元型 1-メトキシ PMS を電極で酸化する際の電流を計測することで細胞内還元活性の評価が行えるものと期待し、実験を行った。図 1 には予期した細胞内還元活性の電気化学測定の原理を模式的に表す。

２．実験

今回、培養動物細胞としては、神経細胞モデルとしてよく用いられるラット副腎髄質褐色腫瘍由来の PC12 細胞を用いた。24 ウェルプレートの各ウェルに種々の濃度の 1-MethoxyPMS 溶液 500 μL を入れ、そこに種々の濃度の PC12 細胞懸濁液 500 μL を加えた。それぞれの溶液は溶媒として Hanks 溶液を用いた。次に作用極として直径 3 mm のグラッシーカーボン電極、対極として白金ワイヤー電極、参照極として銀/塩化銀電極を用いて各ウェル中の細胞懸濁液中に浸漬した。参照極は、0.1 M KCl 溶液に銀線電極を浸漬し、対極に白金ワイヤー、参照極に市販の銀/塩化銀電極を用いて、0.15 V を 30 分間印加して自作したものを銀/塩化銀電極とした。電極をセット後、まず電気化学前処理として、走査速度 0.1 V/s 、-0.05～0.05 V の間でサイクリックボルタンメトリー(CV)を 10 サイクル行った。その後、1 時間あるいは 4 時間インキュベートした後、GC 作用電極の電位を自然電位から 0 V へ電位ステップさせ、この際に生じる酸化電流を計測した。

３．結果および考察

種々の濃度の 1-メトキシ PMS および 1×10^5 cells/mL の PC12 細胞を懸濁した Hanks 溶液を 0 時間、1 時間および 4 時間インキュベートした後、GC 電極の電位を 0 V へステップした際のクロノアンペロメトリーの結果、1 時間のインキュベートでも 50 μM 以上の 1-メトキシ PMS の添加によって酸化電流が増加することが示された。またその酸化電流は 4 時間インキュベートした後の方が 1 時間後の測定値よりも高かったが、1 時間後でも十分増加が確かめられ、細胞内還元物質から電子をもらった 1-メトキシ PMS の還元体の蓄積が示唆された。そこで 1-メトキシ PMS の濃度を 200 μM として、細胞濃度を変えて、1 時間蓄積後のクロノアンペロメトリーあるいは CV 測定を行い、細胞内還元活性を測定することにした。結果については発表時に示す。

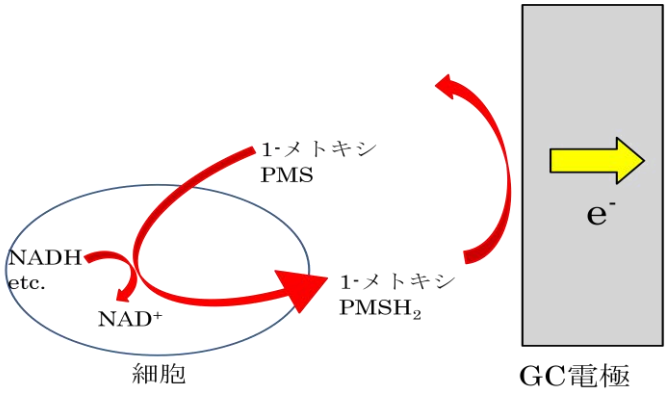


Fig.1. Measurement principle of the expected intracellular reduction activity

3V25

ヒト iPSC 由来ニューロンの高感度活動電位・神経伝達物質を可能とするカーボンナノチューブ微小電極アレイの開発

松田直毅[1]，小田原あおい[1,2]，○鈴木郁郎[1]（東北工大[1]，学振特別研究員[2]）

Development of carbon nano-tube microelectrode array for high-sensitive action potential and neurotransmitters measurement in cultured human induced pluripotent stem cell derived neurons

Naoki Matsuda,[1] Aoi Odawara,[1,2] and Ikuro Suzuki[1] (Tohoku Inst. of Tech.[1] JSPS research fellow[2])

１．目的

ヒト iPSC 由来ニューロンを用いた神経疾患メカニズムの解明や創薬への応用が期待されており，機能に着目した評価系の構築が重要な課題となっている．我々は，機能評価系の一つとして，細胞の電気活動を細胞外で非侵襲リアルタイム計測できる平面微小電極アレイ（MEA）計測法に着目し，ヒト iPSC 細胞由来ニューロンが発する活動電位およびプレシナプスで放出される神経伝達物質を高感度計測できるカーボンナノチューブ平面微小電極アレイチップの開発を目的とした．

２．実験

2-1 カーボンナノチューブ平面微小電極アレイの作製

高感度に活動電位を取得する為には，低インピーダンスかつ高い細胞接着性を必要とする．神経伝達物質計測は電気化学反応を用いて計測するため，電気化学反応に優れた電極材料を使用する必要がある．これらの用件を満たす材料として，カーボンナノチューブに着目し，電極サイズ 50μm×50μm の ITO 電極表面上に電解めっきにより，表面修飾した 64 電極アレイを作製した．

2-2 活動電位計測と神経伝達物質計測

電極表面の形状解を電子顕微鏡，インピーダンスをマルチメータによって計測し，活動電位計測は MED64 計測システム（Alpha med scientific）を用いて行った．神経伝達物質は，ドーパミンに着目し，電気化学計測システム HZ-7000 を用いてサイクリックボルタメトリー（CV）法およびクロノアンペロメトリー（CA）計測法で電極の検出感度測定および細胞から放出されるドーパミン測定行った．対極に Pt 電極，参照極に Ag/AgCl 電極を用いた．

2-3 ヒト iPSC 由来ニューロンの培養と計測

作製した多電極アレイ基板にヒト iPSC 由来大脳皮質由来ニューロン（Axol）およびドーパミンニューロン（Reprocell, xCell）を 1×10^6 cells/cm^2 程度で培養し，計測を行った．

３．結果および考察

作製した微小電極を電子顕微鏡で表面を観察したところ，チューブ形状のカーボンナノチューブが観察され，めっきが確認された．インピーダンスは 1kH において 6kΩ の低インピーダンスを実現した（Fig.1A-c）．また，ヒト iPSC 由来大脳皮質ニューロンを 300 日以上培養できたことから，高い細胞親和性を有していることが確認され，高い S/N での活動電位の取得とシナプス関連薬剤による応答も検出された（Fig.1-B-b）．

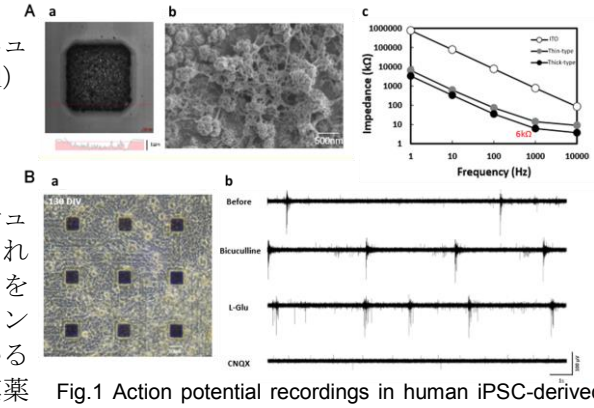


Fig.1 Action potential recordings in human iPSC-derived neuronal network

作製した微小電極のドーパミンに対する感度測定を CA 法で行った結果，10nM の低濃度から検出され，100nM から顕著に濃度相関が検出された（Fig.2）．また，作製した電極アレイチップ上に培養したヒト iPSC 由来ドーパミンニューロンからの放出されるドーパミンをリアルタイムに検出することにも成功した．

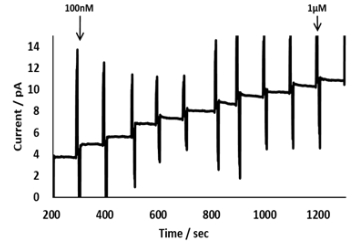


Fig.2 Chronoamperometry of dopamine

開発したカーボンナノチューブ平面微小電極アレイは，従来電極に比べて高い細胞接着性と高い S/N 比でヒト iPSC 由来ニューロンからの活動電位記録を実現し，また，平面微小電極アレイを用いて低濃度のドーパミン検出とドーパミン放出のリアルタイム計測に成功したことから，ヒト iPSC 由来ニューロンの非侵襲機能計測法として有効であり，活動電位と神経伝達物質を指標とした神経疾患の解明研究や薬効評価への応用が期待できる．

3V26

リボフラビン分子を用いた微生物電流生成における律速過程の追跡

○齋藤淳貴，岡本章玄，橋本和仁（東京大）

Flavin as an Indicator of the Rate-Limiting Factor for Microbial Current Production in *Shewanella oneidensis* MR-1

Junki Saito, Akihiro Okamoto, and Kazuhito Hashimoto (The University of Tokyo)

１．目的

微生物燃料電池を始めとした微生物電極触媒技術では、細胞外の電極へと外膜シトクロム（OM *c*-Cyts）を介して電子伝達を行う微生物が利用されている。この過程は細胞外電子移動(Extracellular Electron Transfer, EET)と呼ばれており、電極触媒反応の高効率化を目的として、微生物燃料電池研究のモデル微生物 *Shewanella oneidensis* MR-1 株を用いた EET の速度論的制御に関する研究が盛んに行われている。一方、代謝等の、OM *c*-Cyts に電子を供給する上流反応の速度論的寄与に関する検討例は少ない。本研究では、*S. oneidensis* MR-1 株の OM *c*-Cyts の補酵素として働くことで EET のみを特異的に加速するリボフラビン分子を用いて、電流生成に対する上流反応の速度論的な寄与を検討した。

２．実験

10 mM 乳酸ナトリウムを含む嫌気三電極系において、作用極電位を+0.4 V (vs. SHE)に保ち、測定波長 600 nm における Optical Density = 0.15 となるように *S. oneidensis* MR-1 を添加して、微生物によるアノード電流生成を測定した。作用極、参照極、対極にはそれぞれ ITO ガラス電極、Ag/AgCl(KCl sat.)、白金線を用いた。Differential pulse volutammetry (DPV)測定の結果は、ガウス関数をフィッティングすることによりピーク分離解析を行った。

３．結果および考察

本実験系での微生物電流密度は Fig. 1.(a)に示したように増加したのち、飽和、減少する。そこで、これらの各段階における電流生成の律速段階を検討した。RF は OM *c*-Cyts を介した EET を特異的に加速するため(1)、電流生成の律速段階が EET であれば、RF 添加により電流密度が大きく上昇する。Fig. 1. (a)の各段階 b, c, d において 5 μM RF を加えると、b, c では電流密度の増加が見られたが、d では RF 添加による電流密度の増加が見られなかった (Fig. 1. (b) – (d))。いずれの系においても、RF 添加前に十分な乳酸イオン(5 mM 以上)を系中に確認していることから、電流密度の増加が見られなかったのは電流生成の律速段階が EET から上流反応へ移ったためであると考えられる。そこで、RF は還元型の OM *c*-Cyts と特異的に親和性が高いことから(2)、OM *c*-Cyts と結合したフラビン量を DPV 測定によって追跡した。電流密度が増加・減少している段階でそれぞれ DPV を測定し、各酸化還元種に対応するピーク面積を比較すると、電流密度減少時は増加時と比べて結合した RF のピーク面積が半減し、逆に OM *c*-Cyts のそれは増加した。この結果は、電流密度減少時に OM *c*-Cyts が酸化的であり、RF が解離している事を示唆している。これは OM *c*-Cyts への電子供給速度の低下を示しており、電流生成の律速段階が EET から上流反応へ移るという仮説と一致する。当日は、培地中の微量金属が微生物電流生成と乳酸イオン濃度変化に与える影響や、微生物電流生成の速度論モデルについて詳細に議論する。

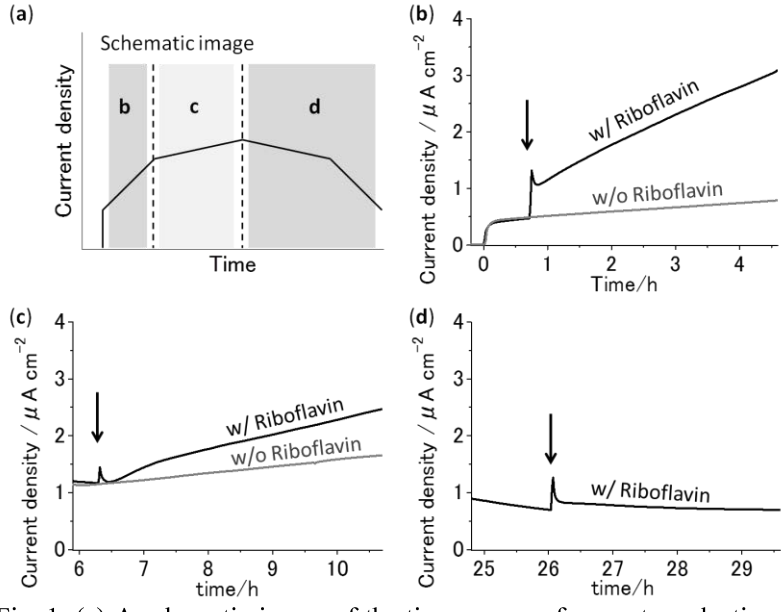


Fig. 1. (a) A schematic image of the time course of current production over time by *S. oneidensis* MR-1 in the presence of 10 mM lactate at +0.4 V vs SHE. Area b, c, and d indicate the increasing, saturating, and decreasing current phase, respectively. (b–d) Current production in the presence (black lines) or absence (gray lines) of the addition of 5 μM riboflavin at the increasing (b), saturating (c), and decreasing (d) current phase, respectively. Arrows indicate the time points at which riboflavin was added. Microbes were added at t = 0 h.

(1) D. Coursolle, D. B. Baron, D. R. Bond, and J. A. Gralnick, *J. Bacteriol.* **192**, 2 (2010). (2) A.Okamoto, S. Kalathil, X. Deng, K. Hashimoto, R. Nakamura, and K. H. Nealson, *Sci. Rep.* **4**, 5628 (2014).

3V27

硫酸還元菌における外膜シトクロムを介した細胞外電子移動

○鄧驍，岡本章玄，橋本和仁（東大院工）

Outer Membrane *c*-type Cytochromes Mediate Extracellular Electron Uptake of Sulfate Reducing Bacteria

Xiao Deng, Akihiro Okamoto, and Kazuhito Hashimoto (Tokyo Univ.)

１．目的

硫酸塩代謝を行う硫酸還元菌は、地下や腸内など様々な嫌気環境に遍在し、硫化水素を排出することで、甚大な経済被害をもたらす嫌気鉄腐食を引き起こす一方、人間の大腸炎症との関連も指摘されており、環境から医療分野まで大きく注目されている。近年、*D. ferrophilus* IS5 をはじめとした数種の硫酸還元菌が、細胞内の有機物ではなく細胞外の固体鉄や古細菌から電子を直接引き抜く細胞外電子移動(EET)モデルが提案された[1,2,3]。当研究室では、IS5 株が EET に必要とされる外膜シトクロムを有していることをこれまでの研究で明らかにしており、本研究では外膜シトクロムの局在性、アミノ酸配列の同定、及びに電子移動反応の直接追跡を行った。

２．実験

(1) 外膜シトクロムの可視化と遺伝子レベルでの同定。培養した IS5 株のシトクロムを 3,3’-diaminobenzidine (DAB)法で染色し、樹脂へ包埋、作成した切片（厚さ 80 nm）を透過電子顕微鏡(TEM)により観察した[2]。菌体から精製した外膜の電気泳動・ヘム染色を行った後、外膜ヘム蛋白質を回収、trypsin 酵素で蛋白質を消化後、液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)によってそのアミノ酸配列を解析、Pac Bio RS Ⅱ により解読した IS5 株のゲノム塩基配列と照合することで、外膜シトクロムをコードする遺伝子を同定した。 **(2) IS5 株の電子受容過程の電気化学追跡。**Indium tin-doped oxide (ITO)電極を作用電極とし、Ag|AgCl (sat. KCl)、白金線をそれぞれ参照電極、対極とした三電極系液相に DSMZ 195c 培地を加え、温度は 30°C に保持した。$N2・CO_2$(80:20, v:v)混合気体置換により系内を嫌気環境とした。負電位を印加した作用極上に IS5 株を導入し、菌代謝に由来する電流を Chronoamperometry (CA)で、その電子引き抜き電位を Differential pulse voltammetry (DPV)で測定した。

３．結果および考察

菌体の TEM 観察を行うと、DAB 染色前後で比較すると外膜が染まっていることに加えて、直径約 20 nm のナノワイヤ状構造も染色によって可視化されており、外膜とナノワイヤ双方にシトクロムが豊富に存在することが示唆された。そこで、染色されたシトクロムによる電子引き抜き反応を検討するために、同じ条件で培養した IS5 株を用いて電気化学測定を行った。−0.4 V (vs. SHE)での定電位 CA 測定では、菌添加時のみカソード電流密度が時間と共に増加し **(図 1*A*)**、DPV 測定でも菌添加時のみ複数の還元ピークが観測された**(図 1*B*)**。−0.26 V の DPV ピークは、温度を 60°C に変化させた際に大きな負のシフトを示した。蛋白質の酸化還元電位は、一般的に温度変化に伴う構造変化により大きく変化するため、−0.26 V の DPV ピークは IS5 株表面シトクロムに由来すると考えられる。これらの結果は、IS5 株が TEM 観察で確認された外膜やナノワイヤ上のシトクロムを介して電子を引き抜く機構を強く示唆している。

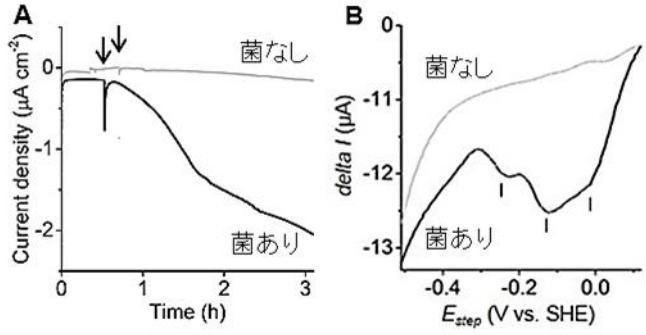


図 1. IS5 株を用いた電気化学測定。(A) CA 曲線、矢印は菌体或いは菌体を除いた培地をセルへ添加するタイミング。(B) CA 後に測定した DPV 曲線。

そこで、IS5 の外膜シトクロムをコードする遺伝子を同定するため、菌体から精製した外膜シトクロムのアミノ酸配列の解析を行った。その結果、外膜にマルチヘムモチーフを有する 2 つの遺伝子が検出された。さらに隣接する 4 遺伝子も同様にヘム蛋白質をコードしたことから、これらの蛋白質群が外膜でシトクロム複合体を形成している可能性が考えられる。当日は、蛋白質局在性予想アルゴリズムを用いた解析結果、及び、IS5 株の外膜シトクロム複合体、ナノワイヤからなる EET 経路モデルについて詳しく議論する**(図 2)**。

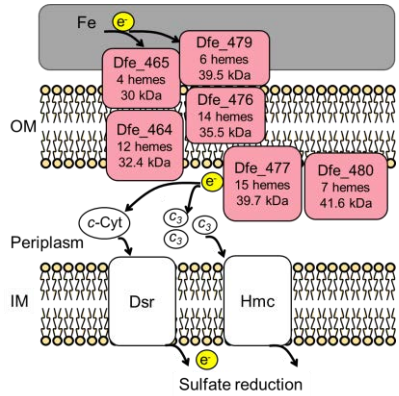


図 2. IS5 株の EET モデル図。OM、IM：外膜、内膜。

(1) H. T. Dinh *et al.*, *Nature*, **427**, 829 (2004). (2) G. Wegener *et al., Nature,* **526**, 587 (2015). (3) X. Deng *et al., Electrochemistry,* **83**, 529 (2015).

3V28

Pseudomonas stutzeri による細胞外電子移動と脱窒反応

○山田 哲也[1]，川市 智史[2]，松下 伸広[1]，中村 龍平[2]（東工大 総合理工[1]，理研 CSRS[2]）

Extracellular electron transfer and denitrification by *Pseudomonas stutzeri*

Tetsuya Yamada,[1] Satoshi Kawaichi,[2] Nobuhiro Matsushita[1] and Ryuhei Nakamura[2]
(Tokyo Tech [1], RIKEN CSRS[2])

１．目的

近年、人口増加とともに窒素循環が変化し食糧問題や環境問題を引き起こしている[1]。我々にとっての窒素はタンパク質を構成する要素であり、生命にとっては欠かすことのできない元素である。人体を構成する窒素の源泉をたどると人工肥料にたどり着き、今後の人口増加を考えると固定窒素を含んだ肥料を無駄なく利用することが大切になると思われる。この肥料の有効利用という観点からは脱窒菌が行う脱窒反応を抑制する必要があり、一方、環境汚染という観点からは過剰量の固定窒素を脱窒反応の促進により取り除く必要があると考えられる。上記のように食糧問題及び環境問題の観点から脱窒反応の制御、つまり代謝を制御することが重要であると考え、本研究では脱窒菌のモデル微生物である *Pseudomonas stutzeri* を用い、鉄イオンを介した細胞外電子移動と脱窒反応に関して研究を行い、独立栄養から混合栄養への代謝の切り替わりを電気化学的手法により *in vivo* で観測した。

２．実験

細胞外電子移動の電気化学測定を行うにあたって、三電極系電気化学セルに *P. stutzeri* 及び無機培地を導入した。作用極 にはスズドープ酸化インジウム電極、対極 は Pt 線、参照極においては Ag/AgCl (KCl sat.)を使用した。

３．結果および考察

P. stutzeri を電気化学セル内で 20 時間培養した後、Fe^{2+} を含む溶液を加える事でカソード電流が観測された (Fig. 1 A)。この結果は細胞外電子伝達系を持たない *P. stutzeri* 単独では電極から電子を引き抜くことができないが、鉄イオンを介することで電極から電子を取り出す細胞外電子移動が可能となり、独立栄養条件下で硝酸イオンを還元したことを意味する。この鉄を介したカソード電流は徐々に減衰し、電流値が定常状態となった時点でアセテートを加え無機物(Fe^{2+})と有機物(アセテート)を電子源とする混合栄養状態を作り出した(Fig. 1 B)。アセテートを加えた直後に再びカソード電流が流れ始め、鉄イオンを含む系のみ 20 時間以上の長期的な電流が観測された。また、独立栄養条件と混合栄養条件における電流密度を比較すると混合栄養条件下において電流量が促進されていることがわかった。電極電位は 0 V であり、アセテートからアセトアルデヒドに還元するための酸化還元電位は-0.18 V であることから、観測されたカソード電流はアセテートの還元反応由来による電流ではなく、従属栄養代謝を働かせることで細胞外電子移動が促進されたことを示唆している。

上記の結果は *P. stutzeri* が独立栄養から混合栄養へと代謝が切り替わる時の細胞外電子移動をモニタリングできたことを意味している。当日はアセテートを入れることによる細胞外電子移動の変化と代謝経路に関して議論する。

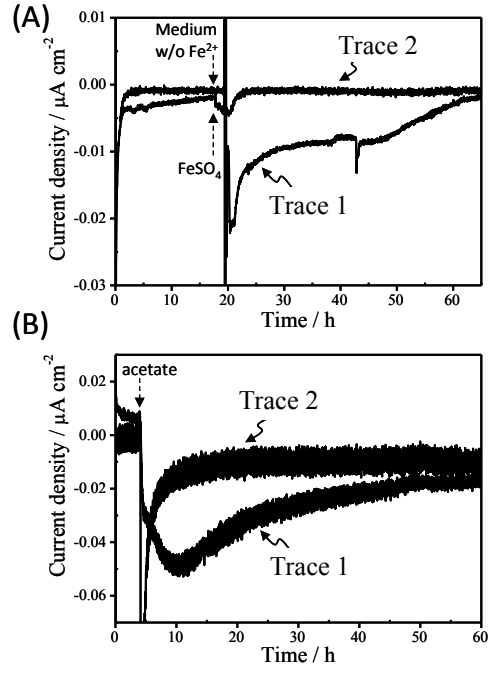


Fig. 1 (A) Effects adding $FeSO_4$ on the microbial current generation for *P. stutzeri.* $FeSO_4$ solution was added to a reactor at the time point indicated with dotted arrow (trace 1). Medium lacking $FeSO_4$ was also added (trace 2). (B) Effects of adding acetate (trace 1) and without Fe^{2+} (trace 2). Acetate solution was added to a reactor at the time point indicated with dotted arrow.

参考文献

[1] D. E. Canfield et al., *Science*, **2010**, 192.

3V29

ITO 電極による深海放線菌の電気回収

○小山純弘，西　真郎，長野由梨子，能木裕一，秦田勇二，坪内泰志（海洋研究開発機構）

Electrical Retrieval of Deep-sea actinomycetes using an ITO electrode

Sumihiro Koyama, Shinro Nishi, Yuriko Nagano, Yuichi Nogi, Yuji Hatada, and Taishi Tsubouchi (JAMSTEC)

１．目的

これまでの研究において、演者らは環境中の微生物を生きたままマイナスの微弱電位を印加した電極基板上に誘引付着[1,2]し、高周波微弱変動電位印加で剥離回収[1,2]する手法を開発している。同手法では土壌堆積物[1]や、すりつぶしたカイメン組織[2]を、PBS(-)や人工海水などの非栄養溶液中に分散させた後、-0.3 から-0.4V vs. Ag/AgCl で定電位印加することにより、生きた微生物が電極基板上に強固に付着する現象を見いだしている。浅海性カイメンを用いた試験ではバクテリア 31 門[2]、アーキア 3 門[2]のカイメン共生菌を電気回収することに成功している。浅海性カイメン共生微生物の菌叢解析から放線菌門微生物（*Actinobacteria*）のバイオマスは相応量存在し、その多くが新奇微生物であることを見いだしている[2]。薬理作用を示す活性物質の多くは、放線菌が生産しており、放線菌を分離・培養できれば創薬研究への展開が期待できる。抗生物質を含む新規生物活性物質の発見頻度は年々減少しており、近年、海洋由来の放線菌に極めて高い関心が示されている。

本研究では、放線菌の中でも生物活性物質の大部分を生産するストレプトマイセス属に着目し、深海由来放線菌門ストレプトマイセス属微生物の選択的な電気回収の可能性について検討した。

２．実験

青森県下北半島東方沖水深 1180m の深海底堆積物(CK06-06)から新規に分離された 5 株の *Streptomyces* sp. (ST.28, ST.2013-005, ST.2014-008, ST.2014-023, ST.2014-027)、そして *S. albus* の合計 6 株を試験菌株とし、電位印加した電極基板上に付着するか調査した。作用極に ITO (Indium Tin Oxide)パターン電極、対極に白金電極、参照電極に銀/塩化銀電極をそれぞれ配置した 3 電極チャンバーを作成した。各種菌株を人工海水（ASW）で調製した YM 寒天培地上で培養後、得られた菌株胞子を ASW または 1/20 濃度の人工海水（1/20ASW）に懸濁した。*S. albus* は菌糸断片のみを ASW または 1/20ASW に分散した。懸濁した各種菌株胞子 1×10^7cells/5ml、および、*S. albus* 菌糸断片 4×10^6 本/5ml をそれぞれ 3 電極チャンバーに加えた後、室温で 24 時間各種定電位印加した。膜損傷を検出する蛍光試薬(SYTO9 と propidium iodide)で染色および洗浄後、ITO パターン電極上における各種菌株胞子、および *S. albus* 菌糸の分布パターンを顕微鏡観察した。続いて、駿河湾水深 756m の深海底堆積物(CK09-01)から、*Streptomyces* sp.を選択的に電気回収し、寒天培地培養が可能か、各種マイナス定電位印加による微生物の誘引付着と、±20mV vs. Ag/AgCl, 9MHz の正弦波電位印加による剥離回収法[1,2]により検討した。

３．結果

Streptomyces sp. ST.28 株を用い、底部に配置した ITO パターン電極の ITO 電極領域に胞子が選択的に付着するか調査したところ、ASW に懸濁した ST.28 株胞子は非特異吸着が多く、1/20ASW では、電位印加した ITO 電極への選択的な付着傾向が現われた。1/20ASW に分散させた ST.28 株胞子は-0.2V vs. Ag/AgCl の電位印加条件で、ITO 電極領域にもっとも多く選択的に付着することが明らかとなった。次に、ITO パターン電極を上部に配置し、1/20ASW に分散させた ST.28 株胞子が重力に逆らって ITO 電極領域に付着するか検討した。その結果、ST.28 株胞子は Open Circuit (O.C.)の条件では上部 ITO 電極基板には全く付着せず、-0.2V vs. Ag/AgCl の電位印加条件で、ITO 電極領域に付着することを明らかとした。ST.2013-005、ST.2014-008、ST.2014-023、ST.2014-027 そして *Streptomyces albus* の 5 株についても、ST.28 株胞子と同様に底部に配置した ITO パターン電極の ITO 電極領域へ選択的に付着するか検討した。その結果、1/20ASW に分散させたすべての試験菌株は、-0.2V vs. Ag/AgCl の電位印加条件で ITO 電極領域へ選択的に付着することを明らかとした。この-0.2V vs. Ag/AgCl の定電位印加条件を利用する事で、駿河湾の深海底堆積物から *Streptomyces* sp.様のコロニーを多数得ることにも成功した。

(1) Koyama, S. et al., *Mar. Biotechnol.*, **15**, 461-475 (2013)
(2) Koyama, S. et al., *Mar. Biotechnol.* (2015) DOI: 10.1007/s10126-015-9651-y.

3V30

アクリジンオレンジの電気化学特性に着目したバクテリアの定量

○木下 隆将[1]，Nguyen Quang Dung[1]，岩田 陸[1]，椎木 弘[1]，長岡 勉[1]（阪府大院工[1]）

Quantification of Bacteria Focusing on Electrochemical Response of Acridine Orange

Takamasa Kinoshita,[1] Nguyen Quang Dung,[1] Riku Iwata[1], Hiroshi Shiigi[1], and Tsutomu Nagaoka[1] (Osaka Prefecture Univ.[1])

１．目的

近年，微生物肥料や微生物燃料電池など，バクテリアの生物機能に着目し，有効利用する研究が盛んに行われている．バクテリアを効率的に利用するためには，培養後の定量および顕微鏡観察による生存率の確認や生物機能の評価が重要である．アクリジンオレンジ(AO)は細胞膜を浸透し核酸に結合する蛍光色素である．標識は簡易かつ迅速に行えることから，バクテリアの観察において広く用いられている．しかし，AO の蛍光は結合状態に強く依存するため，定量分析には適さない[1]．本研究では，AO の電気化学特性に着目した細菌の定量について検討を行った．

２．実験

緑膿菌懸濁液に AO を加え，暗室にて 15 分間静置した．遠心分離を行い，上澄みに含まれる過剰な AO を取り除き，沈殿として得られた AO 標識バクテリアを超純水中に再分散させた．この分散液 5 μL をグラッシーカーボンディスク(GC)電極に滴下し，乾燥させた．このバクテリア修飾電極を作用極とし，リン酸バッファー中で CV および DPV を行った．また，bare の GC 電極を作用極とし，AO を含むリン酸バッファー中において CV を行った．

３．結果および考察

バクテリア修飾電極を用いた CV では，+ 0.90 V(vs Ag|AgCl)に酸化電流が確認された(Fig. 1a)．AO 標識を施していないバクテリアを修飾した電極からは酸化電流は確認されなかったことから，これは AO に起因するものと考えられる．bare の GC 電極を用い，AO を含むリン酸バッファー中で CV を行ったところ，2 つの酸化電流がそれぞれ+ 0.72 V，および+ 0.88 V に確認された(Fig. 1b)．AO は水溶液中において，静電的にニュートラルな構造(NAO)とプロトン化され正電荷を帯びた構造(AOH+)の平衡状態で存在する．このことから，+ 0.72 V の電流応答は NAO の酸化に帰属され，+ 0.88 V のものは AOH+の酸化に帰属されると考えられる[2]．これらの結果より，AO 標識バクテリアから得られた電流応答は AOH+の酸化に帰属されるものと推測される．細胞膜を浸透した AOH+は静電相互作用により核酸と結合する．そのため，バクテリア内において AO の平衡は AOH+に偏るものと考えられる．

そこで，AOH+の酸化に基づく電流応答に着目し，バクテリアの定量を試みた．AO 標識バクテリアをそれぞれ 0, 0.2, 0.8, 2.0, 2.7, 4.1×10^6 個修飾した GC 電極を用い，DPV を行った．+ 0.80 V に酸化電流が確認され，電流値はバクテリア量増大に伴い直線的に増大した(Fig. 2).

さらに，バクテリアの生死と酸化電流値の依存性についても調査した.

(1) X.-Z. Feng, Z. Lin, L.-J. Yang, C. Wang, and C.-I. Bai, *Talanta* **47**, 1223 (1998)
(2) F. Li, M. Pfeiffer, A. Werner, K. Harada, and K. Leo, *J. Appl. Phys.* **100**, 023716 (2006)

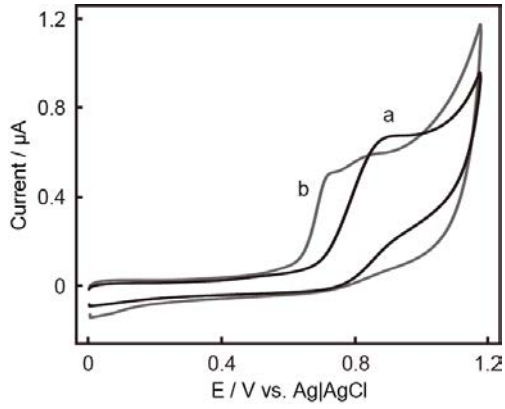


Fig. 1 CVs of (a) AO-labeled bacteria and (b) AO in phosphate buffer.

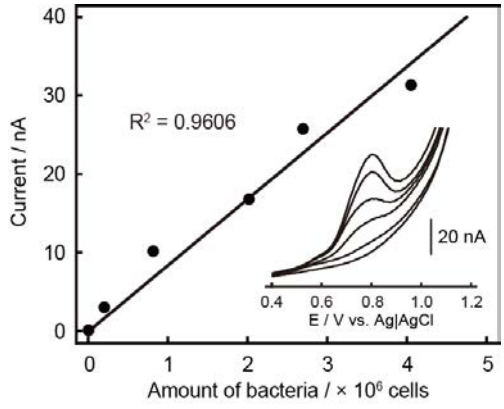


Fig. 2 Dependence of the oxidation current of DPV at 0.80 V on the amount of bacteria.

ポスターセッション
【電池（S8）】

1　日　目

PBT01～PBT16

PBT01

実験室系装置を用いた高エネルギーX 線による 電池製品及び無機正極材の透過 XRD 測定

○瀬尾公一[1]，Milen Gateshki[2]，Fabio Masiello[2]（スペクトリス(株)[1]，PANalytical B.V[2]）

Transmission XRD measurement through a prismatic Li-ion rechargeable battery cell and $LiCoO_2$ powder in a capillary using high energy X-ray by laboratory instruments

Koichi Seo,[1] Milen Gateshki[2], Fabio Masiello[2] (Spectris co., ltd.[1], PANalytical B.V.[2])

１．目的

高エネルギーX 線に対して高感度である Cd-Te をセンサーチップに用いた半導体高速検出器 Galipix^{3D} が新たに発売され、実験室装置を用いて Ag や Mo の特性 X 線(Kα 波長 λ=0.0561nm 及び λ=0.0709nm)を用いた XRD 測定が容易に可能となった。これら高エネルギーX 線は通常実験室で用いる Cu 波長と比較して高い透過力を持ち、電池セルを貫通して X 線回折を測定し結晶構造変化を測定可能である。また、デバイシェラー光学系[1]では層状化合物や針状化合物を反射法 XRD で測定する際に常に問題となる結晶配向を抑えて正確な回折強度比が得られることが期待できるため、有効性について検証した。

２．実験

PANalytical 社製、実験室 XRD 装置に X 線源として Ag 管球を用いた。入射光学系は検出器面に集光する X 線が得られる集光ミラーを用いた。この光学系を用いると試料サイズに依らず一定の高い分解能を得ることが可能である。市販携帯電話用角形電池パックを用いた測定では 20 分間の充電毎に装置に設置し XRD 測定を実施した。 $LiCoO_2$ 粉末は 0.5mm 径のキャピラリーに封入し装置にセットして XRD 測定を行った。 検出器はセンサ部分が Cd-Te によって作成され、Ag 波長に対して検出効率が 100%である Galipix^{3D} 検出器または X'Celerator 検出器を用いた。実験のセットアップを Figure1 に示す。

３．結果および考察

角形電池パックを用いた測定では Figure.2 に示すよう電池セルを貫通して正極材や負極の回折ピークが測定可能であり充電によって結晶構造が変化している様子が容易に観察可能であった。X'Celerator 検出器を用いた場合の測定時間は 1 スキャンあたり 1 時間 20 分とした。

$LiCoO_2$ 粉末のキャピラリー透過測定では、1 時間以下の測定でリートベルト解析に充分な品質のデータが得られ、High Score Plus ソフトウエアを用いて得られたデータの解析を試みた。リートベルト解析[2]の結果、配向関数を考慮せずとも S = 1.85 である良好なフィットが得られ、優先配向が生じていないデータが取得できたことが確認された。 配向を考慮せずとも良いため、これら層状化合物の XRD を用いた正確な定量値や席占有率の微細な変化が放射光を用いなくとも実験室装置を用いて容易に測定可能であることを期待できる結果であった。

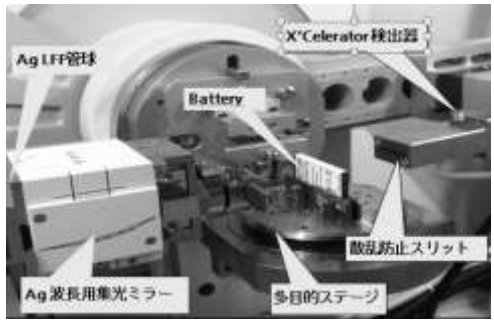


Figure1. Picture of experiment set-up

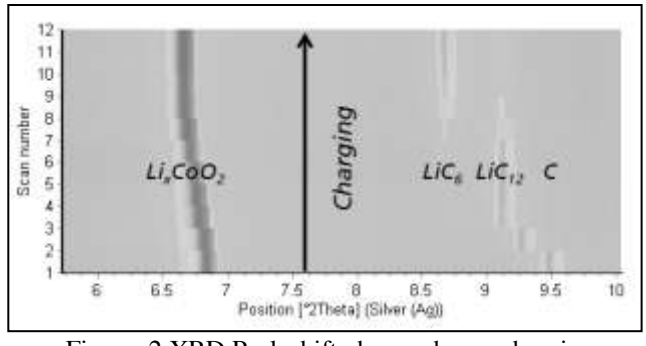


Figure. 2 XRD Peak shift observed over charging

[1] P. Debye and P. Scherrer, Phys. Z. **17**, 277 (1916)
[2]H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr., 2, 65 (1969)

PBT02

Li_4MoO_5 – $LiFeO_2$ 系正極材料の充放電反応機構と電極特性

○松原 崇, 藪内 直明 (東電大)

Electrochemical properties and reaction mechanisms of Li_4MoO_5 – $LiFeO_2$ binary system

Takashi Matsuhara and Naoaki Yabuuchi (Tokyo Denki Univ.)

1. 目的

酸化物イオンによる電荷補償を充放電反応に利用することで、リチウムイオン蓄電池用の正極材料のさらなるエネルギー密度の向上が期待できる。これまでに岩塩型超構造を有する Li_3NbO_4 や Li_4MoO_5 が新しい高容量正極材料のホスト構造として利用可能であり、特に Nb-Mn 系において酸化物イオンによる電荷補償が可逆的に進行することを報告してきた。[1, 2] 本研究では同じ岩塩型構造に由来する結晶構造を持つ Li_4MoO_5 と $LiFeO_2$ の二成分系 (x Li_4MoO_5 – $(1-x)$ $LiFeO_2$) に従って、鉄の割合を変えて材料合成を試み、得られた試料の電極特性と充放電反応機構の調査を行った。

2. 実験

水酸化リチウム、モリブデン酸リチウム、酸化鉄を乳鉢で混合し、その後、ペレットに成形し、空気中で焼成後、乳鉢で粉砕することで粉末試料を得た。得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折 (XRD) 法により測定し、電気化学的な特性評価は二極式電気化学セルを用いて行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に x = 1.0, 2/3, 1/2, 1/3, 0 (x Li_4MoO_5 – $(1-x)$ $LiFeO_2$) の試料の XRD 図形を示す。Li_4MoO_5 (x = 1) の結晶構造は Li と Mo が完全に規則配列した岩塩型超構造に分類可能であり、$LiFeO_2$ (x = 0) は Li と Fe が完全に不規則配列した岩塩型構造に分類されることがわかった。一方、$1/3 \leq x \leq 2/3$ の試料は Li_5ReO_6 型に由来する構造[2]となっていることが確認された。x = 1/2 の試料 ($Li_{1.42}Mo_{0.29}Fe_{0.29}O_2$) において酸化物イオンによる電荷補償が実現すれば、451 mAh g^{-1} という高容量が期待できる。そこで、炭素複合化処理を行った $Li_{1.42}Mo_{0.29}Fe_{0.29}O_2$ を用い電圧範囲を 3.95 – 4.8 V の間で変えて定電流充放電試験を行った際の初回充放電曲線を Fig. 2 に示す。初回充電時に理論容量の 80 % 程度の容量が実際に得られたが、放電時の分極が非常に大きいことが確認された。軟 X 線吸収分光法による測定の結果、充電時に超酸化物イオンの生成が確認され、これは、充電時に酸素の脱離を伴う不可逆的な反応が進行することを示唆する結果であった。

当日はこれらの結果を元に酸化物イオンによる電荷補償を利用する新しい材料の可能性を議論する。

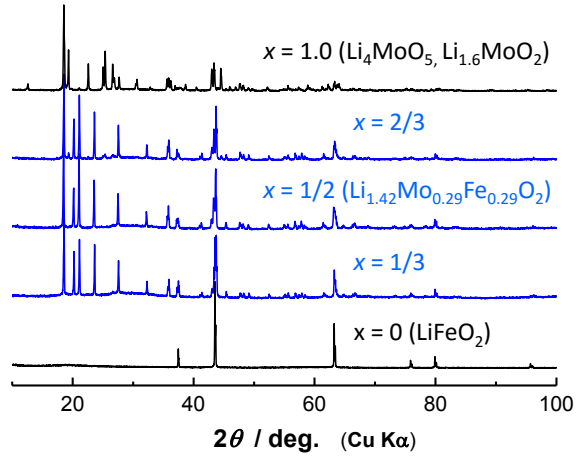


Fig. 1. XRD patterns of the samples; x = 0, 1/3, 1/2, 2/3, and 1.0 in x Li_4MoO_5 – $(1-x)$ $LiFeO_2$ system.

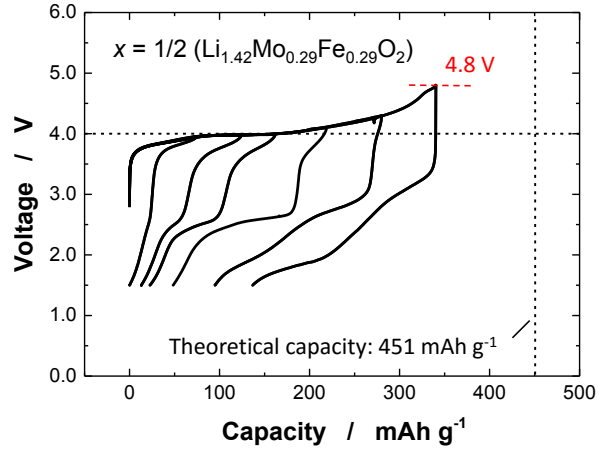


Fig. 2. Initial charge/discharge curves of the sample (x = 1/2 in x Li_4MoO_5 – $(1-x)$ $LiFeO_2$ system) in Li cells with different cut-off voltage.

(1) N. Yabuuchi *et al.*, *PNAS*, **112,** 7650 (2015).
(2) N. Yabuuchi *et al.*, *Chem. Mater.*, **28**, 416 (2016).

PBT04

V クラスターを正極活物質とする二次電池の性能と反応機構解明

○吉川浩史[1]，磯部仁[1]，王恒[1]（関西学院大[1]）

Charge/Discharge Performances of Rechargeable Batteries Using V Clusters as Cathode Active Materials and Elucidation of their Electrochemical Reaction Mechanism

Hirofumi Yoshikawa,[1] Jin Isobe,[1] and Heng Wang[1] (Kwansei Gakuin Univ.[1])

１．目的

近年、地球規模での環境問題やエネルギー問題などから、新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。中でも高性能な蓄電機能や電池特性を有する物質の開拓は、重要な研究課題の 1 つである。現在、二次電池の正極材料として、遷移金属酸化物が一般的に用いられているが、構造劣化のため理論容量の半分程度しか容量を得ることができない、充電速度が遅いなどの問題がある。このような問題を解決するうえで、遷移金属酸化物以外の活物質を探索かつ開発することは重要である。我々はこれまでに、多核金属錯体分子（分子クラスター）を正極活物質とする二次電池を開発してきた。また、XAFS を用いた電池の反応機構解明より、分子クラスターの一つである POM（$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$）が、放電過程において、24 電子もの超還元を示すため、この電池が従来のリチウムイオン電池よりも大きな放電容量を有することを明らかにした。本研究では、さらに高性能な分子クラスター系正極材料の開発を目的に、$Li_7V_{15}O_{36}(CO_3)$クラスター（V15 クラスター）などの V クラスターを正極活物質とする電池の充放電特性とその反応機構解明を行ったので報告する。

２．実験

ここでは $Li_7V_{15}O_{36}(CO_3)$クラスター（V15 クラスター）の場合について詳細を述べる。文献(1)に従って V15 クラスターを作製し、200℃で乾燥した後、正極活物質としてこれを 70 wt%含有する Li 電池を作製し、定電流法によりその充放電特性を計測した。次に、反応機構解明を行うため、SPring-8 BL01B1 を利用して、V15 電池の充放電中の in situ V *K*-edge quick XAFS 測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 は、200℃で乾燥した V15 クラスターを正極活物質とする Li 電池の充放電曲線である。これより、2 段階のプラトーを示しながら約 260Ah/kg の容量を示すことが分かる。

次に、この電池の充放電中の in situ V *K*-edge XAFS 測定の結果について述べる。Fig. 2 は 1 サイクル目放電中の V *K*-edge XANES スペクトルであり、吸収端が放電過程において低エネルギー側に、充電過程で高エネルギー側にシフトして元に戻るという可逆な変化が見られたことから、V イオンが充放電で可逆に酸化還元されることが分かった。吸収端エネルギーから価数変化を見積もったところ、V15 クラスター当たり約 14 電子の酸化還元が起きていることが明らかとなった。この電子数変化より計算される理論電池容量は実測の電池容量とほぼ一致し、V イオンの酸化還元によりこの電池は駆動していることが証明された。さらに、充放電中の活物質の構造変化を検討するため、V *K*-edge EXAFS スペクトルも解析したが、詳細は当日報告する。

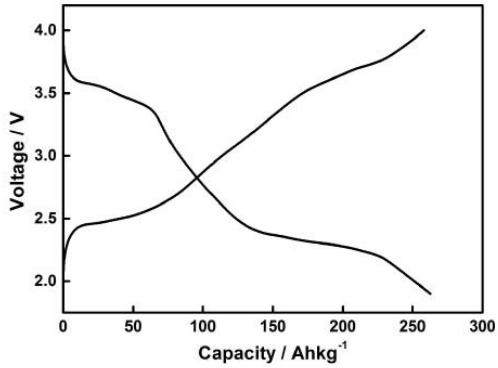


Fig. 1. Charge/discharge curves of V15 batteries.

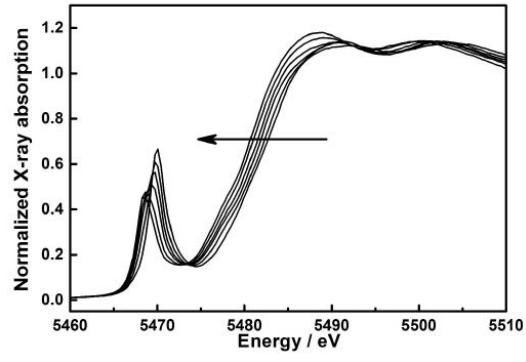


Fig. 2. V *K*-edge XANES spectra of V15 batteries.

(1) J.-J. Chen, M. D. Symes, H. N. Miras, L. Cronin et al, Adv. Mater., **27**, 4649‑4654 (2015)

PBT05

単層カーボンナノチューブによるリチウム空気電池空気極の設計

○野村 晃敬，伊藤 仁彦，久保 佳実（物質・材料研究機構）

Cathode Design of Lithium-Air Battery by Single-Walled Carbon Nanotube
Akihiro Nomura, Kimihiko Ito, and Yoshimi Kubo (National Institute for Materials Science)

１．目的

リチウム空気電池(LAB)の電池特性は空気極により律速されており、その材料設計はセルの電池特性を引き出す重要な鍵となっている。カーボンナノチューブ(CNT)は、その素材形状ゆえに、CNT のみでシート状に加工して空気極として利用でき、かつ、空気極における放電堆積物の付着・分解に伴う体積変化に柔軟に追随しうる点で、実用に耐える LAB セルに向けた空気極材料として適当でないかと考えられる。本研究では、シート状の単層 CNT を空気極に用い、その電池特性と充放電反応に伴う CNT 空気極の変化を調べた。

２．実験

単層 CNT(直径 2 nm)を isopropanol(IPA)および *N*-methylpyrroridone(NMP)中で超音波分散させ、吸引ろ過により溶媒を除去しシート状に加工した。φ16 mm(2 cm^2)にカットした CNT シートを空気極、1M LiTFSI/TEGDME を電解液として、セパレータ、φ16 mm Li 箔を積層してコインセル(CR2032)を作成し、空気極側に純酸素をフローさせた状態で充放電試験(電流 0.1 mA)を行った。試験後、分解したセルから CNT シートを取り出し、洗浄乾燥後、電子顕微鏡(SEM)により CNT シート空気極および放電堆積物の観察を行った。

３．結果および考察

IPA および NMP から作成した CNT シート(CNT-IPA、CNT-NMP)の SEM 観察から、それぞれ直径が 10-100 nm (平均 52 nm)および 10-500 nm (平均 145 nm)程度の CNT バンドルから構成されていることを確認した。Fig.1 に、様々な厚さで調製した CNT シートを空気極にもつコインセルの放電容量(2.0V 終止)をシート重量に対してプロットした結果を示す。ばらつきが見られるものの、各重量における最大放電量をみると、CNT-IPA では 5 mg までは CNT 重量に対し 5000 mAh/g の割合で放電容量が増大し、1 セル当たり最大 24 mAh まで放電した。一方 CNT-NMP では、時折 10 mAh 前後まで放電するセルが見られるものの、ほとんどのセルで 1.0 mAh 程度の放電容量にとどまった。SEM 観察から、放電後はトロイダル状(直径~100 nm)の放電堆積物が CNT バンドル間に堆積しており、X 線回折測定から堆積物が過酸化リチウム(Li_2O_2)であることを確認した。Fig.2 は 4.0 mAh 放電後の CNT シート断面の SEM 像と EDS 分析結果を示す。CNT-IPA では放電堆積物の Li_2O_2 に由来する酸素(O)がシート全体に分布しているのに対し、CNT-NMP では空気接触側に O の分布が集中しており、そこでトロイダル粒がバンドル間をすき間なく覆うように堆積している様子が見られた。より細いバンドルから成る CNT-IPA では、CNT-NMP より大きい反応表面積をもち、シート全体を使って放電堆積物を保持できるため、高い放電容量を達成できたものと考えられる。

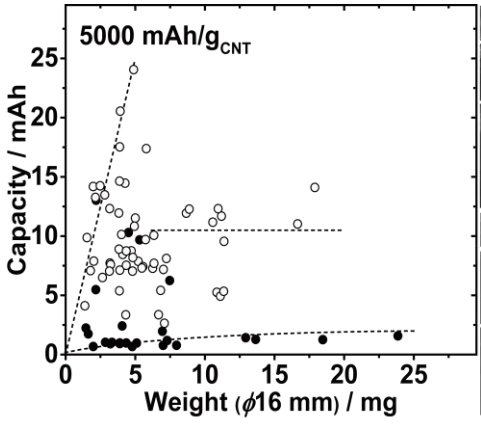


Fig.1 Discharge capacity of LAB coin cells plotted against the weight of CNT sheet air electrodes (CNT-IPA(○), CNT-NMP(●)).

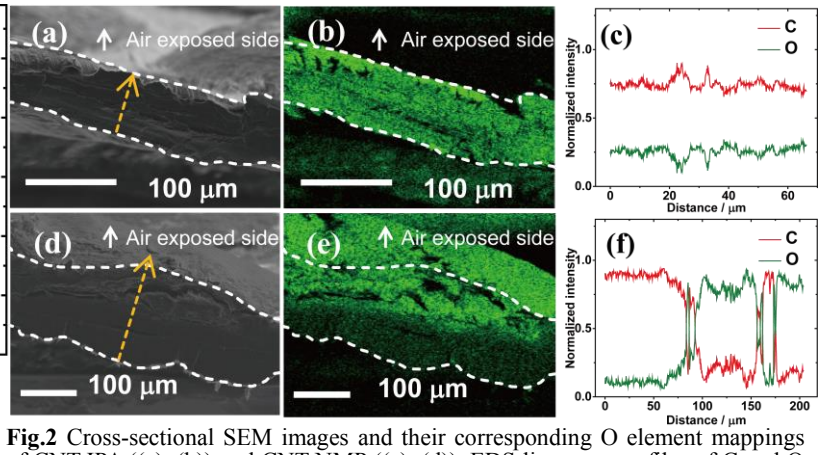


Fig.2 Cross-sectional SEM images and their corresponding O element mappings of CNT-IPA ((a), (b)) and CNT-NMP ((c), (d)). EDS line scan profiles of C and O elements through the orange dotted lines in (a) and (d) are shown in (c) and (f), respectively.

謝辞：本研究は、文部科学省委託事業ナノ材料科学環境拠点(GREEN)、および先端的低炭素化技術・特別重点領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)の支援を受けて行った。関係各位に感謝する。

PBT07

フッ化物イオンをキャリアとした全固体２次電池の正極反応機構解析

○森田善幸，中西康次，内本喜晴，小久見善八（京大）

Cathode Reaction Mechanism of All-solid-state Secondary Battery using Fluoride Ion Redox Carrier

Yoshiyuki Morita, Koji Nakanishi, Yoshiharu Uchimoto, and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

１．目的

我々は高エネルギー密度を期待できる電池系としてフッ化物イオンをキャリアとした多電子反応系の全固体二次電池を検討している。多電子反応系の二次電池は Mg^{2+}や Al^{3+}等の多価カチオンキャリアを用いた報告が主流であるが、キャリアイオン半径は Li^{+}より小さいものの、電解液中では複雑な錯体構造や溶媒和により拡散半径がイオン半径の 2～4 倍程度に増大し、また活物質固相中では多価カチオンのクーロン力の影響が大きく、高速拡散（高負荷充放電）への対応が課題とされている。これらの課題軽減のために、比較的イオン半径の小さいフッ化物イオンを固体電解質経由でシングルイオン伝導させ、多価遷移金属のフッ化/脱フッ化反応が実現できれば、高負荷充放電と高エネルギー密度を両立できる可能性があると考えている。この電池系に近い構想は 1970 年代に提唱[1]され、近年では Fichtner[2]が充放電結果を報告しているが、可逆性や反応機構には不明点が多い。本報告では正極反応に着目し、フッ化物イオンの移動による Cu 金属のフッ化/脱フッ化反応と充放電曲線の相関について検討した結果を報告する。

２．実験

正極層は Cu 粒子/導電助剤/$PbSnF_4$ 固体電解質の各粉末を混合した合剤電極から構成し、ペレット成型した $PbSnF_4$ 固体電解質層に圧着した。負極層は形成せずに、$PbSnF_4$ 固体電解質層自体の脱フッ化/フッ化による自己形成型負極反応を用いて定電流充放電を行った。充電末における Cu 活物質のフッ化形態はクライオ TEM/EDX/電子線回折で確認し、充放電過程の活物質電子状態は Cu K 吸収端に着目し operando XANES 測定（蛍光収量/SPring-8 BL28XU）および ex-situ XANES 測定(全電子収量/SPring-8 BL28XU)を実施した。

３．結果および考察

Fig. 1 に初回充放電曲線を示す。2 電子反応である Cu から CuF_2 へのフッ化反応理論容量（843 mAh/g）に対して利用率 50%前後の充放電容量が得られた。充電/放電曲線ともに 2 段のプラトーが確認されたが、Gibbs エネルギーから計算される理論電圧は 0.651 V であるため、充電末期および放電開始直後のプラトーは副反応であると考えられる。

この初回充放電過程に対応する Cu K 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。別途測定した標準スペクトルとの比較より、充電過程では CuF_2、放電過程では Cu 金属の生成がそれぞれ起きていると思われるが、放電末では完全な Cu 金属まで脱フッ化が完了しておらず、残存した CuF_2 が初回不可逆容量の発生要因であると考えられる。当日は各電圧プラトーでの反応機構を含め、充放電過程における活物質組成の変化について全電子収量の結果を併せて報告する。

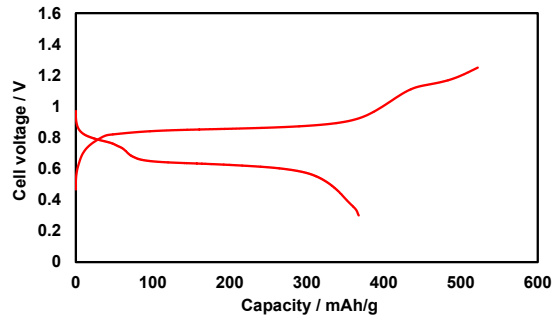


Fig. 1. First charge/discharge profiles of Cu/conductive agent/$PbSnF_4$ composite cathode.

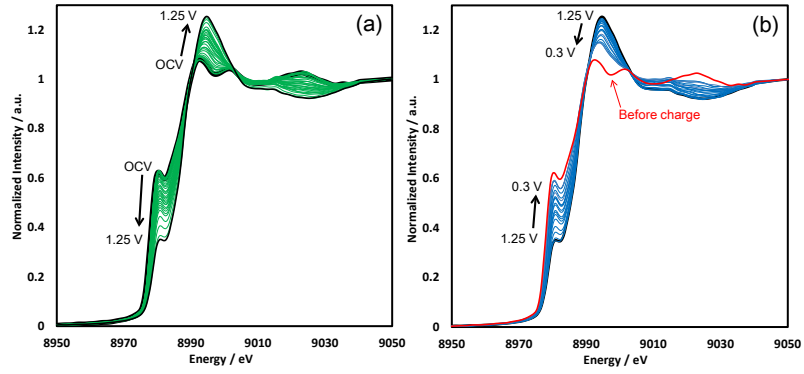


Fig. 2. Cu K-edge XANES spectra in the (a) first charging, and (b) first discharging.

(1) J. H. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.* **123**, No.1, 10(1976)
(2) M. A. Reddy, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059(2011)

謝辞：本研究は、NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業/RISING」において行われたものであり、関係各位に深く感謝致します。

PBT08

電析法による $LiCoO_2$ 正極薄膜の合成　～全固体電池の作製に向けて～

○吉田 有希，水野 晃爾，園山 範之（名工大院工）

Synthesis of $LiCoO_2$ thin film by Electro-Deposition Method　~For the Fabrication of All-Solid Lithium Ion Battery~

Yuki Yoshida, Teruchika Mizuno, and Noriyuki Sonoyama (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

可燃性の有機電解液の代わりに難燃性の酸化物系固体電解質を用いた全固体電池は、発火や液漏れ等の危険性がなく、高い熱安定性や高エネルギー密度等の特性が期待できる。しかし、電極/電解質界面が固固界面となるため、界面抵抗が大きいことが課題として挙げられる。その改善のため様々な薄膜合成法が研究されているが、当研究室では電析法に注目した。電析法は、従来の薄膜合成法である蒸着法などに比べて低コストであり、比較的容易な操作でありながらも緻密な薄膜コーティングが可能であるという特徴を有している。これまでに電析法を用いたリチウムイオン電池正極材料のナノ粒子薄膜の合成・評価を行ってきた。[1, 2] 本研究では、固体電解質上に正極材料の直接合成を試みた。合成した薄膜は Raman 分光測定、SEM 等を用いて構造解析を行い、全固体電池を作製して電気化学特性を評価した。

２．実験

ガーネット型固体電解質 $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ (LLZNb)[3] は固相法により合成した。Li_2CO_3, La_2O_3, ZrO_2, Nb_2O_5 粉末を混合し、ペレット成形したのちに仮焼(950℃, 5 h)を行った。試料を粉砕したのちに再びペレット成形し、本焼(1200℃, 8 h)を行った。電析を行う前処理として、LLZNb 上に Au スパッタリングまたはカーボンコートを施した。Au 層の厚さは約 25 nm とした。カーボンコートは、LLZNb に約 0.1 M のスクロース溶液をディップコートし、80℃の乾燥機で 30 min 乾燥という行程を 5 回繰り返した後、Ar 雰囲気下で 650℃, 6 h の条件で焼結することで行った。LLZNb への $LiCoO_2$(LCO)の前駆体であるコバルト酸化物膜の電析は、約 40℃の酸素飽和状態にした 2 M $CoSO_4$ 溶液中で、対極に Au 板を用いて 100 mC の電気量を流すことで行った。得られた電析膜上に、1 M LiOH 溶液を滴下して焼結することで LCO 薄膜を合成した。各構成部の同定は XRD および Raman 分光測定を用いて行った。作製した試料と、金属リチウム負極を用いて全固体電池を作製し、インピーダンス測定および定電流充放電測定を行った。試料の断面は SEM, EDS 測定を用いて評価した。

３．結果および考察

合成した電解質の X 線回折図形が、文献[4] のピークパターンと一致したことから、固体電解質 LLZNb の合成を確認した。しかし、この試料のイオン導電率を AC インピーダンス法により評価したところ、室温で約 1.3×10^{-5} S/m 程度であった。

LLZNb 上に Au スパッタまたはカーボンコートを施し、コバルト酸化物の電析を行った。このとき、固体電解質内への溶液の浸透を防ぐため、電析面以外はフッ素エラストマーで覆い実験を行った。断面の EDS 測定の結果から、電析面以外からは Co イオンは検出されなかった。この電析膜に LiOH 溶液を滴下した後、焼成した試料の Raman 分光測定を行ったところ、得られた Raman ピーク位置が文献[5] のピークと良い一致を示したことから、Au・カーボンどちらの電析面でも固体電解質上に正極材料を直接合成できることを実証した。

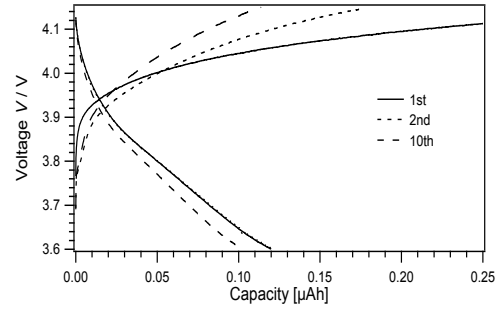


Fig.3 Charge-discharge curves of the $LiCoO_2$/LLZNb(Au spattering)/Li battery at 0.5 μA.

作製した試料および金属 Li 負極を用いた全固体電池の定電流充放電測定の結果を Fig.1 に示す。Au スパッタを施した試料については、約 0.1 μAh 程度の容量が得られたが、カーボンコート試料についてはサイクルを重ねた際大きな容量劣化が見られた。

４．参考文献

(1) Z. Quan, *et al, J. Power Sources,* **244**, (2013) 375
(2) N. Sonoyama, *et al, Solid State Ionics,* in press.
(3) S. Ohta, *et al*, *J. Power Sources*, **196**, (2011) 3342
(4)豊田中央研究所　特開　2013-37992
(5) Z. Wanga, *et al, Solid State Ionics*, **175**, (2004) 241

PBT09

Enhanced the rate capability of $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers cathode material by conductive polymer coating

○ Cheong Kim[1,2], Soo-Gil Park[2], Hiroki Habazaki[3],Jong-Tae Son[1]

(Korea Nat`l Univ. Transport.[1],Chungbuk Nat`l Univ.[2], Hokkaido Univ.[3])

Electrochemical performance of cathode materials for lithium-ion battery

Cheong Kim,[1,2] Soo-Gil Park,[2] Hiroki Habazaki[3] and Jong-Tae Son[1]

(Korea Nat`l Univ., [1] Chungbuk Nat`l Univ.,[2] Hokkaido Univ.[3])

---

1. Introduction

Recently, $Li[Li_xM_{1-x}]O_2$ (M = Mn, Ni, Co) have been studied as promising cathode materials for next generation lithium ion batteries because of their high discharge capacities in excess of 200 $mAhg^{-1}$ on cycling to 4.8 V. [1-3] However, their electronic conductivity is relatively lower than other cathode material and the poor high rate capability occurs due to the chemical side reactions between the cathode and electrolyte such as HF attack. [4-6] Surface modification of cathode materials with a conductive polymer is quite beneficial with respect to the delivery of the original capacity without a reduction of the amount of the electrochemically active element in the parent cathode materials. Among various conductive polymers, polyaniline has long been a very favorable material in various electrical devices due to adjustable conductivity, perfect process ability, and special redox activity. In this study, we synthesized the coating on the $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers using conductive polyaniline for lithium-ion battery. Polyaniline coated at layer of cathode material could efficiently catalyze the intercalation/ deintercalation of lithium ions without any additive, give the lithium ion battery much higher discharge capacity and keep relatively good cycle stability after an initial charge and discharge.

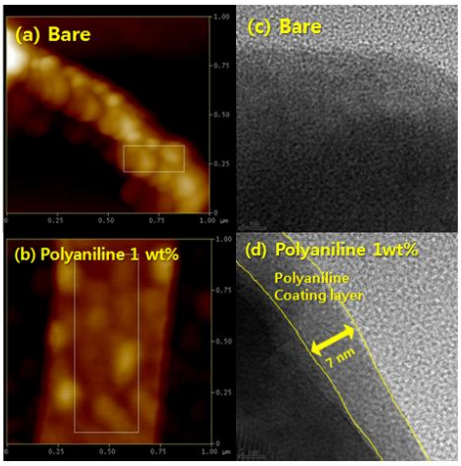


Figure 1. AFM image of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers (a), 1wt% coated polyaniline coated nanofibers (b), TEM image of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers (c) and 1wt % coated polyaniline coated nanofibers.

2. Experimental

We synthesized $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers via electrospinning with a DC voltage in the range from 15 ~ 20kV. After the electrospinning, the nanofibers were dried in a vacuum oven at 100 °C for 24 h and calcined at 700 °C for 5 h in Ar atmosphere. Polyaniline was dispersed in N-methyl pyrrolidone (NMP) at a concentration of 1 wt %. The $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers were immersed in the polymer solution, and the mixture was stirred at 25 °C for 24 h to induce surface coating of the $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers. After filtering, the surface-modified $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers were finally obtained.

3. Result & Discussion

Figure 1 shows the TEM images of 1 wt% PANI coated $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers. The edge of the 1 1 wt% PANI coated $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ nanofibers is covered with a thin thickness layer (average thickness ≤ 20 nm) with uniform dispersion. Figure 2 shows AFM images of (a) Li-rich nanofibers and (b) 1 wt% PANI coated cathode materials, in order to compared surface morphology and confirm the coated layer on the surface. From the 1 wt% PANI coated sample, the roughness average was reduced to 3.65 nm. This result means that the 1 wt% PANI coated particle has a lower surface area than the Li-rich nanofibers. Low surface area of the primary particles is effective for reducing the contact area with the electrolyte. Therefore, it is possible to reduce the chemical side reactions with the electrolyte.

(1) H. J. Noh, S. J. Youn, C. S. Yoon and Y. K. Sun, *J. Powersources* **233**, 121 (2013).
(2) Q. Liu, K. Du, H.W Guo, Z. D. Peng, Y. B. Cao and G. R. Hu, *Electrochim. Acta* **90**, 350 (2013).
(3) S. H. Ju, I. S. Kang, Y. S. Lee, W. K. Shin, S. H. Kim, K. M. Shin and D. W. Kim, App. *Mater. Inter.* **6**, 2546 (2014).
(4) P. Zhang, L. Zhang, X. Z. Ren, Q. H. Yuan, J. H. Liu and Q. L. Zhang, *Synthetic Metals* **161**, 1092 (2011).
(5) H. J. Lee, K. S. Park and Y. J. Park, *J. Powersources* **195**, 6122 (2010).
(6) K. J. Kang, J. H. Kim, S. W. Lee and Y. K. Sun, *Electrochim. Acta* **50**, 4784 (2005).

PBT11

液相加振法による Li_3PS_4 固体電解質と三元系正極活物質 NMC からなる複合体の調製と電気化学的特性

○松田麗子，Nguyen H.H.Phuc，東翔太，戸谷光尋，森川桂，武藤浩行，松田厚範（豊橋技科大）

Preparation and Electrochemical Properties of Compositions Consisting of Liquid-Phase Shaking-derived Li_3PS_4 Solid Electrolyte and Ternary Cathode Active Material NMC

Reiko Matsuda, Nguyen H.H. Phuc, Syota Azuma, Mitsuhiro Totani, Kei Morikawa, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda
(Toyohashi University of Technology)

１．目的

携帯電話やノートパソコンなどの電子機器の普及によりリチウム二次電池の重要性はますます高まっている。近年、液漏れなどの問題点を改善するために全固体型の電池が盛んに研究されている。この電池では液体電解質に代わるイオン伝導性の高い固体電解質の開発が重要である。中でも硫化物系の電解質は高いイオン伝導性が得られることが知られている[1),2)]。我々はこれまでに液相加振法（LS 法）により Li_2S-P_2S_5 系硫化物電解質を合成し、簡便にかつ効率よく回収することができることを報告してきた[3)]。本研究では LS 法により硫化物系電解質と三元系の正極活物質 NMC を複合化させて正極合材を作製した。この合材を用いて全固体リチウム電池を構築し、その電気化学的特性を評価した。

２．実験

試薬粉末 Li_2S および P_2S_5 を重量比で 3:1 となるように混合し、プロピオン酸エチルを加えてジルコニアボールと共に振とう機で 6 時間振とうした。得られた前駆体スラリーを遠心分離し溶媒を除去した後 170℃で減圧乾燥して硫化物系固体電解質粉末を得た。作製した電解質粉末を SEM、XRD、Raman 分光を用いて評価を行った。また、ペレット状に加圧成型し、交流インピーダンス法により導電率を測定した。得られた前駆体スラリーに表面処理を施した $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NMC) を添加して混合した後、溶媒を除去し、170℃で減圧乾燥して正極合材を得た。得られた粉末を電解質粉末と共にペレット状に加圧成型し、負極をインジュウム箔とした全固体リチウム二次電池を構築して充放電試験を行った。また、得られた電解質スラリーと NMC を電気泳動堆積法（EPD 法）により複合化した薄膜の作製を試みた。

３．結果および考察

得られた $75Li_2S \cdot 25P_2S_5$ 固体電解質の SEM 像を Fig.1(a)に示す。メカニカルミリング法（MM 法）で作製したもの Fig.1(b)と比較すると LS 法で作製した固体電解質は微細な粒子であることがわかった。LS 法で作製した前駆体スラリーと表面処理を施した NMC と混合し超音波処理したものの SEM 像を Fig.2 に示す。これにより電解質が NMC の周りに観察されより均一に分散していることがわかった。ポスターでは、得られた正極複合体の電気化学特性と超音波印加、静電相互吸着および EPD を用いた複合化手法についても詳しく報告する。

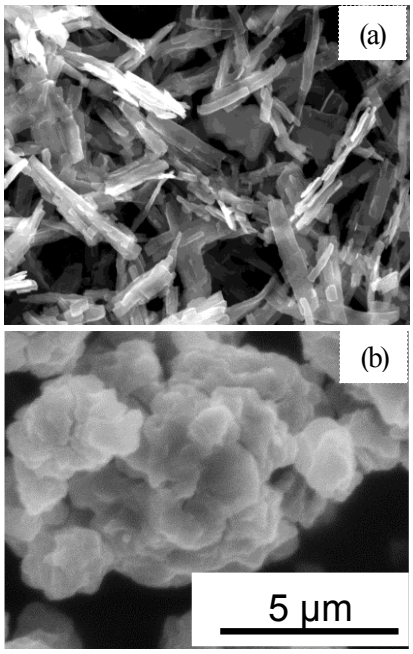


Fig. 1　SEM images of $75Li_2S \cdot 25P_2S_5$ electrolytes prepared by (a)LS method (b)MM method

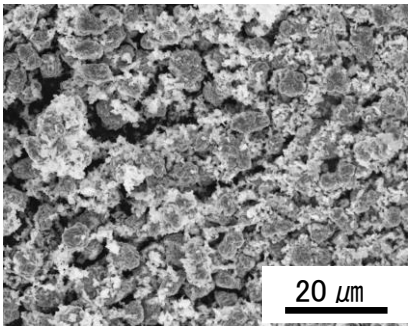


Fig.2　SEM image of surface treated NMC with $75Li_2S \cdot 25P_2S_5$ electrolytes.

謝辞：本研究は科学技術振興機構（JST）の先端的低炭素技術開発特別重点領域世代蓄電池（ALKCA-SPLING）によって実施された。関係各位に感謝いたします。

1) N Kamaya, R. Kanno et al, *Nature Materials*, **10**, 682-686 (2011
2) A. Hayashi, K. Minami, F. Mizuno and M. Tatsumisago, *J. Mater. Sci.*, **43**, 1885-1889 (2008)
3)N.H.H. Phuc, K. Morikawa, M. Totani, H. Muto, A. Matsuda, *Solid State Ionics*, **285**, 2-5 (2016)

PBT12

ポリマー材料を用いた SiOC 複合負極の作製と評価

（阪府大院工）○船橋誓良，李柏辰，岡本尚樹，齊藤丈靖

High capacity SiOC anode for lithium ion battery by polymer materials
Chikara Funahashi, Li Bochen, Naoki Okamoto, Takeyasu Saito
(Dept. of Chemical Engineering, Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

近年、リチウムイオン電池の高出力・高容量化が要求されている。しかし、負極材料のグラファイトは理論容量（372 mAh/g）に漸近している。そこで、より理論容量の大きなシリコン（4200 mAh/g）等、新規負極材料の開発が進んでいる [1]。しかし、シリコンは充放電の際のリチウムの挿入・脱離により膨張・収縮することで、崩壊、欠落し、充放電のサイクル寿命が短いことが難点である [2]。非晶質の SiOC 負極材料が高いサイクル特性、容量を示すと報告されている [3]が、組成やナノ構造をプロセス的に制御するには至っていない。本研究ではテトラエチルオルトシリケート（TEOS）、官能基の異なるポリジメチルシロキサン(PDMS)を使いゾルゲル法により銅箔上に直接 SiOC 負極を直接成膜し、安価、大面積な SiOC 負極材料の作成を検討した。

２．実験

サンプルの作成には、TEOS:PDMS:エタノール:蒸留水 =1:1:6:3 のモル比で調製した溶液をビーカー内で 30 分間 50℃で加熱撹拌し、SiOC 成膜用ゾル液を作製した。PDMS はそれぞれ末端メチル基、末端シラノール基、側鎖フェニル、側鎖アルキル基、側鎖ポリエーテル基を使用した。作製したゾル液をスピンコーター（1000 rpm）で銅箔（1 cm × 1 cm）上に塗布し、電気炉内で昇温時間 30 分で 3 時間、300℃で焼成することで電極を作製した。作製した電極を負極、Li 金属を正極、1 M LiPF6 (EC:DMC=1:2)の電解液を用いてコイン型セルを作製し、電位 0.05-3.0 V、電流密度 100 μA/cm^2 で充放電試験を行った。また X 線小角散乱測定で細孔分布を測定した。

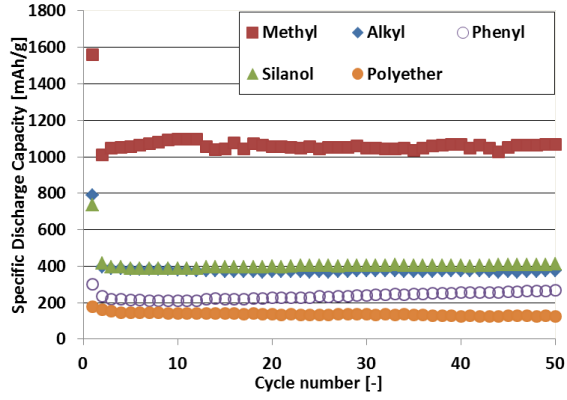


Fig. 1 PDMS functional group dependency of cycle performance of SiOC composite

３．結果および考察

Fig. 1 に官能基の異なる PDMS で作製した電極について定電流充放電試験を行った結果を示す。末端メチル基の PDMS を使用して作製したサンプルは初回の放電容量が約 1600 mAh/g であり、100 サイクル後の放電容量が約 1200 mAh/g を維持していたのに対し、他の官能基 PDMS で作製したサンプルは、容量が高いものでも初回の放電容量が 800 mAh/g であり、100 サイクル後では約 370 mAh/g 程度という結果であった。また充放電曲線をとると 0.25 V 付近のプラトーは見られず、1 次関数的な直線が得られたため今回作製した SiOC 電極はキャパシタに近い充放電を行っていると考えられる。Fig. 2 に官能基の異なる PDMS で作製した電極の X 線小角散乱測定の結果を示す。放電容量が大きかった末端メチル基 PDMS による電極はミクロ孔と思われる 6 nm 以下の鋭いピークが観察された。これが細孔表面、活物質内部両方のリチウムイオン吸収を助長し、放電比容量を増加させたと考えられる。

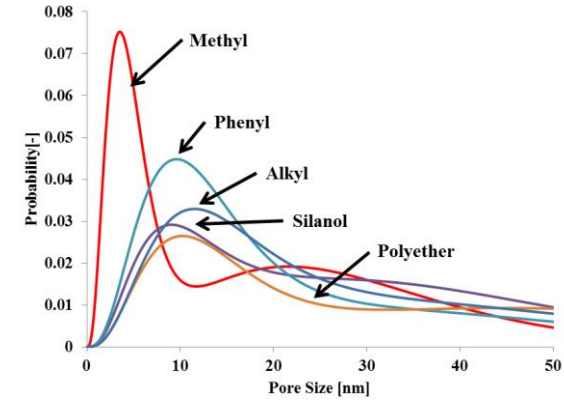


Fig. 2 Pore size distribution of SiOC composite anode

(1) S. Bourderau *et al.*, J. Power Sources, **81**, 233 (1999).
(2) J. Shen *et al.*, J. Power Sources, **196**, 5945 (2011)
(3) H. Nara *et al.*, Energy Environ. Sci., **5**, 6500 (2012).

PBT13

硫化物固体電解質を用いた正負電極複合体シートの作製と充放電特性

○高橋雅也[1]，山本真理[1]，小林靖之[1]，池田慎吾[1]，作田敦[2]，Nguyen H. H. Phuc[3]，武藤浩行[3]，松田厚範[3]
（阪市工研[1]，産総研[2]，豊橋技科大[3]）

E Preparation of Composite Cathode and Anode Sheets using Sulfate Fine Solid Electrolyte and Their Charge - Discharge Properties for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries

Masanari Takahashi,[1] Mari Yamamoto,[1] Yasuyuki Kobayashi,[1] Shingo Ikeda,[1] Atsushi Sakuda,[2] Nguyen H.H. Phuc,[3] Hiroyuki Muto,[3] Atsunori Matsuda[3]
(Osaka Municipal Technical Research Institute,[1] AIST ,[2] Toyohashi University of Technology[3])

１．諸言

リチウムイオン二次電池の有機電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池は、安全性・信頼性の高い革新的二次電池として期待されている。現状、硫化物系固体電解質を用いた全固体電池は、電極活物質と固体電解質を乳鉢混合した電極複合体と、固体電解質粉末を圧粉成型して作製される。我々は、複合体スラリーを塗工しシート化することにより、正極複合体層の厚膜化、正極活物質の比率向上を実現し、正極複合体重量当たりのエネルギー密度を向上させることを目的としている。本発表では、固体電解質の微細化により、電極複合体内の活物質比率を増加させても、良好なイオン伝導パスを構築できたことを報告する。

２．実験方法

$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$ ガラス固体電解質(SE)は、メカニカルミリング(MM)法で合成し、粒径約 10μm の粗大 SE 粒子[1]を得た。さらにそれを湿式ボールミルで粉砕し 1～2μm の微細 SE 粒子[2]を得た。また、液相振とう（LS）法で 1μm 以下の超微細 SE 粒子[3]を得た。

$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC)に $LiNbO_3$ 薄膜をコートした正極活物質と、$75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$(粗大 SE 粒子、微細 SE 粒子、超微細 SE 粒子)、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダーを、NMC:SE:AB:Bin＝75:25:2.25:1～90:10:2:3 で *n*-デカンもしくはアニソールと混合し、遊星式撹拌脱泡装置を用いて正極スラリーを作製した。これを Al 集電箔に塗工、乾燥することで正極シートを作製した。固体電解質粉末(80 mg)を一軸コールドプレスし、9.5mmφ に打ち抜いた正極シート、および対極として In シートではさみ、全固体型ハーフセルを構築した。負極も同様に、活物質として黒鉛を用い、黒鉛:SE:AB:Bin＝58:42:2.25:1～70:30:2.25:3 で負極スラリーを作製し、これを Cu 集電箔上に塗工、乾燥し、負極シートを作製した。対極には In-Li を用い全固体ハーフセルを構築した。打ち切り電圧を、正極では 3.7～2.0 V (vs. In)、負極では-0.57～0.88 V (vs. In-Li)とし、電流密度 $64\mu Acm^{-2}$、室温で定電流充放電測定を行った。また、初期充電後に交流インピーダンス測定を周波数 1 M～0.01 Hz で行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)による正極シート断面の元素マッピングにより分布状態を評価した。

３．結果と考察

Fig. 1 に、正極複合体シートに粗大 SE 粒子、微細 SE 粒子、超微細 SE 粒子を使用した全固体セルの初期充放電曲線を示す。正極複合体シートに粗大 SE 粒子を用いた場合、NMC:SE=75:25 および 80:20 では初期放電容量がそれぞれ 85、15 mAh g^{-1} (NMC)となり、NMC 含有率を増加させると大幅に容量が低下した。一方、微細 SE 粒子を用いると、NMC:SE=80:20 で 120 mAh g^{-1} (NMC)、超微細 SE 粒子では NMC:SE=90:10 において 145 mAh g^{-1} (NMC)の高い放電容量を示した。また、負極複合体シートにおいても、粗大 SE 粒子を用いた場合は、黒鉛:SE=58:42 において 200 mAh g^{-1}（黒鉛）だが、微細 SE、超微細 SE 粒子を用いた場合、300 mAh g^{-1}（黒鉛）、さらに、超微細 SE を用いることで、黒鉛:SE=70:30 において 290 $mAhg^{-1}$（黒鉛）の高容量を示した。また、微細 SE を用いた場合、活物質周辺の SE が均一に分布し良好なイオン伝導パスが構築されていた。

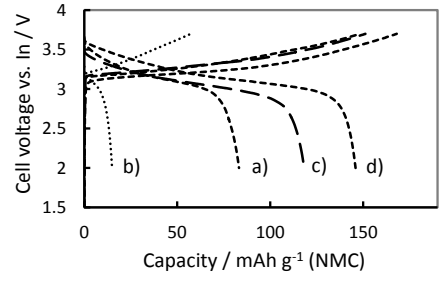


Fig. 1 First charge-discharge curves of the all-solid-state half cells using a) course SE powder in positive electrode sheet with NMC:SE = 75:25, b) course SE powder with NMC:SE = 80:20, c) fine SE powder with NMC:SE = 80:20 and (d) ultra-fine SE powder with NMC:SE = 90:10.

電極活物質含有量を高め、電極複合体シートの高容量化を図るには、固体電解質の微細化が有効であることが明らかとなった。

謝辞　本研究は JST ALCA-SPRING からの委託を受け実施したものであり、関係各位に感謝致します。

(1) A. Hayashi *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.,* 84 [2] 477 (2001).　(2) JP 2012-212652.
(3) Nguyen. H. H, Phuc ら、第 41 回固体イオニクス討論会講演要旨集、講演 2A-01, 札幌 2015.

PBT14

TiO_2(B)の新規固相合成法の開発とその充放電特性

○松本正憲，春田正和，土井貴之，稲葉 稔（同志社大）

Development of a novel solid phase synthesis method for TiO_2(B) and its charge-discharge properties as a negative electrode material for lithium ion batteries

Masanori Matsumoto, Masakazu Haruta, Takayuki Doi, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

１．目的

大型リチウムイオン電池の負極として 1.0 V (vs. Li^+/Li)以上の電位で作動し、安全性が高い高電位負極が注目されている。なかでも、TiO_2(B)は大きな理論容量（335 mAh g^{-1}）を有する。当研究室では、TiO_2(B)の固相合成法を開発してきたが、粒子形態が針状であるため電極の充填密度が低く、エネルギー密度の低下を招くことが問題であった [1]。そこで本研究では、針状粒子に成長しにくい TiO_2(B)の合成を目的として、前駆体に斜方晶の $NaLiTi_3O_7$ を用いた TiO_2(B)の新規合成法を検討し、合成試料の充放電特性を評価したので報告する。

２．実験

Na_2CO_3、Li_2CO_3、アナターゼ型 TiO_2 をモル比 1:1:6 で混合し、大気下、950°C で 12 時間焼成して前駆体 $NaLiTi_3O_7$ を得た。これに $LiNO_3$ を加えて、400°C で 8 時間保持してイオン交換を 3 回繰り返すことにより $Li_2Ti_3O_7$ を作製した。続いて、$Li_2Ti_3O_7$ を 60°C の 0.05 M 塩酸中で 5 時間処理してイオン交換することによって $H_2Ti_3O_7$ 前駆体とした。この前駆体を大気雰囲気中、350°C で 5 時間保持して脱水処理を行い、TiO_2(B)とした。合成した TiO_2(B)粉末にアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデン、1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーを作製し、これを Cu 箔上に塗布した後、80°C で真空乾燥させて合剤電極を得た。これを作用電極とし、対極に Li 金属、電解液に 1 M $LiPF_6$/エチレンカーボネート+ジメチルカーボネート混合溶液(重量比 1:2)を用いて二極式コインセルを組み、測定温度 30°C、電圧範囲 3.0-1.0 V、C/6 レートの定電流モードで充放電試験を行った。

３．結果および考察

$H_2Ti_3O_7$を脱水処理して得られた粉末の粒子形態は全て不定形であり、針状の粒子は観察されなかった。XRD パターンをFigure 1に示す。14, 15, 24, 29° 付近にTiO_2(B)に帰属される回折ピークが認められ、TiO_2(B)の生成が示唆された。しかし、アナターゼに由来する大きな回折ピークが25, 37°付近に現れており、また、前駆体も残存していた。

Table 1に$H_2Ti_3O_7$を脱水処理して得られた粉末をWPPF(Whole Powder Pattern Fitting)法により定量分析した結果を示す。TiO_2(B)は全体の38.1%にとどまり、未反応の前駆体が52.8%も存在していることがわかった。これは、$Li_2Ti_3O_7$のLi^+/H^+交換が完全に進んでいないことに起因して、脱水されずに残存したためと考えられる。

得られた試料を用いて充放電試験を行った結果、1.6 V(vs. Li^+/Li)付近に作動電位をもつTiO_2(B)に特有な充放電曲線が得られ、50サイクル後の放電容量維持率は90.8%であった。

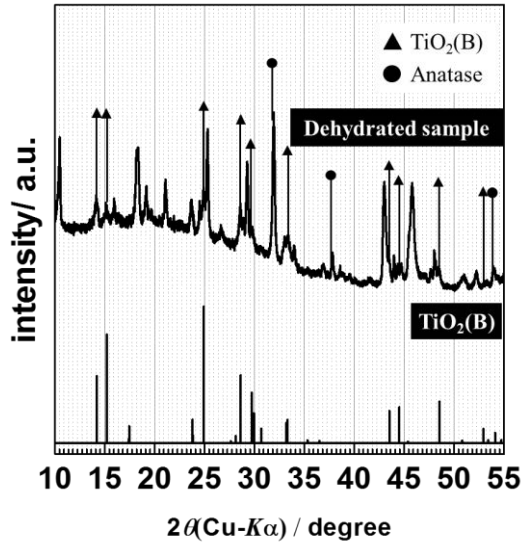


Figure 1. XRD pattern of the resultant powder dehydrated at 350°C for 5 h.

Table 1. Component ratio of the resultant powder quantitative determined by WPPF.

	Anatase	TiO_2(B)	Precursor
Dehydrated sample (%)	9.6	38.1	52.8

参考文献

(1) M. Saito *et al.*, *J. Power Sources* **244**, 50 (2013).

PBT15

鉄/空気電池における酸化鉄多孔体負極の特性評価

○鈴木翼[1]，Tan Wai Kian[1]，河村剛[1]，武藤浩行[1]，松田厚範[1]，
坂本尚敏[2]，林和志[2]（豊橋技科大[1]，神戸製鋼所[2]）

Characterization of Iron Oxide Porous Bodies for Iron / Air Battery

Tsubasa Suzuki,[1] Tan Wai Kian,[1] Go Kawamura,[1] Hiroyuki Muto,[1] Atsunori Matsuda,[1]
Hisatoshi Sakamoto,[2] and Kazushi Hayashi[2] (Toyohashi Univ. Technol.,[1] Kobe Steel, Ltd.[2])

１．目的

金属/空気電池は、正極活物質に空気中の酸素、負極活物質に金属を用いる電池であり、正極活物質を充填する必要がなく大部分を負極活物質に充填することができることから、単位重量当たりのエネルギー密度が高い電池の一つとして注目されている。鉄は資源的に豊富で安価であり、また 3 価まで酸化還元反応ができることからも負極材料として大きな放電容量が期待できる。さらに、負極材料の鉄は、デンドライトが形成されず、2 次電池として期待されている。我々はこれまでに、静電吸着複合法や電着法等、集電体に鉄系粒子を付着させた負極についての研究を行っている[1]。本研究では、鉄の表面利用効率を維持しつつ充放電時の特性劣化の改善を目的に、静電吸着複合法を用いた酸化鉄多孔体を作製し、充放電特性評価を行った。

２．実験

静電吸着複合法を用いて、鉄スポンジ(粒径約 5 μm)をポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド(PDDA)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS)、PDDA の順に処理し正に帯電させ、鉄粒子(粒経約 45 μm)を PSS、PDDA、PSS の順に処理し負に帯電させた。さらに、鉄スポンジと鉄粒子を混合し、鉄の複合粒子を作製した。作製した複合粒子をスリップキャスト法で成形、焼結を行うことで多孔体を作製した。焼結条件を室温から 800 ℃まで昇温し 800 ℃で 1 時間加熱し焼結したもの(酸化鉄多孔体)と昇温過程を省略し 800 ℃で 20 分間加熱し焼結したもの(鉄多孔体)を負極材料とした。作製した多孔体負極材料の構造を SEM で観察し、水酸化カリウム水溶液中でサイクリックボルタンメトリー法により酸化還元挙動を評価した。充放電試験は作用電極に作製した酸化鉄多孔体と鉄多孔体、参照電極は Hg/HgO(1 M NaOH)電極、対電極は Pt 電極とし、充電レート 10mA、酸化鉄多孔体と鉄多孔体の放電レートはそれぞれ 0.2mA、5mA で行った。

３．結果および考察

Fig.1 に、鉄多孔体の表面と内部の SEM 観察結果を示す。これより、作製した鉄多孔体は母粒子と母粒子の間に子粒子があり、子粒子の大きさの分だけ隙間ができている構造になっていることが確認できた。また、鉄多孔体については、表面部分は焼結されていたが内部は焼結されていなかった。XRD 測定結果から、酸化鉄多孔体には酸化鉄のピーク以外確認できず完全に酸化しており、鉄多孔体は鉄と酸化鉄の両方のピークが確認された。Fig.2 に、三電極法によるサイクル特性を示す。酸化鉄多孔体では Fe 重量換算で、20～100 mA h g^{-1} の放電容量を得た。一方、鉄多孔体は大きな放電容量 300～500 mA h g^{-1} が得られ、サイクル劣化も確認されなかった。これより、鉄多孔体は有用な空気電池負極材料として利用できることが明らかとなった。鉄多孔体の内部に鉄が残ることで電子導電パスが多く形成され放電容量が向上していると考えられる。

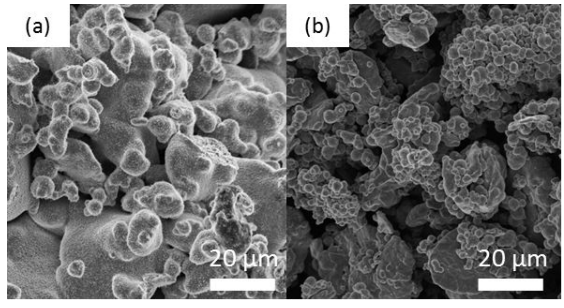


Fig.1. SEM images of (a) surface and (b) cross section of iron porous body.

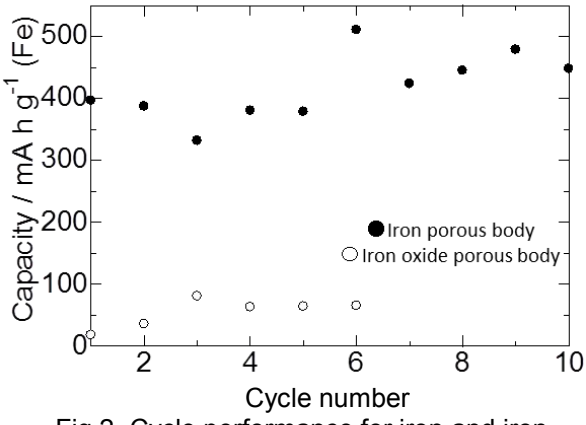


Fig.2. Cycle performance for iron and iron oxide porous bodies for iron / air battery.

(1) 前田康孝, 鈴木翼, TAN Wai Kian, 河村剛, 武藤浩行, 松田厚範, 坂本尚敏, 林和志, 第 56 回電池討論会講演要旨集, p.482 (2015).

PBT16

マグネシウム二次電池用電解質の合成と評価（I）
-エーテル基を有するイオン液体-

○福間大介，堀内俊輔，藤田正博，竹岡裕子，陸川政弘（上智大理工）

Synthesis and Evaluation of Magnesium Secondary Battery Electrolytes (I)
-Ionic liquids with ether group-

Daisuke Fukuma, Shunsuke Horiuchi, Masahiro Yoshizawa-Fujita, Yuko Takeoka,
and Masahiro Rikukawa (Sophia Univ.)

１．目的

Mg は資源的に豊富であり、Mg 金属二次電池は高エネルギー容量密度が期待できるため次世代の二次電池として注目されている。Mg^{2+}はアニオンとの相互作用が強く、電気化学的な酸化還元を行うことは難しいが、オリゴエーテルである triglyme 中で Mg の酸化還元反応が進行することが報告されている [1]。これまで我々はイオン液体(IL)のカチオン側鎖にエーテル基を導入することで諸特性が向上することを報告した [2]。本研究では、ピロリジニウムカチオンに鎖長の異なるエーテル基を導入した IL を合成し、エーテル側鎖がマグネシウムのイオン伝導性に及ぼす効果を調査した。

２．実験

(1) IL/magnesium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($Mg(TFSA)_2$)複合体の作製 1-Methylpyrrolidine と末端に Br を有するエーテル誘導体を酢酸エチル中で反応させ、側鎖長の異なる 3 種類の IL を合成した。水中で LiTFSA とアニオン交換することで IL*n* (*n* = 1、2、3)を合成した(図 1)。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で各 IL に物質量比が 9 : 1 となるよう $Mg(TFSA)_2$ を混合し、加熱撹拌することで Mg 塩複合体(IL*n*/Mg)を作製した。(2) 評価 各 IL および Mg 塩複合体の TG-DTA 及び DSC 測定を行った。ラマン分光測定により、Mg 塩の解離状態を調べた。インピーダンス測定によりイオン伝導度を測定した。

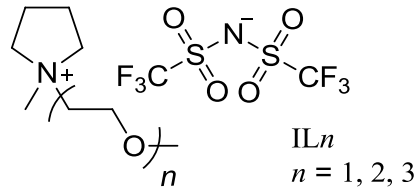


Fig. 1. Chemical structure of ILs.

３．結果および考察

TG-DTA 測定の結果、IL*n* 及び IL*n*/Mg の 5%重量減少温度はいずれも 350ºC 以上であり、二次電池用電解質に適用可能な高い熱安定性を示した。IL*n* 及び IL*n*/Mg は-79ºC 以下にガラス転移温度のみを示した。TFSA アニオンがアルカリ金属カチオンに配位し、クラスターイオンを形成すると、ラマンスペクトルにおいて TFSA アニオンの CF_3 伸縮振動が高波数側へシフトすることが知られている。Mg 塩の添加前後のラマンスペクトルにおいて、TFSA アニオンの CF_3 伸縮振動が 740 cm^{-1} に観測されたことより、Mg 塩添加後も TFSA は解離した状態であることが示唆された。イオン伝導度のアーレニウスプロットを図 2 に示す。IL1、IL2、IL3 の 25ºC におけるイオン伝導度は、それぞれ 3.6、2.3、2.0 × 10^{-3} S cm^{-1} であった。イオン伝導度はエーテル側鎖長の伸長にともに低下した。IL1/Mg、IL2/Mg、IL3/Mg のイオン伝導度は、それぞれ 1.6、0.96、0.61 × 10^{-3} S cm^{-1} であった。Triglyme/$Mg(TFSA)_2$ (0.5 M)溶液のイオン伝導度は 3 × 10^{-3} S cm^{-1} 程度であり [1]、エーテル側鎖を有する IL*n*/Mg は有機電解液に匹敵する値を示した。

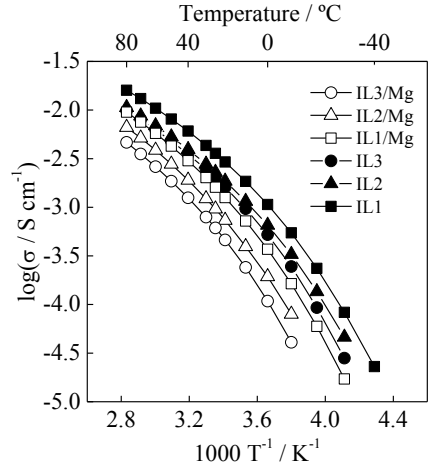


Fig. 2. Arrhenius plots of ionic conductivities for ILs and IL/Mg salt composites.

４．References

1) T. Fukutsuka, K. Asaka, A. Inoo, R. Yasui, K. Miyazaki, T. Abe, K.Nishio, and Y. Uchimoto, *Chem. Lett.* **43**, 1788 (2014).
2) 堀内俊輔、藤田正博、竹岡裕子、陸川政弘、電気化学秋季大会、1G17(2015)

ポスターセッション
【燃料電池（S9）】

1　日　目

PFC-1～PFC-41

PFC-1

PEFC の高温作動化に向けたカソード触媒材料の課題抽出

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

Investigation of problems at the PEFC cathode layer under higher temperature operation
Hidemasa Miyamoto,[1] Masahiko Kitamura,[1] Zhiyun Noda,[1,2] Kazunari Sasaki,[1,2,3,4] and Akari Hayashi[1,2,3,4] (Kyushu Univ. Faculty of Engineering[1], International Research Center for Hydrogen Energy[2], WPI-I2CNER[3], NEXT-FC[4])

１．目的

PEFC は，次の世代の燃料電池自動車に向けては，100～120 ºC 程度までの高温化が望まれている．しかしながら，その温度域での MEA の性能および耐久性についての報告例がほとんどないのが現状である．そこで当研究室では，これまでに 100 ºC を超えた高温低加湿条件下で，標準 MEA の性能と耐久性を検討し，電極触媒の耐久性に着目してきた．その結果，起動停止耐久性試験時に，高温低加湿条件下，カーボン腐食劣化が促進されることが分かっている．また，このカーボン腐食はナフィオン電解質膜界面で激しく見られ，これは低加湿条件での電解質膜のプロトン伝導性の低下に由来すると考えられている．つまり，本来の触媒層の劣化を正確に評価することができなかった．そこで，本研究では，高温対応の電解質を用いることで，電解質由来の要因を排除し，本来の電極触媒劣化現象を明らかにすることを目的とした．

２．実験

田中貴金属製の標準触媒（TEC10E50E）とアクイヴィオンイオノマーからなる触媒層をアクイヴィオン膜上にスプレー印刷することで MEA（アクイヴィオン MEA）を作製した．ここで，アクイヴィオンは，高温でも，ナフィオンより高いプロトン伝導性を有するものである．IV 性能は，アノードに水素 100 cc/min，カソードに空気 100 cc/min を供給することで評価した．本研究では高温作動条件として，105 ºC-RH57 %を用いた．耐久性に関しては，FCCJ が推奨する起動停止を模擬したプロトコル（1.0 - 1.5 V の電位サイクル）[1] を用いて評価した．電気化学的有効表面積（ECSA）の評価や，インピーダンスを測定し，各種過電圧分離を行った．また，試験後のカソード触媒層を FIB-SEM により 3 次元再構築し，詳細に評価した．

３．結果および考察

105 ºC-RH57 %で，起動停止耐久性試験を 10000 サイクルまで行い，IV 性能及び各種過電圧の変化を，ナフィオン MEA と比較した．2000 サイクル後には，アクイヴィオン MEA において，活性化過電圧が大きく増加し，ECSA もそれに伴い減少した．この結果から，Fig. 1 に示すように，メカニズムが考察できる．ナフィオン MEA では，触媒層中へのプロトン移動が不十分であるため，ナフィオン膜界面でのみ反応（劣化）が起こる（Fig. 1a）．一方，アクイヴィオン MEA では，プロトン移動が触媒層中へも可能で，触媒層全体で反応が起こった結果（Fig. 1b），カーボン腐食とそれに伴う白金の劣化が進んだと考える．耐久性試験後のカソード触媒層断面の FIB 加工を行い，連続的に取得した FIB-SEM の画像を再構築することで，カソード触媒層を 3 次元的に評価した．ナフィオン MEA ではカーボンペーパー側付近にカーボン腐食による空隙の偏りを確認したが，アクイヴィオン MEA では，そのような空隙の偏りがあまり見られなかった．つまり，ナフィオン MEA で見られたカソード層劣化現象は，プロトン伝導性が十分に高い場合は，高温でも起こらないことが明らかとなった．

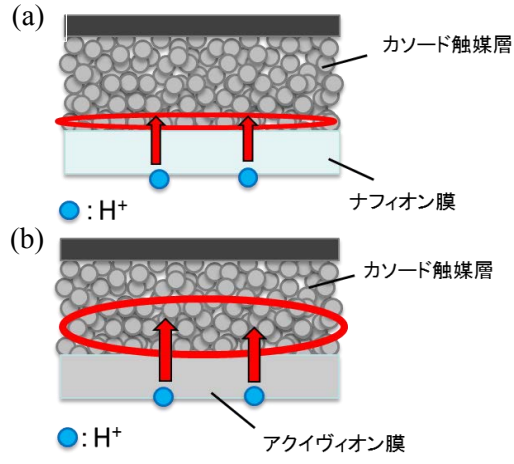


Fig. 1 Schematic diagrams of degradation of catalyst layers in (a)Nafion MEA and (b)Aquivion MEA.

(1) 燃料電池実用化推進協議会（FCCJ），固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案，平成 23 年 1 月

PFC-2

メソポーラスカーボンを用いた PEFC カソード触媒層の構造制御

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

Controlling the structure of cathode catalyst layers in PEFC using mesoporous carbon materials
Bo Fu,[1] Yasuto Minamida,[1] Zhiyun Noda,[1,2] Kazunari Sasaki[1,2,3,4] and Akari Hayashi,[1,2,3,4] (Kyushu Univ. Faculty of Engineering[1], International Research Center for Hydrogen Energy[2], WPI-I2CNER[3], NEXT-FC[4])

１．目的

固体高分子型燃料電池（PEFC）において，性能を左右する最も重要な要素が電極触媒であり，触媒層の構造制御が必要不可欠である．当研究室では直径約 8 nm のナノチャンネル構造をもつメソポーラスカーボン（MC）の細孔内に Pt 粒子を固定することで Pt 粒子の凝集を抑制し，耐久性を向上できることを見出している[1]．しかしながら，ナノスケールで細孔構造が出来ているものの，マクロスケールでの構造制御が不十分であることから，燃料ガスの拡散や水の排出などの物質移動において解決すべき課題がある．そこで，本研究では，MC 担体のメソ細孔構造およびカソード触媒層のマクロ細孔構造を制御することで，燃料電池の性能および耐久性の向上にチャレンジする．

２．実験

MEA については，アノード側は田中貴金属工業（株）製の標準触媒（TEC10E50E 46%Pt/KB）で統一し，カソード側については当研究室オリジナルの MC を用いて，条件を変えながら MEA を作製・評価した．具体的には，アプローチ 1 として，触媒層マクロ細孔構造制御を行う目的で，Pt/MC 触媒にカーボンナノファイバー（CNF）を添加したカソードを作製した．また，アプローチ 2 として，メソ細孔径を拡張した Pt/MC からなるカソード作製した．80 ºC-RH100%条件下で，アノードに水素 100 cc/min，カソードに空気 100 cc/min を供給し，IV 性能の測定した他，各種過電圧抵抗を評価した．また，カソード断面構造の SEM 観察を行い，その膜厚測定から，porosity を定量的に評価した[2]．

３．結果および考察

アプローチ 1 では，Pt/MC に対し，CNF を 20%添加することで作製したカソードの SEM 写真を Fig. 1 に示している．（a）の MC にのみに比べ，（b）の MC+CNF は，二次元の写真からもマクロスケールの空隙がより多く見られる．更に porosity を定量的に解析した結果，約 4%向上できたことがわかった．その結果，濃度過電圧成分が低減され，IV 性能を向上するに成功した．また，カソード触媒層内の導電パスも改善され，活性化過電圧を低減できた．

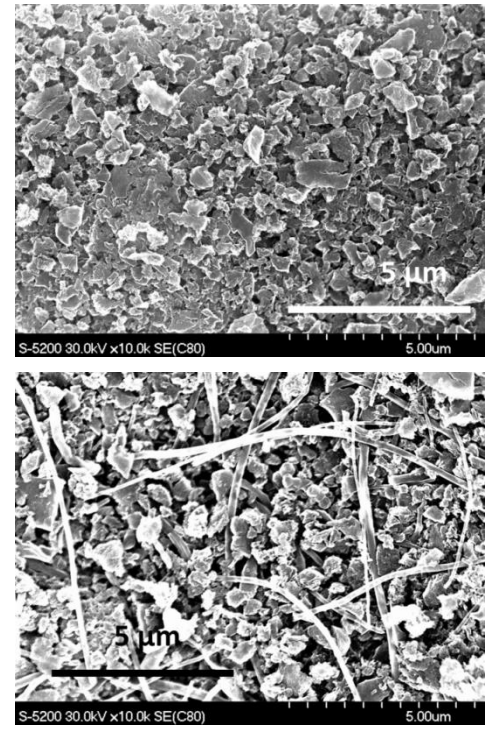


Fig. 1. SEM images of cathode layers made by (a) MC and (b) MC+CNF.

アプローチ 2 として，より大きなメソ細孔（20～25 nm）の MC から成るカソードにおいても，濃度過電圧を低減でき，IV 性能を向上できている．メソ細孔径の拡張の効果とカーボン粒子自体の微細化の効果によると考えられる．

(1) Y. Minamida, Z. Noda, A. Hayashi, K. Sasaki, *ECS Trans*. **64**(3), 137-144 (2014).
(2) T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, Int. *J. Hydrogen Energy.* **36**, 12361-12369 (2011).

PFC-3

メソポーラスカーボン材料の構造と吸着特性の相関性検討

○片上正隆[1]，秋葉悦男[1,3]，林　灯[1,2,3,4]
（九州大 工[1]，水素ｾﾝﾀｰ[2]，ｶｰﾎﾞﾝﾆｭｰﾄﾗﾙ･ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研究所[3]，次世代燃料電池産学連携研究ｾﾝﾀｰ[4]）

Investigation of a correlation between structures of mesoporous carbon and gas adsorption characteristics
Masataka Katagami,[1] Etsuo Akiba,[1,3] Akari Hayashi,[1,2,3,4] (Kyushu Univ. Faculty of Engineering[1], International Research Center for Hydrogen Energy[2], WPI-I2CNER[3], NEXT-FC[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，燃料電池自動車の市販開始に伴い，非常に注目されているエネルギー技術である．そのPEFC には関連システムも含め，カーボン材料が多く使われており，PEFC とカーボン材料は非常に密接な関係にある．当研究室では，10 nm 程度のメソチャンネル構造を持つメソポーラスカーボン（MC）を PEFC の電極触媒担体として活用し，これまでにPEFC の耐久性の向上に成功している．燃料電池反応においても，燃料である水素や酸素ガスや水蒸気の吸着特性を理解することが重要で，それが更なる性能・耐久性の向上へと繋がると考えられる．また，吸着特性を理解することは，PEFC の周辺システムへの MC の応用も期待できる．そこで，本研究では，構造が異なる MC を合成し，窒素と水素に対する吸着特性について検討し、相関性を明らかすることを目的としている．

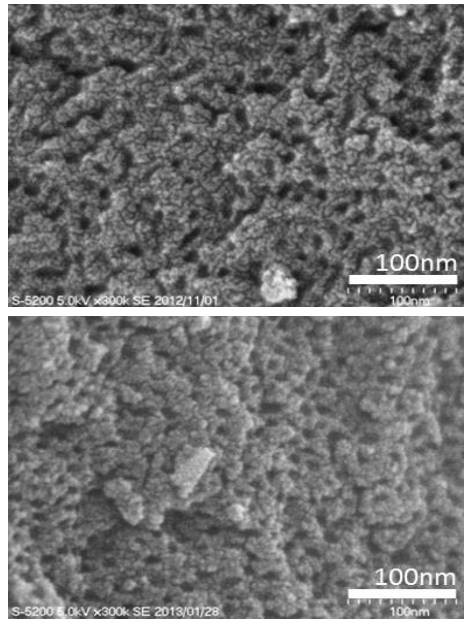


Fig. 1. SEM images of porous structures of MC#1(top) and MC#2 (bottom).

２．実験

MC は，レソルシノール，ホルムアルデヒド，及び界面活性剤の自己組織化を利用し，その後窒素雰囲気下で加熱することで合成される．レソルシノールの代わりに窒素がドープされた 2,6-ジヒドロピリジンを用いることや，溶媒の条件を変更して，4 種類の MC[1] を合成した．得られたサンプルにおいて，ボールミル粉砕処理後，900 ºC で熱処理した後，窒素吸着及び水素吸着特性を評価した．

３．結果および考察

ここでは，2 つのサンプルに着目して，比較検討する．1 つは，レソルシノールを用いた標準的な MC（MC#1）とし，2 つ目は，同様にレソルシノールを用いているが，溶媒の酸性濃度を上げて合成した MC （MC#2）とする．MC#1 と MC#2 の SEM 写真を Fig. 1 に示している．MC#2 のほうが，メソ細孔径が小さく，より潰れているように見える．窒素吸着等温線から得られたメソ細孔分布を比較しても，MC#2 において細孔径がより小さい方にシフトしている．MC#1 と MC#2 の BET 比表面積は，615　m^2/g と 650　m^2/g となった．更に，MC#1 と MC#2 において，室温（30 ºC）での水素の吸着特性を評価した．その結果，7 MPa での最大水素吸蔵量（wt %）が，MC#1 で 0.6 %，MC#2 で 0.35%となった．カーボン材料においては，Chahine rule[2] によると，水素吸蔵量とカーボンの比表面積は，比例の関係にあることが報告されている．今回の結果からは，比表面積のより大きい MC#2 の水素吸蔵量の方が小さい結果となった．MC#1 と MC#2 の構造を比較すると，メソ細孔径が異なることが分かる．メソ細孔径の違いが，水素吸蔵量に影響する可能性が出てきた．この 2 サンプルに加え，窒素をドープしたサンプルについても検討中である．

(1) Y. Sonoda, A. Hayashi, Y. Minamida, E. Akiba, *Chemistry Letters*, 44, 503-505 (2015).
(2) R. Chahine, T.K. Bose, 11th WHEC, 1996; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1259 (1996).

PFC-4

高速 AFM による立方体型 Pt_3Co ナノ微粒子の溶解過程のリアルタイム観測

○水本庸平，中村将志，星永宏（千葉大院工）

High-speed AFM Study on the Dissolution of Cubic Pt_3Co Nanoparticles

Y. Mizumoto, M. Nakamura, N. Hoshi (Chiba University)

1．目的

燃料電池用触媒として用いられる Pt ナノ微粒子は，空気極において溶解・凝集し燃料電池の性能低下を引き起こす．微粒子表面に溶解しにくい構造を導入した構造規整や異種金属との合金化をした構造規整合金ナノ微粒子を用いることで電極触媒の耐久性を向上することができる．過去に，原子間力顕微鏡(AFM)を用いた構造規整 Pt ナノ微粒子の溶解過程観測が中性溶液中で行われた [1]．燃料電池反応モデルは酸性溶液中であるが，通常の AFM では，酸性溶液中の速い構造変化の追従はできない．先行研究では，ビデオレートでイメージングが可能な高速 AFM を用いて、立方体型 Pt ナノ微粒子の溶解過程を明らかにした [2]．本研究では，燃料電池触媒として高活性である立方体 Pt-Co 合金型合金ナノ微粒子に研究を展開する．

2．実験

立方体型 Pt ナノ微粒子は，白金アセチルアセトナートとコバルトアセチルアセトナートを前駆体に有機溶媒中で合成した．高速 AFM は，Nano Live Vision(生体分子計測研究所製)を用いた．立方体型 Pt ナノ微粒子は Au 薄膜で被覆したガラスロッドに担持し電解液には 0.1 M 過塩素酸を用いた．参照極には RHE を用い，電位走査速度 2 V s^{-1} で走査しながら，様々な電位走査範囲でナノ微粒子の形状変化を高速 AFM で観察した．

3．結果および考察

図 1 に電位走査範囲 0.05 ~ 1.60 V での微粒子の断面プロファイル，図 2 に上限電位の違いによる溶解傾向の変化を示す．微粒子の高さ及び幅は電位走査前の値を 1 として規格化してある．立方体型 Pt-Co ナノ微粒子は上限電位 1.40 V 以上で溶解が進行した．高さと幅の溶解速度は同程度だった．また，立方体型の微粒子の辺方向と対角線方向で高さ・幅の変化を解析した結果，溶解の異方性は確認できず，均一に溶解が進行していた．上限電位最大の 1.60 V では，ナノ微粒子は 1000 Cycle で高さ約 70 %，体積約 55 %まで減少した．先行研究である立方体型 Pt ナノ微粒子と比較すると，Pt-Co ナノ微粒子はより低い電位で溶解が進行する．しかし，1.60 V での溶解進行度は Pt ナノ微粒子の方が大きく，Pt-Co ナノ微粒子の方が耐久性は高くなっている．Pt の溶解は 1.40 V より高電位で生成する PtO_2 の還元によって進行することが示唆されている [3]．また，Pt と Ni の合金の場合 Pt よりも Ni の方が先に溶解するという報告もある [4]．そのため，1.40 V では合金化した Co のみが溶解していると考えられる．

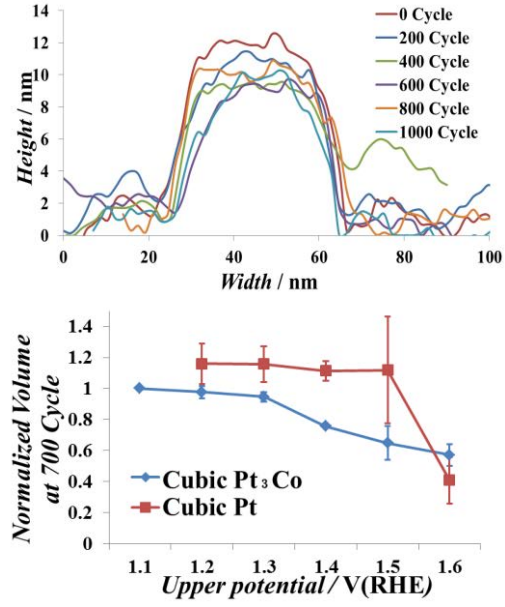


図 2 上限電位依存性プロット

4. 謝辞

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

5. 参考文献

(1) H. Kikuchi, W. Ouchida, M. Nakamura, C. Goto, M. Yamada, N. Hoshi, *Electrochem Commun.* **12**, 544 (2010).
(2) N. Hoshi, Y. Yamada, M. Kameyama, M. Nakamura, The 7th International Symposium on Surface Science, 3pB2-2 (Matsue, Japan) (2014).
(3) A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, C253 (2009).
(4) C. Baldizzone, L. Gan, N. Hodnik, P. Keeley, A. Kostka, MarcHeggen, P.Strasser, K. J. J. Mayrhofer, *ACS Catal.* **5**, 5000 (2015).

PFC-5

PtPdCo/C 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性

○野口優衣，樋口峻哉，松井祐貴，大門英夫，土井貴之，稲葉　稔（同志社大）

ORR activity and durability of PtPdCo/C ternary alloy catalyst
Yui Noguchi, Syunya Higuchi, Yuuki Matui, Hideo Daimon, Takayuki Doi, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒に用いられている Pt は高価な貴金属であり，その利用率と酸素還元反応(ORR)活性を高めて Pt 使用量を削減し，PEFC の低コスト化を図る必要がある．我々は PtPd/C 合金触媒に着目して検討を行い，電位サイクルにより表面近傍の Pd が酸化溶出して PtPd コア/Pt シェル構造に変化し，ORR 活性が高まることを報告した[1]．本研究では低コスト化を目的に安価な Co を添加して PtPdCo/C 三元系合金触媒を合成し，電位サイクルによる ORR 活性の変化と耐久性を調べ，PtPd/C 合金触媒と比較した．

２．実験

オレイルアミン(OAm)に $Pt(acac)_2$，$Pd(acac)_2$および $Co(acac)_2$を溶解し，有機保護基として 1-ドデカンチオール(DDT)を加えた．N_2雰囲気下，160°C で borane *tert*-butylamine complex (TBAB)の OAm 溶液を添加して還元し，PtPdCo ナノ粒子を得た．PtPdCo ナノ粒子を *n*-ヘキサン/EtOH で洗浄後，カーボン担体(Ketjen Black EC 300J)に担持して PtPdCo/C 触媒を得た．得られた触媒を 15% H_2/Ar 雰囲気下, 400°C で熱処理して OAm と DDT を除去した. 触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA, XRD, XRF, TEM および CV で行い, ORR 活性を RDE 法で評価した. 電位サイクル試験として高活性化プロトコル(High Activation Protocol: HAP, 0.4 V (300 s)-1.0 V (300 s) *vs*. RHE, Ar 飽和 0.1 M $HClO_4$@80°C, 30 サイクル) [2] と電位サイクル耐久性試験(Accelerated Durability Test: ADT, 矩形波, 0.6 V (3 s)-1.0 V (3 s) *vs*. RHE, Ar 飽和 0.1 M $HClO_4$@80°C, 10,000 サイクル)を行った．

３．結果および考察

図 1 に，HAP と ADT による PtPd/C と PtPdCo/C 触媒の ORR 質量活性変化を標準 Pt/C 触媒(TEC10E50E, 田中貴金属工業製)と比較して示す．PtPd/C 触媒の ORR 質量活性は HAP によって向上し，ADT 後に大きく減少したが，PtPdCo/C 触媒では初期に標準 Pt/C 触媒の 2.6 倍の高い ORR 質量活性を示し，HAP と ADT により殆ど変化しなかった．PtPdCo/C 触媒では，初期 ORR 測定前のクリーニングにより表面近傍の Pd と Co がそれぞれ 18%と 46%酸化溶出してコアシェル構造に変化したと考えられ，添加した Co の影響で Pt シェルに適度な圧縮応力が発生して高い ORR 質量活性を示したと推測される．さらに，図 2 の TEM 像に示したように合成した PtPdCo 触媒の粒径が約 8 nm と大きいため(PtPd 触媒の粒径は約 6nm)，高い耐久性を示したと考えられる．発表では Co に替えて Ni を添加した PtPdNi/C 三元系合金触媒についても報告する．

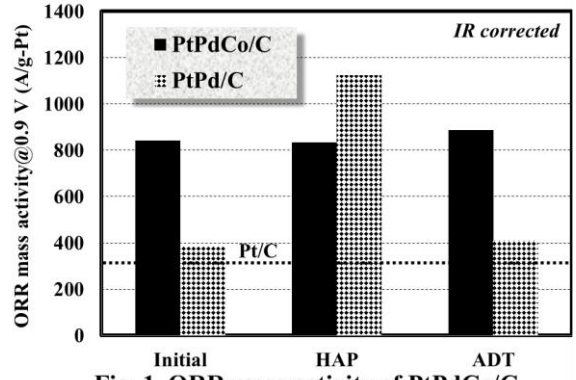


Fig. 1. ORR mass activity of PtPdCo/C and PtPd/C catalysts.

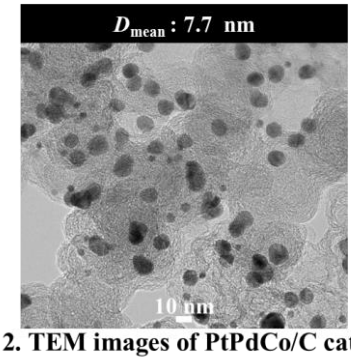


Fig. 2. TEM images of PtPdCo/C catalyst.

本研究は NEDO「先進低白金化技術開発」により行われた．

(1) 奥野他, 第 56 回電池討論会, 1B20, 名古屋, 2015 年 11 月.
(2) 白井他, 第 55 回電池討論会, 2H19, 京都, 2014 年 11 月.

PFC-6

TiO_2 を担体に用いた PEFC 用電極触媒の高活性化に関する研究

○岩見雅弘[1]，堀口大[1]，松本匠平[1]，野田志雲[1, 2]，林灯[1, 2, 3, 4]，佐々木一成[1, 2, 3, 4]，
（九州大[1]工，[2]水素エネルギー国際研究センター，[3]カーボンニュートラル国際研究所，[4]次世代燃料電池産学連携研究センター）

Pt-decorated TiO_2 Electrocatalysts for PEFCs
M. Iwami[1], D. Horiguchi[1], S. Matsumoto[1], Z. Noda[1,2], A. Hayashi[1,2,3,4], K. Sasaki[1,2,3,4], (Kyushu Univ., [1]Department of Hydrogen Energy Systems, [2]International Research Center for Hydrogen Energy, [3]WPI-I2CNER, and [4]NEXT-FC)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)における電極触媒として，カーボン担体に Pt 粒子を高分散担持させた Pt/C 電極触媒が広く用いられている．しかし，カソードの高電位条件下でカーボンは酸化腐食されやすく，それが電極触媒の劣化を引き起こすことが課題となっている．また，カソードのみならず，アノードにおいても燃料欠乏時に空気が混入しカーボンの酸化腐食が同様に発生する[1]．そのため，カーボンブラックに代わる電極触媒担体としてアノード，カソード両条件下で熱力学的に安定な TiO_2 を用いる研究が進められている．しかし，TiO_2 は室温で非常に低い導電性を示すため，Pt/TiO_2 電極触媒は高い耐久性を示す一方で低い触媒活性が課題となっている[2]．そこで，本研究では TiO_2 に Nb を数%ドープして導電性を上げ[3]，また，導電補助材を電極触媒骨格に用いた，Fig.1 に示す構造の電極触媒を自作し，Pt/TiO_2 の初期の触媒活性を向上させ，TiO_2 を担体に用いた高活性かつ高耐久性の PEFC 電極触媒を開発することを目的とする．

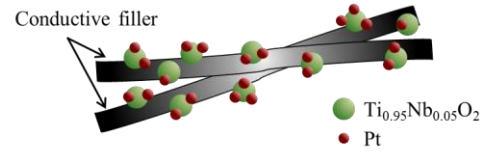


Fig.1 $Pt/Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_2$/VGCF-H

２．実験

導電補助材として VGCF-H(Vaper Grown Carbon Fiber)を用い，その上にゾル-ゲル法により調製した $Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_2$ を担持した．その際，VGCF-H に対する TiO_2 担持率を変えたものと，$Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_2$ 焼成温度を変えたものをそれぞれ数種類調製し，BET 比表面積測定による担体表面積の測定や，FESEM を用いた TiO_2 担持状態の観察を行った．その後， Pt 前駆体として $Pt(acac)_2$ を用いて 20wt%の Pt 微粒子を担体上に担持し，ハーフセルによる電気化学測定を行い，Pt 有効表面積(ECSA)や酸素還元(ORR)活性を評価した．

３．結果および考察

調製した電極触媒 $Pt/Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_2$/VGCF-H について，$Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_2$ 焼成温度を(a)600°C, (b)900°C と変えたものの FESEM 像を Fig.2 に示す．Fig.2 を見ると，$Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_2$ 焼成温度が(a)600°C の場合は，大部分の Pt 粒子が VGCF-H 上の TiO_2 粒子に選択的に担持されていることが分かる．一方，(b)900°C の場合は，VGCF-H 上に直接担持された Pt 粒子が多く見られる．このように，Pt 粒子がカーボン系導電補助材上に直接担持されると，その部分は Pt/C と同じ状態になり，カーボンの酸化腐食による影響を Pt 粒子が直接的に受けてしまうため，耐久性向上のために Pt 粒子の TiO_2 上への選択的な担持が重要である．今回，$Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_2$ 焼成温度の違いによって Pt 粒子の選択的担持性に差が見られたのは，焼成温度の上昇によって TiO_2 粒子径が増加し，TiO_2 表面積が低下したためだと考えられる．

なお，当日は，ハーフセルによる電極触媒の電気化学測定結果や VGCF-H 以外の導電補助材を用いた場合についても報告する．

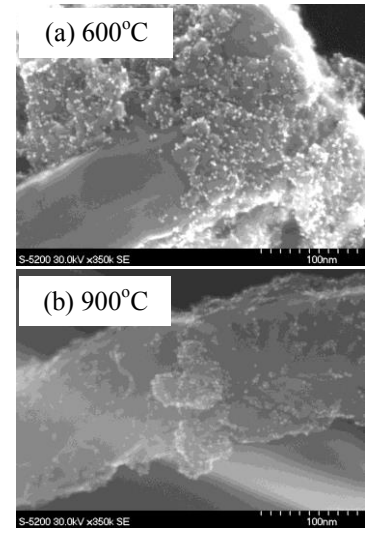


Fig.2 FESEM images of $Pt/Ti_{0.95}Nb_{0.05}O_2$/VGCF-H

(1) A. Taniguchi et al., *Journal of Power Sources*, **130** (2004) 42-49.
(2) Y. Takabatake et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, **39** (2014) 5074-5082.
(3) J. Nowotny et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (2007) 2630-2643.

謝辞：本研究の一部は JST・COI プログラムの支援を受けて実施されました

PFC-7

粒径及び構造規整した Pt ナノ微粒子の ORR 活性

○鈴木勇介，中村将志，星永宏（千葉大）

ORR Activity of Size and Shape Controlled Pt Nanoparticles

Yusuke Suzuki, Masashi Nakamura, Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の電極触媒には Pt が用いられている．Pt の資源量の問題から酸素還元反応(ORR)を高活性化し，Pt 使用量を削減する必要がある．ORR 活性は触媒表面構造に依存し，Pt 単結晶電極を用いた研究では特定の表面構造が ORR 高活性を示すことが知られている[1]．Pt ナノ微粒子においても表面を ORR 高活性な構造にすることで Pt 使用量の削減が期待できる．これまでに構造規整ナノ微粒子の合成法が報告されているが，粒径が 10 nm 以上のものが多い[2]．Pt 使用量の削減には構造規整を維持し粒径を縮小することが必要とされる．

本研究では 10 nm 以下の粒径をもつ構造規整 Pt ナノ微粒子を合成し，導電性カーボンブラックに Pt 微粒子を担持した．ナノ微粒子の形状評価には透過型電子顕微鏡(TEM)とサイクリックボルタモグラム(CV)を用い，ORR ボルタモグラムから活性評価を行った．

２．実験

キャッピング剤としてポリアクリル酸ナトリウム(PAA)およびクエン酸を用い，塩化白金酸カリウムを水素化ホウ素ナトリウムにより還元することで構造規整 Pt ナノ微粒子を合成した．合成したナノ微粒子を Cu グリッドに担持し TEM 観測を行った．0.1 M $HClO_4$ 中において導電性カーボンブラックに担持したナノ微粒子の ORR ボルタモグラム測定を行い，PEFC の実用電位である 0.90 V における質量比活性(Pt 質量あたりの還元電流値)で活性評価を行なった．

３．結果および考察

キャッピング剤として PAA およびクエン酸を用いることにより，高い構造規整率と粒径 10 nm 以下のナノ微粒子を得ることができた．クエン酸のカルボキシル基がナノ微粒子の粒子成長を安定化させ，さらに弱い還元剤として機能したものと思われる．合成条件を最適化することにより，粒径 7 nm および 4.5 nm の粒径をもつ構造規整 Pt ナノ微粒子を得た．Fig. 1 に平均粒径 7 nm の立方八面体型 Pt ナノ微粒子の TEM 像を示す．さらに合成したナノ微粒子の ORR 活性の比較を行った．7 nm と 4.5 nm ナノ微粒子の ORR 質量活性は，それぞれ 240 A g^{-1} および 433 A g^{-1} となり，PEFC 標準触媒である TEC10E50E より高活性であった．また粒径の減少に伴い ORR 面積比活性が上昇した．粒径の減少により，ORR の活性サイトである(111)テラスエッジ密度の増大させるためであり，モデル電極である単結晶高指数面の結果と一致した[3]．

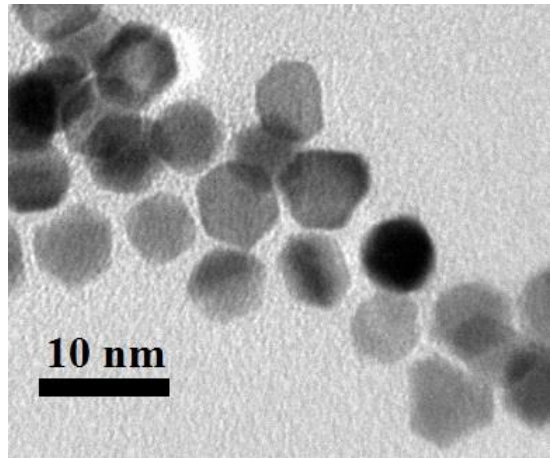


Fig. 1 粒径 7 nm 立方八面体型 Pt ナノ微粒子の TEM 像

謝辞

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

参考文献

(1) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **377**, 249 (1994).
(2) T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science*, **272**, 1924 (1996).
(3) N. Hoshi, M. Nakamura and A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112**, 899 (2013).

PFC-8

SiO_2 被覆による Pd コア/Pt シェル触媒の耐久性向上

○川﨑久志，松井祐貴，樋口峻哉，大門英夫，土井貴之，稲葉 稔（同志社大）

Durability improvement of Pd core-Pt shell catalyst with SiO_2 coating

Hisashi Kawasaki, Shunya Higuchi, Yuuki Matsui, Hideo Daimon, Takayuki Doi, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

---

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒に用いられている Pt は高価な貴金属であり，Pt 利用率とその酸素還元反応(ORR)活性を向上させ，Pt 使用量を削減することが重要である．我々は高い Pt 利用率と ORR 活性が同時に得られるコアシェル触媒[1]に着目し，カーボン担持 Pd コア/Pt シェル触媒(Pt/Pd/C)の検討を進めてきた．Pt/Pd/C 触媒に電位サイクル耐久性試験(ADT)を行うと ORR 面積比活性は高まったが，触媒粒子が凝集して電気化学的表面積(ECSA)が減少して ORR 質量活性は大きく向上しなかった．ADT による触媒粒子の凝集を抑制し，ECSA の減少を抑える手段として触媒表面にシリカを被覆する方法が提案されている[2, 3]．本研究では Pt/Pd/C 触媒の耐久性を高めるため，シリカ被覆について検討した．

2. 実験

Pd/C コア(粒径 4.6 nm，担持率 30 wt.%，石福金属興業製)を用い，改良型 Cu-UPD/Pt 置換法[4)]で Pt/Pd/C 触媒を作製した．Pt/Pd/C 触媒を 60°C の水/EtOH 混合溶液に分散し，前処理剤として 3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES[2, 3])あるいは 3-メルカプトプロピルトリエトシキシラン(MPTES)を添加して 1 時間撹拌後，テトラエトキシシラン(TEOS)を添加して 3 時間加水分解した．濾別乾燥後，試料を 10% H_2/Ar 雰囲気中，350°C で 2 時間熱処理して脱水縮合反応を進め，シリカ被覆触媒(SiO_2-Pt/Pd/C)を得た．シリカ被覆では熱処理により触媒粒径が増加するため，シリカ被覆を行わず熱処理だけを行った触媒(HT-Pt/Pd/C, @350 °C 2 h)も作製した．触媒のキャラクタリゼーションを TG-DTA，XRD，XRF，TEM, TEM-EDX および CV で行い，ORR 活性を RDE 法で評価した．触媒の耐久性を ADT(矩形波，0.6 V (3 s)-1.0 V (3 s) *vs.* RHE, Ar 飽和 0.1 M $HClO_4$@80°C, 10,000 サイクル)で評価した．

3. 結果および考察

TG 測定から前処理剤として APTES と MPTES を使用した場合，シリカ被覆量はそれぞれ 33 wt.%と 17 wt.%であった．図 1 に ADT による ECSA 変化を示す．SiO_2-Pt/Pd/C 触媒では ADT による ECSA 減少が Pt/Pd/C と HT-Pt/Pd/C 触媒に比べて抑制された．前処理剤が MPTES の場合シリカ被覆量は APTES の約 1/2 であるが，ADT 後の ECSA は同等以上であった．TEM-EDX 分析から前処理剤に MPTES を用いた場合，シリカはカーボン担体上に存在せず触媒粒子上に存在することがわかった．チオール基を有する MPTES と TEOS を併用した場合，触媒粒子表面を選択的にシリカ被覆することができ，少ないシリカ量で Pt/Pd/C 触媒の耐久性を高められることが示唆された．

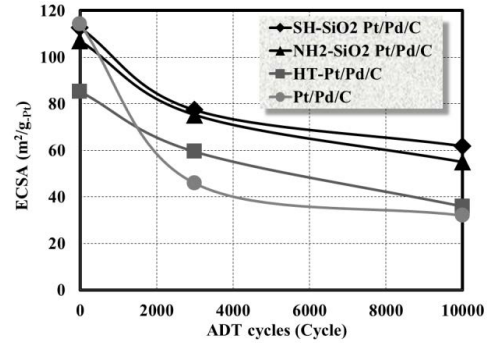


Fig. 1. ECSA decay of Pt/Pd/C catalysts with ADT.

本研究は NEDO「先進低白金化技術開発」で行われた．

参考文献

1) J. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed*., **44**, 2132 (2005).; 2) S. Takenaka *et al*., *Appl. Catal. A Gen*., **409-410**, 248 (2011).; (3) S. Takenaka *et al*., *J. Phys. Chem. C*, **118**, 774 (2014).; (4) M. Inaba and H. Daimon, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **58**(2), 55 (2015).

PFC-9

FIB-SEM を用いた PEFC 電極触媒層の微細構造観察解析法に関する研究

○奥村 真己人[1]，野田 志云[1,2]，松田潤子[3]，西原 正通[3,4]，林 灯[1,2,3,4]，佐々木 一成[1,2,3,4]
（九大工[1]，水素ｾﾝﾀｰ[2]，ｶｰﾎﾞﾝﾆｭｰﾄﾗﾙ･ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研究所[3]，次世代燃料電池産学連携研究ｾﾝﾀｰ[4]）

Correlations between PEFC electrocatalyst microstructure and cell performance

M. Okumura[1], Y. Nagamatsu[1], Z. Noda[1,2], Y. Tachikawa[4] ,T. Daio[2], A. Hayashi[2,3,4], K. Sasaki[1,2,3,4]
(Kyushu University, Faculty of Engineering[1], International Research Center for Hydrogen Energy[2], WPI-I2CNER[3], NEXT-FC[4])

１．目的

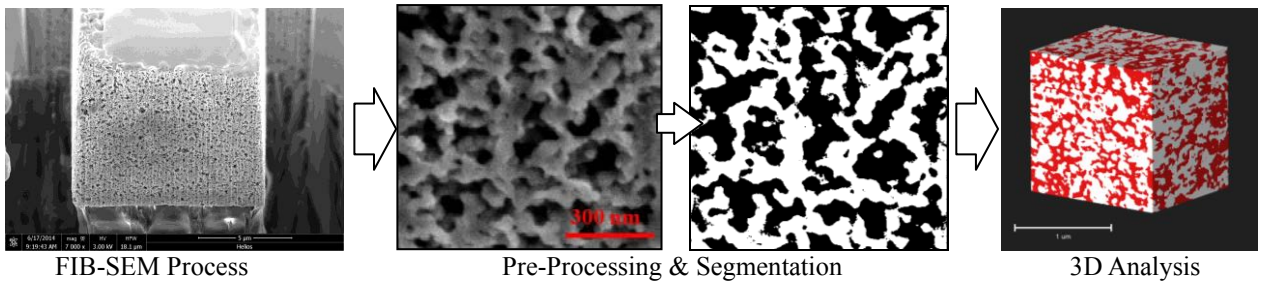
固体高分子形燃料電池（PEFC）の電極触媒層は複雑な多孔構造を有しており，ガスの輸送やプロトンの伝導，水の管理などを担っていることから，その微細構造が電池性能を大きく左右する．そのため，燃料電池セルの更なる高性能化を達成するには，電極触媒層の微細構造と電池性能の関係を定量的かつ正確に理解することが重要である．そこで本研究では，いまだに技術的課題の多い集束イオンビーム加工観察装置（FIB-SEM）を用いた電極触媒層の加工観察手法を確立し，微細構造と電池性能との相関を明らかにすることを目的とする．

２．実験

電極触媒には標準触媒（46.2wt%Pt/KB）を使用し，カソード電極触媒層内のナフィオン添加率は 8 wt.%から 38 wt.%の間で変化させた．これはナフィオン添加率が電池性能及び電極触媒層内の微細構造に大きく影響するためである[1], [2]．その条件で 1cm^2 の小型セルを作製し，IV 性能評価，インピーダンス法による過電圧成分分離を行うことで電池性能の評価を行った．また，電極触媒層の構造観察方法については，FIB 加工条件や SEM 観察条件、画像処理方法を検討し手法を考案した．特に多孔構造であるため困難となっていた、客観的な固体/空隙の判別に関しては二値化処理技術を適用することで解決した．その手法を用いナフィオン添加率を変えたカソード電極触媒層について三次元的な微細構造評価を行うことで電池性能と微細構造の相関について考察した．

３．結果および考察

ナフィオンの添加率を変化させ IV 性能評価をおこなったところ，触媒層内のナフィオンの割合が 28 wt.%のとき最も高い性能を示した．一方で 8 wt.%, 38 wt.%と増減させた場合，どちらも IV 性能が大きく低下した．この IV 性能の変化と電極触媒層内微細構造の変化との相関について調べるため，FIB-SEM を用いた構造観察を行った．Fig. 1 に構造観察の流れを示す．電極触媒層への加工熱によるダメージを抑えるよう FIB の加速電圧・照射電流量を調整し，20nm 毎に FIB 加工と SEM 観察を繰り返した．その後，観察した SEM 像について自動ローカル閾値法[3] により画像処置（ノイズの除去を含む）を行い固体/空隙を分離し，それらの画像を重ね合わせることで三次元再構築を行った．この手順でナフィオン添加率を変化させた各サンプルについても三次元再構築・構造評価を行い，電池性能と構造の相関について考察することができた．



FIB-SEM Process　　Pre-Processing & Segmentation　　3D Analysis

Fig. 1 カソード電極触媒層の微細構造観察過程

(1) Jeon S, Lee J, Rios GM, Kim H-J, Lee S-Y, Cho E, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 9678-86.
(2) T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 12361-12369.
(3) J. Bernsen, *8th ICPR* (1986) 1251-1255.
謝辞: 本研究の一部は JST・COI プログラムの支援で実施されました．関係各位に感謝します．

PFC-10

光学プローブ CARS 分光法開発と燃料電池発電時の電解質膜の水分量測定

○永田伊智郎[1]，原正則[2]，東海林篤[1]，酒井優[1]，犬飼潤治[2]，飯山明裕[2]，（山梨大院医工[1]，山梨大燃料電池ナノ材料研究センター[2]）

Water content of Nafion membrane during fuel-cell power generation
studied by newly-developed probe CARS spectroscopy

Ichiro Nagata[1], Masanori Hara[2], Atsushi Shoji[1], Masaru Sakai[1], Junji Inukai[2], Akihiro Iiyama[2]([1]Interdisciplinary Graduate school of Medicine and Engineering, [2]Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, 4-4-37 Takeda, Kofu 400-8510, Japan)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)において、電解質膜中のプロトンおよび電気浸透水の移動、そして生成水の逆拡散に伴う含水量の変化は、プロトン導電率やセル抵抗、ひいてはセルの発電性能に大きな影響を与える。したがって、セル性能の向上には膜電極接合体(MEA)中の電解質膜の含水量の制御が重要である。我々は、PEFC 内部の Nafion 膜の水分量を高速・高感度で分析する手法として、ピコ秒レーザーを光源に用いた multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) による分光測定分析に注目した。光ファイバープローブを用いて遠隔から試料を局所的に分析できる測定装置を新規開発し、電解質膜表面の局所点における水分量の測定を行った。

２．装置開発

非線形ラマン分光法である CARS に光学プローブを組み合わせたプローブ CARS 測定装置を開発した。長さ 20 mm、コア径 10 μm の光ファイバーのコア部分に顕微鏡の対物レンズ(50 倍)を用いて 2 種類の励起光(ポンプ光:532 nm とストークス光:550 ~ 750 nm) を導光し、ファイバーを通して試料を局所励起した。試料表面で発生した CARS 光は同じファイバーを用いて採光し、分光器を用いてスペクトルの取得を行った。燃料電池内部の測定には光ファイバー用導入穴を有するプローブ CARS 用単セルを作製し、ガス拡散層(GDL)と触媒層に開けた導入穴を通してファイバー先端を MEA 内の電解質膜表面に接触させて発電中の測定を行った。MEA の電解質膜には Nafion を、触媒には 50 wt%Pt 触媒を用いた。測定法の模式図を Fig. 1 に示す。本装置を用いることでこれまで分光測定が困難であったリブ下などの局所情報の取得を可能となった。

３．実験

GDL 上に電解質膜を設置し、ファイバー先端を電解質膜表面に接触させた状態でプローブ CARS 測定を行った。測定は室温で行い、室温保持(25 ℃)した状態および液水に浸漬させておいた含水状態の電解質膜のスペクトルを取得した。得られたスペクトルを Fig. 2 に示す。含水した電解質膜では 3200 ~ 3500 cm^{-1} 付近における OH 伸縮振動(νOH)由来のピーク強度が増大した。セル温度 40 ℃・60% RH において、低電流密度（0.01 A cm^{-2}）および高電流密度（0.50 A cm^{-2}）における発電中の流路下の電解質膜表面の水分量を測定し、含水量 λ を求めた。低電流密度においては λ=7.2 と加湿膜(60% RH)に近い値を示し、高電流密度においては λ=18 と液体水に浸した膜に近い値を示した。この結果より生成水によって電解質膜の含水量が増加していることが観察された。リブ下においても同様の測定を行ったが、リブ下の含水量 λ は流路下の λ と同等であった。これは Nafion 表面の含水量が定常状態においてはリブや流路の影響を受けず、一様になっていることが考えられる。

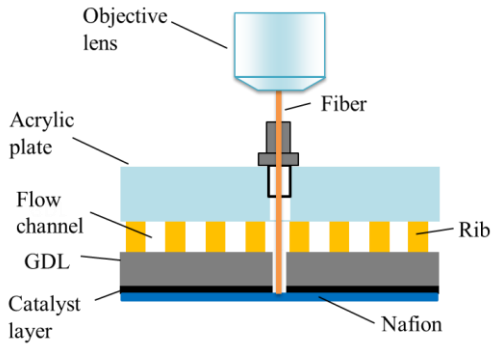


Fig. 1 Schematic drawing of the probe CARS measurement

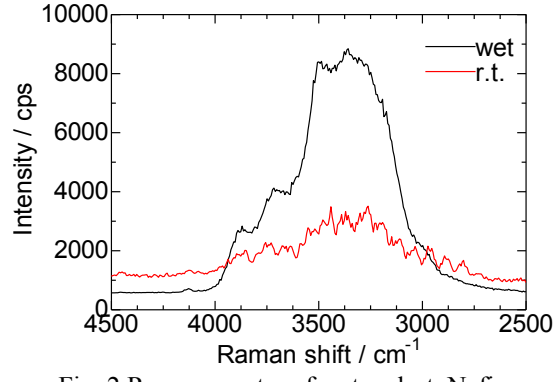


Fig. 2 Raman spectra of wet and r.t. Nafion

PFC-11

無機固体酸添加 PBI コンポジット電解質膜の均質化と中温燃料電池特性評価

○熊澤圭祐[1]，Bao Jinxiao[1]，河村剛[1]，服部敏明[1]，武藤浩行[1]，松田厚範[1]，（豊橋技術科学大学[1]）

Improvement of homogeneity of PBI-based composite membrane and
fuel cell performance at intermediate temperatures.

Keisuke Kumazawa,[1] Bao Jinxiao,[1] Go Kawamura,[1] Toshiaki Hattori,[1] Hiroyuki Muto,[1] Atsunori Matsuda,[1]
(Toyohashi University of Technology[1])

１．目的

中温無加湿条件で運転可能な燃料電池の電解質として、高い熱的安定性、機械的特性及びリン酸ドープによる優れた電気特性を有するポリベンゾイミタゾール(PBI)が期待されている。さらに PBI 電解質膜中に無機固体酸を添加することで、電気特性の向上が報告されている[1]。本研究では、無機固体酸複合体に対し、湿式メカニカルミリングを行い、無機固体酸複合体粒子の粒径を調整することで、コンポジット PBI 電解質膜中に無機固体酸を均一に添加する手法について検討を行った。また、コンポジット電解質膜の均質化によるプロトン伝導性の向上、及び中温領域における燃料電池発電特性への影響を調査した。

２．実験

硫酸水素セシウム(CHS)とケイタングステン酸(WSiA)をモル比で 1：1 の割合で秤量し、遊星型ボールミリング装置を用いて、窒素雰囲気下 720 rpm で 1 h、乾式メカニカルミリング処理を行い、さらに得られた粉体を一晩 80ºC で真空乾燥することで無機固体酸複合体(CHS-WSiA)を得た。

CHS-WSiA をコンポジット PBI 電解質膜の作製時に溶媒とする N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に、重量比で 1:4 の割合で混合し、さらに窒素雰囲気下 400 rpm で 3 h、湿式メカニカルミリングを行い、CHS-WSiA の粒径を調整した。得られたサスペンジョンを、DMAc を溶媒とする PBI 溶液に添加し、撹拌及び超音波処理で分散させた。その後、CHS-WSiA を添加した PBI 溶液を 60～120ºC の温度条件でガラスシャーレにキャスティングした。得られたコンポジット PBI 電解質膜を 90ºC の熱水で 5 h 温水処理し、残留物質を取り除いた後、リン酸をドープした。作製したコンポジット PBI 電解質膜を用いて水素酸素燃料電池を構築し、発電試験を行った。

３．結果および考察

【結果と考察】

Fig.1 にセル温度 150 ºC、無加湿の条件で発電試験行った結果を示す。湿式メカニカルミリングにて調整を行った CHS-WSiA を添加したコンポジット PBI 電解質膜の発電性能の向上が確認された。電解質膜中の CHS-WSiA の分散性の観察を行い、CHS-WSiA に起因する W の反応が断面に均一に分布していることから添加粒子が均一に分散されていることが分かった。また、発電時におけるセルのインピーダンスを測定した。湿式メカニカルミリングを行っていない粒子を添加した電解質膜と比べ、インピーダンスが約半分に低下していることが確認された。湿式メカニカルミリングにて粒径調整をした CHS-WSiA はコンポジット PBI 電解質膜内で均一分散され、プロトン拡散が容易になって発電特性が向上したものと考えられる。

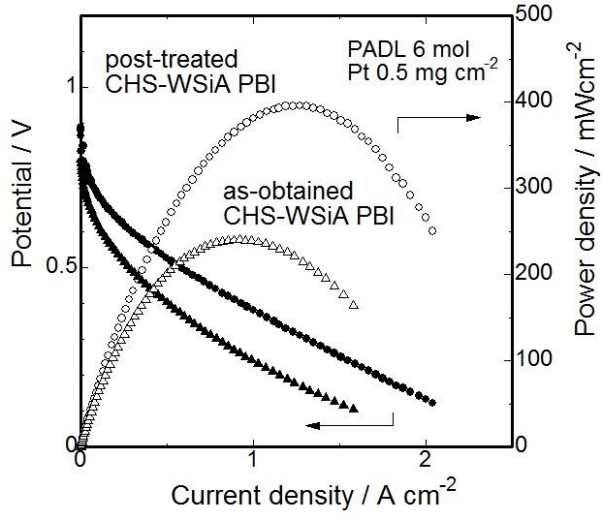


Fig.1 The potential and power density curves of composite PBI membranes with and without wet - milling and 6 mol doped with H_3PO_4 in H_2/O_2 system using Pt/C electrode at 150 ºC under anhydrous conditions.

【謝辞】

科学研究費補助金基盤研究 A(26249097)の支援を受けて行われた。

[1]A.Matsuda *et al., Solid State Ionic,* 178, 708(2007).

PFC-12

PEFC 用脱白金カソード触媒のための Nb-doped TiO_2 モデル電極を用いた ORR 活性評価

○田村柚子[1]，石原顕光[2]，濱崎真[1]，永井崇昭[1]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，光島重徳[1,2]，太田健一郎[1]
（横浜国立大学 グリーン水素研究センター[1]，横浜国立大学 先端科学高等研究院[2]）

Oxygen reduction activity of Nb-doped TiO_2 model electrodes as non-platinum cathodes for PEFC
Yuko Tamura,[1] Akimitsu Ishihara,[2] Makoto Hamazaki,[1] Takaaki Nagai,[1] Yuji Kohno,[1] Koichi Matsuzawa,[1] Shigenori Mitsushima[1,2] and Ken-ichiro Ota[1]
(Green Hydrogen Research Center, Yokohama National University,[1] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University[2])

１．目的

筆者らはこれまで酸性溶液中で化学的に安定であり、安価で資源量豊富な 4,5 族遷移金属酸化物に着目し、PEFC 用の高活性非貴金属酸素還元触媒を開発してきた。しかし、従来はカーボンを含めた状態で触媒を作製したため、耐久性が不十分であった。そこで、酸化物そのものの高耐久を活かした触媒として、カーボンを含まない、酸化物のみで構成される脱白金・脱炭素酸素還元触媒の開発を試みている。本研究では、 脱白金・脱炭素電極の高活性化のための基礎検討として、導電性が十分であり、かつ酸素還元活性を持つとされる Nb-doped TiO_2 を用いて [1]、モデル的に ORR 活性の評価を行った。

２．実験

モデル電極として Nb が TiO_2 に 5atm%ドープされたロッド状の電極(豊島製作所製)を用いた。電気炉にて 700°C で 10 分間、4%H_2/Ar 雰囲気で還元熱処理を行い(700_Red)作用極とした。また比較として、熱処理をしていない電極(No treatment)も評価した。対極に GC プレート、参照極を RHE とした三電極式セルを用いて、0.1 M H_2SO_4 中 30°C で電気化学測定を行った。5 mV s^{-1}、0.2 - 1.2 V で電位走査し、酸素還元電流密度 i_{ORR} を算出した。電流密度は、窒素中での CV から算出した二重層充電電気量基準とした。

３．結果および考察

Fig.1 に、700°C で還元熱処理をした電極および熱処理をしていない電極を窒素雰囲気で 0.2 - 1.2 V において 5 mV/sec で走査した際の CV の結果を示す。熱処理を施していない電極は、0.2 - 1.2 V において特にピークは確認できなかった。一方で、700°C で還元熱処理をした電極は酸化波で 0.8 V 付近に、還元波で 0.6 V 付近にピークを持つことが確認できた。

また Fig.2 に、700℃で還元熱処理した電極および熱処理をしていない電極における酸素還元反応の分極曲線を示す。熱処理していない電極は、0.5 V まで酸素還元電流が観察できなかった。それに対して、700°C で還元熱処理を行った電極では、より高電位から酸素還元電流が観察できた。還元熱処理を行うことにより、酸素還元能が向上したことから、酸素還元能と CV におけるピークが関連していると考えている。

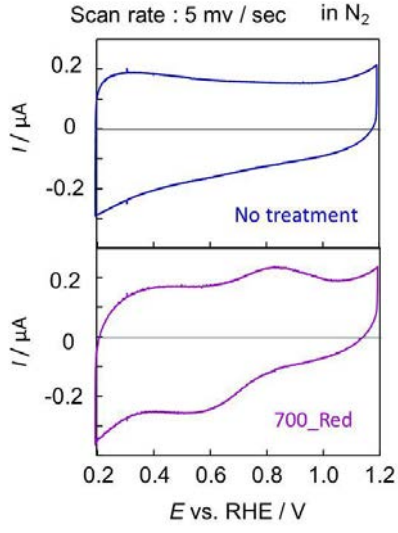


Fig.1 Cyclic voltammograms of no treatment electrode and 700_Red electrode by scan rate:5 mV/sec in N_2.

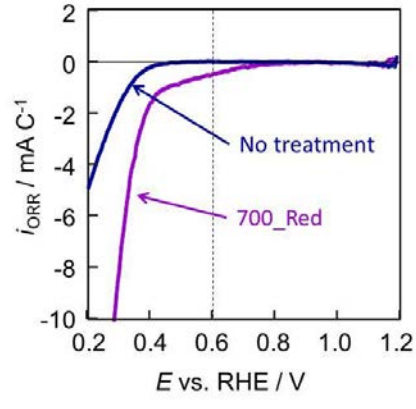


Fig.2 Potential-i_{ORR} curves of no treatment electrode and 700_Red electrode.

謝辞

本研究は（国）新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われている。横浜国立大学先端科学高等研究院(IAS)は文部科学省国立大学改革強化推進事業の支援を受けている。関係各位に感謝いたします。

参考文献

(1) A. Ishihara et. al., *Catalysts*, **5**, 1289 (2015).

PFC-13

窒素ビーム照射単結晶基板上に形成した Pt シェルの電極触媒特性

○浅野　真仁，川村　隆太郎，轟　直人，和田山　智正（東北大）

Electrocatalytic properties of model Pt-shell prepared on nitrogen-beam irradiated single crystal substrate

Masato Asano, Ryutaro Kawamura, Naoto Todoroki, and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

Pt シェル/Pt-3d 遷移金属 M(=Fe, Co, Ni, Cu, etc.)合金コアナノ粒子触媒は高い酸素還元反応(ORR)活性を示す [1] ことから、固体高分子形燃料電池(PEFC)用のカソード電極触媒材料として検討されている。これらの Pt/M コアシェル触媒の問題点として、コアを構成する M 原子が強酸中において不安定であるため溶出し、電位変動とともに ORR 活性が低下することが挙げられる。この M 原子の溶出を抑制する手段として、Kuttiyiel らはコア合金の一部を窒化した Pt シェル/Pt-M-N 合金コア構造を提案しており、合成触媒に対して電位サイクル負荷を実際に施し、高耐久化することを報告している [2]。一般に触媒活性や耐久性は粒径やシェル層厚など様々な要因に依存するため、Pt/Pt-M-N ナノ構造においてコア中の窒素原子が活性や耐久性にどのような影響を与えるのかを原子レベルで明確化することは実触媒開発において極めて重要である。そこで本研究では、表面原子配列を規定した Pt 基合金単結晶基板に対して窒素ビームを照射し、さらにその表面を分子線エピタキシー(MBE)法により Pt 被覆して、モデル Pt シェル/窒素ビーム照射 Pt-M コア構造を作製し、その電極触媒特性を評価することを目的としている。

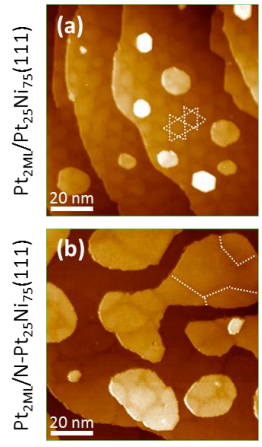


Fig.1 UHV-STM images of (a)$Pt_{2ML}/Pt_{25}Ni_{75}(111)$ and (b)$Pt_{2ML}/N\text{-}Pt_{25}Ni_{75}(111)$

２．実験

超高真空(UHV)中で清浄化した $Pt_{25}Ni_{75}(111)$基板に、加速電圧 10eV で中性化した窒素イオンビームを 5 分間照射し、窒素ビーム照射 $Pt_{25}Ni_{75}(111)$モデルコア構造とした。その後、基板上に MBE 法により実効膜厚 2ML 相当の Pt(111)エピタキシャル層を基板温度室温で堆積後、673K で 10 分間保持して試料表面を平坦化した。作製した試料の最表面構造は UHV 中で走査トンネル顕微鏡(UHV-STM)により観察した。このようにして作製・評価したモデル触媒を大気酸化の影響を排して不活性雰囲気としたグローブボックス中に搬送し、N_2 脱気した 0.1M $HClO_4$ 中でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。さらに、溶液を酸素飽和させ、回転ディスク電極法によりリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行い、0.9V における活性化支配電流密度(j_k)により ORR 活性を評価した。

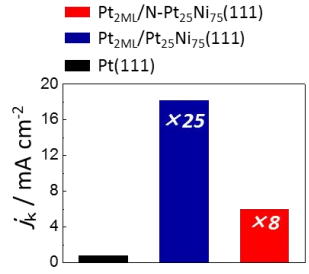


Fig.2 ORR activities for $Pt_{2ML}/Pt_{25}Ni_{75}(111)$ and $Pt_{2ML}/N\text{-}Pt_{25}Ni_{75}(111)$

３．結果および考察

中性化窒素ビーム未照射の試料($Pt_{2ML}/Pt_{25}Ni_{75}(111)$)と窒素ビームを照射した試料($Pt_{2ML}/N\text{-}Pt_{25}Ni_{75}(111)$)の UHV-STM 像をそれぞれ Fig.1(a)、(b)に示す。未照射の $Pt_{2ML}/Pt_{25}Ni_{75}(111)$表面には単原子以下の高さ方向の起伏に起因する規則的なモアレ構造が現れており、これは Pt(111)シェル層と最表面下層との格子不整合により生じた表面歪が Pt シェル層に均一に加わっていることを示している。一方、窒素ビームを照射した $Pt_{2ML}/N\text{-}Pt_{25}Ni_{75}(111)$表面の場合、高さ方向にコラゲーション構造が残存しているものの、その周期性は不規則的である。これは窒素ビームを基板に照射したことにより、Pt シェル層と $Pt_{25}Ni_{75}(111)$基板間の格子不整合が一部緩和されていることに対応すると考えられる。Fig.3 に各試料の ORR 活性を示す。窒素ビーム未照射の $Pt_{2ML}/Pt_{25}Ni_{75}(111)$の活性(25 倍 vs. Pt(111))は、窒素ビーム照射により 8 倍 vs. Pt(111)に変化した。講演では窒素ビームの加速電圧を変えて作製したモデル触媒の活性・耐久性についての結果も含めて議論する。

参考文献

(1)P. Mani et al., *J. Power Sources* **196**, 666 (2011).
(2)K. A. Kuttiyiel *et al.*, *Nano Energy* **13**, 442 (2015).

謝辞

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

PFC-14

Sn/Pt(hkl)電極表面におけるエタノール酸化反応のオンライン質量分析

○中村大樹，井上達彦，松田哲彦，轟直人，和田山智正（東北大）

On-line Mass Spectrometry for Ethanol Oxidation on Sn/Pt(hkl) Electrode Surfaces

Hiroki Nakamura, Tatsuhiko Inoue, Tetsuhiko Matsuda, Naoto Todoroki and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

直接エタノール型燃料電池(DEFC)は、高エネルギー密度と低環境負荷の観点から注目されている。DEFCにおいて高効率に発電を行うためには、燃料のエタノールを CO_2 にまで完全酸化させる必要がある。エタノールを低過電圧で完全酸化させるための触媒として Pt 基合金触媒が広く研究されているが、エタノール酸化反応(EOR)の活性は Pt 触媒の最表面原子配列に敏感であることが報告されている [1]。従って、Pt 及び Pt 基合金触媒の再表面原子配列及び組成と EOR の関係を明らかにすることは DEFC 用の高活性・高選択性触媒開発において重要な研究課題である。EOR は反応経路が複雑であり、複数の生成物を伴うため、各反応生成物の生成開始電位と触媒最表面構造との関係を評価することが極めて重要であり、そのための解析手段としてオンライン質量分析(OLEMS)は有効と考えられる。そこで、本研究では EOR 用合金触媒として広く研究されている Sn/Pt 触媒を対象として、よく規定された Sn/Pt(hkl)表面合金モデル触媒表面上の EOR 印加電位依存性を新規に試作した OLEMS 装置を用いて評価した。

２．実験

超高真空(UHV)中で表面清浄化した Pt(hkl)単結晶基板上に Sn を 1/3ML 相当堆積後、1000K に昇温保持して Sn/Pt(hkl)表面合金を作製した。モデル表面含む試料は大気曝露することなく電気化学システムへ搬送し、N_2 脱気した 0.1M $HClO_4$ 水溶液中において電位範囲 0.05-0.9V でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。その後、溶液が 2M となるようにエタノールを加え、CV および OLEMS 測定し、EOR 電流の立ち上がり電位と反応生成物の生成開始電位とを比較検討した。

３．結果および考察

Fig. 1 に各試料のエタノール添加後の CV 曲線におけるアノード電流の立ち上がり電位をまとめて示す。Sn/Pt(hkl)(実線)は Pt(hkl)(破線)に比較して電流の立ち上がり電位がいずれも低電位に位置しており、Sn/Pt(hkl)は表面 Pt 及び Sn 原子のアンサンブル効果 [2] により対応する Pt(hkl)より高い EOR 活性を示すことがわかる。Fig. 2 に Sn/Pt(hkl)表面における OLEMS 結果(電位範囲 0.2-0.9V)を示す。電位のアノード掃引により CO_2 生成に基づくシグナル応答が現れている。Table. 1 に OLEMS 結果から評価した各試料における CO_2 の生成開始電位を比較して示す。Sn/Pt(hkl)は対応する Pt(hkl)と比較していずれも CO_2 生成開始電位が低電位に位置しており、とりわけ Sn/Pt(110)は電流の立ち上がり電位、CO_2 生成開始電位ともに最も低電位に位置している。すなわち、本研究で検討した試料においては Sn/Pt(110)が最も EOR 活性が高いことがわかる。これは Pt(110)ステップが C-C 結合の切断に有効である上に [3]、Pt 及び Sn 原子のアンサンブル効果により CO 被毒が緩和された結果であると考えられる [2]。

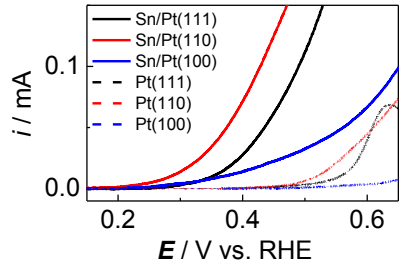


Fig. 1. Anodic currents of Sn/Pt(hkl) and Pt(hkl) in 2 M ethanol in 0.1 M $HClO_4$ solution at 0.5 mV s^{-1}.

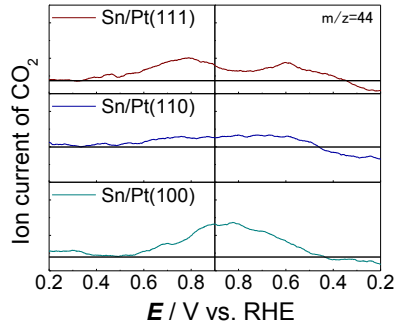


Fig. 2. OLEMS measurements of Sn/Pt(hkl) in 2 M ethanol in 0.1 M $HClO_4$ solution at 0.5 mV s^{-1}.

Table. 1. CO_2 generation potential of Sn/Pt(hkl) and Pt(hkl).

	CO_2 generation potential
Sn/Pt(111)	0.35V
Sn/Pt(110)	0.32V
Sn/Pt(100)	0.50V
Pt(111)	0.48V
Pt(110)	0.62V
Pt(100)	0.70V

(1) X.H. Xia, H.D. Liess and T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, **437**, 233 (1997)
(2) A.A. El-Shafei and M. Eiswirth, *Surf. Sci.*, **604**, 862 (2010)
(3) S.C.S. Lai and M.T.M Koper, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1122 (2010)

謝辞
本研究は JSPS 科研費基盤研究(A)の助成によって行われました。関係各位に感謝致します。

PFC-15

ホランダイト型酸化イリジウムの酸素発生，酸素還元反応活性

○石田貴信、滝本大裕、綾戸勇輔、望月　大、杉本　渉 (信州大繊維)

Oxygen Evolution/Reduction Activity of Hollandite type Iridate
Takanobu Ishida, Daisuke Takimoto, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

酸素発生反応(OER)および酸素還元反応(ORR)は触媒材料の構造や形態に影響を受ける [1,2]。本報告ではOER/ORR に活性な IrO_2 系材料の構造や形態に注目し、粒子状のルチル型 IrO_2、IrO_2 ナノシート、針状のホランダイト型イリジウム酸塩の酸性電解液中での OER/ORR 活性を比較検討した。

２．実験

ルチル型 IrO_2 ナノ粒子はフュージョン法により得た。IrO_2 ナノシートは層状化合物をはく離するプロセスでナノシートコロイド溶液として得た [3]。ホランダイト型イリジウム酸塩($RbIr_4O_8$)は IrO_2、Rb_2CO_3 を原料とし、固相反応法によりるつぼ内で成長したウィスカーを採取して得た。得られたルチル型 IrO_2、$RbIr_4O_8$ をそれぞれバインダーの Nafion®分散液と共にエタノールに添加し、触媒分散液を調製した。IrO_2 ナノシートは凝集を防ぐため、得られたコロイド溶液を触媒分散液とし、Nafion®分散液をバインダーとした。触媒分散液を回転電極上のグラッシーカーボンに滴下し、乾燥させ、試験電極とした。0.5 M H_2SO_4 および 0.1 M $HClO_4$ 中でサイクリックボルタンメトリーを行い、OER 活性および ORR 活性を評価した。

３．結果および考察

得られた IrO_2 ナノ粒子は XRD による構造解析と TEM による形態観察の結果から粒径 3 nm 程度のルチル型 IrO_2 に帰属できた。IrO_2 ナノシートは XRD による構造解析と AFM による形態観察の結果から厚さ 1.5 nm 程度のシート状物質だとわかった。ウィスカーは XRD による構造解析と SEM による形態観察の結果からマイクロメートルスケールの針状の正方晶ホランダイト型イリジウム酸ルビジウム($RbIr_4O_8$)に帰属できた。

OER 活性はそれぞれの材料サイズが大きく異なるため、電気二重層容量当たりの電流値でターフェルプロットから解析した。Fig. 1 に各材料のターフェルプロットを示す。いずれの材料も二段階のターフェル勾配が確認できた。触媒表面からの酸素の脱着が律速段階となる低過電圧領域では IrO_2 ナノシートのターフェル勾配が異なり、水の開裂が律速段階となる高過電圧領域では $RbIr_4O_8$ のターフェル勾配が異なっているため、OER の律速段階に触媒構造に影響を与えていることが示唆され、結晶構造によって活性サイトが異なる可能性が考えられる。

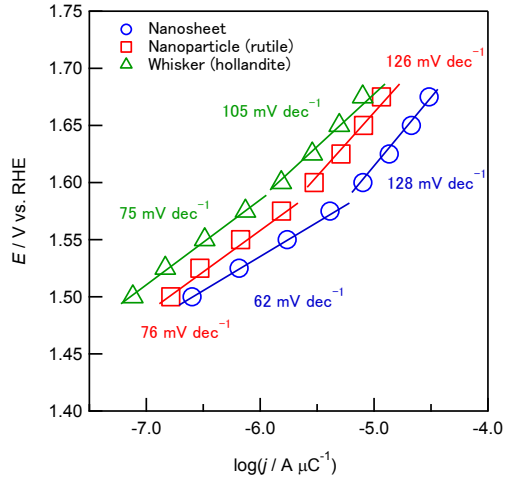


Fig. 1. Tafel plot of various materials.
(N_2-saturated 0.5 M H_2SO_4, 25°C)

ORR 活性は N_2 飽和下および O_2 飽和下の電解液中でサイクリックボルタンメトリーを行い、それぞれのボルタモグラムを比較し、検討した。Table 1 に各材料の ORR 開始電位を示す。同じ IrO_2 系材料でありながら ORR 開始電位が大きく異なっているため、ORR においても結晶構造によって ORR 活性サイトが異なる可能性が考えられる。

Table 1. ORR onset potential of various materials.

	ORR onset potential / V vs. RHE	
	0.1 M $HClO_4$	0.5 M H_2SO_4
Nanoparticle (rutile)	0.72	0.60
Nanosheet	0.21	0.20
Whisker (hollandite)	0.80	0.75

1) N. M. Marković, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 249 (1994).
2) K. A. Stoerzinger, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1636 (2014).
3) 杉本渉，清水航，日本化学会，第94次年会, 1F1-09 (CD-ROM) (2014.3).

PFC-16

TiO_2 ナノシート-Pt/C 複合触媒の水素酸化反応活性

○大西智弘，滝本大裕，綾戸勇輔，望月　大，杉本　渉（信州大繊維）

Addition effect of TiO_2 nanosheets for HOR activity of Pt/C.

Tomohiro Ohnishi, Daisuke Takimoto, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

本研究では、Pt/C の HOR 活性への酸化チタンナノシート(TiO_2 ナノシートまたは TiO_2ns)添加効果を明らかにすることを目的とした。定置用固体高分子燃料電池(PEFC)のアノード燃料に含まれる微量の CO によって、Pt 触媒の水素酸化反応(HOR)活性サイトが被毒され、触媒性能が低下する。TiO_2 などの金属酸化物は、PEFC 動作範囲の電位掃引に対して安定であり、表面 OH 基の寄与で CO 酸化能の向上が期待できる。また、粒子状添加物では、複合化の際に Pt の活性サイトを阻害する恐れがある。そこで添加物の形態としてナノシートに注目した。ナノシートは、表面 OH 基により Pt には直接触れないため、Pt 活性サイトを阻害しないと思われる。さらに、比表面積が大きいために粒子を等量添加した場合と比べると、寄与する表面 OH 基が多いと考えられる。これまで、Pt-Ru 系触媒で酸化ルテニウム添加により、CO 吸着を抑制できることを明らかにした [1]。また、TiO_2 ナノシート添加により、CO 酸化開始電位が低下することとメタノール酸化反応活性が向上することが分かっている [2]。そこで本研究では、TiO_2ns-Pt/C 複合触媒の CO 存在下の HOR 活性の経時変化から CO 耐性を評価し、加速劣化試験を実施し、耐久性を評価し、TiO_2 ナノシートの添加効果について論ずる。

２．実験

既報に従い、TiO_2 ナノシートコロイドを合成した [3]。合成したナノシート厚は、AFM より確認した。Pt/C(TEC10E50E、46.6 mass%、田中貴金属((株))製)を分散させた溶液に TiO_2 ナノシートコロイドを加え、撹拌し、乾燥することで複合触媒 TiO_2ns-Pt/C(モル比 TiO_2/Pt = 0-0.5)を合成した。組成比は、SEM-EDX より判断した。触媒性能は、回転ディスク電極(RDE)を用い、純 H_2 および 250 ppm CO/H_2 飽和 0.1M $HClO_4$ 電解液で評価した。CO 耐性は、クロノアンペロメトリ(条件：20 mV vs. RHE、1600 rpm)を測定し、得られた HOR 活性から評価した。耐久性は、加速劣化試験(ADT)(条件：矩形波 0.05⇔0.4V vs. RHE(3 秒保持)、1000 cycles、1600 rpm)を実施し、評価した。

３．結果および考察

AFM 測定結果から合成した TiO_2 ナノシートは、1nm 程度の厚みであり、単層剥離したナノシートを得られたと判断した。SEM-EDX 結果から複合触媒の TiO_2/Pt 比と、組成比が均一であることを確認した。サイクリックボルタモグラムの水素脱着電気量から Pt の活性表面積(ECSA)を見積もった結果、Pt/C と TiO_2ns-Pt/C(モル比 TiO_2/Pt = 0.3)では、それぞれ 74、73 m^2/g-Pt であり、TiO_2 ナノシートの添加で Pt の活性サイトの阻害は無いと判断した。Fig.1 に Pt/C と TiO_2ns-Pt/C (モル比 TiO_2/Pt = 0.3)の純 H_2 中および 250 ppm CO/H_2 飽和中の HOR 活性(60 分後)を示す。純 H_2 の HOR 活性が同程度であることから、TiO_2 ナノシート添加が H_2 の拡散を阻害しないことが分かった。また、初期 HOR 活性を比べると、TiO_2 ナノシートを添加したことで 37% (130 → 178 A(g-Pt)$^{-1}$)向上した。さらに、Pt/C の ADT 前後の HOR 活性を比べると 88% (130→115 A(g-Pt)$^{-1}$)保持しているが、TiO_2ns-Pt/C では、96% (178→171)保持しており、ほぼ劣化しなかった。これらのことから、TiO_2 ナノシートの添加が、CO 耐性と耐久性の向上に有効であると考える。

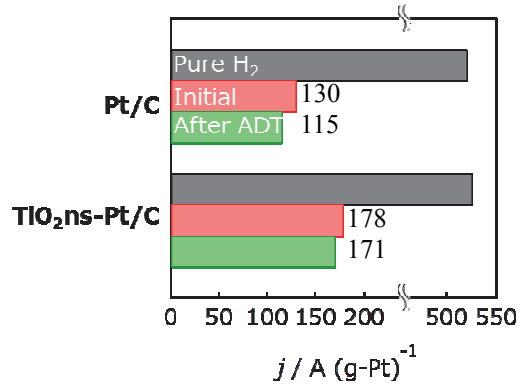


Fig. 1 Addition effect of TiO_2 nanosheets for HOR activity.

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／セルスタックに関わる材料コンセプト創出／高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出」の委託を受け実施した。

1) D. Takimoto, T. Ohnishi, and W. Sugimotoa, *ECS Electrochem. Lett.*, **4** (5), F35-F37 (2015)
2) T. Saida, N. Ogiwara, Y. Takasu, and W. Sugimoto, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13390–13396 (2010)
3) H. Irawa, S. Klkkawa, and M. Koirunj, *J. Phys. Chem*., **86**, 5023-5026 (1982)

PFC-17

PEFC カソード用４族酸化物系触媒の酸素還元反応機構

○永井崇昭[1]，石原顕光[2]，林智輝[1]，河野雄次[1]，松澤幸一[1]，光島重徳[1,2]，太田健一郎[1]
（横浜国立大学 グリーン水素研究センター[1]，横浜国立大学 IAS[2]）

Oxygen Reduction Reaction Mechanism of Group 4 Transition Oxide-based Catalysts for PEFC Cathodes

Takaaki Nagai,[1] Akimitsu Ishihara,[2] Tomoaki Hayashi,[1] Yuji Kohno,[1]
Koichi Matsuzawa,[1] Shigenori Mitsushima,[1,2] and Ken-ichiro Ota[1]
(Green Hydrogen Research Center, Yokohama Nat. Univ.,[1] IAS Yokohama Nat. Univ.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池の普及拡大のためには、空気極の酸素還元反応に関して、触媒の性能向上および低価格化が必要である。そこで発表者らは、酸性酸化雰囲気で安定な４族５族遷移金属酸化物に注目し、白金代替触媒の開発を行ってきた[1]。これまでに出発物質として C，N を含む有機金属錯体を用いることで高活性な触媒が得られることを報告してきたが[2]、酸素還元反応機構の詳細は不明である。そこで本研究では、回転リングディスク電極を用いて反応機構を検討した。

２．実験

オキシチタニウムテトラピラジノポルフィラジン（TiOTPPz）とカーボンナノチューブ（CNT）を混合し、乾式ボールミルを行って前駆体粉末を得た。前駆体粉末を電気炉で 900°C、Ar ベース 0.05%O_2 および 2%H_2 の雰囲気下で 3 時間（酸化時間）保持し、触媒（$TiC_xN_yO_z$/CNT）を得た。

回転リングディスク電極（RRDE）（ディスク直径 6mm、触媒担持量 1.3mg cm^{-2}）を用いて、得られた触媒の電気化学測定を行った。参照極には可逆水素電極、対極にはグラッシーカーボンを用いた。電解質には 0.1 M $HClO_4$ を用い、温度を 20，30，40，50，60°C に変化させた。ディスク電極は、5mV s^{-1}、0.2-1.2V vs. RHE で電位走査し、リング電極は 1.2V vs. RHE に保持した。電極の回転速度は 400-2500rpm の範囲で変えた。

３．結果および考察

Fig.1 に、20，30，40，50，60°C で測定した、0.80-0.90V vs. RHE の電位範囲におけるターフェルプロットを示す。ここで、横軸の電流（I_k）は、Koutecky-Levich プロットから求めた活性化支配電流である。高い温度では、I_k は増大した。各温度におけるターフェルプロットはよい直線性を示し、温度が高くなると勾配は大きくなった。図の電位範囲において、破線で示した直線の傾きより求めたターフェル勾配は、各温度について 77-97 mV dec^{-1} であった。

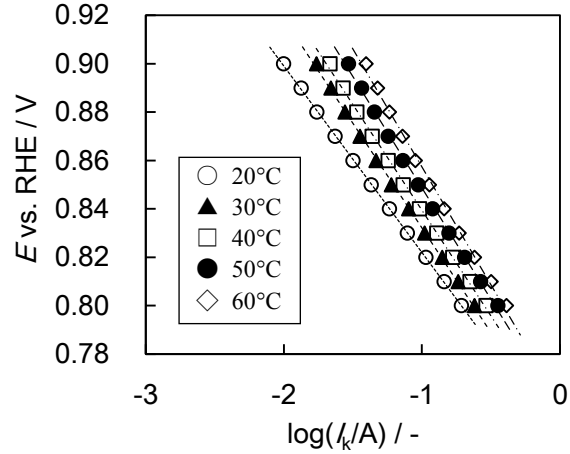


Fig.1 Tafel plots of $TiC_xN_yO_z$/CNT at various temperature.

参考文献

(1) A. Ishihara et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837 (2013).
(2) T. Hayashi et al., *ECS Trans*., **64**, 247 (2014).

謝辞

TiOTPPz 粉末は（株）オリエント化学工業よりご提供いただいた。本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の援助を受けて行われ、横浜国立大学先端科学高等研究院（IAS）は文部科学省国立大学改革強化推進事業の支援を受けている。関係者各位に深く感謝いたします。

PFC-18

金属ルテニウム触媒の耐久性に関する触媒形態の効果

○滝本大裕，綾戸勇輔，望月　大，杉本　渉（信州大）

Morphology effect on stability for metallic Ruthenium catalyst

Daisuke Takimoto, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

燃料電池用カソード触媒は高耐久化が重要な課題である．耐久性はフレーム状やケージ状といった触媒形態に依存して向上できる．我々は，一原子層の厚みで二次元異方性を有する金属ルテニウムナノシートを合成した．本研究では，金属ルテニウムで構成されるナノシートとナノ粒子の酸素還元反応活性における耐久性を比較し，耐久性への触媒形態依存性を検討した．

２．実験

既報[1]に従い酸化ルテニウムナノシートコロイドを作製し，それを 10 mass%となるようにケッチェンブラック（EC－300J）水分散液と混合した．その後，N_2(90%)/H_2(10%)流通下で熱処理（200°C, 2 h）を行い，金属ルテニウムナノシート担持カーボン触媒を作製した（Ru(ns)/C）．コントロールサンプルとして，金属ルテニウムナノ粒子担持カーボン触媒を既報[2]に従い作製した（Ru(np)/C）．得られた触媒をグラッシーカーボン電極に 7.1 μg cm^{-2} となるように滴下した。電気化学測定は、対極にカーボンファイバー、参照極に可逆水素電極（RHE）を使用した．耐久性は，O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$（25°C）中で電位サイクル（E=0.05–1.0 V vs. RHE@10 mV s^{-1}, ω=1600 rpm）を 500 サイクル行い評価した。

３．結果および考察

透過型電子顕微鏡による観察と X 線回折分析の結果から，金属ルテニウムのナノ粒子（粒子径：2-3 nm）とナノシートがカーボン担体に担持していることを確認した．Ru(np)/C と Ru(ns)/C の電気化学的活性表面積は，それぞれ 145 と 213 m^2 (g-Ru)$^{-1}$ であった．ナノシートはルテニウム原子 1-2 層の厚みで構成されるため，表面露出原子割合がナノ粒子より高い（ナノシート：~100%，ナノ粒子：70-90%）．すなわち，ナノ粒子内部のルテニウム原子は電気化学的に不活性である．したがって，ナノシートの電気化学的活性表面積はナノ粒子より大きいと考えた．Figure 1 に，種々の触媒におけるリニアスイープボルタモグラムを示す．Ru(ns)/C の 2 サイクル目での 0.6 V vs. RHE における質量活性は 221 A (g-Ru)$^{-1}$ で，Ru(np)/C より 1.3 倍高かった（Ru(np)/C: 169 A (g-Ru)$^{-1}$）．面積比活性はナノシート形態にすることで 20%程度低下した（Ru(ns)/C：96 μA cm^{-2}, Ru(np)/C : 117 μA cm^{-2}）．Ru(np)/C の ORR 活性は，500 サイクルの電位掃引で顕著に低下した．一方，Ru(ns)/C は 500 サイクル後でも高い ORR 活性を有しており，Ru(np)/C より高耐久であった．電気化学測定後の透過型電子顕微鏡による観察から，ナノ粒子触媒は~8 nm まで肥大化したが，ナノシート触媒は測定後でもシート形態を維持した．誘導結合プラズマ発光分析法から，電気化学測定後の電解液中に存在する Ru イオン量は，どちらの触媒でも同様であったことから， Ru イオン溶出による劣化はほとんどないことが考えられる．これらの結果から，ナノシートは粒子成長やイオン再析出といった粒子の肥大化がナノ粒子と比較して起こりにくいため高耐久であると考えられる．

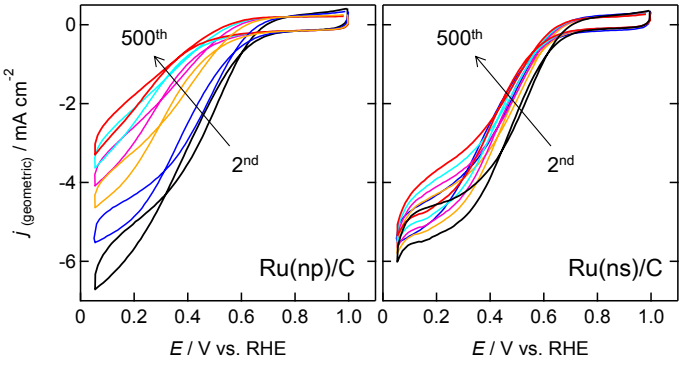


Figure 1. Cyclic voltammograms from 2 to 500 cycle of Ru(np)/C (left) and Ru(ns)/C (right) in O_2-saturated 0.1 M $HClO_4$ (25°C) with a scan rate of 10 mV s^{-1} and a rotation rate of 1600 rpm.

(1) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).
(2) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Electrochem. Commun.*, **6**, 480 (2004).

PFC-19

ポリオキシメチレンジメチルエーテル燃料を用いた液体燃料系触媒設計と MEA 評価

○平山　尚樹[1]，朴　英哲[2]，柿沼　克良[2]，飯山　明裕[2]，渡辺　政廣[2]，内田　誠[2]
（山梨大医工総[1]，燃料電池ナノ材料研究センター[2]）

Development and MEA evaluation of the new anode catalysts for polymer electrolyte fuel cells fueled with polyoxymethylene dimethyl ether

Naoki Hiirayama[1], Yong-chul Park[2], Katsuyoshi Kakinuma[2], Akihiro Iiyama[2], Masahiro Watanabe[2], Makoto Uchida[2]
(Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering [1], Fuel Cell Nanomaterials Center[2], University of Yamanashi)

１．目的

直接液体型燃料電池はポータブル用途での応用が期待されている。本研究では、一般的に用いられているメタノールより安全性の高い代替燃料としてポリオキシメチレンジメチルエーテル(POMM)[1]に着目した。POMM は有機オリゴマーであり、低い毒性・引火性を有し、エネルギー密度が高く、酸性条件で速やかにメタノールとホルムアルデヒドに分解することから、新しいエネルギーキャリアとして有望である。そこで POMM 分解後の混合燃料の酸化活性を向上させるため、独自開発した連珠構造を有する酸化スズ担体上に白金及び白金ルテニウムを担持した Ta-SnO_2 触媒(Pt/Ta-SnO_2, PtRu/Ta-SnO_2)[2]を新たに合成し、ハーフセル及び単セルでの性能評価を行った。

２．実験

連珠構造を有する Ta-SnO_2 担体の合成には火炎法を用いた。この担体へコロイド法を用いて Pt 及び Ru 触媒を担持し、熱処理を行った。触媒のキャラクタリゼーションとして、X 線回折法(XRD)による相の同定、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)による金属担持量の算出、透過型電子顕微鏡(TEM)と走査透過電子顕微鏡 (STEM)による粒子径の算出及び構造観察、X 線光電子分光分析(XPS)による表面化学状態等の分析を行った。まず回転ディスク電極法(RDE 法)にて触媒の活性評価を行い、さらに合成した触媒をアノード、Pt/CB(TEC10E50E)触媒をカソードに用いた MEA(膜:Nafion(NRE117))を作製し JARI 標準セルで各種セル性能評価を実施した。液体燃料は POMM の加水分解後を想定し、メタノールとホルムアルデヒドを混合しアノードに供給した。合成した触媒は直接メタノール型燃料電池で用いられている Pt_2Ru_3/CB 触媒と比較を行った。

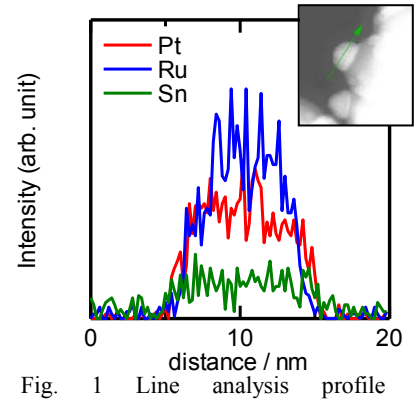


Fig. 1 Line analysis profile of PtRu/Ta-$SnO_2$by STEM-EDX

３．結果および考察

ICP-MS より得られた Pt 及び Ru 担持量は Pt/Ta-SnO_2 触媒において Pt:14.0wt%、PtRu/Ta-SnO_2 触媒において Pt:6.3wt%,Ru:3.5wt%(Pt:Ru=1:1)であった。Pt 及び PtRu 粒子は TEM 像にて Ta-SnO_2 に担体上に高分散担持できていることが確認され、その平均粒子径は Pt 触媒で 6.3 nm、PtRu 触媒で 4.1 nm であった。触媒組成のライン分析(Fig. 1:STEM-EDX)で PtRu/Ta-SnO_2 の Pt 粒子に Ru および Sn が拡散していることが確認された。また XPS では Pt 中の金属 Sn の割合は熱処理温度の上昇に伴い増加していることも確認された。RDE 評価では、合成触媒は市販 Pt_2Ru_3/CB 触媒と比較して POMM 分解燃料の酸化活性が高いことが確認され(Fig. 2)、MEA の発電評価においては市販触媒を用いた場合に比べ 0.6V での出力値が 10 倍以上向上した。

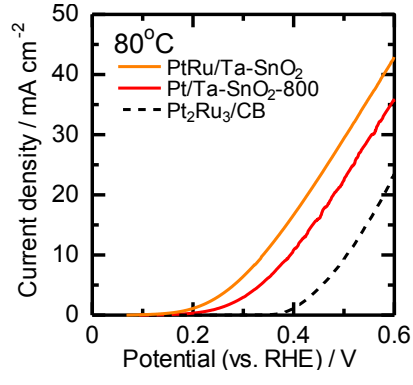


Fig. 2 Hydrodynamic voltammograms

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構(JST)研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP) により実施した。関係各位に感謝する。

(1) K. Kakinuma, I.T. Kim, Y. Senoo, H. Yano, M. Watanabe, and M. Uchida. ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014) 22138.
(2) Y. Senoo, K. Taniguchi, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki, and M. Watanabe. Electrochem Commun., 51 (2015) 37.

PFC-20

Ir(111)上に構築した Pt シェル表面の酸素還元反応活性

○渡邊　裕文，金子　聡真，轟　直人，和田山　智正（東北大学）

Oxygen reduction reaction activity for Pt/Ir(111) surface

Hirofumi Watanabe, Soma Kaneko, Naoto Todoroki and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード電極触媒として、触媒ナノ粒子表面に Pt 原子のみを配列させた Pt シェル遷移金属コアのコアシェルナノ構造が注目されている。Ni や Pd といったコア金属との格子不整合や電子状態の影響を受け表面 Pt シェル層の電子状態が変化し、Pt ナノ微粒子よりも酸素還元反応(ORR)活性が向上する[1]ことは広く知られている。しかし PEFC の動作環境である酸性、高電位負荷環境ではコア金属の溶出により、触媒性能が低下してしまう。Ir は他の遷移金属に比べ標準電極電位で高いので、Ir コア Pt シェルナノ微粒子では高い構造安定性が期待されるが ORR 活性と表面構造の関係についての報告はほとんどない。そこで本研究では、よく規定された Ir(111)単結晶基板上に Pt シェルを分子線エピタキシー(MBE)構築し、その ORR 活性及び構造安定性について検討した。

２．実験

超高真空(UHV)中で表面清浄化した Ir(111)単結晶基板上に基板温度 673K で Pt の堆積層数(nML)を変えて、PtnML/Ir(111)表面系を作製した。得られた表面の構造評価を反射高速電子線回折(RHEED)を用いて UHV 中で行った。次に、試料搬送機構を用い大気による表面汚染を排して、不活性雰囲気としたグローブボックス内に試料を移送後、N_2 脱気した 0.1M $HClO_4$ 中において 0.05V から 1.0V(vs. RHE)の電位掃引範囲でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。さらに溶液を酸素飽和させ、回転ディスク電極法によりリニアスィープボルタンメトリー (LSV)を行い、0.9V における活性化支配電流(j_k)に基づき ORR 活性を評価した。またモデル表面合金の構造安定性を評価するため、試料表面に対して 0.6V-1.0V の電位負荷サイクルを 5000 サイクル施し、その ORR 活性変化(耐久性)を調査した。

３．結果および考察

Fig.1 に作製試料の CV 図を比較して示す。OH 吸脱着領域(0.6V～1.0V)で Pt2ML/Ir(111)、Pt4ML/Ir(111)共に清浄 Pt(111)と同様な上下対称のピークが現れており、試料表面は平坦な Pt(111)テラスで構成されていることを示唆している。また、この上下対称のピークは清浄 Pt(111)に対して高電位にシフトしており、表面 Pt(111)シェル表面への OH 吸脱着が抑制されていることがわかる。Fig.2 に電位サイクル負荷前後の LSV から算出した j_k を示す。初期 ORR 活性は Pt2ML/Ir(111)は清浄 Pt(111)に対して約 24 倍、Pt4ML/Ir(111) は約 9 倍であった。Pt シェル層を 2ML から 4ML にすると、表面 Pt シェル層にかかるひずみは緩和されていくと考えられ、Pt2ML/Ir(111)ではより大きなひずみがかかることにより ORR 活性が向上したと考えられる。また、電位サイクル負荷 5000 回後の ORR 活性は、Pt2ML/Ir(111)では清浄 Pt(111)に対して約 3 倍、Pt4ML/Ir(111) の場合は約 5 倍であった。これは表面 Pt 原子が電位サイクル負荷により表面を 3 次元的に移動しひずみが緩和され ORR 活性が大幅に低下することに対応している。いずれにしても Pt4ML/Ir(111)の 5000 電位サイクル負荷後の活性は、我々が報告してきた Pt/Pd モデル表面合金系よりも高く、実触媒への応用が期待される。

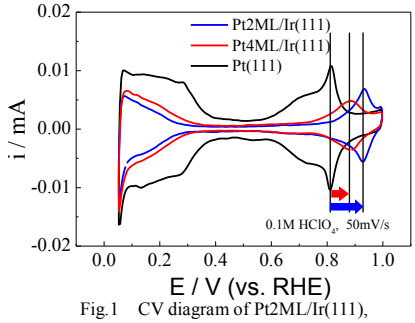


Fig.1　CV diagram of Pt2ML/Ir(111), Pt4ML/Ir(111) and Pt(111)

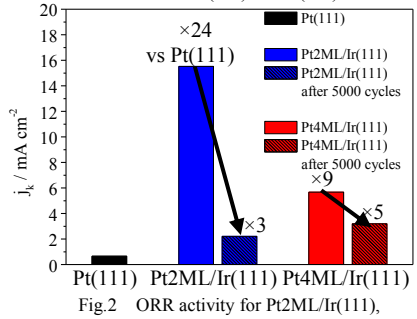


Fig.2　ORR activity for Pt2ML/Ir(111), Pt4ML/Ir(111) and Pt(111)

(1) P. Mani et al., *J. Power Sources.* **196**, 666 (2011)

4. 謝辞

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

PFC-21

PEFC の水素透過起動停止におけるカソード触媒の劣化機構解析

○山下 侑耶[1]，伊丹 俊輔[2]，江口 拓[2]，高野 純[2]，柿沼 克良[3]，原 正則[3]，内田 裕之[4]，渡辺 政廣[3]，飯山 明裕[3]，内田 誠[3]（山梨大院医工総[1]，本田技術研究所[2]，山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター[3]，山梨大学クリーンエネルギー研究センター[4]）

Degradation mechanisms of cathode catalysts under hydrogen passivation start-up and shut-down process for PEFCs
Y. Yamashita,[1] S. Itami,[2] T. Eguchi,[2] J. Takano,[2] K. Kakinuma,[3] M. Hara,[3] H. Uchida,[4] M. Watanabe,[3] and M. Uchida[3]
(Univ. of Yamanashi,[1] Honda R&D Co., Ltd.[2] Fuel Cell Nanomaterials Research Center, Univ. of Yamanashi,[3] Clean Energy Research Center, Univ. of Yamanashi[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFCs)の起動停止において、アノードガスが Air から H_2、H_2 から Air に切り替わった際、逆電流反応[1]によってカソードのカーボン担体の腐食及び白金の凝集、脱落や、溶解・再析出が起き、セル性能が低下することが知られている[2]。起動停止時の触媒劣化を抑制するために、カソードの O_2 をクロスリークした H_2 によって消費し、逆電流反応を防止する方法がある。しかし本起動停止方法においても、カーボン担体の腐食由来と思われる CO_2 の生成が確認されている。本研究では、CO_2 の生成メカニズム及び劣化抑制方法について検討した。

２．実験

アノードとカソードの Pt が CO_2 生成に与える影響を調べるために、片面に Pt/KB(TEC10E50E, TKK)、対面に KB(ケッチェンブラック)のみを担持した MEA を用いた。起動停止試験は以下の手順に従って行った。アノードに H_2、カソードに O_2 及び N_2(擬似 Air)をそれぞれ 100 ml/min、20 ml/min、80 ml/min 流しセル電圧が約 1.0 V で安定した後にカソードのガスラインを閉じ、セル電圧が約 0.1 V まで低下したところで再度擬似 Air をカソードに流通させた。また閉じ込め前にカソードを N_2 で満たし、閉じ込め解放後の CO_2 量を通常条件と比較することで、CO_2 が生成するフェイズを調査した。カソード排ガス中の CO_2 濃度は、閉じ込め弁の下流で非分散型赤外線吸収装置 NDIR(GMP343, VAISALA)により測定した。

３．結果および考察

KB-Pt/KB 触媒セルにおける、起動停止中のセル電圧と CO_2 濃度の推移を Fig. 1 に示す。カソードに Pt が存在する場合のみ CO_2 が検出され、アノードにのみ Pt が存在する場合は CO_2 が検出されなかった。この結果より、アノードの Pt は反応に関与せず、カソードの Pt が CO_2 の生成を加速していることが分かった。閉じ込め前のカソードを N_2 ガスでパージした際の、セル電圧と CO_2 濃度の推移を Fig. 2 に示す。N_2 から Air に切り替えた場合の CO_2 量は、Air から Air に切り替えた場合の CO_2 量の約半分であった。すなわち、閉じ込め中及び閉じ込めを解放した際の両方で CO_2 が生成していることが分かった。

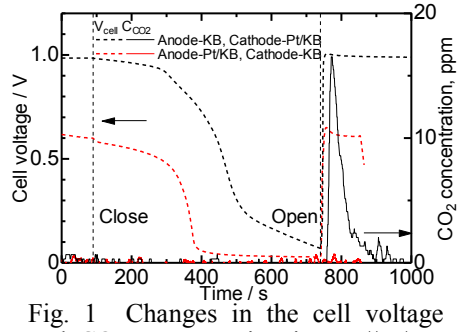


Fig. 1 Changes in the cell voltage and CO_2 concentration in KB//Pt/KB cell.

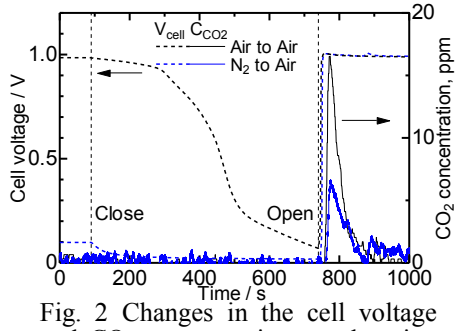


Fig. 2 Changes in the cell voltage and CO_2 concentration on changing the cathode gas from air to air (black) and N_2 to air (blue).

以上の結果から、次のような CO_2 生成機構を提案する。①閉じ込め時は H_2 によって電位が低下しカソードの Pt 酸化物が還元される。しかし、アイオノマーの不均一な被覆により一部の Pt 表面への H_2 の欠乏が起こる可能性がある。これをカーボンの酸化によって補い CO_2 が生成する。②H_2 と O_2 が混在した際に、H_2 酸化速度の速さからカソードが H_2 で満たされる前に触媒層全体で ORR が進行すると予想される。この時、触媒層内の不均一なガス拡散性により、O_2 ガス濃度に分布ができて層内で濃淡電池が形成され、水電解やカーボンの腐食反応が起こる。③プロトン伝導性は有しつつも導電性が無い触媒層構造が存在した場合、層内で逆電流反応によりカーボンが腐食する。これらの機構に基づき、閉じ込め時に発電によって O_2 を消費させることで、CO_2 発生（カーボン腐食）を抑制できることが分かった。本研究は、NEDO SPer-FC プロジェクトにより行われた。関係者各位に感謝する。

1, C. A. Reiser et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A183 (2006). 2. A. Iiyama et al., *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, **Vol. 6**, 905, John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, NJ (2009).

PFC-22

Pt/マリモカーボンを用いた単セル内における ORR 活性と発電性能

○馬場恒生[1]，蒲生西谷美香[2]，安藤寿浩[3]，江口美佳[1]（茨城大[1]，東洋大[2]，NIMS[3]）

The ORR activity and cell performance of Pt/MC in the single cell

Koki Baba,[1] Mikka Nishitani-Gamo,[2] Toshihiro Ando[3] and Mika Eguchi[1] (Ibaraki Univ.,[1] Toyo Univ.,[2] NIMS[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池 PEFC では, 電極触媒として Pt を担持した多孔質カーボン(Pt/C)が広く用いられている。この触媒は表面積が大きく，導電性の点で優れているが，高価な Pt の高効率な利用およびカーボン担体の耐久性の点で，より高出力，高耐久な PEFC のための触媒が求められている。

本研究室では，従来使われてきた多孔質カーボンに代わる新しい触媒担体としてマリモカーボン(MC)の適用を検討している(1)。MC は，カップスタック型のカーボンナノフィラメント(CNF)が放射状に伸びて球状の集合体を形成している新規炭素繊維材料である。これを触媒担体として用いることで，CNF の化学的安定性と MC 独自の構造による Pt の高効率利用を同時に実現することができると考えられる。本研究では，合成した MC に Pt 微粒子を担持し，それを用いた MEA の発電性能と ORR 活性を評価した。

２．実験

MC の合成には，化学気相蒸着法(CVD)を使用した。MC への Pt の担持には，分散安定剤としてクエン酸を利用したナノコロイド溶液法を用いた(2)。Pt 担持率は，20 wt%とした。調製した Pt/MC を用いて MEA(5×5 cm^2，0.2 mgPt cm^{-2})を作製し，IV 特性(80 °C, RH 100 %, H_2 / Air, 利用率 70 % / 40 %), および ORR 活性(80 °C, RH 100 %, H_2 / O_2, 利用率 70 % / 8.4 %)の評価を行った。また，市販されている 20 wt% Pt/C を用いて同様の方法で MEA を作製し，発電特性および触媒活性を比較した。

３．結果および考察

Figure 1 に Pt/MC および Pt/C の分極特性(IV 曲線)と出力特性(IP 曲線)を示す。IV 曲線から, 0 - 0.4 A cm^{-2} の低電流密度においては，Pt/MC の性能は Pt/C よりも低いということがわかった。しかし，0.4 A cm^{-2} を境に性能は逆転し，0.4 A cm^{-2} 以上の中～高電流密度域においては，Pt/MC の方が高い性能を示した。これを出力密度に換算すると，低電流密度での性能差は大きくなく，また最大出力密度は MC により大きく向上するという結果がえられた。これは MC 独自の構造により, 供給した燃料ガスと排出される生成水の拡散性が向上したためであると考えられる。

以上の結果から，より詳細に低電流密度での活性を調べるため，単セル ORR の評価した結果を Fig. 2 に示す。この結果より, Pt/MC は Pt/C と比べ OCV が低くなる，ということがわかった。これは Pt 金属粒子と，担体として用いた MC との相互作用が弱く，MC が担体として効果的に機能していないこと，また MC 自体の電気伝導性が一般的な多孔質のカーボン紛体よりも若干低いことなどが影響していると考えられるが正確な原因はわかっておらず，詳細についてはさらなる検討を要する。

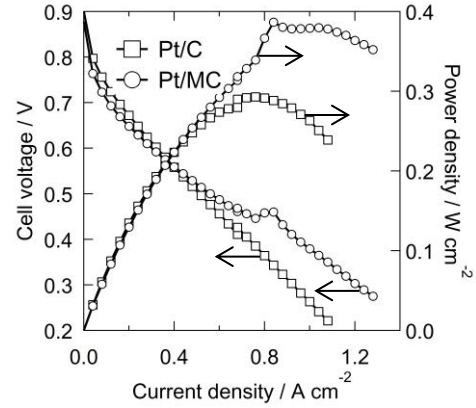


Fig. 1 Pt/MC および Pt/C の IV, IP 曲線

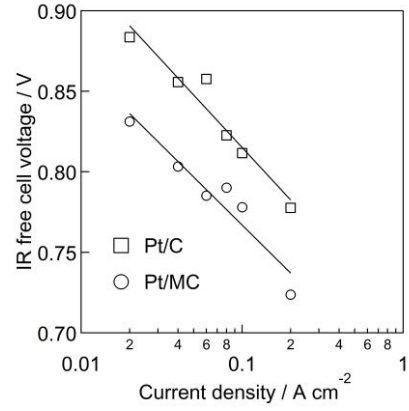


Fig. 2 Pt/MC, Pt/C の ORR 活性

(1) K. Nakagawa, H. Oda, A. Yamashita, M. Okamoto, Y. Sato, H. Gamo, M. Nishitani-Gamo, K. Ogawa and T. Ando, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 221-226

(2) K. Baba, K. Iwasawa, M. Eguchi, Y. Kobayashi, M. Kobori, M. Nishitani-Gamo and T. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 06GD06

PFC-23

酸化スズに高分散担持した Pt-Co 合金カソード触媒の合成と活性評価

○林 美月[1]，柿沼 克良[2]，飯山 明裕[2]，内田 誠[2]
（山梨大・工[1]，山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター[2]）

Synthesis and electrochemical evaluation of Pt-Co alloy cathode catalyst supported on Ta doped SnO_2

Mizuki Hayashi[1], Katsuyoshi Kakinuma[2], Akihiro Iiyama[2], and Makoto Uchida[2]
(Faculty of Engineering[1], Fuel Cell Nanomaterials Center[2], University of Yamanashi.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードには Pt もしくは Pt 合金触媒を担持したカーボンが利用されている。このカーボンは起動停止時に生じる高電位により腐食し、触媒の凝集、脱落を引き起こし、発電性能を低下させる。本研究室では、このカソード触媒の耐久性及び発電性能の向上のために、高電位で安定な Ta-SnO_2 担体に Pt を担持させた Pt 担持 Ta-SnO_2 触媒(Pt/Ta-SnO_2)を開発した[1]。本研究では、その触媒活性を更に向上させることを目的として、Pt_3Co 合金粒子を Ta-SnO_2 に担持し、その合成触媒の酸素還元活性をハーフセルで評価し市販 Pt 担持カーボンブラック(Pt/CB:TEC10E50E,TKK)との比較を行った。

２．実験

Ta-SnO_2 担体は火炎法により合成した。得られた担体上にコロイド法で Pt_3Co を担持後、熱処理することで Pt_3Co/Ta-SnO_2 触媒を得た。X 線回折法(XRD)による結晶相の同定、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)による Pt 及び Co の担持率の測定、透過型電子顕微鏡(TEM)による触媒粒子の観察、走査透過電子顕微鏡(STEM)による触媒粒子中の Pt 及び Co の分布の確認を行った。回転ディスク電極(RDE)を用い、サイクリックボルタンメトリー(CV)で触媒の電気化学的活性表面積(ECA)を、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)と Koutecky-Levich プロットから活性支配電流密度(J_k)および質量活性(MA)を評価した。

３．結果および考察

XRD(Fig. 1)の回折ピークの位置と格子定数の解析から、合成した触媒は Pt_3Co 及び Ta-SnO_2 に同定された。ICP-MS により Pt と Co の担持率はそれぞれ 15.8 wt%、1.6 wt%、(Pt:Co=74.6:25.4(mol%))と確認された。TEM 像(Fig. 1 挿入図)から Pt_3Co 粒子が高分散担持されていることを確認し、その平均粒子径は 2.8±0.9 nm であった。また、Ta-SnO_2 担体は連珠構造を持ち、Pt_3Co 粒子は半球状に担持されていることも確認した。CV の結果から、Pt_3Co/Ta-SnO_2 触媒の ECA は 70.6 $m^2\ g^{-1}$ であった。Koutecky-Levich プロット(Fig. 2)から算出した 0.85 V における J_k 及び MA は、それぞれ 2.1 mA cm^{-2}、1450 A g^{-1} で、市販 Pt/CB(TEC10E50E)のそれらに対し、双方とも 2.5 倍の高い酸素還元活性を示した。

本研究は、NEDO SPer-FC プロジェクトにより行われた。関係者各位に感謝する。

(1) Y. Senoo, K. Taniguchi, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.* **51,** 37 (2015).

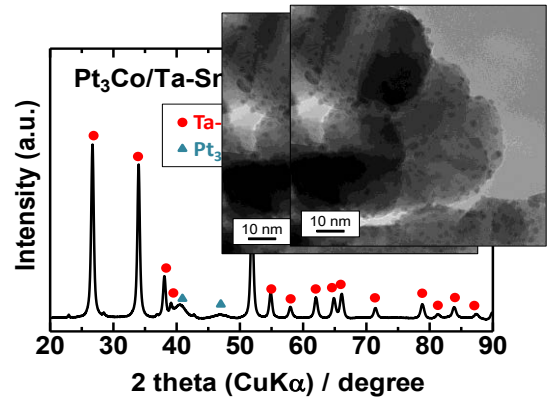


Fig. 1 XRD pattern and TEM image of Pt_3Co/Ta-SnO_2.

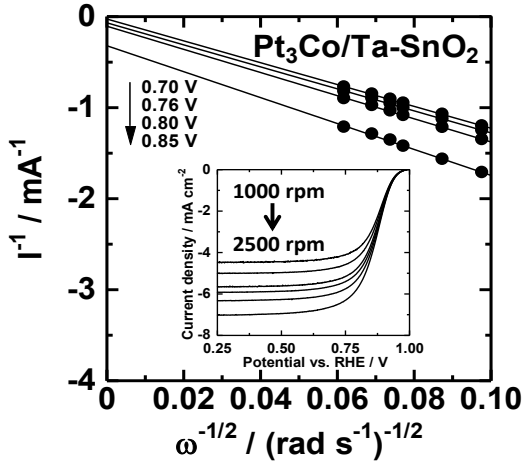


Fig. 2 Koutecky-Levich plots in 0.1M $HClO_4$ (O_2-purge). The inset shows hydrodynamic voltammograms.

PFC-24

多孔性材料を利用した非白金電極触媒の開発

○朝倉典昭，定塚哲也，墻内孝祐，安藤大志，松田敏彦（株式会社 KRI）

Development of Non-Platinum Electro-Catalyst utilizing Porous Materials

Noriaki Asakura, Tetsuya Jozuka, Takamasa Kaito, Taishi Ando and Toshihiko Matsuda (KRI Inc.)

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の電極触媒として白金担持カーボンが現在の主流であるが、今後の PEFC の本格的な普及に向け、省白金あるいは非白金触媒の開発による低コスト化が急務である。そのような新規触媒の設計において最低限考慮すべき点として ① 供給ガスや水の物質輸送を考慮した多孔質構造の構築、② 簡便かつ低コストな合成法の確立、および ③ 高密度な反応活性点の導入などが挙げられる。我々は、これらを実現しうる材料として、設計自由度の高い多孔性配位高分子/金属有機構造体（PCP/MOF）に着目した。これまでに、① に対するアプローチとして、合成時に非白金触媒を共存させることで PCP/MOF 構造中に均一に活性点を配置する試みが報告されている [1]。また、② に対するアプローチとして、市販の PCP/MOF を担持体として利用した触媒開発の報告がある [2]。さらに、③ に対するアプローチとしては、PCP/MOF の構成要素である金属原子自身を反応活性点として利用する試みが報告されている [3]。我々は、これらの知見を基づいた高活性な電極触媒の開発を目的として本研究に着手した。

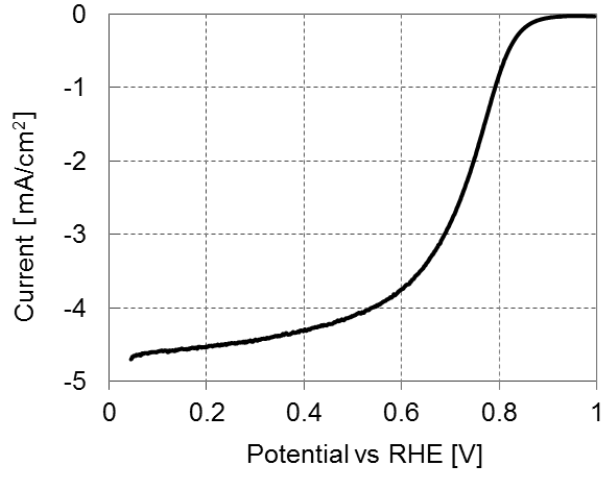
２．方法

触媒の合成は、既報の合成法 [1,2] を参考に実施した。合成した電極触媒前駆体をセラミックボートにのせ、電気管状炉にてアルゴン雰囲気下 1050 ℃で焼成した。得られた黒色粉末を 1M H_2SO_4 aq. で洗浄後、電気管状炉にて窒素雰囲気下 950 ℃で活性化した。得られた非白金触媒の酸素還元反応（ORR）活性を回転ディスク電極（RDE）法により評価した。酸素ガスを通気して飽和させた 0.1M $HClO_4$ aq. を電解質溶液とし、下限電位 0.05V、上限電位 1.0 V、掃引速度 10 mV/s で、回転電極装置を用いて測定した。電極回転数は 1600 rpm で測定を実施した。

３．結果および検討

文献2の手法により合成した非白金触媒のORR活性を Fig 1.に示す。文献とほぼ同等の ORR 活性を示し、手法に問題ないことを確認した。

当日は、使用する PCP/MOF の金属種や非白金触媒源の違い、あるいは合成触媒のモルフォロジーの違いが、ORR 活性に与える影響について報告する予定である。



(1) D. Zhao, J.-L. Shui, L. R. Grabstanowicz, C. Chen, S. M. Commet, T. Xu, J. Lu and D.-J. Liu, *Adv. Mater.* **26**, 1093 (2014)
(2) E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Herranz and J.-P. Dodelet, *Nat. Commun.* **2**, 416 (2011).
(3) D. Zhao, J.-L. Shui, L. C. Chen, X. Chen, B. M. Reprogle, D. Wang and D.-J. Liu, *Chem. Sci.* **3**, 3200 (2012)

PFC-25

金属酸化物上に担持した Pt 系触媒の酸素還元反応に関する触媒活性

○郡司 貴雄[1]、田邉 豊和[1]、金子 信悟[2]、松本 太[1]
(神奈川大学[1]、神奈川大学工学研究所[2])

Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction of Pt-based intermetallic Compound Supported on Metal Oxides

Takao Gunji,[1] Toyokazu Tanabe,[1] Shingo Kaneko[2] and Futoshi Matsumoto[1]
(Kanagawa Univ.,[1] Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.,[2])

１．目的

カソードで生じる酸素還元反応用(ORR)は白金(Pt)を用いた場合においても高い過電圧が生じるなどの問題が残っている。この問題を解決するために、触媒材料だけではなく近年では担持体材料にも注目が集まっている。我々の研究グループでは電極触媒として, Pt と鉛(Pb)の金属間化合物(PtPb)を電極触媒, 金属酸化物(TiO_2)を触媒の担持体として適用することを提案し, 従来多用されている Pt 単体触媒より ORR で生じる過電圧を低減させ、さらにその安定性を大きく向上させることに成功している[1]。しかし, 担持体として金属酸化物のみを使用すると, 電子伝導において大きな抵抗となってしまい, 本来触媒が有している特性が十分に発揮できないことが問題として挙げられる。そこで本研究では, カーボンブラック(CB)上に金属酸化物を担持させ，独自の手法によりその金属酸化物上のみに，選択的に PtPb 金属間化合物触媒ナノ粒子を析出させる手法を提案し、 ORR 触媒活性について評価した。

２．実験

高濃度の硫酸と硝酸の混酸で酸化処理を施したカーボンブラック粉末 CB(Vulcan XC-72R, E-TEK), TiO_2 を析出させる場合には，Titanium(IV)isopropoxide(Ti{OCH(CH_3)$_2$}$_4$)，WO_3 を析出させる場合には Tungsten(VI)hexaethoxide (W{OCH_2CH_3}$_6$)を 2-propanol 中に分散させ，1 h 撹拌した後，少量の H_2O を加え，得られた沈殿物を 450 °C で 1 h 時間焼成することによって TiO_2/CB または WO_3/CB を得た。さらに, 得られたサンプルと H_2PtCl_6 を水溶液に分散させ，メタノールを犠牲試薬として用い, TiO_2/CB は紫外光照射、WO_3/CB の場合には可視光を照射することによって，光析出反応により Pt/TiO_2/CB または Pt/WO_3/CB 得た。さらにエチレングリコールを溶媒/還元剤として使用し，Pt ナノ粒子と酢酸鉛(Pb(CH_3COO)$_2$)を加えた溶液にマイクロ波を照射することにより, PtPb/TiO_2/CB 及び PtPb/WO_3/CB を得た。

３．結果および考察

得られた触媒を粉末 XRD、TEM、STEM、EDS、XPS を用いてキャラクタリゼーションを行った。XRD の結果では、CB 上に WO_3 や TiO_2 を調製する操作を行ったサンプルにおいては，金属酸化物が微粒子化して CB に析出しているため、完全に生成を確認することはできなかったが、その他のキャラクタリゼーションでは目的物に由来するピークが確認されていることから、目的物が得られたことを支持する結果が得られている。また，光析出を施したサンプルについては 40° 付近にピークが新たに出現していることから金属酸化物上に Pt が析出していることを確認した。得られた Pt 触媒に Pb の前駆体を添加し、ポリオール法によって、還元処理を施した場合においては、PtPb に由来するピークが観察されたことによって、TiO_2 及び WO_3 上に PtPb が析出したことを確認した。Fig. 1 に合成した PtPb/TiO_2/CB 及び PtPb/WO_3/CB の ORR に関するボルタモグラムを示す。PtPb/TiO_2/CB 及び PtPb/WO_3/CB の結果は従来法で得られる Pt/CB や金属酸化物なしの PtPb/CB よりも 0.9 V (RHE)における還元電流の値が大きく，ORR の過電圧が軽減していることを確認した。中でも WO_3 上に金属間化合物 PtPb を析出させたサンプルが最も ORR 特性が促進している結果が観察された。

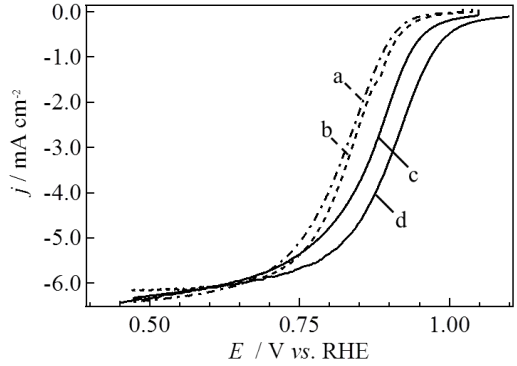


Figure 1 (a)Pt/CB, (b)PtPb/CB, (c) PtPb/TiO_2/CB および(d) PtPb/WO_3/CB の酸素還元反応に関するボルタモグラム
酸素飽和，電極回転速度:2000 rpm
掃引速度:10 mV/s

[1] T. Gunji, *et al., Catal. Sci. and Technol.*, **4**, 1436, (2014).

PFC-26

導電補助材を骨格に用いた SnO_2 担体の PEFC カソード電極触媒の開発

堀口大[1]，○中里佳樹[1]，野田志云[2]，林灯[1,2,3,4]，佐々木一成[1,2,3,4]（九大[1]工，[2]水素エネルギー国際センター，[3]カーボンニュートラル国際研究所，[4]次世代燃料電池産学連携研究センター）

SnO_2-supported Electrocatalysts on Conductive Fillers for PEFC Cathodes

D. Horiguchi, Y. Nakazato, Z. Noda, A. Hayashi, and K. Sasaki (Kyushu Univ., [1]Faculty of Engineering, [2]International Research Center for Hydrogen Energy, [3]WPI-I2NER, and [4]NEXT-FC)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)においては，カソード条件下での電極触媒の劣化が課題となっている．これは主に担体カーボンの腐食に起因する．当研究グループにおいては導電性酸化物 SnO_2 を担体として用いた電極触媒に着目している．しかし SnO_2 担体を用いた電極触媒は高い耐久性を有する一方で，触媒活性が低いことが課題となっている．本研究では導電補助材を用いて，電子伝導性を向上させ，高活性かつ高耐久性を両立した PEFC 電極触媒の開発を目的とする．

２．実験

導電補助材として VGCF (気相成長カーボンファイバー) を用い，アンモニア沈殿法と均一沈殿法で SnO_2 を担持し，さらにその上に $Pt(acac)_2$ を用いてで 20wt.%の Pt 微粒子を高分散担持した．BET 比表面積測定や CV 測定で最適な SnO_2 調製方法を確立した後，最適化した電極触媒に対し，ハーフセルでの CV，Pt 有効表面積(ECSA)，質量活性(MA)を評価した．さらに，起動停止を模擬した 1.0-1.5V_{RHE} の電位サイクルと負荷応答を模擬した 0.6-1.0V_{RHE} の電位サイクルを負荷し，サイクル耐久性を評価した．

３．結果および考察

最も活性の高い SnO_2 調製方法はマイクロ波加熱を用いた均一沈殿法であった．SnO_2 担持率は SnO_2 が凝集しない範囲で BET 比表面積最大となる 70wt.%とした．このとき BET 表面積は 153.9m^2g^{-1} であった．また，SnO_2 上への選択的な Pt 担持も確認した．CV での起動停止耐久試験結果を Fig.1 に負荷応答耐久試験結果を Fig.2 に示す．製法を最適化した Pt/SnO_2/VGCF の初期値は Pt/C に匹敵するほどであり，起動停止耐久試験，負荷応答耐久試験のいずれにおいても試験後に Pt/C を大きく上回る結果となった．SnO_2 はカーボン腐食電位において安定に存在できるために担体腐食による性能低下がなく，また Pt と SnO_2 の結合エネルギーは Pt とカーボンの 3 倍であることが知られており[1], Pt のモビリティが Pt/C よりも抑制されているためにこのような結果になったものと示唆される．

微細構造観察結果においても起動停止耐久試験前後で Pt/SnO_2/VGCF は 34%の粒径増大であったのに対し，Pt/C は 111%増大であり，負荷応答耐久試験前後では前者は 65%増大，後者は 313%増大になっていた．つまり，高耐久性と高活性を両立させた電極触媒となった．

参考文献

[1] T. Daio, A. Staykov, L. Guo, J. Liu, M. Tanaka, S. M. Lyth, K.Sasaki, Scientific Reports 5, 13126 (2015).

謝辞:本研究の一部は科学研究費補助金(23226015)の支援で実施されました.関係各位に感謝します.

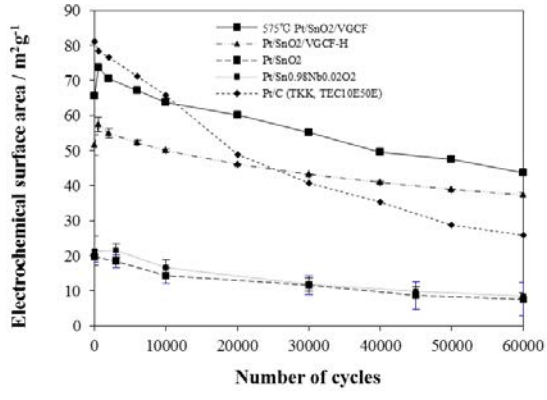


Fig. 1 各触媒の起動停止サイクルに対する ECSA の変化

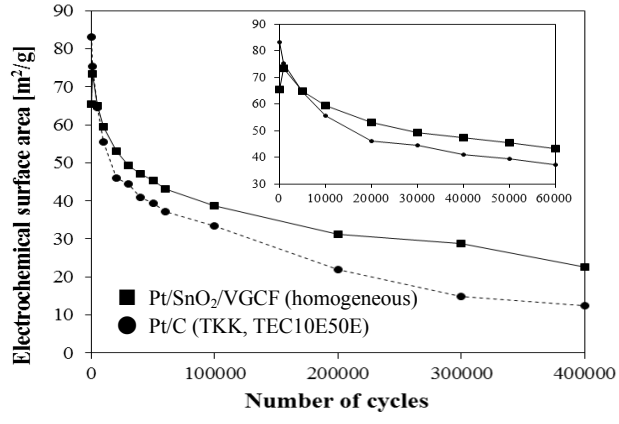


Fig. 2 各触媒の負荷応答サイクルに対する ECSA の変化

PFC-27

マイクロ波メタン分解による機能性炭素の酸素還元における粒子径の影響

○小寺 史浩[1], 齋藤 僚[1], 中川 省吾[1], 梅田 実[2], 宮越 昭彦[1]（旭川工業高等専門学校[1]，長岡技術科学大学[2]）

Influence of Particle Size for ORR of Functional Carbon prepared by Microwave-Assisted Catalytic Decomposition

Fumihiro Kodera,[1] Ryo Saito,[1] Shogo Nakagawa,[1] Minoru Umeda,[2] and Akihiko Miyakoshi[1]
(National Institute of Technology, Asahikawa College,[1] Nagaoka University of Technology [2])

１．目的

固体高分子形燃料電池は多くの利点を持つ反面，カソード反応である酸素還元が白金触媒を用いてもアノード反応より遅いという課題を有している．我々は，代替触媒として，マイクロ波によるメタン直接分解法により非意図的に生成した煤に着目し研究を進めており，これまでにこの煤の主成分である炭素粒子（CPs）に Ni 包含ナノグラフェンを含む機能性炭素が含まれ，中性溶液において白金と同程度の酸素還元能を示すことを見出した [1]．一方で，その後の研究からこの煤には，複数の機能性物質が含まれている可能性が示され，CPs の性能解明には，現行法により作製した CPs の分離手法の開発もしくは現行法を改良した特定の機能性物質の選択的製法の開発が必要不可欠となった．本研究では，前者の分離手法の開発に関して，マイクロメッシュサイズのふるいを用い，粒子径毎に CPs を分離し，酸素還元反応（ORR）を評価した．

２．実験

本研究では，マイクロ波メタン分解反応においてメタンを通気した多重触媒層（主に 1 層目および 3 層目）から得た煤を用いた．この煤を 1M-硝酸で攪拌しながら 1 時間酸処理を行い，遠心分離で回収，超純水で洗浄した後，超音波洗浄を 15 分行い乾燥させた．乾燥させた煤をマイクロメッシュサイズ（約 100μm～6μm）のふるいにかけて分離し，試料粉末（酸処理 CPs）とした．この粉末を直径 50μm の孔を先端に有する多孔質マイクロ電極（PME）に充填し ORR 測定を行った．

電気化学測定には，ポテンショ/ガルバノスタット（扶桑製作所 1112 型），ファンクションジェネレータ（扶桑製作所 1114 型），データロガーとして GL900（Graphtec 製）を用いた．作用極に CPs 充填 PME（CPs-PME），参照極に Ag/AgCl，対極に螺旋白金線を用いた．電解液には H_2SO_4（酸性），Na_2SO_4（中性），KOH（塩基性）を用い，溶媒には Mili-Q にて精製した超純水を用いた．測定手順として，電解液に N_2 ガスを通気して blank 測定を行い，次に O_2 ガスを通気して ORR 測定を行った．CPs の表面解析には，SEM-EDS（JSM-6510LA，日本電子製），XRD（Ultima Ⅳ，Rigaku 製）を用いた．

３．結果および考察

酸処理 CPs-PME の中性条件における ORR 測定結果から，酸処理後においても CPs に ORR 活性が確認された．塩基性及び中性条件においては，酸処理前と同様の活性を示したが，酸性条件においては，電流応答が不安定となり，繰り返し測定において活性が一部低下する傾向が見られた．

Fig.1 に粒子径毎に分離した酸処理 CPs-PME の中性条件下における ORR 測定結果を示す．Fig.1 より，電流値の傾きと onset 電位は，粒子径に依存する傾向が確認された．この結果は，粒子径の大きい CPs 中に ORR 活性サイトが多く存在していることを示唆している．

Fig.2 にメッシュサイズ 100～73μm の酸処理 CPs における XRD 測定結果を示す．Fig.2 およびライブラリによるデータ照合から，主なピークとして，2θ=23 付近に HZSM-5 のピーク（a），2θ=26.5 付近にグラファイト及び HZSM-5 のピーク（b），2θ=44.5 付近にグラファイト及び Ni のピーク（c）が確認された．なお，HZSM-5 は，マイクロ波メタン分解における多重触媒層に由来するものと推察され，CPs において担体の役割を担っているものと考えられる．

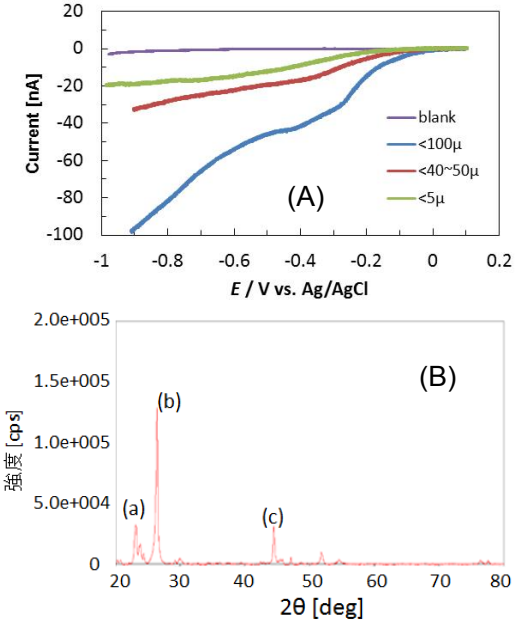


Fig.1 (A) Linear sweep voltammograms of ORR in Na_2SO_4 solution (pH=5.40) at CP-PME. Scan rate = 1mV/s. (B) XRD pattern of over 73μm CPs.

(1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**(5), 339 (2015).

PFC-28

吸着アミンによる Pt 単結晶電極の ORR 高活性化

〇齋川慶一郎，中村　将志，星　永宏（千葉大）

ORR on Pt single crystal electrodes modified with amines

Keiichiro Saikawa, Masashi Nakamura, Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池はクリーンで高効率なエネルギーシステムとして注目されているが，酸素還元反応(ORR)に対し高活性な電極触媒を開発し Pt 使用量を削減することが最大の課題となっている．

Pt ナノ微粒子にオクチルアミン(OA)とピレン環を持つアルキルアミン(PA)を吸着させると，OA/PA=7/3 の物質量比のときに ORR 活性と耐久性が増大するという報告がなされている[1]．一方で，Pt 使用量削減の指標となる表面構造の規整がなされていない．そこで，Pt 基本指数面および最大の ORR 活性を有する Pt(331) [2] に OA/PA を担持することで ORR を高活性化する表面構造を調査した．用いた単結晶電極表面構造の剛体球モデルを Fig.1 に示す。

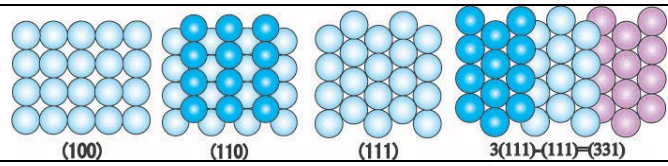


Fig.1　表面構造の剛体球モデル

２．実験

ORR 活性は酸素飽和 0.1M $HClO_4$ 中で回転ディスク電極を用い，燃料電池の実用電位である電荷移動過程の 0.9V での電流密度(j_k)により評価した．担持は電極表面のみを OA/PA 溶液にメニスカスを形成しながら 2 時間程度浸漬することで行った．また，耐久性試験は 0.6 V から 1.0 V の矩形波をかけて 2000 cycle まで実施した．

３．結果および考察

Pt(111)に OA/PA=9/1 を担持したときの ORR の変化を Fig.2 に示す. 担持前後で ORR 活性が約 2.5 倍程度増大している．一方で，(100), (110), (331)面においては OA/PA の担持で活性は低下した．特に，(110), (100)面では約 8 割活性が低下する結果となった．(111)面では活性が増大し，(331)面では活性が低下したことから吸着アミンによる活性増大には広い(111)テラスが必要と考えられる．また，Fig.3 は吸着アミンが Pt(111)において活性だけでなく耐久性の向上にも寄与していることを示す．平坦な(111)面が Pt 電極上の ORR 活性および耐久性を向上させる表面構造であることがわかった．

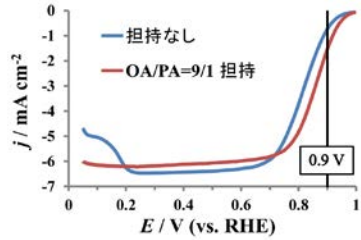


Fig.2 Pt(111)に OA/PA=9/1 を担持したときの ORR の変化

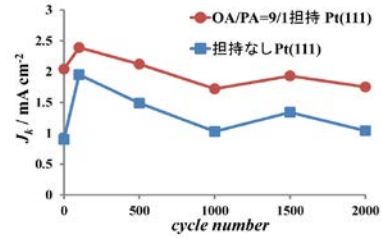


Fig.3 Pt(111)の耐久性試験結果の比較

4. 謝辞

本研究は，NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／先進低白金化技術開発」の委託を受けて実施された．

(1) Keiko Miyabayashi, Hiroki Nishihara, and Mikio Miyake, *Langmuir*, **30**, 2936 (2014)
(2) N. Hoshi, Masashi Nakamura, Aya Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112** , 899 (2013)

PFC-29

Ni-YSZ アノードの機械的特性に対する金属相と幾何学的な微細構造の影響

○井口　史匡，赤座　由樹，Sarana　Akrasevee，清水　信，湯上　浩雄（東北大）

The influence of Ni metal phase and geometrical structure in Ni-YSZ anode to its mechanical properties

Fumitada Iguchi, Yoshiki Akaza, Sarana Akrasevee, Makoto Shimizu, and Hiroo Yugami (Tohoku Univ.)

１．目的

現在社会実装が進められている多くの固体酸化物形燃料電池（SOFC）において，アノードにセルの構造支持体としての機能を担わせるアノード支持型構造が採用されている．アノードの電極材料としては Ni が広く用いられているが，三相界面長の増加，ガス透過性の向上，焼結による粗大化の防止，さらに電解質との熱膨張係数マッチングが必要とされる．また製造時の雰囲気などの制約により，実際のアノードにおいては NiO に 30vol%程度 YSZ を製造時添加し，内部に YSZ のネットワークを形成し，運転時に NiO を燃料で Ni に還元することで気孔を形成多孔体としこれらの要求を満たしている．しかし，Ni と YSZ からなるアノード多孔体は構造支持体として考えた場合，多くの課題を抱えている．NiO から Ni への還元は気孔率の大幅な増加を伴うため，弾性特性の変化，破壊強度の低下を引き起こし，さらに製造時から蓄積された熱ひずみの開放などが起き構造設計が困難である．また，SOFC の作動温度は Ni の半融点に近い高温であり，降伏応力の低下やクリープ速度の増加なども生じ，外力に対して変形しやすくなるためスタック全体や作動条件による変形を考慮する必要が生じる．しかしながら，アノードのこれらの諸特性に関してはマクロな機械的特性の研究は行われているものの，その内部の幾何学的構造や金属相に注目した研究は行われてきていない．そこで本研究においては Ni の金属相と YSZ と構成する幾何学的構造がアノードの機械的特性に対して与える影響について実験的手法，計算的手法を用いて検討を行った．

２．実験

NiO と YSZ を 24 時間遊星ボールミルで粉砕混合し，整形，1400℃で 5 時間大気中で焼結した．得られた NiO-YSZ 複合体を 800℃で還元し Ni-YSZ サーメットを得，そのサーメットを希硝酸に漬け Ni を除去し YSZ を得た．NiO 体積比率を 10vol%から 90vol%まで 10 vol%毎に変えた 9 種の試料を作製し，3 つの状態の試料の X 線回折スペクトルを比較することで複合体，サーメット内部の Ni，NiO と YSZ の応力が還元によりどのように変化するか評価した．また，有限要素法計算により Ni-YSZ サーメットを模擬したモデル内部において 800℃から常温へ温度変化が与えられた場合，弾性ひずみ，塑性ひずみがどのように導入されるかを計算した．

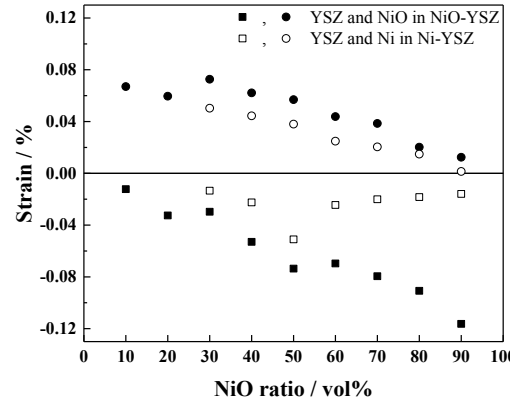


Figure 1 Ni, NiO, and YSZ strain changes as a function of NiO vol%.

３．結果および考察

Figure 1 に NiO, Ni, YSZ の X 線回折ピーク位置から求めた常温における残留ひずみの体積比依存性を示す．熱膨張係数は NiO，Ni ともに YSZ よりも本研究における全温度領域において大きい．そのため，残留ひずみは NiO，Ni は引張り側（正）となり，YSZ は圧縮側（負）となる．NiO-YSZ において NiO の体積比率が増加すると YSZ の残留ひずみはほぼ線形に増加し，NiO が 90vol%を占める試料においては-0.1%を超える．それに対して NiO の残留ひずみは YSZ 量が少ない領域においては逆に YSZ の体積比率に応じて残留ひずみが増加するが，30vol%以下においてひずみが 0.08%で頭打ちにとなった．材料力学的には体積比率が小さい側に熱ひずみが集中する結果となるが，Fig. 1 の結果からは，引張りひずみの増加が NiO 相になんらかの影響を与え緩和が生じていると考えられる．また，Ni-YSZ 内においては Ni の塑性変形の影響と思われる YSZ の応力緩和が観察された．発表においては，これらの計算結果に加え，クリープ特性，破壊特性に対する幾何学的な影響と Ni 金属相の影響についても述べる予定である．

PFC-30

$BaPrO_3$ スパッタ薄膜のイオン伝導性における膜厚効果

○古市想人[1]，村上友梨[1]，土屋敬志[1]，小林正起[2]，組頭広志[2]，樋口透[1]（東理大[1]，高エネ研[2]）

Ion Conduction of $BaPrO_3$ Thin Film with Various Film thickness prepared by Sputtering

Shoto Furuichi,[1] Yuri Murakami,[1] Takashi Tsuchiya,[1] Masaki Kobayashi,[2] Hiroshi Kumigashira,[2] and Tohru Higuchi[1]
(Tokyo University of Science,[1] Photon Factory KEK.[2])

１．目的

現在 SOFC や PEFC のメリットの両立の可能性を有する中高温域で作動する SOFC の電解質・電極材料の研究が進められている。その課題として、電極薄膜での電子イオン混合伝導性の詳細な特性の解明があげられる。$BaPrO_3$ は、セラミックスでプロトン及び電子の混合伝導性を有すること、また薄膜状態において伝導度は成膜温度に依存し、バルクセラミックスに匹敵する値を示すことが先行研究で知られている。そこで本研究では、SOFC の新規電極材料の可能性を追求するため、この物質に焦点をあて、イオン伝導性の観点から薄膜化し、膜厚を変化させることにおける構造及び電気特性の詳細を明らかにした。

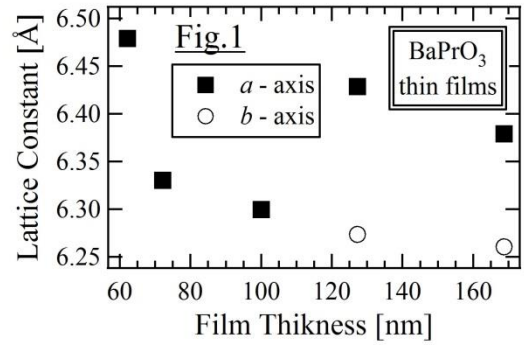
２．実験

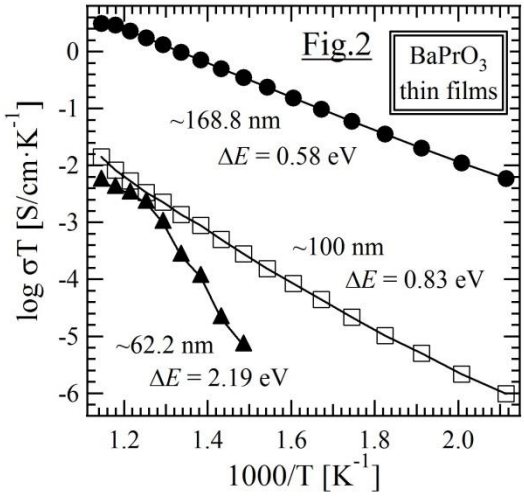
薄膜は、固相反応法により作製した $BaPrO_3$ セラミックスをターゲットとして、RF マグネトロンスパッタ法により、Al_2O_3 及び Nb-doped $SrTiO_3$ 基板上に作製した。成膜条件は、成膜圧を 4.0×10^{-3} Torr、RF パワーを 40 W、成膜温度を 500℃に固定した。スパッタガスには Ar を用い、膜厚を 60nm~170nm とした。薄膜の構造評価は X 線回折(XRD)を用い、電子構造の測定には、X 線光電子分光法(XPS)や X 線吸収分光法(XAS)を用いた。電気特性は、交流インピーダンス法により評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に格子定数の膜厚依存性を示す。XRD において薄膜のピーク位置は膜厚の増加に伴い高角度側にシフトした。格子定数を算出した結果、格子定数は膜厚の増加に伴い減少した。これは、膜厚の増加に伴い、酸素もしくは他の原子の欠陥が生じ、格子が縮小したことによるものと考えられる。また、膜厚の増加に伴い多結晶のような形をとり、*b* 軸方向においても格子の縮小が生じた。

Fig.2 は、$BaPrO_3$ 薄膜の電気伝導度を疑似大気雰囲気中で測定したアレニウスプロットである。全ての薄膜において、熱活性化型の振る舞いを確認した。また、膜厚の増加に伴い活性化エネルギーは減少し、伝導度は増加した。これは、膜厚を変化させることで酸素欠陥の生成及び電気的中性条件による Pr の価数変化が生じ、伝導キャリア量に変化が生じたためと考えられる。また、膜厚の増加に伴い格子定数が減少したことで格子間の距離が縮小し、イオンのホッピング伝導が増加したことも伝導度の増加の要因であると考えられる。





PFC-31

スパッタ法により作製した $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 薄膜の構造とイオン伝導性

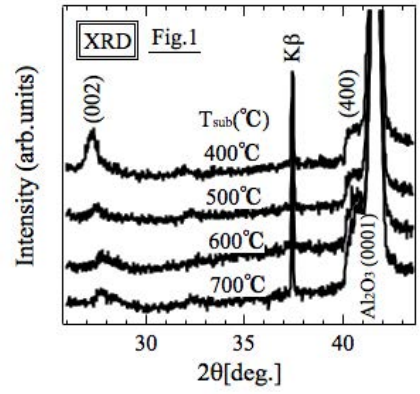
○本橋宏大[1]，尾地真典[1]，土屋敬志[1]，小林正起[2]，組頭広志[2]，樋口透[1]（東理大[1]，高エネ研[2]）

Ion Conduction and structural Properties of $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ Thin Film Prepared by RF Magnetron Sputtering

Kouta Motohashi,[1] Masanori Ochi,[1] Takashi Tsuchiya,[1] Masaki Kobayashi,[2] Hiroshi Kumigashira,[2] and Tohru Higuchi[1]
(Tokyo University of Science,[1] KEK.[2])

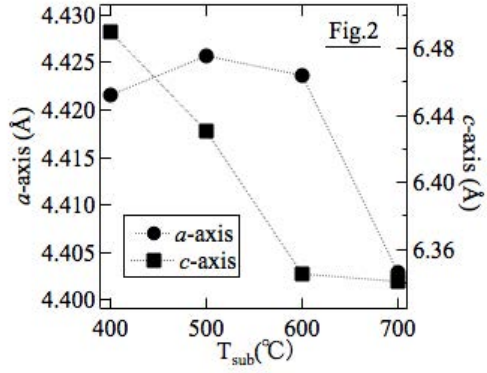
１．目的

アクセプターをドープしたペロブスカイト酸化物 Y-doped $BaCeO_3$(BCY)は中高温域でプロトン伝導性を示すことから、固体酸化物燃料電池(SOFC)の電解質膜材料として期待される。また、Zr を置換することで、プロトン伝導性を向上させることができることが、近年の研究により明らかにされている。しかしながら、多くの報告例は、セラミックスによるものであり、薄膜に関する研究はない。本研究では、RF マグネトロンスパッタ法により $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$(BCZY)薄膜を作製し、基板温度を変えて作製した薄膜の構造特性及び電気特性の詳細を明らかにした。また、軟 X 線分光による電子構造の評価も行い、電気特性との相関を明らかにした。



２．実験

BCZY 薄膜は、固相反応法により $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_3$ セラミックスを作製した。$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_3$ セラミックスの構造・結晶性は XRD を用い、電気特性は I-V 特性装置を用い 200 ℃～700 ℃の中温域で測定した。BCZY 薄膜は、Al_2O_3 基板上に RF マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。成膜条件は、スパッタガスを Ar、成膜圧を 9.0×10^{-3} Torr、RF パワーを 50 W、基板温度(T_{sub})を 400 ℃～700 ℃とした。薄膜の構造・結晶性は X 線回折(XRD)を用い、価数・組成・電子構造は X 線光電子分光や X 線吸収分光法を用いて評価した。電気特性は、交流インピーダンス法を用い、300 ℃～700 ℃の中温域で測定した。



３．結果および考察

Fig. 1 は、様々な基板温度で成膜した BCZY 薄膜の XRD の結果を示す。作製した薄膜は、ポストアニールすることなく結晶化し a,c 軸への配向性を示した。基板温度を変えたことによる薄膜の配向性の違いは見られないが、各ピーク位置は、基板温度と共に高角度側へシフトする。

Fig.2 は、Fig.1 から算出した格子定数を算出した格子定数の結果である。格子定数は基板温度の上昇に伴い減少した。これは、基板温度の上昇に伴い酸素欠陥量が増えたためと考えられる。

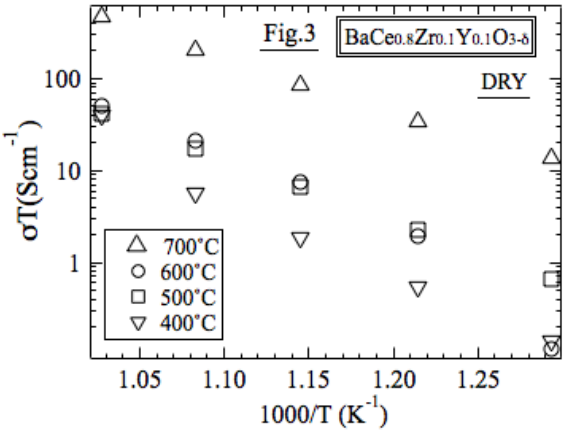


Fig.3 は、dry 雰囲気での BCZY 薄膜の電気伝導度のアレニウスプロットを示す。すべての薄膜において熱活性型の振る舞いを確認した。基板温度の上昇に伴い活性化エネルギーは減少し、伝導度が上昇している。特に、700℃では、最も伝導度が高く、BCZY バルク結晶よりも 2 桁程、高くなっている。これは、酸素欠陥量の増加に、伴う格子定数の減少が大きな原因である。

当日は、プロトン伝導性と電子構造の詳細な結果について報告する。

PFC-32

バイオガス直接内部改質型 SOFC における三次元温度分布解析

○若松勝洋，小倉鉄平（関西学院大学）

Three-Dimensional Temperature Distribution Analysis in Direct Internal Reforming SOFC Fueled by Biogas

Katsuhiro Wakamatsu, Teppei Ogura (Kwansei Gakuin University)

１．諸言

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高温稼働で効率が高く、バイオガスなどの様々な燃料種の直接内部改質運転が可能な発電方法として注目されている。しかし、従来のセル構成では、SOFC 燃料極への直接バイオガス供給時に、強い吸熱改質反応による温度勾配が発生するため、触媒の劣化や熱応力破壊が生じてしまうという問題点がある。そこで、我々は実験理論協働で触媒機能の制御が容易なペーパー触媒を用いて問題解決に取り組んできた[1-3]。本研究では、流体と反応を連成させた触媒層モデルを用いて、実用 SOFC に近い 3 セルスタック中の燃料極内熱分布を三次元的に解析し、熱分布を均一化する触媒配列を理論的に設計することを目標とする。

２．計算手法

本研究では Ansys Fluent 13.0 を用いて、図 1 に示すような 3 段触媒層モデルを作成し、数値流体力学計算(CFD)を行った。以下の対流拡散方程式を解くことでガス組成変化や温度分布を求めた。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla(\rho \bar{v} Y_i) = -\nabla \overline{J_i} + R_i \quad (1)$$

ここで、Y_iは化学種 i の質量分率、ρは密度、$\bar{v}$は平均速度、$\overline{J_i}$は拡散項、R_i は反応ソース項である。
解析条件は温度 1073 K、圧力 1 atm で、供給ガスは$CH_4/CO_2/N_2 = 1:1:1$の模擬バイオガスとし、全流入量は $270\ cc/min$、流入線速度は $0.0705\ ^m/_s$とし、触媒層での反応は以下の 2 つの気相総括反応を考えた。

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO \quad (2)$$

$$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O \quad (3)$$

触媒層全て均一の触媒機能を持つ均一触媒モデルと、各々の触媒層について四分割し触媒担持量を(2)の頻度因子により模擬した 12 分割機能傾斜触媒モデルを考えた。

３．結果および考察

均一触媒モデルにおける温度分布（ガスチャネル層を除く）を図 2 に示す。どの触媒層においても入口近傍で急激に温度が低下し、その後緩やかに温度が回復する様子が見られた。温度低下は下部触媒層で最も大きく、上部の触媒層になるにつれて小さくなった。最大温度低下量は約 75K となったが、機能傾斜触媒モデルでは約 25K まで温度低下量を抑えることが出来た。その他の詳細は当日ポスターにて報告する。

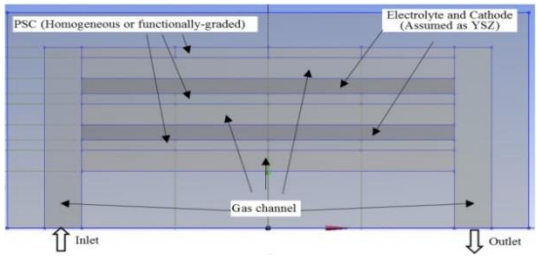


図 1 使用した計算モデルの概要

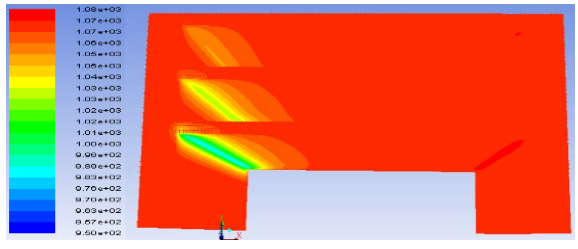


図 2 均一触媒モデルにおける温度分布

参考文献

(1) Y. Shiratori, T. Ogura, *et al*., *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 10542–10551 (2013).
(2) 小倉, *触媒*, **57**, 155-161 (2015).
(3) T. Ogura and K. Wakamatsu, *ECS Trans.*, **68**, 3075-3081 (2015).

謝辞 本研究の一部は NEDO 先導的産業技術創出事業 11B02015c の助成により行われた。ここに関係者各位への感謝の意を表する。

PFC-33

SOFC 界面での $SrZrO_3$ の生成メカニズムとセル性能への影響に関する研究

○金江 秀[1]，豊福 泰大[1]，川畑 勉[2]，井上 侑子[4]，大尾 岳史[2]，松田 潤子[3]，
周 致霆[4]，白鳥 祐介[1,2,3,4]，谷口 俊輔[2,4]，佐々木 一成[1,2,3,4]
（九大 工[1]，水素ｾﾝﾀｰ[2]，ｶｰﾎﾞﾝﾆｭｰﾄﾗﾙ･ｴﾈﾙｷﾞｰ国際研究所[3]，次世代燃料電池産学連携研究ｾﾝﾀｰ[4]）

Mechanism of creating $SrZrO_3$ and influence of cell performance from $SrZrO_3$
Shu Kanae,[1] Yasuhiro Toyofuku,[1]Tsutomu Kawabata,[2] Yuko Inoue,[4] Takeshi Daio,[2]Junko Matsuda,[3] Jyu-Tyan Chou,[4]Yusuke Shiratori,[1,2,3,4] Shunsuke Taniguchi,[2,4] and Kazunari Sasaki[1,2,3,4] (Kyushu University, Department of Engineering,[1] International Research Center for Hydrogen Energy,[2] WPI-I2CNER,[3] NEXT-FC[4])

１．目的

SOFC は普及のための課題として耐久性の向上があり，劣化要因の一つに焼成時や発電試験時の電気絶縁性物質の内部生成がある．この電気絶縁性物質の典型的なケースとして $SrZrO_3$ や $La_2Zr_2O_7$ が挙げられる．これらは一般的に広く使用される材料群で構成される SOFC において生成し，特に $SrZrO_3$ が生成しやすいことが確認されている．即ち，$SrZrO_3$ の生成メカニズムを解明することは SOFC の寿命を延ばすために大きな意味を持つと言える．そこで本研究では、燃料電池の寿命を決める主要因の一つである $SrZrO_3$ 生成に着目し，数種類のパラメーターの中で、カソード材料である LSCF 焼成温度と焼成時間を系統的に変化させたセルの $SrZrO_3$ の生成・成長メカニズムを明らかにし，$SrZrO_3$ 生成の発電性能への影響を調べることを目的とする．

２．実験

実験には電解質支持型のボタンセルを使用した．電解質板には厚さ 200μm の YSZ(8 mol% Y_2O_3- 92mol% ZrO_2)を使用した．アノードに Ni と YSZ のサーメットペースト，カソードに LSCF $(La(Sr)Co(Fe)O_3)$を使用し，反応防止層として GDC$(Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2)$を塗布したボタンセルを作製した．電極層はスクリーン印刷により作製し，電解質を 1400 ºC，アノードを 1300 ºC，反応防止層を 1300℃，カソードを Case(1)1000 ºC，Case(2)1100 ºC，Case(3)1200 ºC の 3 つの条件でそれぞれ 2 時間焼成した．また，Case(2)1100 ºC のカソードの焼成時間に関しては(i) 0.5h，(ii) 1h，(iii) 2h，(iv)16h の 4 つの条件で焼成した．反応防止層 GDC は焼成後に厚さ 5μm となるように塗布した．燃料には 3%加湿水素 100ml/min、DryAir 150ml/min を用いた．作動温度 800 ºC における各電池セルの IV 特性と，電流密度，作動温度，試験時間をパラメーターとして変化させた時の電圧特性の経時変化を測定した．各条件の試験前後のセルの微細構造を FE-SEM と STEM を用いて観察した．

３．結果および考察

カソード材料 LSCF の焼成温度や焼成時間で $SrZrO_3$ の生成を系統的に制御できるかを確認するため、カソードの焼成温度と焼成時間のみを変えた Case(1)～(3)と(i)~(iv)の焼成後セルについて FE-SEM や STEM で微細構造観察を行った．Fig.1 は Case(2)LSCF1100ºC で(iii)2h 焼成したセルを STEM-EDS を用いてマッピングした結果である．結果としては LSCF の焼成温度が高いほど、焼成時間が長いほど $SrZrO_3$ は生成した．（Fig.1 で $SrZrO_3$ は部分生成．この条件を基準に $SrZrO_3$ の生成量を増減）そのため，$SrZrO_3$ は LSCF の焼成温度や焼成時間を系統的に変化させることで制御できることが確認された．

当日は $SrZrO_3$ 生成の LSCF 焼結温度と焼成時間依存性とその $SrZrO_3$ 成長のメカニズム．さらには $SrZrO_3$ の生成がセル性能に与える影響について詳細に報告を行う．

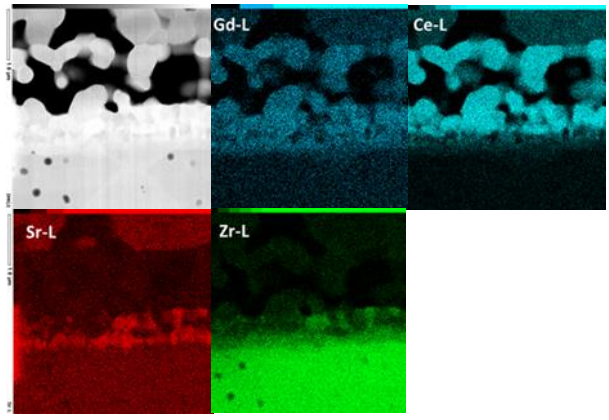


Fig.1 (2)LSCF1100ºC-(iii)2h 条件セルの STEM-EDS 像

(1) H. Uchida et al., *Electrochem, Solid-State Lett.*, **2** (1999) 428-430
(2) F. Wang et,al., *J. Power Sources,* **258**(2014) 281-289.

謝辞：本研究の一部は JST・COI プログラムの支援で実施されました．関係各位に感謝します．

PFC-34

SOFC の高加湿条件下における金属 Ni の酸化劣化に関する研究

○川崎達也[1]，杉本遵吉[1]，立川雄也[2]，白鳥祐介[1~5]，谷口俊輔[3]，佐々木一成[1~5]
（九大 工[1]，共進化システム創生拠点[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，
カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所[4]，次世代燃料電池産学連携研究センター[5]）

Oxidation-induced degradation of SOFC Ni anodes in highly humidified atmospheres
Tatsuya Kawasaki[1], Junki Sugimoto[1], Yuya Tachikawa[2], Yusuke Shiratori[1~5]and Kazunari Sasaki[1~5]
(Kyushu University, [1]Department of Hydrogen Energy Systems, [2]Center for Co-Evolutional Social Systems,
[3]International Research Center for Hydrogen Energy, [4]WPI_I2CNER, [5]NEXT-FC)

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の燃料極には，Ni が広く使用されている。燃料が使用されて少なくなるシステム下流域においては，水蒸気濃度が高くなり，酸素分圧が上昇して NiO や $Ni(OH)_2$ が生成する酸化劣化が起きやすくなる．アノードの Ni が高い酸素分圧にさらされるサイクル試験[1]や高加湿の水素が供給された場合[2]に構造変化，電池性能の低下が報告されている．本研究ではシステム下流域を模擬した高加湿条件での発電試験を行い，発電性能の変化や劣化メカニズムを考察する．そして SOFC システムの高効率化に資する，高燃料利用率における運転指針を明らかにする．

２．実験

電解質に ScSZ，アノードに NiO-ScSZ，カソードに LSM-ScSZ を用いた電解質支持型セルを用いて，作動温度：800℃，燃料としてアノード：H_2(20cc/min)+H_2O(80cc/min)+N_2(100cc/min)，カソード：Air(150cc/min)を供給し高加湿条件の発電試験を行った．水素・水蒸気系での Ni の安定性を把握するために熱力学平衡計算ソフト HSC Chemistry を用いて Ni-O-H 相安定状態図を作成し(Fig. 1)，Ni と NiO が安定に存在する領域の境界となる酸素分圧から閾値と考えられるアノード電位を算出した．実験は酸素分圧一定とするためセル電圧一定条件で 100h の発電試験を行い，連続試験前後の IV 特性より性能変化の確認を行った．試験後セルのアノードについて FIB-SEM，画像解析ソフト(Amira)を用いた微細構造観察・3 次元再構築と分析を行った．

３．結果および考察

Ni-O-H 相安定状態図から得られた境界となる酸素分圧値をネルンストの式に代入すると 800℃の場合アノード電位 0.70V という値を得た．まずこの値を下回らないようにセル電圧 0.6V で 100h の連続試験を行ったところ安定した発電が確認された(Fig. 2)．前後の IV 特性はアノード抵抗が変化しておらずアノード電位の傾きは前後で一致していた．さらに酸化雰囲気となる低アノード電位での結果についても報告する．

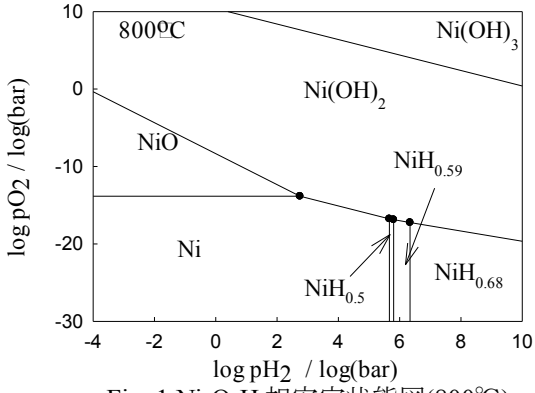


Fig. 1 Ni-O-H 相安定状態図(800℃)

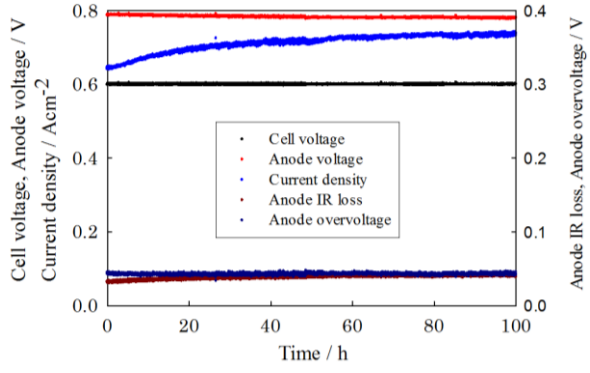


Fig. 2 Changes at constant cell voltage of 0.6V

(1) M. Ettler, H. Timmermann, J. Malzbender et al., *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5452-5467.
(2) T. Matsui, R. Kishida, H. Muroyama, and K. Eguchi, *J. Electrochem. Soc.* 159(8) F456-460 (2012).

謝辞：本研究の一部は JST・COI プログラムの支援で実施されました．関係各位に感謝します．

PFC-35

Development of durable, efficient solid oxide cell electrodes: a combined theory-experiment approach

○Nicola H. Perry[1,2], Vladan Stevanovic[3,4], Thomas O. Mason[5], Dario Marrocchelli[2], Sean R. Bishop[1,2], Harry L. Tuller[1,2] ([1]WPI-I2CNER at Kyushu Univ., [2]Massachusetts Institute of Technology, [3]Colorado School of Mines, [4]National Renewable Energy Laboratory, [5]Northwestern Univ.)

1. Motivation

Both the efficiency and durability of solid oxide fuel/electrolysis cells need to be improved to ultimately lower their cost. Efficiency losses are often dominated by the sluggish oxygen exchange kinetics of the oxygen electrode, while mechanical instability arises from lattice expansion/contraction during oxygen loss/uptake in the oxide components (*fig. 1*). Therefore oxides with faster surface exchange kinetics and smaller chemical expansion coefficients are required. Furthermore, development of new earth abundant oxides as electrodes would be beneficial.

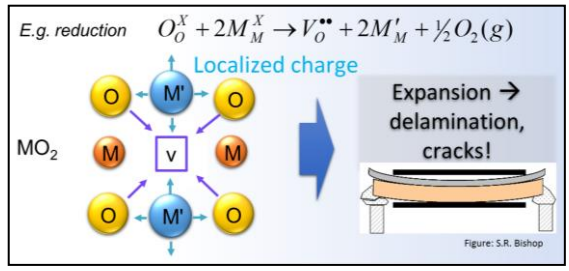


Fig. 1: chemical expansion during reduction

2. Experimental and Theoretical Approach

In this presentation I will highlight work using two experiment-theory collaborative modes: 1) development of design principles for targeted properties (e.g., low chemical expansion coefficients, fast surface exchange coefficients), and 2) discovery of new, earth abundant materials. Chemical expansion and surface exchange coefficients have been measured experimentally using *in situ* X-ray diffraction, dilatometry, thermogravimetric analysis, impedance spectroscopy, and optical transmission relaxation, and simulated at an atomistic level (*fig. 2*) using density functional theory (DFT) and molecular dynamics approaches [1].

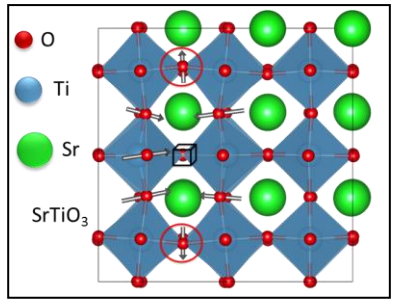


Fig. 2: simulation of perovskite lattice relaxation as oxygen vacancy forms [1]

3. Results

In perovskite oxides, results show that chemical expansion coefficients can be lowered effectively by charge delocalization from multivalent cations [3]. Regarding materials discovery, an iterative DFT – experimental synthesis/characterization approach has been applied (*fig. 3*), leading to the discovery of an earth abundant conductive oxide, pseudobrookite structured $Zn_{0.6}Ti_{2.4}O_{5-\delta}$, with potential application in lower temperature fuel/electrolysis cells [2].

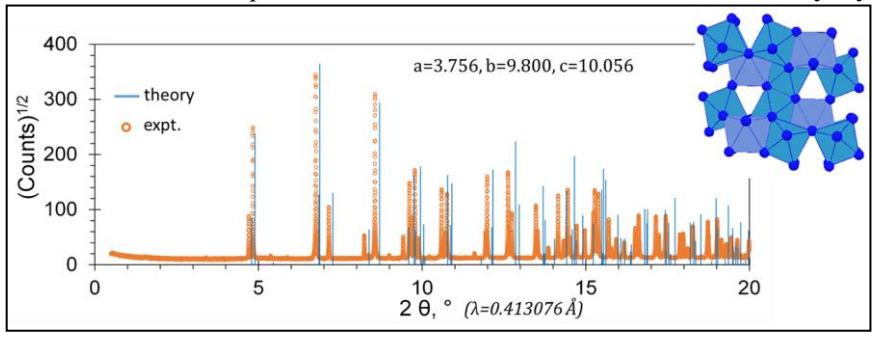


Fig. 3: experimental and theoretical structure of new potential electrode [2]

[1] D. Marrocchelli*, N.H. Perry* (* = equal contribution), and S.R. Bishop, "Understanding chemical expansion in perovskite-structured oxides" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 10028-10039 (2015)
[2] N.H. Perry*, V. Stevanovic* (* = equal contribution), L.Y. Lim, and T.O. Mason, "Discovery of a Ternary Pseudobrookite Phase in the Earth-Abundant Ti-Zn-O System" *Dalton Trans.* (2016) doi: 10.1039/C5DT04145G
[3] N.H. Perry, S.R. Bishop, H.L. Tuller, "Tailoring Chemical Expansion by Controlling Charge Localization: *In Situ* X-ray Diffraction and Dilatometric Study of (La,Sr)(Ga,Ni)$O_{3-\delta}$ Perovskite" *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 18906-18916

PFC-36

Growth, structural characterization, and in situ optical studies of thin film $Sr(Ti,Fe)O_3$ oxygen electrodes

○Ting Chen[1], Kazunari Sasaki[1], Nicola H. Perry[1,2*]
([1]International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, [2]Massachusetts Institute of Technology)

1. Purposes

Reversible solid oxide cells (R-SOCs) are promising as potential reversible direct energy converters for both power generation and energy storage. However, the oxygen electrode suffers from high polarization resistance and delamination issues. Enhancing the surface oxygen exchange kinetics could be a good approach to improve the electrode efficiency and possibly reduce the delamination. $SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-\delta}$ (STF35) is a mixed conductor with fast surface exchange kinetics, and serves as a model oxygen electrode in our studies.

2. Experiments

In this work, we grew a series of STF35 thin films using different growth parameters (temperature, time) by Pulsed Laser Deposition (PLD) to vary structural aspects such as grain boundary density in a well-defined and controlled manner. Structural characterization of the films' thickness, orientation, crystal quality, and grain size was performed using X-ray reflectivity and diffraction (coupled scans, rocking curves) plus atomic force microscopy. The surface exchange kinetics of the series of STF35 thin films were measured in situ using a novel Optical Transmission Relaxation (OTR) approach, to investigate the impact of the aforementioned structural features on the performance.

3. Result

The results demonstrate the importance of crystalline quality in controlling surface exchange kinetics, with implications for improving the efficiency of R-SOC electrodes.

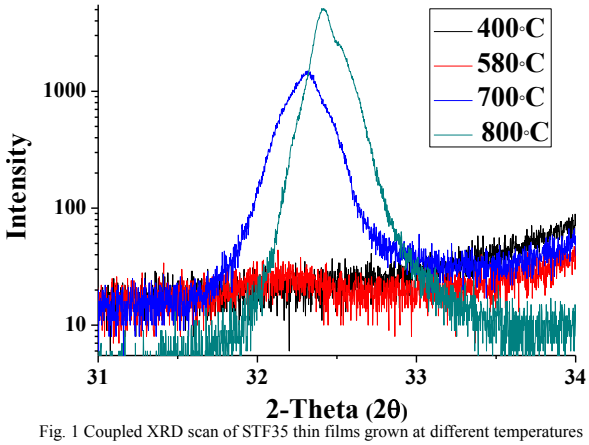


Fig. 1 Coupled XRD scan of STF35 thin films grown at different temperatures

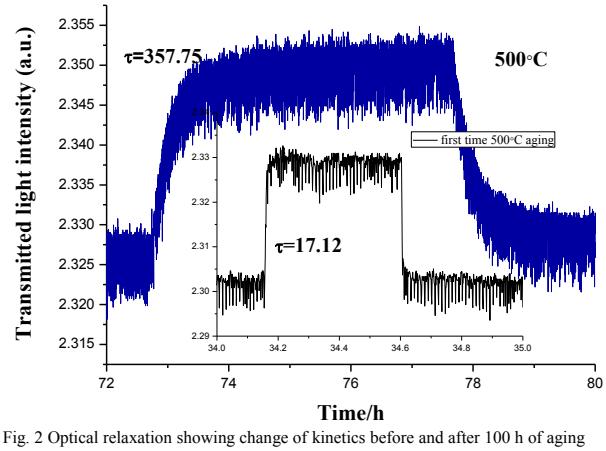


Fig. 2 Optical relaxation showing change of kinetics before and after 100 h of aging

References:
(1) W. Jung, H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 843–847
(2) Jae Jin Kim et.al., *ECS Transactions*, 57 (1) 1979-1984 (2013)

PFC-37

ペロブスカイト型プロトン導電体を用いた中低作動型 SOFC/SOEC の開発

○鈴木優介 [1]，井口史匡 [1]，大内崇広 [2]，清水信 [1]，湯上浩雄 [1]（東北大 [1]，東北電力 [2]）

Development of intermediate temperature operating SOFC/SOEC based on perovskite type proton conductors

Yusuke Suzuki,[1] Fumitada Iguchi,[1] Takahiro Ouchi, [2] Makoto Shimizu,[1] and Hiroo Yugami[1]
(Tohoku Univ.,[1] Tohoku Electric Power Co.Inc.[2])

１．目的

近年,再生エネルギーの導入が急ピッチで進められており,2030 年には一次エネルギー供給比率を 10%以上とすることが目的とされている．しかしながら主たる太陽エネルギー利用手段である太陽電池や,資源量が多い風力発電は日本の気候条件においてはその出力が大きく影響を受け，需要への供給のマッチングが再生可能エネルギー導入量の増加に伴い解決すべき課題となっている．そのため，社会実装が進められている固体酸化物型燃料電池（SOFC）を水蒸気電解セル（SOEC）とし，余剰電力を水素へ変換し，需要が増加した時に発電し，需要と供給のマッチングに貢献する SOFC/SOEC システムに注目が集まっている．中でも高温プロトン導電体を電解質とした SOFC/SOEC は現在主流の酸素イオン導電体による SOFC/SOEC システムに対して高純度の水素が精製可能であり，近年報告例が増加してきている．しかしその報告例は依然として少なく，またバリウムジルコネート系ペロブスカイト型プロトン導電体とその関連化合物による研究例が過半である．そこで本研究では我々が開発しているランタンスカンデート系ペロブスカイト型プロトン導電体を用いた SOFC/SOEC セルを作製し,その諸特性について評価を行った.

２．実験

イットリア安定化ジルコニアと異なりペロブスカイト型プロトン導電体は酸化ニッケルを用いたアノード支持型セルの一般的な焼結条件である 1400℃では緻密な電解質薄膜を得ることが難しい．そのため,本研究では酸化物難焼結材の緻密薄膜を作製可能なパルスレーザ堆積（PLD）法を用い，電解質薄膜を作製した．電解質にはランタンスカンデート系のプロトン導電体である Sr を 32.5mol%添加した $LaScO_3$ やバリウムジルコネート系プロトン導電体である Y を 15mol%添加した $BaZrO_3$（BZY15）を用いた．PLD 法は比較的組成ずれが少ない手法として知られているが,現実的には数%の組成ずれは発生し前者はその影響を受けやすく，また使用しているエキシマレーザの波長に対する吸収率や融点の関係で製膜時に大量のデブリが発生し緻密性を低下させる.そのため実際のターゲットとして Sr 量を 35mol%に過剰添加し,さらに Co を 2%デブリ発生を抑えるために添加した $(La_{0.375}Sr_{0.350})(Sc_{0.98}Co_{0.02})O_{3-\delta}$(LSScCo350)を用いた.製膜は NiO-BZY15 緻密基板上に基板温度 600℃の低酸素分圧下で行い，発電時に NiO を水素により Ni に還元することで多孔質電極とした．PLD 法で作製した薄膜は緻密ではあるが，デブリや基板上に付着する不純物などがあると電解質にピンホールが開き電極作製時に短絡する可能性が生じる．そこで本研究では電解質を 3 回に分けて製膜し，都度超音波洗浄を実施し，短絡がおき難いアノード支持型セルを構築した.

３．結果および考察

本研究では当初，LSScCo350 のみで電解質薄膜を作製していたが，機械的耐久性が低く，またバルク試料は還元雰囲気でひびが入るなど過剰に Sr を添加した悪影響が認められたため，還元側 2 層を BZY15，カソード側 1 層を LSScCo350 としたアノード支持型セルを作製した．カソード電極には 500℃で焼き付けた多孔質 Pt を用いた．Fig.1 に発電，電解特性を示す.アノード側雰囲気は 20℃で加湿しアルゴンで希釈した水素，カソード側雰囲気は通常の大気雰囲気である．作製したセルは出力は低いが発電，電解ともに安定して可能であることが確認された．発表においては実際の電解効率などより詳細な特性について述べる予定である.

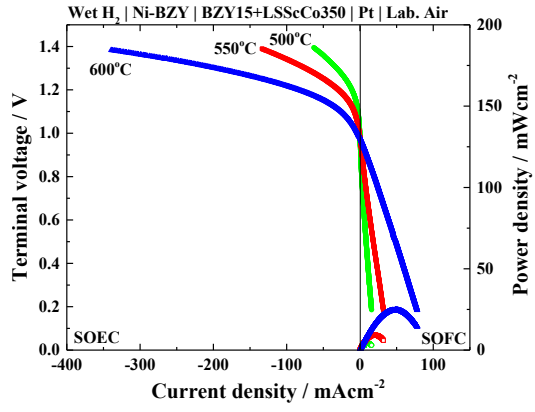


Figure 1 Generation and electrolysis properties in the fabricated anode-supported cell.

PFC-38

$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY20) 電解質における遷移金属元素の拡散挙動

○大谷祐基，韓東麟，宇田哲也（京都大学大学院工学研究科）

Diffusion Behavior of Transition Metals in $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY20) Electrolyte

Yuki Otani, Donglin Han, and Tetsuya Uda (Kyoto Univ.)

１．目的

現在、$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY20) を電解質としたプロトン伝導セラミック型燃料電池 (PCFC) の開発が進められており、そのアノード材料として Ni-BZY サーメット、カソード材料として $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF), $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ (LSM) などの複合酸化物がそれぞれ有望視されている。しかし、これらの材料を用いてアノードサポート型燃料電池セルを作製すると、アノード・電解質の共焼結時に電解質層中へ遷移金属である Ni が拡散し、さらにこの拡散によって BZY20 の電気伝導度が低下することがわかっている(1)。また、LSCF や LSM をカソードとして焼き付ける際にも遷移金属がそれぞれ電解質層中へ拡散する可能性があり、燃料電池の性能に影響を与える可能性がある。そこで、本研究では、燃料電池セル作製に伴うこれらの遷移元素の拡散挙動の定量的な分析を行った。

２．実験

次の 2 種類の試料を作製した。 (1) カソードと電解質を熱処理し接合した拡散対 ペレット状の BZY20 または BCY20 焼結体上に $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (LSM), $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ (LSF) または $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC) を 1000~1100 °C で 2~10 時間焼き付けた。 (2) 燃料電池セル BZY20 – 60 wt % NiO アノードと BZY20 電解質を酸素中 1400 °C または 1500 °C で 10 時間共焼結し、電解質上に LSM, LSF, LSC, MnO_2, Fe_2O_3 または CoO を大気中 1000 °C で 2 時間焼き付けた。

作製した試料を切断し、EPMA-WDS を用いて電解質層断面の組成を分析した。この時、電極/電解質界面からの深さの異なる複数点の組成分析を行うことで、アノードまたはカソード/電解質界面からの深さに対する Mn, Fe, Co, Ni の濃度プロファイルを得た。また、元素マッピングや反射電子組成像を用いて試料中の平衡相数を確認し、点分析で各相の詳細な定量分析と同定を行った。

３．結果および考察

カソード・電解質拡散対の実験において、同一のカソード材を用いると BZY20 中より BCY20 中への拡散距離が長く、同一の電解質中では LSM からの Mn より LSC からの Co の拡散距離が長くなった。また、拡散距離は熱処理温度や時間にも依存することがわかった。

アノードサポート型燃料電池セルの実験において、カソード・電解質拡散対の MnO_2 を焼き付けた 1500 °C 焼結燃料電池セルの反射電子組成像を Fig. 1 に、図中の直線に沿った WDS 分析の結果を Fig. 2 に示す。共焼結に伴う電解質層中への Ni の拡散が顕著にみられ、距離によらずおよそ 1 at % の Ni が検出された。また、Ni の拡散に伴う BaY_2NiO_5 の生成も確認された。一方、焼き付けに伴う Mn の拡散は Ni ほど多くなく、距離による濃度の勾配が確認された。さらに、BaY_2NiO_5 の生成に伴う BZY 中の Y の減少も確認され、アノードサポート型燃料電池セルの作製に伴って電解質は純粋な BZY20 とは異なる状態になるといえる。電解質としての性能も影響を受けていると予想されるため、今後はこの拡散や組成の変化に伴う電解質性能への影響を調査する。

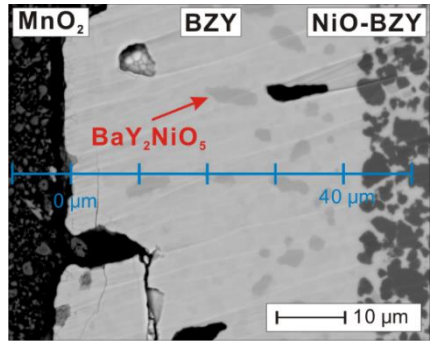


Fig. 1 Compositional image of MnO_2 / BZY / NiO-BZY triple-layer cell.

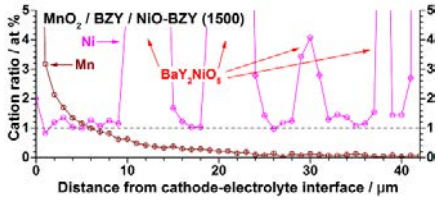


Fig. 2 Results of WDS composition analysis.

謝辞 本研究の一部は住友電気工業株式会社との共同研究として行われた。

(1) D. Han, K. Shinoda, S. Tsukimoto, H. Takeuchi, C. Hiraiwa, M. Majima and T. Uda, *J. Mater Chem. A* **2**, 12552 (2014).

PFC-39

GDC を用いた SOFC セルの開回路起電力および漏れ電流と電極性能の関係

○小沢将司[1]，石山智大[2]，岸本治夫[2]，バガリナオ カテリン・デベロス[2]，山地克彦[2]，宗像文男[1]
（東京都市大学[1]，産業技術総合研究所[2]）

Relation of electrode performance to open circuit voltage and leakage current in solid oxide fuel cells utilizing a gadolinia-doped ceria

Shoji Ozawa[1], Tomohiro Ishiyama[2], Haruo Kishimoto[2], Katherine Develos-Bagarinao[2], Katsuhiko Yamaji[2], and Fumio Munakata[1]
(Tokyo City Univ[1]., National Institute of Advanced Industrial Science and Technology[2])

１．目的

Gd_2O_3 添加 CeO_2(GDC)は 600℃以下でも高い酸化物イオン伝導度を示すため、中・低温作動の固体酸化物形燃料電池(SOFC)用の電解質として注目されている。GDC は従来から SOFC に供されるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)と比較し空気中でも電子伝導度が高くなる。還元性の低酸素分圧下では電子伝導度はさらに増大し、SOFC の作動雰囲気で電子と酸化物イオンの混合伝導性を示す[1]。このため GDC を用いた SOFC セルでは、混合伝導性によって生じる漏れ電流と呼ばれる酸素の透過が原因で、起電力が低下し、セル出力の低下を招く。漏れ電流の発生には電極/電解質界面で酸化物イオンが介在する反応が関係するため、電極の反応活性の違いが影響する。本研究では、GDC を供したセルで電極性能の異なる材料を用いた場合の起電力と漏れ電流値を比較し、起電力の低下と漏れ電流の発生に関わる電極特性との関係を評価した。

２．実験

φ19 mm、厚さ 1.0 mm の $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$(10GDC)を電解質として、燃料極に Pt を、空気極に Pt もしくは Au を用いたセルを作製した(以後、「燃料極| 10GDC |空気極」と表記)。電極は φ10 mm である。セルの側面に Pt 線を巻きつけ参照極とした。燃料極に 1 %H_2O - H_2 を、空気極に乾燥空気をそれぞれ 20 sccm 導入し、開回路起電力(OCV)および、参照極を用いた空気極の交流インピーダンスを測定した。燃料極の排気ガス中の水蒸気濃度を露点計で測定し、その変化からファラデーの法則を用いて漏れ電流を算出した。

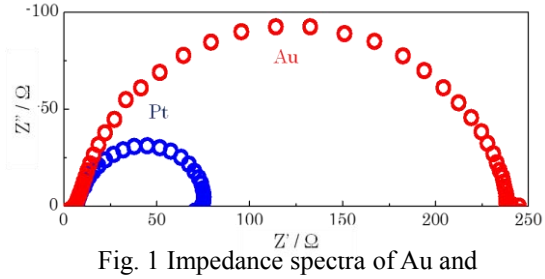


Fig. 1 Impedance spectra of Au and Pt cathodes at 500℃.

３．結果および考察

Fig. 1 に Pt および Au を空気極に用いた時の 500 ℃でのインピーダンス測定結果を示す。空気極として Au は Pt よりも反応抵抗が 3 倍以上大きかった。600 ℃、700 ℃でも同様の結果であり、従来の報告と同様、Au は Pt より空気極としての活性が低いことを確認した。Fig. 2 に Pt | 10GDC | Pt セルと Pt | 10GDC | Au セルの OCV および漏れ電流の測定結果を示す。OCV および漏れ電流が安定した定常値を示すまで、ガス導入から 12 時間程度を要した。Au を空気極に用いると、Pt を用いた場合と比較し、500 ℃では OCV が 0.2 V 低下し、漏れ電流が 25 mA 増加した。このとき、参照極(p_{O2}=0.21 atm)を基準とした空気極の電位は、Au の場合で 0.35 V、 Pt の場合で 0.07 V 低かった。参照極との電位差がすべて雰囲気からの酸素ポテンシャル差に起因していると仮定すると、電極/電解質界面での酸素分圧は Au の時 1.2×10^{-10} atm、Pt の時 3.2×10^{-3} atm となり、電極性能の低い Au を空気極に用いることで酸素ポテンシャルが低下したことがわかった。Au を空気極に用いた場合、電極性能が低いため、電極/電解質界面での酸素の供給が間に合わずポテンシャルが低下していることが示唆される。混合伝導性を有する GDC に、電極活性の低い空気極を用いると電極/電解質界面で酸素ポテンシャルの低下が生じるため、起電力の低下と漏れ電流の増加が起きることを確認した。

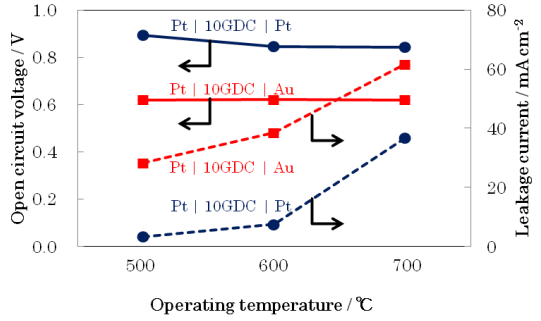


Fig. 2 OCV and leakage current of Pt | 10GDC | Pt and Pt |10GDC | Au cells at 500℃~700℃.

４．参考文献

(1) B.C.H. Steele, Solid State Ionics 129 (2000) 95-110

PFC-40

$SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$上での $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$空気極における電気化学的特性評価

○野田俊介，橋本真一，八代圭司，川田達也（東北大）

Electrochemical characterization of $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\alpha}$ cathode on $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$

Noda Shunsuke, Shinichi Hashimoto, Keiji Yashiro, and Tatsuya Kawada (Tohoku Univ)

１．目的

近年，SOFC の耐久性向上やコスト低減のため，より低い温度領域で作動する SOFC が注目されている．プロトン導電体を用いた Proton conducting Ceramic Fuels Cell(PCFC)は，電解質のイオン導電率の活性化エネルギーが小さいため，600℃以下の低温作動化が期待されている．しかし，PCFC における空気極の反応機構の検討は，酸素イオン，ホール，プロトンの 3 つのキャリアが複雑に関連するため十分になされていない．これまで当研究室では，プロトン導電体である $SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$ (SZY)を電解質上に，$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC)の緻密電極を用いてその電極反応を検討してきた．その結果，LSC 内部にプロトンは固溶するものの，その速度は極めて遅く，LSC 表面の二相界面での電極反応は殆ど関与していないことを見出した [1].そこで本研究では，三相界面長を制御した LSC 電極パターンを用い，電解質内部のホールの発現をより抑えた燃料電池条件下における空気極の三相界面長依存性の検証及び電極反応機構の知見を得ることを目的とした．

２．実験

SZY を固相反応法により作製し，得られた緻密焼結体を電解質基板として用いた．パターン電極は，SZY 基板上に Pulsed Laser Deposition 法を用いて LSC 薄膜を製膜後，フォトリソグラフィを用いてパターニングを行い，イオンミリングにより加工して作製した．作製したパターン電極は，面積を 0.48cm^2 に揃え，単位面積当たりの三相界面長を 13 cm^{-1}，670 cm^{-1} に制御されたものを用いた．また，対極には Ni-SZY，参照極 Pt の多孔質電極を用いた．電気化学測定には，各電極の雰囲気を制御できる 3 室チャンバーを用いて，プロトン輸率の高い 873K で行った．各電極の雰囲気は，空気極を酸素分圧 $P(O_2)$=1～10^{-4}bar，対極・参照極は水素分圧 $P(H_2)$=1×10^{-2}bar，水蒸気分圧は各電極ともに同一に揃えて $P(H_2O)$= 2.3×10^{-3}bar．とした．測定は交流インピーダンス測定を用いて行った．交流インピーダンス測定は開回路状態で振幅電圧 10～20mV ，測定周波数は 1MHz～1mHz とした．

３．結果および考察

Fig.1 に界面導電率の単位面積あたりの三相界面長依存性を示す．これより酸素分圧に関わらず，電極において単位面積当たりの三相界面長の増大に従い，界面導電率が増大していることが確認できる．この結果より，SZY 上の LSC 電極反応に三相界面が寄与していることが確認された．また，LSC 多孔質電極が LSC 緻密膜電極に比べ界面導電率が大きい理由として，単位面積当たりの三相界面長の増大が推測される．

Fig.2 に面積当たりの三相界面長が 13 cm^{-1} の電極を用いた際の，界面導電率の酸素分圧依存性を示す．ここで，Fig.2 の界面導電率はホール伝導の影響を除くため，4 端子法による SZY の導電率測定から算出したイオン輸率を用いて補正を行った値である．Fig.2 より，低酸素分圧下では傾きが 1/2 乗に近く，高酸素分圧下では傾きが 1/4 乗に近いことが確認できる．この変化は酸化物イオン導電体である CeO 系電解質上の LSC 緻密電極における表面交換反応係数の変化 [2] に類似している．この結果より，LSC 電極はプロトン導電体上でも，酸化物イオン導電体上と同じ挙動を示す可能性が示唆された．

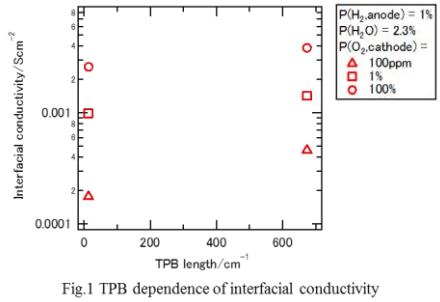


Fig.1 TPB dependence of interfacial conductivity

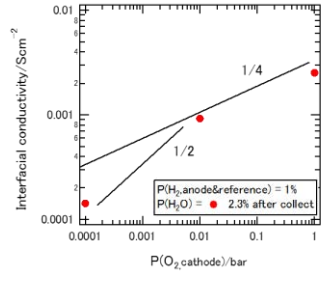


Fig.2 $P(O_2)$ dependence of interfacial conductivity (Pattern A)

(1) K. Suzuki et al. ECS Transactions, 57 (1) 1985-1992
(2) T. Kawada et al. I Solid State Ionics 121 (1999) 271-279

PFC-41

様々な燃料に適用可能な SOFC 三相界面反応シミュレータの開発

○田渕貴久[1]，小倉鉄平[1,2]（関西学院大学大学院[1]，科学技術振興機構 CREST[2]）

Development of SOFC Reaction Simulator at Three Phase Boundary Appliable to Many Types of Fuels

Takahisa Tabuchi[1], and Teppei Ogura[1,2] (Kwansei Gakuin Univ.[1], JST-CREST[2])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の三相界面(TPB)近傍における素反応過程の解明は，SOFC の電気変換効率の改善に向けて重要な課題である．しかし，TPB 近傍で起こる複雑な現象を実験的測定だけで明らかにすることは非常に困難である．河野らは Besseler らにより提案された電極モデルのフレームワーク[1]に有限要素法を用いて，H_2 を燃料とした TPB 近傍のメカニズムを精度よく予測しうる数値計算シミュレータを開発した[2]．しかし，SOFC は理論的には CO や CH_4 など様々な燃料に適用可能な点が特徴の 1 つである．そこで本研究では，前述した H_2 のみに対応するシミュレーション結果を内包し，さらに様々な燃料に対応することができるフレキシブルな SOFC 三相界面反応シミュレータに改良した．そのテスト計算として，Yurkiv らによる CO/CO_2 系での Tafel プロット[3]と比較し，検証を行った．

２．計算アルゴリズムの概要

三相界面反応シミュレータは Fortran90 によって記述された．図 1 にシミュレータで用いた 1 次元パターン電極モデルを示す．電解質と触媒表面における化学反応，化学種の表面拡散，三相界面における電荷移動反応を組み入れた支配方程式

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}\left(-D_i\frac{\partial C_i}{\partial x}\right)=s_i \quad (C_i\text{: 表面濃度，}D_i\text{: 拡散係数，}s_i\text{: ソースターム})$$

にガラーキン有限要素法を適用し，以下の弱形式化した式を得た．

$$\int_\Omega W\left(\frac{C_i^{n+1}-C_i^n}{\Delta t}-s_i^{n+1}\right)d\Omega+\int_\Omega D_i\frac{dW}{dx}\frac{\partial C_i^{n+1}}{\partial x}\,d\Omega-\left[WD_i\frac{\partial C_i^{n+1}}{\partial x}\right]_{\text{boundary of }\Omega}=0$$

非線型方程式の解法として一般的なニュートン・ラフソン法を用いて上式の近似解を求めた．素反応機構，熱力学及び速度論データは当該論文[2, 3]にて使用されているものを用いた．河野らによって開発されたシミュレータは，s_i の構成や上式の積分によって現れる係数は H_2 の場合であらかじめ手計算によって算出し，シミュレータに数値として記述されていた．この部分が様々な燃料への適応を阻害していたため改良した．具体的には，系に関連する全ての化学反応式，反応速度を入力すれば，化学種 i が係わる化学反応式を自動的に選び取り，s_i を構成する．併せて，一般化した形で積分を与え，必要な値を手計算ではなくシミュレータ側の数値処理で作り上げるアルゴリズムを組み込んだ．これにより，燃料の種類に依存しない非常に柔軟性の高い反応シミュレータを作ることに成功した．

３．計算アルゴリズムの検証

図 2 に河野らのシミュレーション結果と比較した図を示す．これより本プログラムは H_2 を燃料とした場合を内包することが検証された．CO/CO_2 系の Tafel プロット[3]の検証・検討は当日のポスターにて発表する予定である．

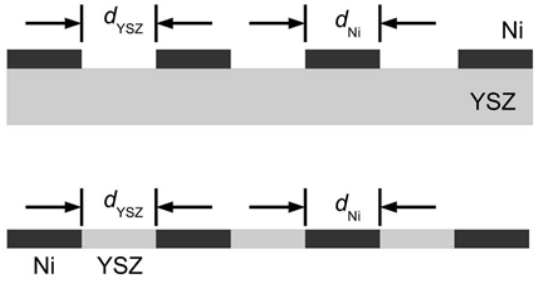


図 1　1 次元パターンアノード電極[2]

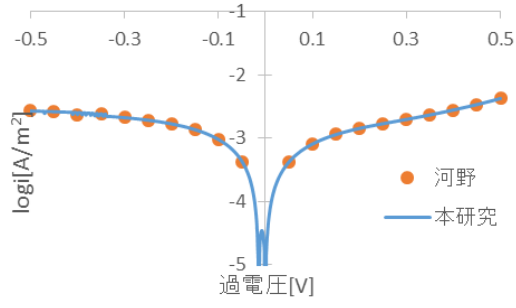


図 2　河野らの Tafel プロットとの比較

(1) W. G. Bessler et al., *Electrochimica Acta*, **53**(4), 1782-1800 (2007).
(2) H. Kohno et al., *ECS Transactions*, **57**(1), 2821-2830 (2013).
(3) V. Yurkiv et al., *Journal of The Electrochemical Society,* **158**(1), B5-B10 (2011).

ポスターセッション
【学生ポスターセッション】

1　日　目
PS01～PS102

PS01

水溶液からの TFSA アニオンの黒鉛層間へのインターカレーション

○松尾早紀子，林秀考，寺西貴志，岸本昭（岡山大学）

Intercalation of TFSA anion into graphite layer using aqueous electrolyte

Sakiko Matsuo, Hidetaka hayashi, Takashi Teranishi, and Akira Kishimoto (Okayama Univ.)

１．目的

黒鉛層間化合物(GIC)は黒鉛層間に様々な分子やイオン等が侵入した化合物で,アクセプター型の GIC は黒鉛層間へのアニオンの挿入電位が高いため,その電気化学的な挿入・脱離反応を二次電池の正極材料としての利用が期待されている．特に，bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA)アニオンは分解しにくいため可逆的なインターカレーションが可能で， 500 サイクル後も約 110 mAh g^{-1} の放電容量保持が可能[1]だが，この容量，サイクル特性は電解液に 60 ℃ のイオン液体を用いないと得られない．そこで，本研究では TFSA を溶解した水溶液を室温で電解液として使用すれば環境にもやさしく，放電生成物を水溶液中に溶解でき，大きな容量が得られるのではないかと考えた．しかし，水溶液を電解液として用いるとアノード電流が流れるにつれて水の分解により酸素が発生し，黒鉛電極が少しずつ崩壊してしまう．そのため，酸素発生を防ぎ，黒鉛を保護するために表面に TFSA を含むイオン液体の膜をつけることが出来れば，黒鉛の保護と同時にインターカレーション量の増加効果が望めると考え，実験を行なった．

２．実験

電解液には 1.0 M LiTFSAaq.を使用し，作用極に人造黒鉛棒，対極に白金板，参照極に Hg/HgO（内部液 1 mol dm^{-3} KOH）を用いた．イオン液体の膜について，疎水性のイオン液体 1-Methy-l-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (PP13TFSA), trimethyl-n-hexylammonium bis((trifluoromethyl) sulfonyl)amide (HTMATFSA)に人造黒鉛を浸漬し，浸漬時間，走査速度を変えてサイクリックボルタンメトリー測定と定電位測定を行なった. その後, X 線回折測定(XRD)で相同定を行なった.

３．結果および考察

Fig. 1 に，人造黒鉛電極にイオン液体 PP13TFSA, HTMATFSA をそれぞれ 5 分間浸漬させて膜をつけたものと，人造黒鉛電極のみを用いて走査速度 20 mV s^{-1} で測定を行なったサイクリックボルタモグラムを示す. 浸漬電位 350 mV からアノード方向に電位を走査すると TFSA アニオンが 1.2 V, 2 V 付近で挿入, その後 3 V で折り返してカソード方向に走査すると 0.9 V 付近で TFSA アニオンは脱離したと考えられる．この場合は，HTMATFSA に浸漬させたものがよりインターカレーションと酸素発生が起こる結果となった. 次に, 人造黒鉛電極をイオン液体に 9 日間浸漬させて Fig. 1 と同様に測定を行なったものを Fig. 2 に示す．反応電位は Fig. 1 とほぼ同じだが，HTMATFSA は未処理のものよりも全体的に反応が起こらず，PP13TFSA に浸漬させたものが 3 つの中で一番活性が高いという結果になった．これは，HTMATFSA については浸漬時間が短いほうが電極の周りに TFSA アニオンが存在し，インターカレーションがより起こりやすくなったが，長い時間浸漬させると，黒鉛の間にイオンが入り込み，活性を下げてしまったと考えられる．他の条件や XRD 結果は当日報告する．

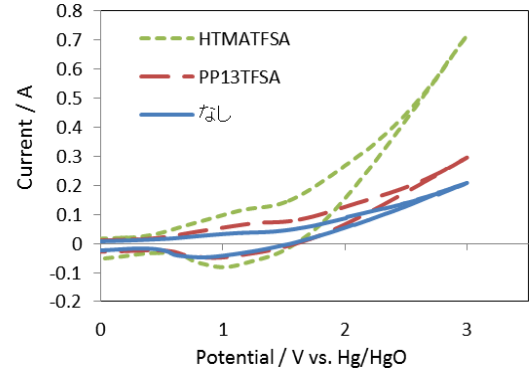


Fig. 1 Cyclic voltamogram of synthetic graphite rod soaked in ionic liquid for 5 minutes before measurements.

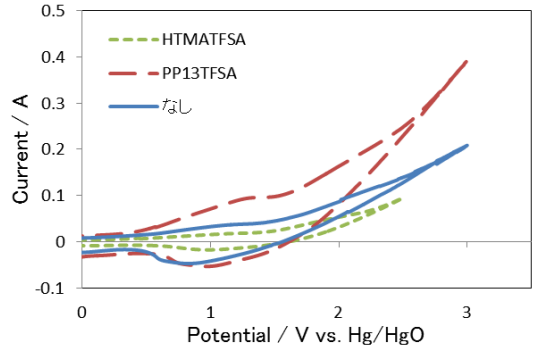


Fig. 2 Cyclic voltamogram of synthetic graphite rod soaked in ionic liquid for 9 days before measurements.

参考文献

(1) T. Placke, O. Fromm, S. F. Lux, P. Bieker, S. Rothermel, H-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter. *J. Electrochem. Soc.* **159**, 11 (2012).

PS02

リチウムイオン二次電池負極用 Sn-グラファイト複合皮膜の作製と電池評価

○松竹真吾，林秀考，寺西貴志，岸本昭 (岡山大学)

Fabrication and measurement of tin-graphite composite anode for lithium ion batteries

Shingo Shochiku, Hidetaka Hayashi, Takashi Teranishi and Akira Kishimoto (Okayama Univ.)

１.目的

Sn はリチウムイオン電池の負極として使用した際に現行のグラファイト負極と比べて約 3 倍の容量(994mAh/g)を示すことで注目されているが,充放電を繰り返すことによる電極の劣化が問題となっている.本研究では安価かつ簡易に皮膜の作製が可能な複合めっき法を用いて Sn 皮膜中に導電性や潤滑性を持つグラファイト粒子を共析させることで電極劣化の抑止を試みる.

２.実験

1cm^2 の銅箔をリン酸:水=2:1(体積比)のリン酸水溶液で 1 分間電解研磨後，片面マスキングしたものをめっき基板に用いた.対極に Sn 板を用い，pH2.5，電流密度 10mA/cm^2 の条件で厚み 10μm となるよう電析後，超音波洗浄を行い真空下で乾燥した.硫酸スズ(Ⅱ)43g/L に錯化剤としてニトリロ三酢酸ナトリウム 64g/L，平滑剤として PEG(分子量 6000)44g/L を加えて作製した浴からスズのみの皮膜を，硫酸スズ(Ⅱ)43g/L にニトリロ三酢酸ナトリウム 64g/L、グラファイト粒子(KS6)を 1.5g 加えた浴から Sn-グラファイト複合皮膜を作製した.

充放電試験では対極にリチウム箔，電解液に 1M LiTFSA(EC:DEC=1:1 v/v)を用い，電位範囲 0.1-2.0V，電流密度 0.25mA/cm^2 の条件で定電流測定を行い電池特性を評価した.

３.結果および考察

図 1(a)に Sn のみの皮膜,(b)に Sn-グラファイト複合皮膜の表面構造を，図(c)には KS6 のみを観察した SEM 画像を示す.(b)では皮膜中に(a)では見られない粒子の存在が確認できる.また(c)から(b)で確認された粒子は KS6 であると考えられる.

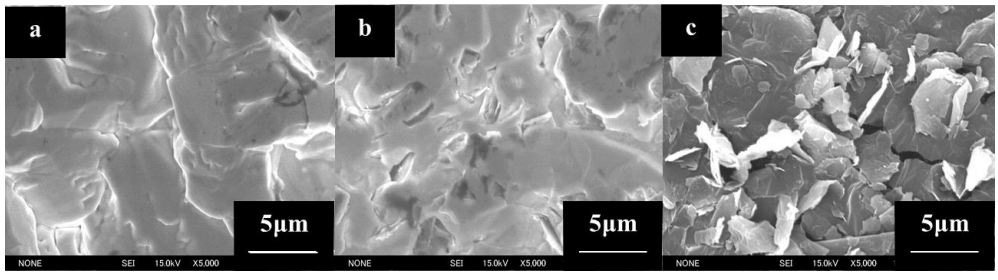


Fig.1 Surface SEM images of tin electroplating from a bath (a)without KS6, (b)added KS6, without PEG and (c)SEM images of graphite powder of KS6 on carbon tape

図 2 に充放電試験の結果を示す.KS6 粒子の有無で初期容量値に変化が見られた.(a)の皮膜では約 250mAh/g であるのに対し(b)の皮膜では約 400mAh/g 程の容量値を得た.反応電位では大きな違いを見ることができなかったため,共析させた KS6 自体はリチウムとの反応は起こしておらず粒子を皮膜内に取り込むことによる Sn の表面構造の変化が初期容量に影響した,又は KS6 が Sn とほぼ同電位でリチウムと反応を起こしたと考えられる.2 サイクル目以降では充電時に 1.5V 付近で SEI の形成と思われる反応を起こし電池としての機能を失った.[1]

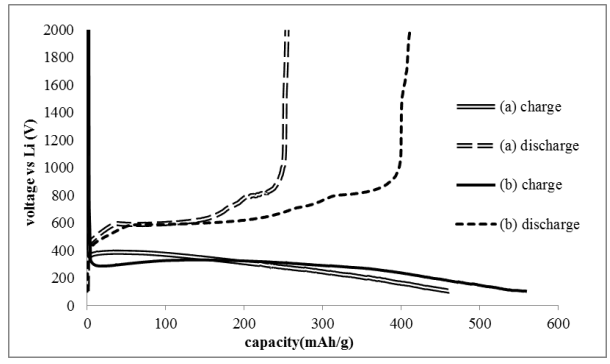


Fig.2 First capacity of tin and tin-graphite composite electrode

[1] Ivan T. Lucas, Elad Pollak, Robert Kostecki, Electrochemistry Communication 11 (2009) 2157-2160

PS03

$CuBi_2O_4$ 光触媒電極の CO_2 還元特性

○相良暢宏 [1]，上村直 [1]，横野照尚 [1,2]（九工大院工 [1]，JST ACT-C [2]）

The carbon dioxide reduction property of $CuBi_2O_4$ photoelectrode

Nobuhiro Sagara [1], Sunao Kamimura [1], and Teruhisa Ohno [1,2] (Kyusyu Inst [1], JST ACT-C [2].)

１．目的

化石燃料の大量使用に伴う大気中二酸化炭素（CO_2）濃度の増加は，地球温暖化をはじめ世界規模の社会問題となっており，CO_2 還元技術の開発が急務の課題となっている．CO_2 還元に向けた光カソード電極の開発は盛んに行われているが，エネルギー変換効率と耐久性の両方の観点から未だ課題が残り，実用化に至っていない．本研究では，CO_2 還元電位よりも卑な位置に伝導帯電位を有する $CuBi_2O_4$ に着目し，電析法による薄膜電極の作製，また焼成温度の最適化に取り組んだ．作製した $CuBi_2O_4$ 光電極の擬似太陽光照射下における光電気化学測定は，アルゴン（Ar）雰囲気，CO_2 雰囲気それぞれの条件で測定した．

２．実験

光電極の作製　$CuBi_2O_4$ 光電極は電析を用いて作製した．まず電析の浴溶液は硝酸ビスマス五水和物と硝酸銅三水和物を硝酸に溶解することで調製した．三極式セル（作用極：FTO，対極：Pt，参照極：Ag/AgCl）を用い，室温にて定電圧を印加し，$CuBi_2O_4$ 前駆体を析出させた．電析後，基板を大気雰囲気下において 450～600 ℃で焼成することで $CuBi_2O_4$ 光電極を得た．

光電気化学特性評価　光電気化学特性評価は三極式セル（作用極：$CuBi_2O_4$ 光電極，対極：Pt，参照極：Ag/AgCl）を用いて行った．水分解反応は，電解質として 0.1 M 硫酸ナトリウムを含む水溶液を用い Ar ガス雰囲気下で行った．また CO_2 還元反応は，CO_2 ガス雰囲気下，電解質として 0.3 M 炭酸水素カリウムを含む水溶液を用いて行った．電極を固定した電気化学セルに電解質水溶液を入れ，溶存酸素を除去するために Ar または CO_2 ガスを 40 分間バブリングを行った．その後，+0.4 V～-0.5 V vs. Ag/AgCl の範囲で線形掃引ボルタンメトリー（LSV）測定を行った．光源は Solar Simulator（100 mW/cm^2）を用いた．

３．結果および考察

作製した電極 XRD 測定の結果を Fig. 1 に示す．これより，観測されたピークが $CuBi_2O_4$ データベースと完全に一致したことから，純粋な $CuBi_2O_4$ の光電極が得られたと考えた．

$CuBi_2O_4$ 光電極の焼成温度最適化を検討するため，$CuBi_2O_4$ 前駆体を 450～600 ℃で焼成した．450～550 ℃で焼成した $CuBi_2O_4$ 光電極の場合，焼成温度が高くなるにつれて，その光カソード電流も増大した．しかし，600 ℃では光カソード電流が減少した．これは，焼成温度により FTO の抵抗値が増大したためだと考えられる．そのため，以後の光電気化学測定は 550 ℃で焼成した $CuBi_2O_4$ 光電極を用いることにした．

Ar 雰囲気と CO_2 雰囲気それぞれの光電気化学特性評価の結果を Fig. 1 に示す．これより，Ar，CO_2 飽和条件下電解質水溶液中それぞれで光カソード電流が観測された．両条件においてオンセットポテンシャルは+0.3 V vs. Ag/AgCl 付近であり，卑な電圧を印加するにつれてそれらの光カソード電流は増大した．また，CO_2 雰囲気において，その光カソード電流は Ar 雰囲気よりも増大していることから，$CuBi_2O_4$ が CO_2 を選択的に還元していることが期待される．詳細はポスターにて発表する．

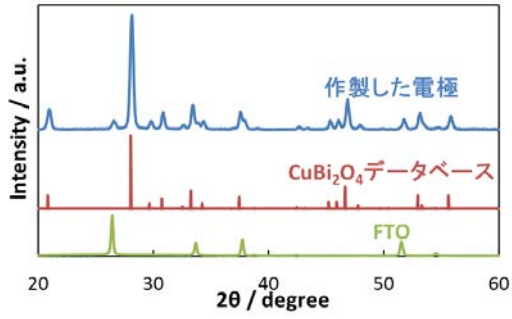


Fig. 1 作製した電極，$CuBi_2O_4$ データベース，FTO の XRD パターン

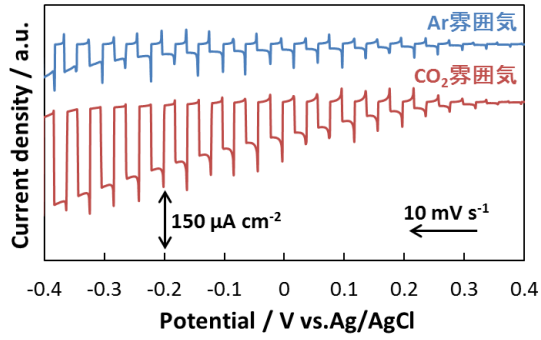


Fig. 2 Ar 雰囲気と CO_2 雰囲気における $CuBi_2O_4$ 光電極の LSV 測定結果

PS04

二酸化炭素還元を指向した Cu_2ZnSnS_4 電極の表面修飾の検討

○佐々木洋亮[1]，金谷昌樹[1]，上村直[1]，横野照尚[1]（九工大工[1]）

Optimization of materials to modify on Cu_2ZnSnS_4 for CO_2 reduction

Yosuke Sasaki[1], Masaki Kanaya[1], Sunao Kamimura[1], Teruhisa Ohno[1] (Kyushu Instituute of Technology[1])

１．目的

無尽蔵の太陽光エネルギーを利用して CO_2 を還元する人工光合成の技術は、環境問題やエネルギー資源枯渇を解決する有効な手段として熱望されている。その中でも、半導体光電極を用いて CO_2 の還元反応を進行させる技術が近年注目されている。本研究室では、大きな光吸収係数と高い伝導帯電位を有する p 型半導体の Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) 光カソードが可視光照射下で CO_2 還元に機能することを見出している[1]。しかしながら、CZTS 光カソード単体ではキャリアの再結合が起こりやすく、それが低い CO_2 還元特性につながっている。そこで、本研究では CZTS 光電極の表面に n 型半導体 (ZnS,In_2S_3,CdS) を修飾することで p-n 接合を形成させ、CO_2 還元特性の向上を図った。

２．実験

i) 光電極の作製

2-メトキシエタノールに溶解させた CZTS 前駆体ゾルを洗浄済みの Mo/SLG 基板にスピンコートし、アニール処理を行って前駆体薄膜を作製した。さらに、窒素+硫黄雰囲気下で焼成することで CZTS 薄膜を得た。次に、KCN 水溶液でエッチングして表面不純物を除去した後、chemical bath deposition (CBD) 法で電極表面に種々の n 型半導体を製膜した。最後に大気下でアニール処理を行い目的の光カソードを作製した。

ii) CO_2 還元特性評価

電気化学測定は白金対極、銀/塩化銀参照電極、プロトン交換膜としてナフィオンを用いた H 型セルで行った。支持電解質は 0.1 M の $NaHCO_3$ 水溶液を用い、CO_2 ガスで 40 分間バブリングを行った後、閉鎖系で Linear Sweep Voltammetry (LSV) 、定電位測定を行った。光源は Xe ランプ ($420 < \lambda < 800$ nm , 100 mW cm^{-2}) を用いた。また、還元生成物の解析について気相成分はガスクロマトグラフィー、液相成分は陰イオンクロマトグラフィーを用いて行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に CO_2 雰囲気下での光電流特性を示す。結果として、種々の n 型半導体が修飾された電極は CZTS 単体と比較して高い光電流特性を示した。これは p 型特性の CZTS 表面に n 型半導体を修飾することで p-n 接合が形成され、内蔵電場が生じたことで効果的に励起キャリアの分離が促進されたためだと考えられる。Table 1 に定電位測定による生成物解析の結果を示す。CZTS 単体と比較して、表面修飾した電極は電気量が増大したことが確認された。生成物では CdS/CZTS は CO、In_2S_3/CZTS は HCOOH の生成量やファラデー効率 (F.E.) が大きく、CO_2 還元の選択性の向上が見られた。これらの特性の違いは、n 型半導体の伝導帯下端位置の違いに起因すると考えられる。電極の物性評価や定電位測定などの詳細についてはポスターにて発表する。

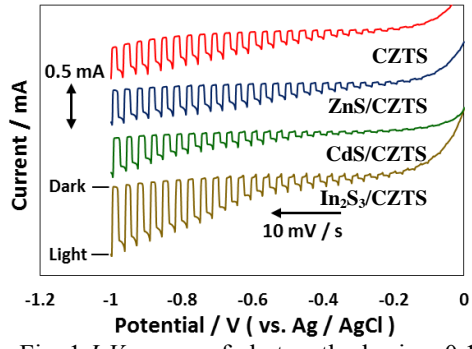


Fig. 1 *I-V* curves of photocathodes in a 0.1 M $NaHCO_3$ solution (pH 6.8) under visible light ($420 < \lambda < 800$ nm) irradiation.

Table 1 Product after PEC reduction of CO_2 (at -1.0 $V_{Ag/AgCl}$ under visible light irradiation for 60 min).

		H_2		CO		HCOOH		
光電極	電気量 (C)	生成量 (μmol)	F.E. (%)	生成量 (nmol)	F.E. (%)	生成量 (nmol)	F.E. (%)	Total F.E. (%)
CZTS	0.85	3.3	76	59	1.3	110	2.5	79
ZnS/CZTS	0.95	4.1	83	27	0.55	60	1.2	85
CdS/CZTS	1.2	5.0	80	435	7.0	75	1.2	89
In_2S_3/CZTS	1.1	4.1	71	194	3.4	266	4.6	79

[1]金谷昌樹 (2015). ゾルゲル法により作製した Cu_2ZnSnS_4 薄膜電極による光化学的還元反応 第 82 回電気化学会講演要旨集(ポスター), PS53

PS05

電気化学クリック反応を用いた ^{TL}DNA の合成

○坂本ちか [1]，阿部博弥 [1]，伊野浩介 [1]，藤野智子 [2]，磯部寛之 [2,3]，珠玖仁 [1]，末永智一 [1,3]
（東北大院環境 [1]，東北大院理 [2]，東北大 WPI-AIMR[3]）

Synthesis of ^{TL}DNA using electrochemical click reaction

Chika Sakamoto,[1] Hiroya Abe,[1] Kosuke Ino,[1] Tomoko Fujino,[2] Hiroyuki Isobe,[2] Hitoshi Shiku,[1] and Tomokazu Matsue[1,3] (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku Univ.,[1] Graduate School of Science, Tohoku Univ.,[2] WPI-AIMR, Tohoku Univ.[3])

１．目的

現在，遺伝子疾患の研究や簡易的な診断デバイスとして，DNA チップの開発が進められている．なかでも注目されているのが，電気化学活性物質をインターカレーターとして導入しハイブリダイゼーションを電流で検出する DNA チップである．電流検出型の DNA チップは，あらかじめ合成したプローブ DNA を検出部分に修飾する必要がある．したがって，様々な塩基配列を持つプローブ DNA を電極の数だけ合成する必要がある．プローブ DNA を直接検出部分で合成するため，クリック反応に着目した．クリック反応は，アジド基とアルキンからトリアゾール基を形成する環化付加反応であり，Cu^{+}存在下で反応が進行する．そこで本研究では，この Cu^{+}の生成を CV（サイクリックボルタンメトリ）によって電気化学的に制御し，局所的に電気化学クリック反応を起こし，トリアゾール基を有する無電荷なトリアゾール連結 DNA（^{TL}DNA[1]）を電極上に修飾できるか検討した．

２．実験

Au 基板表面の不純物を酸素プラズマアッシャーで取り除き，1 mM の 1-ウンデシンチオールに 5 時間浸漬した．そして，余分なチオールを取り除くためエタノール，水で洗浄した．この SAM 修飾を施した基板表面を XPS（X 線光電子分光法）により測定した．続いて，50 μM の末端をアジド基で修飾したモノマーをジメチルスルホキシドに，1 mM $CuSO_4$，100 mM アスコルビン酸を水に溶解させ，ジメチルスルホキシド : 水＝5 : 4 となるように混合した溶液に SAM 修飾を施した基板を 1 時間浸漬した．この基板表面を同様に XPS で測定した．

次に，50 μM の末端をアジド基で修飾した蛍光色素，8 mM TBTA をジメチルスルホキシドに，8 mM $CuSO_4$，200 mM $LiClO_4$ を水に溶解させ，ジメチルスルホキシド：水＝5：4 となるように混合した溶液を調整した．この溶液に 1 mM の 1-ウンデシンチオールに 5 時間浸漬した Au 基板の一部を浸し，CV を行った．

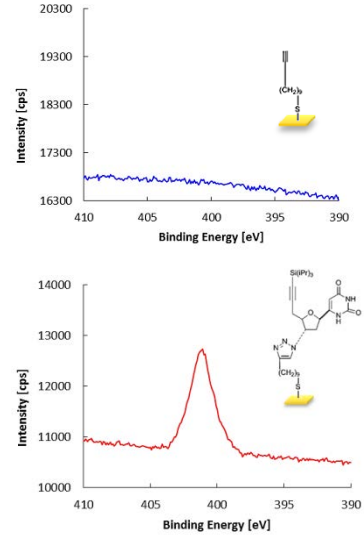


Fig. 1 XPS 測定結果（N 1s）

３．結果および考察

N 1s 軌道の XPS 測定結果を Fig. 1 に示す．Fig. 1 上は SAM 修飾後の結果であり，Fig. 1 下はクリック反応によりモノマーを結合させた後の結果である．クリック反応後に N 1s 軌道のピークが現れていることから，Au 基板上にモノマーを合成することができたと考えられる．

また，SAM 修飾を施した Au 基板（Fig. 2 左）で CV を 10 サイクル行うことで電気化学クリック反応を起こすと Fig. 2 中央・右のような反応が起こる．CV を行わず同じ溶液に浸漬させたものより CV を行った電極のほうで強い蛍光を確認した．このことから，クリック反応の触媒である Cu^{+}の生成を電気化学的に制御できていることが示唆された．したがって，モノマーを用いて電気化学クリック反応を起こすことで，任意の電極上に ^{TL}DNA を合成し，電極上に同時にトリアゾール基を有する無電荷なプローブ DNA を合成することが可能であると考えられる．この技術は，高感度な DNA チップへの応用が期待される．

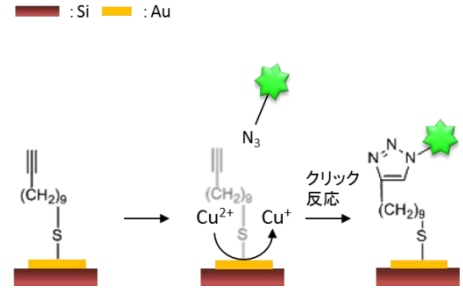


Fig. 2 電極表面で起こる反応

(1) H. Isobe, et al., *Org. Lett.,* **10**, 17, 3729-3732, (2008)

PS06

電解酸化を用いた Prins 環化反応による含フッ素 2 環式化合物の合成

松本浩一[1]，○柳　里奈[1]，山口航志[1]，柏村成史[1]（近畿大[1]）

Synthesis of Fluorinated Bicyclic Compounds via Prins Cyclization of Aldehydes and Alcohols Using Electrochemical Oxidation

Kouichi Matsumoto,[1] Rina Yanagi,[1] Kouji Yamaguchi,[1]and Shigenori Kashimura[1] (Kindai Univ.)

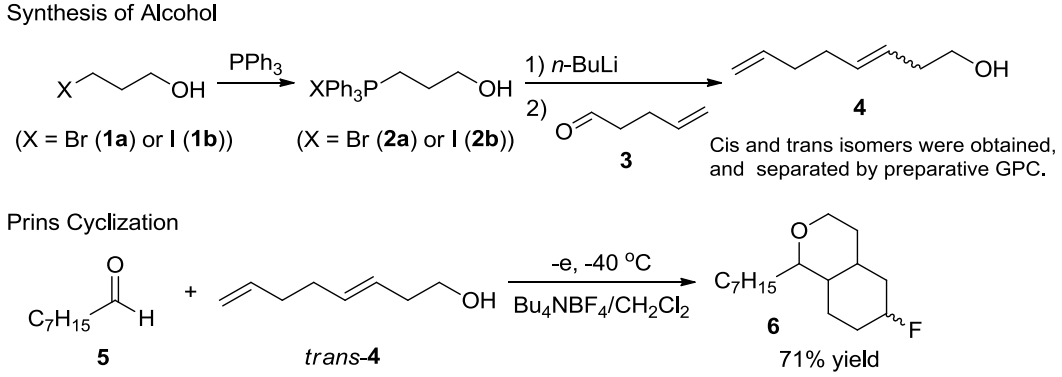
１．目的

置換テトラヒドロピラン環は天然物や医薬品に良くみられる構造の一部であり、この骨格を効率よく合成することは有機化学における重要なテーマである。その中でも、アルデヒドとホモアリルアルコールに対して、ルイス酸などの反応剤を作用させることで置換テトラヒドロピラン環を立体選択的に合成する Prins 環化反応は、簡単に複雑な置換基をもつテトラヒドロピラン環を合成できる反応として注目を集めている。特に、フッ素を有するテトラヒドロピラン環はその物性を大きく変化させることができる可能性があるため、フッ素の導入は重要な反応である。これまでに BF_3-OEt_2 やイオン液体などをルイス酸・フッ素源とした報告がある [1)]。一方、これまでの当研究室の研究により、アルデヒドとホモアリルアルコールを Bu_4NBF_4/CH_2Cl_2 溶液を電解酸化することで、Prins 環化による含フッ素化合物を合成できることを見出している [2)]。本反応は電解酸化中に"$H^+BF_4^-$"等価体が電解酸として生じることで、Prins 環化反応およびフッ素化が進行しているものと考えている。このような背景を踏まえ、本研究では連続的な環化反応による含フッ素 2 環式化合物の合成に展開できないかと考え、対応する非共役ジエン部位を有するアルコールの合成の検討、および Prins 環化の検討を行ったのでその詳細を発表する。

２．実験，結果および考察

1a または **1b** のように末端にハロゲン部位を有するアルコールと PPh_3 を反応させ、**2a** または **2b** を合成した。これに対して、*n*-BuLi とアルデヒド **3** を作用させることで Wittig 反応によりアルコール **4** の合成を確立した。**4** は *cis*/*trans* の混合物であったため、preparative GPC により *cis* 体と *trans* 体の分離を行った。このように合成したアルコールを用いて Prins 環化反応の検討を行った。

分離型の電解セルの両方の極に Bu_4NBF_4/CH_2Cl_2 溶液を加え、陽極にはアルデヒド **5** とアルコール *trans*-**4** を加えた。-40 ºC 下で定電流電解を行い所定の電気量を通電後に Et_3N で反応を停止した。ショートカラムによる脱塩とカラムクロマトグラフィーによる分離・精製を行ったところ、フッ素が導入された 2 環式化合物と思われる生成物 **6** を 71%で得ることができた。生成物の詳細な立体化学は現在検討中である。基質の適用範囲なども調べたのでその詳細を発表する予定である。



【Reference】
[1)] For example, (a) Kataoka, K.; Ode, Y.; Matsumoto, M.; Nokami, J. *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 2471. (b) Kishi, Y.; Nagura, H.; Inagi, S.; Fchigami, T. *Chem. Commun.*, **2008**, 3876.
[2)] Matsumoto, K.; Yamaguchi, K.; Miyasaka, K.; Haga, F.; Nokami, T.; Nishiwaki, K.; Kashimura, S. *Pacifichem* **2015** 要旨集，口頭発表番号 1436.

PS07

スプレードライ法を用いたニードル型 TiO_2 凝集体の作製と太陽電池への応用

○水野真帆[1]，関彩希江[1]，冨田恒之[2]，功刀義人[1]（東海大工[1]，東海大理[2]）

Fabrication of Ellipsoid TiO_2 Based Microspheres by Spray Drying Method and Their Application for Dye-sensitized Solar Cells

Maho Mizuno,[1] Akie Seki,[1] Koji Tomita,[2] and Yoshihito Kunugi[1] (Fac. Eng. Tokai Univ.,[1] Fac. Sci. Tokai Univ.[2])

１．目的

近年、エネルギー問題や温室効果ガス削減の対策として太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池が注目を集めている。その中でも色素増感太陽電池(DSSC)は、低コストでデザイン性豊かな太陽電池の作製ができるという特徴を持っており、次世代の太陽電池として期待されている。DSSCに用いる一般的な光活性電極のTiO_2は球状で、膜にすると粒子界面が多いため電子失活のリスクがある。その問題を解決するために我々はニードル型TiO_2ナノ粒子の開発を行っている。ニードル型TiO_2ナノ粒子が縦に並ぶことで電子移動がしやすくなるが、ニードル型TiO_2ナノ粒子は成膜時に横に寝やすい問題がある。そこで本研究では更なる変換効率向上のため、ニードル型TiO_2ナノ粒子を凝集体にすることでランダムな方向を向いたニードル型TiO_2で成膜することが出来ると考えスプレードライ法を用いてニードル型TiO_2凝集体の作製を試みた。また、凝集体を用いて太陽電池の特性評価を行った。

２．実験

水熱合成法で作製した 200nm と 350nm のニードル型 TiO_2 にそれぞれアンモニア水を加え 0.1mol ℓ^{-1} に調製した後、超音波で分散させてそのニードル型 TiO_2 分散液をスプレードライで噴霧しニードル型 TiO_2 凝集体を作製した。ニードル型 TiO_2 凝集体に硝酸 2.0mℓ、アセチルアセトン 0.20mℓ、トリトン-X(30%)1.0mℓ、ポリエチレングリコール 0.185g を攪拌脱泡機を用いて攪拌、脱泡し、ペーストを作製した。ペーストを FTO ガラス基板上にドクターブレード法にて成膜し、電気炉にて 500℃で 30 分焼成、N719 色素溶液に 40℃、3 時間吸着させた。TiO_2 電極と Pt 電極の間に電解液を注入し、セルを組み立てた。ソーラーシミュレーターを用いて(セル面積 0.283cm^2、A.M.1.5 光強度 100mW cm^{-2})の条件下で測定を行い、変換効率を求めた。



図 1　スプレードライ法による凝集体の作製方法

３．結果および考察

スプレードライ法にて作製したニードル型 TiO_2 凝集体の SEM 写真を図 2 に示す。スプレードライ法を行うことでニードル型 TiO_2 凝集体を作製することができ、球状の大きさは 2μm 付近であった。図 3 にニードル型 TiO_2 で作製した DSSC の *J-V* 曲線を示し、表 1 にその太陽電池特性を示す。200nm のニードル型 TiO_2 では非凝集体で変換効率 6.3%から凝集体で 6.8%へと変換効率の向上が見られ、350nm のニードル型 TiO_2 では非凝集体で変換効率 5.4%から凝集体で 5.8%へと変換効率の向上が見られた。200nm、350nm 共に凝集体にすることで変換効率を向上させることに成功した。その要因として凝集体にすることでニードル型 TiO_2 がランダムな方向を向いたまま成膜することが出来、*ff* が向上しているため電子移動がしやすくなったことが考えられる。また、非凝集体に比べポーラスな膜となり TiO_2 量が減るため電流値が大幅に低くなると考えられるが凝集体により光散乱効果が得られ、電解液の浸透性が良くなったことから電流値が低くなることを抑えることができたと考えられる。

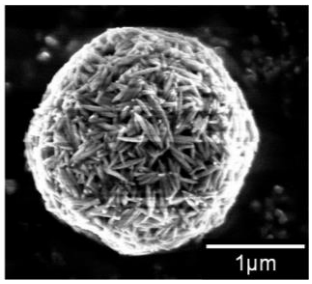


図 2 作製したニードル型 TiO_2 凝集体の SEM 写真

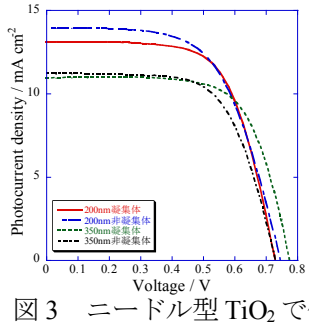


図 3　ニードル型 TiO_2 で作製した DSSC の *J-V* 曲線

表 1　ニードル型 TiO_2 で作製した DSSC の太陽電池特性

TiO_2	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	*ff*	η / %
200nm 非凝集体	13.9	0.748	0.61	6.3
200nm 凝集体	13.5	0.744	0.67	6.8
350nm 非凝集体	11.2	0.732	0.66	5.4
350nm 凝集体	10.9	0.777	0.69	5.8

PS08

非対称アルキルフェニルクリセン誘導体を用いた有機薄膜トランジスタの作製と特性評価

○村田修平[1]，大槻裕之[2]，岡本一男[2]，功刀義人[1]（東海大[1]，ウシオケミックス(株)[2]）

Characterization of Organic Thin Film Transistors Based on Asymmetric Alkyl Phenyl Chrysene
Shuhei Murata,[1] Hiroyuki Otshuki,[2] Kazuo Okamoto,[2]and Yoshihito Kunugi[1] (Tokai Univ.,[1] Ushio ChemiX Co.[2])

1．目的

有機トランジスタは無機トランジスタに比べ、軽量、フレキシブル、溶液プロセスを行えることから印刷技術を用いた、デバイスの大面積化が可能などの利点がある。しかし、トランジスタ性能の1つである移動度が無機トランジスタに比べて低いという欠点があり、移動度の向上のために、新規の有機半導体材料の開発が行われている。

そこで本研究では、クリセン主骨格に、π共役拡張電子系であるフェニル基および、分子の溶解性を高め、ファスナー効果により、分子の配向性を高めるアルキル基を導入した、2種類の非対称アルキルフェニルクリセン誘導体を用いて有機トランジスタを作製し、置換基の位置により特性に変化が生じるか評価を行う事を目的とした。

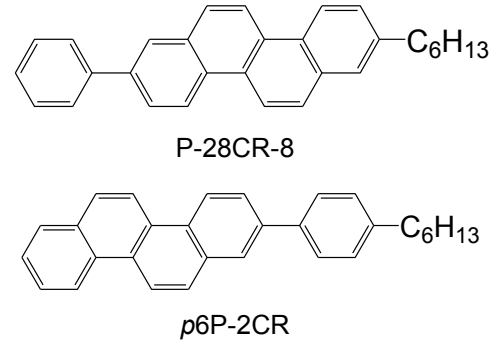


Fig. 1. 非対称アルキルフェニルクリセンの分子構造

2．実験

有機薄膜トランジスタは、非対称アルキルフェニルクリセン誘導体を真空蒸着装置を用いて基板上に50nm蒸着し、さらにその上にソース、ドレイン電極となる金を電子ビーム法を用いて 80nm 蒸着(L＝50μm、W＝1.5mm)し、作製した。尚、用いた基板は Si/SiO_2 基板に PS と CYTOP でそれぞれ表面処理したものと未処理(bare)のものを用い、有機膜の作製条件として、基板温度は rt、60℃、100℃で作製を行った。作製した素子で FET 測定を行い、キャリア移動度、閾値電圧、I_{on}/I_{off} を求めた。なお FET 測定は減圧下で行った。

3．結果および考察

今回用いたサンプルでは、全ての素子で p 型半導体応答を得る事が出来た。Table 1 に得られたトランジスタ特性を示す。P-28CR-6 の方が高い移動度を示し、1.6$cm^2V^{-1}s^{-1}$ という移動度が得られた。Fig. 3 に作製した薄膜の XRD を示す。どちらのサンプルでも鋭いピークを得ることが出来たが、強度を比較したところ、P-28CR-6 の方が強い強度を得られた。XRD の結果から、P-28CR-6 の方が分子の配向性が高く、高い移動度を得られた要因であると考えられる。

以上、クリセン主骨格の片側にアルキルフェニルを置換した場合と、両側にアルキル基、フェニル基をそれぞれ置換した場合では両側に置換基を導入したほうが、分子の配向性が向上し、高い移動度を得られることがわかった。

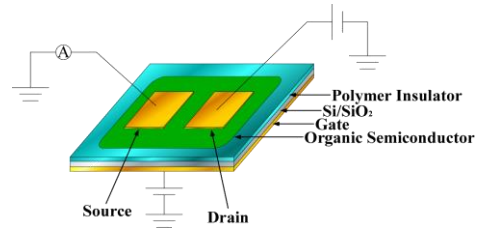


Fig. 2.有機薄膜トランジスタの素子構造

Table 1. 非対称アルキルフェニルクリセンを用いたトランジスタの特性（CYTOP）

Compounds	T_{sub} / ℃	μ_{FET} / $cm^2V^{-1}s^{-1}$	V_{th} / V	I_{on}/I_{off}
*p*6P-2CR	rt	0.18	-55	10^5
	60	0.22	-37	10^5
	100	0.25	-51	10^5
P-28CR-6	rt	0.19	-29	10^4
	60	0.65	-28	10^7
	100	1.6	-62	10^6

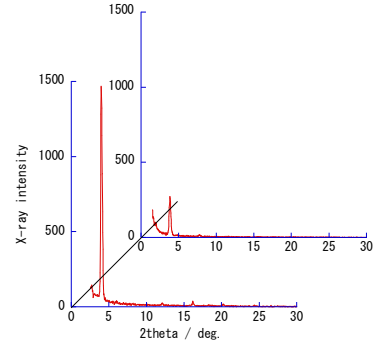


Fig. 3. P-28CR-6 および *p*6P-2CR の XRD（CYTOP, *T*sub=100℃）

PS09

マルトースを燃料とした多酵素型バイオアノードの電気化学特性

○安島　怜甫，山際　清史，安枝　賢吾，半田　裕，駒場　慎一　（東京理科大）

Electrochemical Performance of Multi-Enzyme Modified Bioanode to Utilize Maltose as a Fuel

Reiho Yasujima, Kiyofumi Yamagiwa, Kengo Yasueda, Yutaka Handa, and Shinichi Komaba
(Tokyo University of Science)

１．目的

バイオ燃料電池は、酵素の触媒作用による基質の酸化還元反応を利用した発電デバイスであり、温和な条件（中性、常温）で作動し、生体適合性が高いという利点を持つため、ペースメーカーなどの体内埋め込み型医療機器の電源としての応用が期待されている。当研究室では、二糖類であるスクロースを燃料とした多酵素型バイオアノードを提案し、優れた電気化学特性を報告している[1]。本研究では、スクロースと同様に多くの食物に含まれ、α-グルコース 2 分子が結合した二糖であるマルトース（麦芽糖）を燃料とした新規多酵素型バイオアノードの作製を試みた。また、新たに非イオン性界面活性剤の Triton X-100 を電極材料であるカーボンナノチューブ(CNT)の分散剤に用い、電極上における CNT の分散性や酵素活性に与える影響を調査し、電気化学特性の更なる向上を試みた。

２．実験

カーボンフェルト（CF, 2 mm 厚、直径 8 mm）上に、セシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)または Triton X-100 を含む CNT 分散液、メディエータ（テトラチアフルバレン(TTF)）溶液、酵素（マルターゼ(MAL), ムタロターゼ(MUT), グルコースオキシダーゼ(GOD)）水溶液をそれぞれ滴下し、多酵素型バイオアノードを作製した。電気化学特性の評価は 3 電極式セル（作用極：バイオアノード、参照極：Ag/AgCl 電極、対極：白金線）を用い、50 mmol dm^{-3} マルトースを溶解したリン酸緩衝液（pH 7.0）中、37 ℃ で行った。

３．結果および考察

多酵素型バイオアノードにおけるマルトース分解機構の模式図を Fig. 1 に示す。二糖類であるマルトースは、(i) MAL により加水分解されα-D-グルコース 2 分子が生成、(ii) 異性化酵素である MUT によってβ-D-グルコースに変換され、(iii) β-D-グルコースは酸化酵素である GOD により酸化され、TTF によるレドックスメディエーションを介してアノード電解される。標記バイオアノードで得られるサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。マルトースを含む電解液中において–0.05 V 以上で酸化電流が得られ、マルトースを燃料とする多酵素型バイオアノードの作動を実証した。特に界面活性剤 Triton X-100 を CNT 分散液に加えた場合、0.34 V vs. Ag/AgCl において 17 mA cm^{-2} と高い酸化電流が得られた。これは Triton X-100 によって CF 上の CNT の分散状態が改善したこと、さらに CTAB の場合に比べ酵素固定化時における酵素の失活が抑制されたためと考えられる。発表では電極の表面形態やスクロース系との特性の比較についても詳細に議論する。

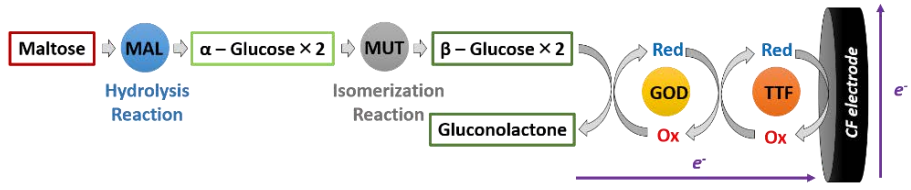


Fig. 1. A schematic diagram of maltose-oxidizing process in the multi-enzyme modified electrode.

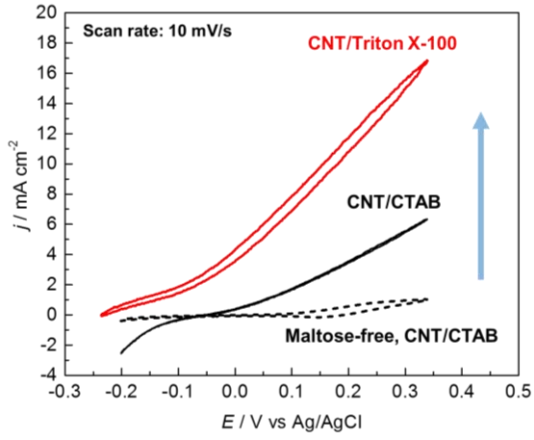


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the bioanodes examined in 40 mmol dm^{-3} PBS (pH 7.0) containing 50 mmol dm^{-3} maltose at 37 °C.

(1) Y. Handa et al., *ChemPhysChem.*, **15**, 2145 (2014).

PS10

PEFC 用触媒 Pt/マリモカーボンの酸性溶液中における耐久性評価

○小田倉圭祐[1]，馬場恒生[1]，蒲生西谷美香[2]，安藤寿浩[3]，江口美佳[1]（茨城大[1]，東洋大[2]，NIMS[3]）

The durability evaluation in the acid solution of Pt/marimo carbon catalyst for PEFC

Keisuke Odakura,[1] Koki Baba,[1] Mikka Nishitani-Gamo,[2] Toshihiro Ando,[3] and Mika Eguchi[1]
(Ibaraki Univ.,[1] Toyo Univ.,[2] NIMS[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)では，耐久性の向上が課題となっている。性能低下の原因としてカーボンの腐食や白金粒子の溶解などが挙げられる。耐久性の向上に関して様々な研究がされており，その一つにグラファイトカーボンを用いる研究がある。本研究室では，新規炭素繊維材料であるマリモカーボン(MC)の適用を検討している(1)。 Figure 1 に MC の SEM 像を示す。MC は，球状の炭素繊維集合体であり，細孔がなく空隙が存在することが特徴である。これまでの研究により，MC を用いた触媒による発電性能の向上がみられた(2)。 本研究では，MC を用いた触媒の耐久性試験を行い，性能の変化を電気化学的測定により評価した。

２．実験

化学気相蒸着法(CVD 法)により MC を合成した。MC への Pt 担持は，ナノコロイド溶液法を用いて行った(3)。蒸留水に MC と水酸化ナトリウムを入れ，超音波撹拌した。その後，クエン酸と塩化白金酸を加え，超音波撹拌した。次いで，還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを入れ，超音波撹拌した。最後に遠心分離，洗浄，乾燥を行い，Pt/マリモカーボン(Pt/MC)を調製した。耐久性試験は，ポテンショスタットを用いて走査速度を 500 mV s^{-1}，走査電位を 0.8 – 1.3 V vs. Ag/AgCl で行った。各サイクル試験を行った後，回転リング･ディスク電極(RRDE)を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)により触媒性能を評価した。

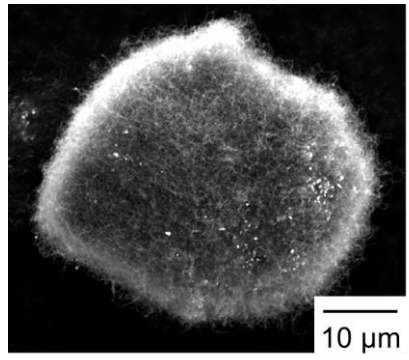


Fig. 1 MC の SEM 像

３．結果および考察

Figure 2 に, 3600 rpm における 0, 7200 cycle 後の Pt/C と Pt/MC の LSV 測定結果を示す。Pt/C は，7200 cycle 後で拡散限界電流密度の値が大きくなったが，Pt/MC の場合 7200 cycle 後も拡散限界電流密度の値が変わらないことがわかった。抵抗過電圧はサイクル数に応じて両触媒とも増加したが, ターフェルプロットより Pt/C の方が Pt/MC より大きく変化していることがわかった。また，各サイクル試験後に測定した CV の水素吸着ピークの面積より電気化学的活性表面積(ECSA)を算出した。7200 cycle 後の Pt/C の ECSA は，0 cycle の 34 %まで低下した。しかし，7200 cycle 後の MC の ECSA は 80 %，23400 cycle 後でも 63 %と維持し，高い耐久性を示した。CV におけるカーボンの酸化ピークからも MC では，耐久性試験前後においてほとんど変化が見られなかった。Pt/C では，酸化ピークが大きくなった。これらの結果から，カーボンブラックは結晶性が低いアモルファスのためカーボンが酸化されやすく, 耐久性が低下すると考えられる。一方の MC の場合は，グラファイトカーボンである繊維状炭素で構成されるため, カーボンの酸化が起こりにくく，耐久性が向上したと考えられる。

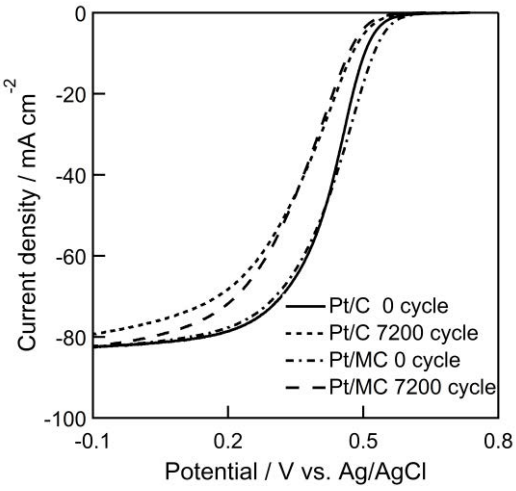


Fig. 2 Pt/MC と Pt/C の 3600 rpm における LSV 測定結果

(1) Kiyohara Nakagawa et al., *J. Mater. Sci.* **44**, 221-226 (2009).
(2) M. Eguchi et al., *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **38**, 349-352 (2013).
(3) Koki Baba et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 06GD06 (2013).

PS11

リチウムイオン二次電池正極材料 $LiFePO_4$ における非平衡相変化挙動と低温特性の関係

○森　拓弥(D3, mori.takuya.83e@kyoto-u.jp), 小山　幸典, 折笠　有基, 宇山　健, 中　貴弘, 小松　秀行, 下田　景士, 村山　美乃, 福田　勝利, 荒井　創, 内本　喜晴 (京都大)

Relationship between non-equilibrium phase transition behavior and rate capability of $LiFePO_4$ at low temperature conditions.

Takuya Mori, Yukinori Koyama, Yuki Orikasa, Takeshi Uyama, Takahiro Naka, Hideyuki Komatsu, Keiji Shimoda, Haruno Murayama, Katsutoshi Fukuda, Hajime Arai, and Yoshiharu Uchimoto
(Kyoto Univ.)

１．目的

オリビン型 $LiFePO_4$ は高出力な正極材料として注目されている。その充放電反応は異なる組成を持つ $Li_{1-\alpha}FePO_4$ (Li-rich 相、以下 LFP) と $Li_{\beta}FePO_4$ (Li-poor 相、以下 FP) の二相に分離しその割合を変化させることで進行する。[1] このような相分離過程を含む場合、本来は高出力には向かない材料であると考えられてきたが、実際は高出力特性を示し、その機構は、実作動条件下における非平衡状態での特異的な挙動によるものであることが分かってきた。[2] しかしながら、高出力特性を有するにも関わらず、その低温時における充放電特性は他の電極材料に劣る事が報告されている。[3] 本研究では低温時における $LiFePO_4$ の電気化学特性と非平衡相転移機構の相関関係の解明を目指し、低温時分割 XRD 測定による解析を行った。

２．実験

活物質として水熱法 [2] により合成した炭素被覆された $LiFePO_4$, 導電助剤としてアセチレンブラック(電気化学工業), 結着剤として PVdF(クレハ)をそれぞれ 75 : 15 : 10 (重量比)で混合し、Al 集電体に塗布、乾燥、プレスにより合剤電極を作製した。得られた合剤電極を作用極、Li 金属箔を対極, 1M $LiPF_6$ / EC : EMC = 3 : 7 (体積比)を電解液としたアルミラミネートセルを時分割 XRD 測定に用いた。時分割 XRD 測定は SPring-8 BL28XU にて行い、温度制御用治具 [4] で固定し、セルへ X 線を露光した。検出器には 1 次元検出器である MYTHEN 1K を用い、露光時間は 1s で測定した。時分割 XRD 測定時の充放電サイクル試験の条件は、測定温度-5°C で、電流密度を 170 mA g^{-1}(10C)として 5cycle 行った。

３．結果および考察

Figure 1 に-5°C、10C レートにおける $LiFePO_4$ の充放電曲線と時分割 XRD 測定の結果を示す。低温、高レート条件下では、初期充電過程においては LFP に由来するピークの消失と低結晶な中間組成の相(以下 L_xFP)と FP のピークの形成から L_xFP と FP への相転移が確認された。放電過程では LFP には戻ることはなく、L_xFP の 211, 020 反射に由来する回折ピークのみが観測され、また再充電後は、初回充電後とほぼ同様のパターンが得られることから、低温時は初回充電後以降、L_xFP と FP 間の相転移反応のみが利用されていることが分かった。つまり、L_xFP と FP 間の相転移反応は LFP と L_xFP 間の相転移反応よりも速度論的に有利な反応であることを示唆しており、本研究結果は、低温時の $LiFePO_4$ の不可逆容量の因子を明らかとしたものである。

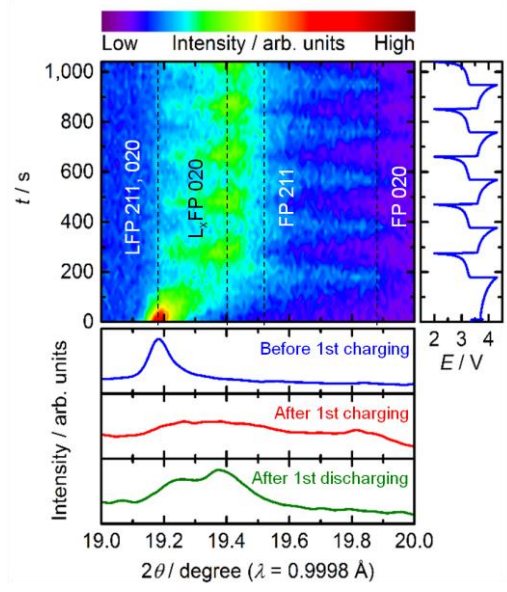


Figure 1 Time-resolved XRD patterns of the $LiFePO_4$ under -5°C at 10C rate (170 mA g^{-1}), and charge-discharge curves of the $LiFePO_4$.

1. Yamada A., Koizumi H., Nishimura S., Sonoyama N., Kanno R., Yonemura M., Nakamura T., Kobayashi Y., *Nat. Mater.,* **5**., 357 (2006)
2. Orikasa Y., Maeda T., Koyama Y., Murayama H., Fukuda K., Tanida H., Arai H., Matsubara E., Uchimoto Y., Ogumi Z., *J. Am. Chem. Soc.,* **135**, 5497 (2013)
3. N. Zhao, X. Zhi, Li. Wang, Y. Liu, G. Liang, *J. Alloys Compd.,* **645,** 301 (2015).
4. Takahashi I., Murayama H., Sato K., Naka T., Kitada K., Fukuda K., Koyama Y., Arai H., Matsubara E., Uchimoto Y., Ogumi Z., *J. Mater. Chem. A,* **2**, 13414 (2014).

PS12

高級炭化水素の SOFC への供給を可能にするフレキシブル触媒材料の開発

○甲斐田 拓[1]，楽 豪[1]，坂本 美緒[2]，Tran Quang-Tuyen[2]，白鳥 祐介[1,2]
（九大[1]工，[2]水素エネルギー国際研）

Development of flexible catalyst material for SOFC operated with higher hydrocarbons

T. Kaida,[1] H. Le,[1] M. Sakamoto[2], T. Quang-Tuyen[2], and Y. Shiratori[1,2]
(Kyushu Univ., [1]Faculty of Engineering, [2]Int. Research Center for Hydrogen Energy)

１．目的

コンパクトでフレキシブルな発電デバイスの開発を目指し、固体酸化物形燃料電池（SOFC）を液体燃料（高級炭化水素）の直接供給で作動させることに取り組んでいる。バイオオイルは、木質バイオマスの熱分解時に副生するタール状液体燃料であり、電気化学プロセスにより直接電気を得ることができれば、利用価値の高い可搬型燃料として普及する可能性がある。しかしながら、バイオオイルを SOFC に供給すると燃料極上に激しい炭素析出が生じる。当課題を克服するため、SOFC に積層して使用可能な紙形状の触媒材料（PSC）の開発を進めているが、本研究では、$BaTiO_3$ を無機繊維ネットワーク内に分散させた PSC を調製し、その触媒分析の結果から、Ru 担持の $BaTiO_3$ 分散 PSC をバイオオイル水蒸気改質反応場として選択し、これを SOFC に適用してバイオオイル供給による SOFC 発電を行った。

２．実験

SiO_2-Al_2O_3 ファイバー、$BaTiO_3$、ジルコニアゾル、カチオン性・アニオン性ポリマーおよび有機パルプを蒸留水中で混合したスラリーを抄紙装置に注ぎ込み、得られたシートから切り出した直径 16 mm、厚さ 1.1 mm の小片を 800 °C で焼成し、紙形状触媒担体を得た。続いて含浸法により Ru を担持し 5% H_2-N_2 雰囲気下 800 °C で熱処理して PSC とした。PSC 内に適用した触媒担持 $BaTiO_3$ の炭素水素に対する挙動を調べるため、Ru あるいは Ni 担持酸化物粉末に対して、500 °C において CH_4 を流通後、50～900 °C の温度範囲で CH_4-TPD 測定を行った。調製した PSC の改質性能を評価するため、アルミナ管内に 12 wt% Ru 担持 $BaTiO_3$ 分散 PSC を 10 枚重ねて配置し、800 °C において 9 時間の還元処理後、籾殻由来バイオオイル（S/C = 1.0）を供給し（LHSV = 0.87 h^{-1}）、水蒸気改質試験を行った。さらに、上述の改質部を並列に配置し（改質部 A および B）、A において 12 時間バイオオイル水蒸気改質を行った後、燃料供給を B 側に切り替え、同様に 12 時間水蒸気改質を行った。この間、A には空気を流通させ（3 時間）、その後、B の改質試験が終わるまで H_2 を流通させた。再び燃料を A 側に切り替え 2 サイクル目の改質試験を実施し、この際、B に対して上述の酸化還元処理を施した。当サイクル試験を、ビーズ状触媒（1.8 wt%Ru 担持 γ-Al_2O_3）に対しても行った。

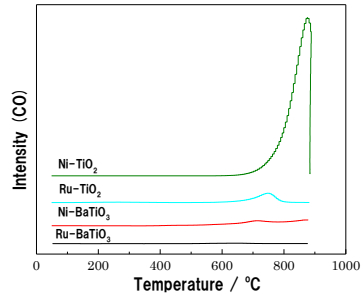


Fig. 1: CH_4-TPD profile in He flow.

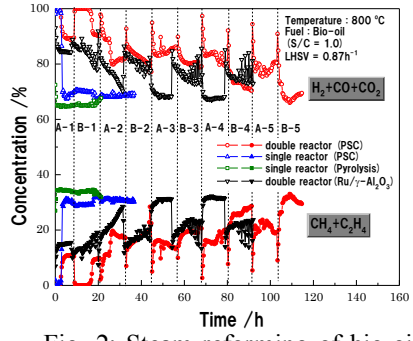


Fig. 2: Steam reforming of bio-oil (tar-like heavy hydrocarbon).

３．結果および考察

Fig.1 に見られるピークは CO の脱離を示しているが、触媒表面上に存在する炭素種が酸化物担体中の酸素と反応して生じたものだと考えられる。Ru を担持した場合は酸化物担体によらず、$BaTiO_3$ を担体として用いた場合は金属触媒種によらずピークが低減されており、Ru-$BaTiO_3$ が良好な炭素析出耐性を有することが示唆されたため、これを無機繊維ネットワーク内に分散させた PSC（12 wt% Ru 担持 $BaTiO_3$ 分散 PSC）に対してバイオオイル水蒸気改質試験を行った。結果を Fig. 2 に示す。図中の A、B は並列に配置した改質器を、1~5 は酸化還元処理（触媒再生）のサイクル数を示している。初期のメタン、エチレンの生成は改質反応の阻害を意味するが、触媒再生型のシステムとすることでこれらの生成を抑制し、90 時間以上の連続した改質を達成した。また、PSC の適用によりビーズ状触媒よりも改質性能が向上したが、これは、無機繊維ネットワークで形成された空間的自由度の高い PSC の構造が、高級炭化水素の改質および触媒再生に適しているためであると考えられる。現在、PSC と SOFC を組み合わせたバイオオイル供給発電試験を実施中である。

謝辞

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

PS13

Li-Nb-V-O 系酸化物の合成と電極特性

○中島 聖都，藪内 直明（東電大）

Synthesis and electrode performance of Li-Nb-V-O system for Li batteries

Mizuki Nakajima, Naoaki Yabuuchi, (Tokyo Denki Univ.)

１．目的

現在、リチウムイオン電池は電気自動車に利用されており、優れたサイクル特性や高い安全性を持つ高エネルギー密度正極が求められている。チオン不規則配列型の岩塩型構造を有する $Li_{1.3}Nb_{0.3}V_{0.4}O_2$ は V^{3+}/V^{5+}の二電子酸化還元反応が進行により、で、200 mAh g^{-1} を超える可逆容量を示すことが知られており、[1] さらに、作動電圧もリチウム金属基準で 4 V 以下であることから高い熱安定性 (高安全性) が期待できる。[2] 本研究では、Li-Nb-V-O 系酸化物として $Li_{1.3}Nb_{0.3}V_{0.4}O_2$ の合成と炭素との複合化処理を行い、得られた試料に熱処理を行うことで、結晶構造と電気化学特性に与える影響ついて調査を行った。

２．実験

原料として Li_2CO_3, V_2O_3, Nb_2O_5 を用いた。原料はボールミルを用いて湿式混合を行い、不活性雰囲気下で 850 ºC で焼成を行うことで $Li_{1.3}Nb_{0.3}V_{0.4}O_2$ を得た。得られた試料をアセチレンブラックとボールミル処理を行い炭素との複合化を行った (ball-milled)。炭素と複合化を行った試料をさらに 500 ºC、または 800 ºC で熱処理を行うことで、熱処理試料 (HT-500, HT-800) を得た。得られた試料は粉末 X 線回折法により測定し、粒子形態は走査型電子顕微鏡を用いて観察した。電気化学特性評価は二極式電気化学セルを用いて行った。

３．結果および考察

焼成して得られた $Li_{1.3}Nb_{0.3}V_{0.4}O_2$ とボールミル処理により炭素と複合化を行った試料の X 線回折図形と SEM 像を Fig. 1 に示す。ボールミル処理により粒子サイズが 1 マイクロメートル以下に低減し、さらに、炭素と均一に混合していることが確認された。また、熱処理により粒子形態には変化は観測されなかったが、XRD 図形よりボールミル処理により導入された残留応力の低減に由来すると考えられる変化が観測された。Fig. 2 にはボールミル処理を行った試料、500 ºC 及び 800 ºC で熱処理を行った試料を 100 mA g^{-1} の電流密度で充放電試験を行った際の 100 サイクル目の充放電曲線を示す。熱処理温度が高くなっていくにつれて、充電電圧の低下、放電電圧が向上しており、明確な分極の低減が確認された。

これらの結果に加え、当日は組成を最適化した Li-Nb-V-O 系酸化物材料の電極特性と高容量正極材料としての可能性を議論する。

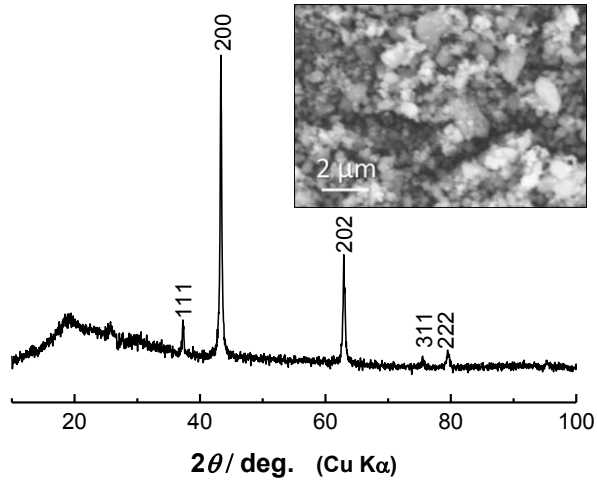


Fig. 1. An XRD pattern and SEM image of $Li_{1.3}Nb_{0.3}V_{0.4}O_2$ (ball-milled).

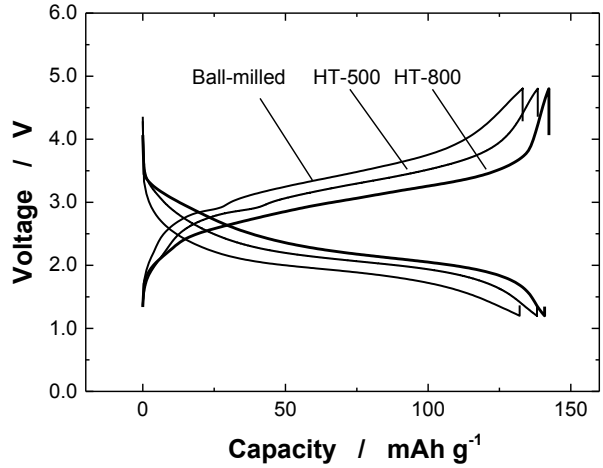


Fig. 2. Charge/discharge curves of $Li_{1.3}Nb_{0.3}V_{0.4}O_2$ samples (ball-milled, HT-500, and HT-800) at 100 mA g^{-1} at room temperature.

(1) N. Yabuuchi *et al.*, *Chem. Commun.,* **52**, 2051 (2016).
(2) R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3001 (2013).

PS14

酸化物電解質 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ と硫化物電解質 Na_3PS_4 ガラスの界面抵抗評価

○野井浩祐，鈴木健治，林晃敏，辰巳砂昌弘（大阪府立大学）

Evaluation of interfacial resistance between oxide electrolyte $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ and sulfide glassy electrolyte Na_3PS_4

Kousuke Noi, Kenji Suzuki, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

安全性、信頼性に優れた二次電池の開発に向けて、無機固体電解質を用いた全固体電池の研究が盛んに行われている。我々はこれまでに、セパレータ層として酸化物セラミックス系電解質を使用し、電極層中のイオン伝導助剤として硫化物ガラス系電解質を使用した全固体リチウム電池が、室温で二次電池として作動することを報告している[1]。この形態の電池においては、酸化物電解質と硫化物電解質による固相界面が形成される。よって、セル抵抗低減と電池性能向上の設計指針を得るには、酸化物電解質/硫化物電解質界面抵抗の基礎的な評価が必要である。最近、我々はパルスレーザー堆積法を用いて、ガーネット型リチウムイオン伝導性セラミックス($Li_7La_3Zr_2O_{12}$)上にリチウムイオン伝導性硫化物ガラス薄膜(Li_3PS_4)を形成することで、両材料間の界面抵抗を接触面積の影響を除外した上で評価し、その活性化エネルギーを報告した[2]。しかし、この様な酸化物、硫化物固体電解質間の界面抵抗に関する報告例はほとんどなく、議論を進めるためには、他の固体電解質の組み合わせについて評価し、データを蓄積する必要がある。本研究では、異種ナトリウムイオン伝導体間の界面抵抗に着目し、酸化物電解質 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$(NASICON)と硫化物電解質 Na_3PS_4 ガラスの界面抵抗の評価を行った。

２．実験

既報を参考に、Na_3BO_3 を焼結助剤に用いて NASICON 焼結体を作製した[3]。得られた厚さ約 880 μm の円盤状焼結体の両面に、パルスレーザー堆積法を用いて、Na_3PS_4 ガラス薄膜を形成した[4]。得られた Na_3PS_4/NASICON/Na_3PS_4 三層ペレットの両面に導電性カーボンペーストを塗布して C 電極を形成し、対称セルを構築した。交流インピーダンス測定によりセル抵抗を評価した。

３．結果および考察

作製した NASICON 焼結体は相対密度が約 95%であり、1×10^{-3} S cm^{-1} の室温導電率、25 kJ mol^{-1} の活性化エネルギーを示した[3]。また、Na_3PS_4 ガラス薄膜の室温導電率、活性化エネルギーはそれぞれ、4.4×10^{-6} S cm^{-1}、53 kJ mol^{-1} と報告されている[4]。NASICON 焼結体上に成膜した Na_3PS_4 薄膜の SEM 観察を行ったところ、焼結体上に厚さ約 2.7 μm の緻密な薄膜が均一に形成されていた。Fig. 1 (a) に、C/Na_3PS_4/NASICON/Na_3PS_4/C 対称セルの 24°C におけるナイキストプロットを示す。10^6～10^4 Hz の領域に円弧が観測され、10^4 Hz より低周波数側では典型的なブロッキング電極の挙動を示した。円弧には NASICON 焼結体の抵抗、Na_3PS_4 薄膜の抵抗、および NASICON/Na_3PS_4 界面抵抗(R_{int})が含まれると考えられるが、分離はできなかった。そこで、導電率の測定値、報告値より、本測定温度での焼結体、薄膜の抵抗の寄与を算出し、図中に示した全抵抗(R_{total})から差し引くことで、界面抵抗 R_{int} を見積もった。Fig. 1 (b)に、電極面積(S)で規格化した界面抵抗の温度依存性を示す。界面抵抗は室温で約 470 Ω cm^2 であり、その活性化エネルギーは約 54 kJ mol^{-1} であった。$Li_7La_3Zr_2O_{12}$/Li_3PS_4 界面では[3]、室温での界面抵抗は約 200 Ω cm^2、活性化エネルギーは約 45 kJ mol^{-1} であるため、材料の組み合わせにより、異種固体電解質間の界面抵抗とイオン移動の活性化障壁の大きさが異なることが示唆された。

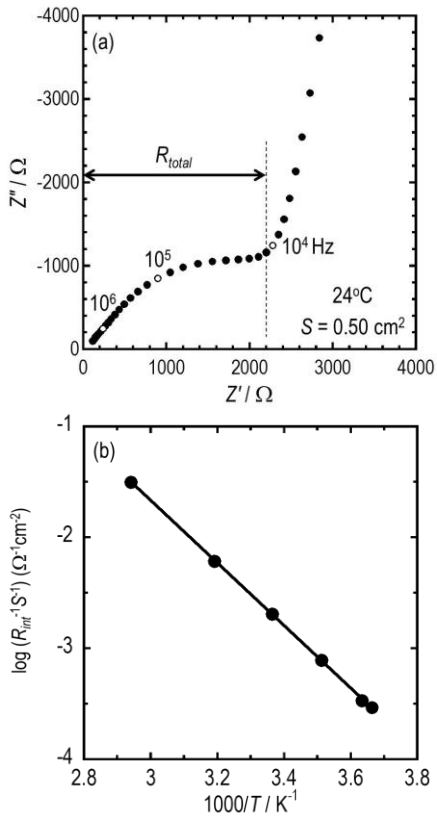


Fig. 1 Nyquist plot of the cell C/Na_3PS_4/NASICON/Na_3PS_4/C (a) and the temperature dependence of the interfacial resistance between NASICON and Na_3PS_4 glass (b).

(1) 高野ら, 第 54 回電池討論会講演要旨集, (2013) 342.
(2) 野井ら, 第 41 回固体イオニクス討論会講演要旨集, (2015) 12.
(3) 鈴木ら, 第 41 回固体イオニクス討論会講演要旨集, (2015) 196.
(4) 伊東ら, 電気化学会第 81 回大会講演要旨集, (2014) 425.

PS15

水熱法による部分置換したランタンシリケート系酸化物イオン伝導体の合成と逆モンテカルロ法による原子配列解析

○藤澤　翔平，北村　尚斗，石田　直哉，井手本　康（東理大理工）

Synthesis of partially substituted lanthanum silicate-based oxide ion conductor by hydrothermal method and atomic arrangement analysis by reverse Monte Carlo method

○Shohei Fujisawa, Naoto Kitamura, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto (Tokyo University of Science)

１．目的

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は発電効率が高く、環境負荷が少ないため、水素エネルギー社会の中核デバイスとして注目されている。しかし、作動温度が 800℃以上と高温であることが問題とされており、作動温度の低下のため中温領域で高いイオン伝導性を示す新規電解質の創製が求められている。このような背景から、近年、電解質材料として中温域でも比較的高い導電特性を有するランタンシリケート系酸化物イオン伝導体が盛んに研究されている。また、Al の置換による導電特性の向上も報告されており、着目されている[1)]。本研究ではランタンシリケートにおける置換効果を詳細に検討するため、水熱法により Si サイトに Al を置換した試料を合成し、置換が導電特性へ及ぼす影響について検討した。さらに放射光 X 線を用いて RMC シミュレーションによる構造解析を行うことで、Al 置換が欠陥構造へ及ぼす影響を検討し、導電特性と結晶構造との相関関係について考察した。

２．実験

水熱合成法を用いて $La_{9.33}Si_{6-x}Al_xO_{26-\delta}$ (x=0, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.75, 1.0)を合成した。$LaCl_3$・$6H_20$、SiO_2、$AlOH_3$を水酸化ナトリウム水溶液(約 4.8 mol/L)に加えて撹拌した後、オートクレーブに密封し 180℃, 96h で合成を行った。その後、試料を洗浄及び乾燥し、ペレット成型(40MPa, 2min)を行った後、仮焼(1100℃, Air, 12 h)、本焼(1250℃, Air, 12 h)により焼結体を作製した。得られた試料は、粉末 X 線回折測定にて相の同定と格子定数の算出を行った。さらに SEM により水熱合成直後の粉末の粒径及び焼結後のバルク体の断面観察を行い、焼結性の確認するためアルキメデス法によって相対密度を測定した。導電特性は交流インピーダンス法(300℃～900℃)により評価した。結晶・電子構造を詳細に検討するため、まず室温における放射光 X 線回折測定(BL02B2, SPring-8)により得られた回折データを用いて Rietveld 解析(RIETAN-FP)を行い、結晶構造を解析した。次に Rietveld 解析により得られた構造因子より MEM(Dysnomia)を用いて結晶構造内の電子密度分布を求めた。また、放射光 X 線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)の結果を用いて RMC シミュレーション(RMCProfile)を行い局所構造の検討を行った。

３．結果および考察

X 線回析測定より、$La_{9.33}Si_{6-x}Al_xO_{26-\delta}$ (x=0, 0.25, 0.3)の試料は水熱合成直後で単一相となっていることが確認できたが、Al 置換量が 0.35 以上になると $Al(OH)_3$ が第二相として見られ、単一相は得られなかった。このことから今回の水熱合成条件における固溶限界は x=0.3 だと考えられる。その後焼結を行ったところ x=1 を除く全ての試料で単一相が得られた。水熱合成後の粉末を FE-SEM により観察を行った結果、150nm 程度の一次粒子が観測された。焼結後の SEM の観察結果とアルキメデス法より、無置換体と Al 置換体のいずれも相対密度が 90%程度であった。これらの試料についての導電率を測定したところ、Al 置換量が 0.75 までは無置換体と比較して導電率が向上し、活性化エネルギーは低下したが、x=1 の導電率は低下した(Fig. 1)。導電特性が特に良かった Al=0.75 について放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析を 4 種類の空間群($P6_3/m$, $P6_3$, $P3-$, $P2_1$)で行った。さらに放射光 X 線の回折・全散乱測定のデータを用いて RMC シミュレーションを行い結合距離の分布の比較を行った。

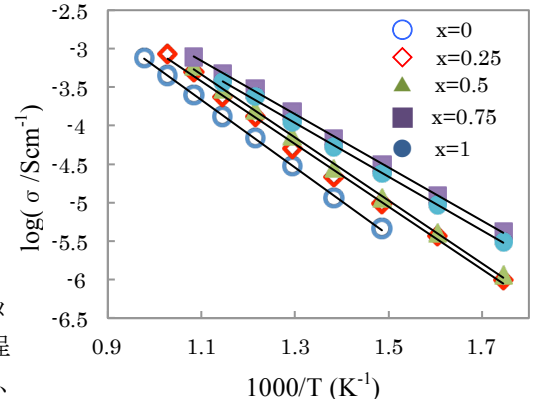


Fig.1 Temperature dependence of electrical conductivity of $La_{9.33}Si_{6-x}Al_xO_{26-\delta}$(x=0,0.25,0.5.0.75,1)

4．参考文献

1) S. Chefi, A. Madani, H. Boussetta, C. Roux, A. Hammou, *J. Power Sources,* **177**, 464 (2008).

PS16

マグネシウム電池用スピネル型正極材料の第一原理計算を用いた探索および電池特性と結晶・電子構造

○水谷 友亮，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

Search for Spinel Type Cathode Materials of Magnesium Secondary Battery by First-Principles Calculation and the Battery Properties, Crystal and Electronic Structure of Cathode Material

Yusuke Mizutani, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

現在、リチウムイオン電池は多岐に渡り利用され、最近では電気自動車や定置用電源などの大型デバイスへの適用が進められている。高容量の材料も開発されているが、飛躍的な容量向上は難しく、高エネルギー密度、低コストな次世代電池の開発が求められている。そこでマグネシウムが注目されており、リチウムイオンとほぼ同じイオン半径でありながら 2 価のイオンとなるため、体積あたりの理論容量がリチウムよりも高くマグネシウム二次電池が次世代電池として期待されている。酸化物では $MgCo_2O_4$ のような正極材料の充放電試験による特性評価は行われているが、他の酸化物正極材料は探索の余地があり、安定な結晶構造や Mg イオンの拡散に適した構造は明らかではない。これらを検討するためにはマグネシウム電池正極材料の結晶・電子構造も検討する必要がある。本研究では、Mg 正極材料として $MgCo_2O_4$ および $Li_2Co_2O_4$ から化学的に Li 脱離させた $Li_{2-x}Co_2O_4$ の電気化学特性の評価と結晶構造解析を行うと共に、$MgCo_2O_4$ について第一原理計算を行い、M-O 結合における電子状態や結晶構造の安定性と Mg/Co ミキシングの関係について検討した。

２．実験

$MgCo_2O_4$(MCO)は逆共沈法[1]で合成した。$Li_2Co_2O_4$ は固相法によって合成し、$Na_2S_2O_8$ を用いて化学的に Li を脱離させた。得られた試料は XRD で相の同定、ICP で金属成分の組成を決定し、充放電試験（HS セル：3.5～0V vs. Mg/Mg^{2+}; 三極式セル：0.345～-0.855V vs. Ag/Ag^+, 負極： 金属 Mg 又は Mg 合金(AZ31)、参照極：Ag、 セパレーター：ポリプロピレン又はガラスファイバーフィルター、電解液： 0.5M-$Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$/CH_3CN or Triglyme）を行った。さらに、放射光 X 線回折（BL02B2, SPring-8）データを用いてリートベルト解析を行った。その構造因子から MEM により電子密度を求め、充放電における原子間の結合性の変化について検討した。また XAFS (BL01B1, SPring-8)により Co の価数について検討した。さらに、MCO（空間群 *Fd*-3*m*）の単位格子を 2×2×1 に拡張した 3 種類のモデルに対して第一原理計算(VASP-code)を行い、構造安定性と結合性について評価した。

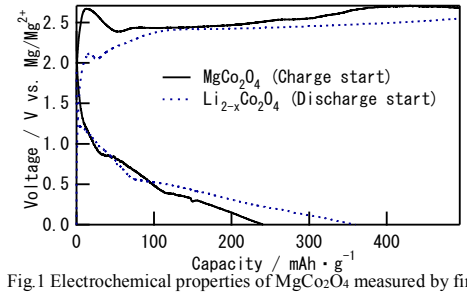


Fig.1 Electrochemical properties of $MgCo_2O_4$ measured by first charge start and $Li_{2-x}Co_2O_4$ measured by first discharge start.

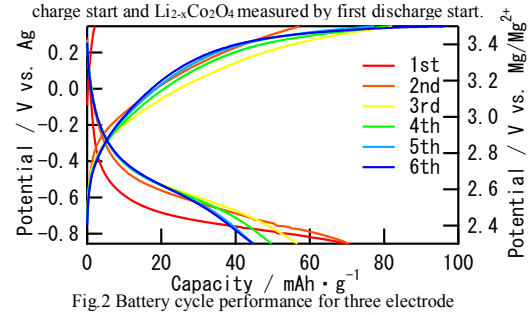


Fig.2 Battery cycle performance for three electrode system. WE: $MgCo_2O_4$, CE: Mg, and RE: Ag

３．結果および考察

MCO と $Li_2Co_2O_4$ の XRD の結果、すべての回折ピークはスピネル型構造(*Fd*-3*m*)に帰属された。放射光 X 線回折測定を行い、Rietveld 解析を行った結果、MCO では Mg と Co はほぼ無秩序に分布しており、Mg と Co がミキシングしたことが確認された。また、Li と Co のミキシングが少ない $Li_2Co_2O_4$ から Li を化学的に脱離して、$Li_{2-x}Co_2O_4$ を合成した。MCO 及び $Li_{2-x}Co_2O_4$ を対極 Mg で充放電試験した結果、$Li_{2-x}Co_2O_4$ では MCO と比べて放電容量の増加および過電圧の低下が見られた(Fig.1)。これは Mg/Co の規則配列により Mg の拡散経路が確保できたことによると考えられる。三極式セルで MCO の充放電試験を行った結果、Mg/Mg^{2+}基準で約 2.6 V のプラトーで放電を繰り返すことを見出した(Fig.2)。また第一原理計算を用いて MCO について検討を行ったところ Mg が 8a、Co が 16d サイトのみを占有するミキシングのないモデルが安定であった。結合間の電子密度では、16d サイトより 8a サイトに存在する Mg 及び Co と O 間の結合の方が電子密度は高くなった。いずれの構造でも Co-O 間の電子密度は Mg-O 間より高く、共有結合性が高いと考えられる。ミキシングにより、Mg の拡散経路は Co-O 間の強い共有結合により阻害されるため、MCO はミキシングの少ない $Li_{2-x}Co_2O_4$ よりも大きな過電圧を示すと考えられる。

謝辞　本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

1) S.Yagi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 025501(2013).

PS17

$0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ の平均・局所構造変化に及ぼす作動温度の影響

○平沼　拓弥，石田　直哉，北村　尚斗，井手本　康（東理大理工）

Effect of operating temperature on changes of average and local structures of $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$

Takuya Hiranuma, Naoya Ishida, Naoto Kitamura and Yasushi Idemoto (Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

リチウムイオン電池用正極材料として、250 mAh/g 以上の高容量を示す zLi_2MnO_3-(1-z)Li(Mn, Ni, Co)O_2(固溶系)の実用化が期待されている。当研究室では、これまでにこの固溶系材料に着目し、充放電に伴う平均構造変化を検討してきた。その結果、充放電過程において遷移金属が移動している可能性が示唆された [1]。さらに Rietveld 解析から得られる平均構造では表せない局所構造の違いを中性子・放射光 X 線全散乱測定を用いた局所構造解析により検討し、遷移金属層に局所的な規則配列が見られることを明らかにしている [2]。また、溶解熱の測定により組成と正極特性、熱力学的安定性との間に相関関係があることを報告している。このように充放電特性と熱力学的安定性、結晶・電子構造の関係を精力的に研究してきたが、これらの先行研究は室温の充放電特性との相関関係を検討したものであり、作動温度の影響については明らかにされていない。

そこで本研究では、$0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ 系固溶体材料に着目し、充放電試験の温度が正極活物質の平均・局所構造と電子状態に与える影響について検討し、電池特性との相関関係を明らかにすることを目的とした。

２．実験

共沈法により $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ を合成した。相の同定は粉末 X 線回折により行い、金属成分組成を ICP により決定した。また、HS セルを用いた室温(25℃)及び高温(60℃)作動での充放電サイクル試験(2.5~4.8V vs. Li/Li^+, 0.1C)により電池特性を検討した。充放電試験後の正極活物質の結晶・電子構造を明らかにするため、放射光 X 線回折測定(BL02B2, SPring-8)及び中性子回折測定(BL20, J-PARC)から Rietveld 法(RIETAN-FP 及び Z-code)および最大エントロピー法 (Dysnomia)により平均構造と電子密度分布を検討した。さらに、放射光 X 線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)及び中性子全散乱測定(NOVA, J-PARC)から PDF 法を用いて局所構造解析を行った。また、XAFS 測定(BL01B1, SPring-8)を行い、各遷移金属の価数変化と局所構造変化の検討を行った。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定により、得られた試料の主要なピークは全て、単斜晶 *C*2/*m* で帰属できた。また、充放電特性を室温と高温で評価したところ、室温作動に比べて高温作動で酸素脱離に起因する 4.5V 付近のプラトーが大きくなり、高放電容量を示したが、維持率は良好ではなかった。そこで、各作動温度において 1st 充電後の正極について Rietveld 解析を行った。その結果、常温作動に比べて高温作動では Li 層(2*c*, 4*h* サイト)およびの遷移金属層(2*b* サイト)から Li が多く脱離したことが分かった。また、遷移金属層では Mn のサイト移動が起こっていた。さらに MEM による電子構造解析では、高温充電後の方が遷移金属層の共有結合性が低下していた。このことは遷移金属層の不安定化を示唆しており、サイクル数増加に伴う維持率の低下に影響してくると考えられる。さらに、XANES スペクトルから充電後の価数変化は Mn, Ni, Co ともに高温の方が大きく、放電時のレドックス反応に伴う容量増加に影響してくるものと考えられる。このように作動温度を変えることで主に遷移金属層に違いが見られたため、これに着目して放射光 X 線全散乱測定による局所構造の検討を行った。図 1 に充電後の放射光 X 線全散乱測定結果を示す。これより各作動温度ともに充電で局所構造が変化していることが分かった。これらについて Rietveld 解析で得られた平均構造モデルから 3×2×1 スーパーセルを作成し、局所構造解析を行った。

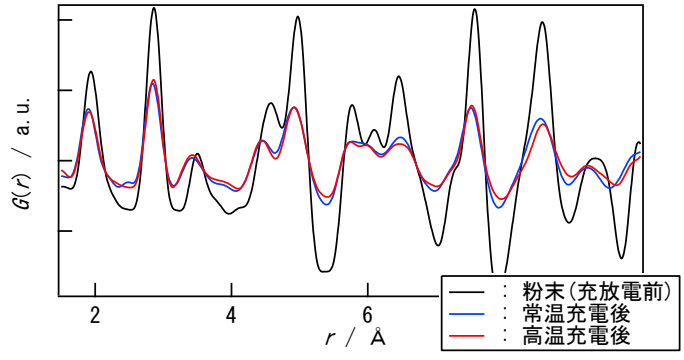


図 1 異なる作動温度における
充電前後の放射光 X 線全散乱パターン

参考文献

1) Yasushi Idemoto, Ryosuke Kawai, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, *J. Power Sources*, **273**, 1023 (2015).
2) Yasushi Idemoto, Ryo Yamamoto, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, *Electrochimica Acta*, **153**, 399 (2015).

PS18

マグネシウム塩を用いた新規分子結晶の合成と電解質材料への応用

○太田隆明，守谷誠（静岡大）

Synthesis of new molecular crystals using a magnesium salt and application to quasi-solid electrolytes

Takaaki Ota, Makoto Moriya (Shizuoka Univ.)

１．目的

固体電解質を利用した二次電池は、難燃性、高エネルギー密度という特徴を有する。また、高い理論容量密度をもち埋蔵量が豊富なマグネシウムを利用した二次電池は、資源の枯渇やコストの問題を解決するキーデバイスとして期待されている。そこで本研究ではマグネシウムイオンが拡散可能な固体電解質の合成を目指し、その候補材料として分子結晶に着目した。当研究室では $Li\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ (LiTFSA)を構成要素とし、イオン伝導パスを構造中に有する種々の分子結晶電解質を合成している。これを参考に、本研究では $Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ ($Mg(TFSA)_2$)とグライムから新規分子結晶を合成し、得られた結晶の X 線構造解析を行ってその構造を明らかにするとともに、新たな電解質材料としての応用を検討した。

２．実験

$Mg(TFSA)_2$ に対して 1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(diglyme)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(triglyme)といった溶媒をそれぞれ添加、加熱して塩を溶かした後、冷却し再結晶を行った。再結晶によって得られた試料について示差走査熱量測定(DSC)と X 線構造解析を行った。また、塩に対して加える溶媒を少量にした試料を合成し、その試料について DSC を行うとともに伝導度を-30 ℃ から 80 ℃ まで 10 ℃ 毎に測定した。

３．結果および考察

$Mg(TFSA)_2$ (**1**)と DME を 1 : 3 のモル比で反応させることにより $Mg(TFSA)_2(DME)_3$ (**2**)の結晶を得た(Fig. 1)。**2** の単結晶 X 線構造解析から、マグネシウムイオンに 3 分子の DME が溶媒和しており、TFSA アニオンはマグネシウムと相互作用していないことが分かった。また TFSA の一方にはディスオーダーが見られた。ただし、この結晶は融点を 40 ℃ 付近に有しており、容易に融解してしまう。そこで、融点以上でも試料を固体として扱うことを目的とし、融点の低い分子結晶と融点の高い $Mg(TFSA)_2$ を混在させることにより、結晶の融点以上では結晶が融解し固液共存状態となる電解質の合成法を着想した。このような考えに基づき、**1** と **2** のモル比が 1 : 1 になる試料を合成し、イオン伝導度測定を行ったところ 40 ℃ 以上でも固体状態が保たれ、1×10^{-5} S cm^{-1} 程度の伝導度が確認された(Fig. 2)。diglyme や triglyme と **1** との反応も検討し、生成物の単結晶 X 線構造解析からそれらの構造を明らかにした。この結晶構造を参考に $Mg(TFSA)_2$ に少量の diglyme または triglyme を加えることで得られた電解質が、加熱条件下でイオン伝導性を示すことも確認した。

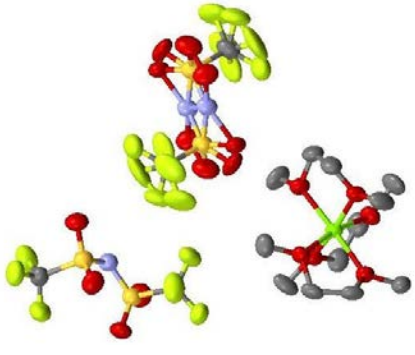


Fig. 1. $Mg(TFSA)_2(DME)_3$ の結晶構造

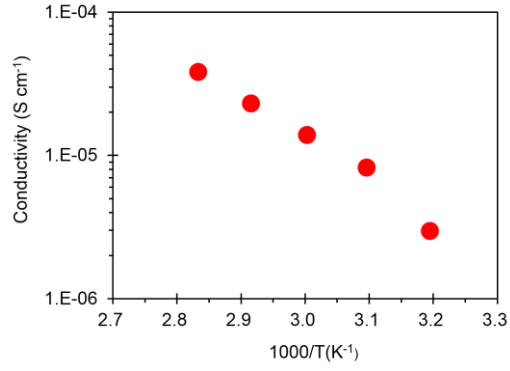


Fig. 2. $Mg(TFSA)_2$:DME=1:1.5 の伝導度測定結果

PS19

4級ホスホニウムをカチオンとするイオン液体|電極界面のその場表面増強赤外分光法による研究

○倉知　明史[1]，北村　房男[1]，（東工大総理工[1]）

In situ surface enhanced infrared absorption spectroscopic study on the phosphonium cation based ionic liquid | electrode interphase

Akifumi Kurachi,[1] Fusao Kitamura,[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

近年，イオン液体｜電極界面の構造及びダイナミクスを理解するために，電気化学測定やその場分光測定，量子化学計算による研究が進められている．その対象となるイオン液体は主に TFSA$^-$ (bis(trifluoromethane-sulfonyl)amide)や BF_4^-，PF_6^-等のアニオンと，イミダゾリウム型やピロリジニウム型のカチオンを組み合わせたものがほとんどである．一方，4 級ホスホニウム型カチオンを有するイオン液体は，4 級アンモニウム型カチオンを有するものと比較して，低粘性かつ広電位窓であり，水溶液中では不可能な希土類金属の電析が可能である．しかしながら，実際の反応場であるイオン液体｜電極界面についての研究例は，先に示した他のイオン液体と比較して非常に少ない．そこで本研究では，表面選択性が高く，これまでにもイオン液体｜電極界面現象の解明に利用されてきた表面増強赤外分光法(surface enhanced infrared absorption spectroscopy: SEIRAS)を使用し，4 級ホスホニウム型カチオン triethyl-pentylphosphonium (P_{2225}^+)と TFSA$^-$からなるイオン液体｜Au 電極界面について観察したので，その結果について報告する．

２．実験

SEIRAS 測定用作用極には，鏡面研磨した半円筒型 Si プリズム上に Au を 0.05 nm s^{-1} の蒸着速度で 20 nm 真空蒸着したものを使用した(Au/Si prism)．参照極には 10 mM AgTfO を溶解させた P_{2225}TFSA に Ag 線を浸漬させた Ag | Ag$^+$参照極，対極には Pt 巻線を用い，それぞれ多孔質ガラスにより作用極室と隔てた．テフロン製測定セルに Au/Si prism を取り付けた後，グローブボックス内にて脱気済みの P_{2225}TFSA を注入し，80 ºC で 48 h 真空乾燥した．SEIRAS 測定は赤外光を電極裏側から全反射させる内部反射(ATR)法を用い，ポテンショスタットにより電位制御した．

３．結果および考察

図 1 上部黒線に示した透過吸収スペクトルでは，TFSA$^-$に由来する 1060 cm^{-1} 付近の SNS 非対称伸縮振動，1200 cm^{-1} 付近の CF_3 伸縮振動，1350 cm^{-1} 付近の SO_2 非対称伸縮振動の吸収バンドが観測された．また P_{2225}^+ のアルキル鎖 C-H 伸縮振動の吸収バンドが 3000 ~ 2800 cm^{-1} に確認された．図 1 下部は任意の電位における P_{2225}TFSA の SEIRA スペクトルであり，参照電位である +0.5 V (vs. Fc/Fc$^+$)との差スペクトルとして示されている．SEIRA スペクトルは+0.5 V から-2.3 V まで 0.1 V 刻みで電位ステップさせて測定した．TFSA$^-$由来の吸収バンド強度は，浸漬法とインピーダンス法で決められたゼロ電荷電位-0.35 V 付近よりも負の電位において急激に減少する一方，P_{2225}^+由来のものは増加した．電位に対して吸収バンド強度をプロットした場合，文献[1]で報告されている様なヒステリシスが観測された．

上記の結果は電位を一方向にステップさせて測定した SEIRA スペクトルで得られた．本研究では参照電位と測定電位で交互に電位を変化させる SNIFTIRS による SEIRA スペクトルの取得も行ったが，その吸収バンドの向きは-2.0 V 付近で逆転した．これはおそらく電位ステップに対するイオン液体の遅い緩和に起因する．ポスターでは P_{2225}TFSA｜Au 界面における遅い緩和と，イミダゾリウム型カチオンとの違いについても報告する予定である．

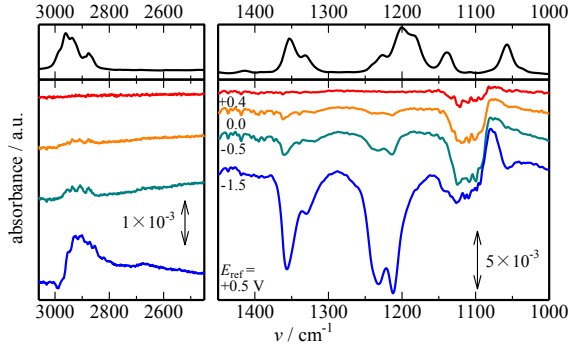


図 1　P_{2225}TFSA の SEIRA スペクトル．全てのスペクトルは+0.5 V (vs. Fc/Fc$^+$)を基準とした差スペクトルである．上部黒線は KBr を用いた液膜法により得られた透過吸収スペクトルである．電位は +0.5 V から 0.1 V 刻みで-2.3 V までステップさせ，スペクトル取得開始までの静置時間は 60 s とした．

(1) K. Motobayashi, K. Minami, N. Nishi, T. Sakka, M. Osawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3110 (2013).

PS20

$LiMn_2O_4$/マリモカーボン複合体の合成

○後藤駿人[1]，岩澤健太[1]，蒲生西谷美香[2]，安藤寿浩[3]，江口美佳[1]（茨城大[1]，東洋大[2], NIMS[3]）

Synthesis of $LiMn_2O_4$/Marimo carbon composite
Haruto Gotoh,[1] Kenta Iwasawa,[1] Mikka Nishitani-Gamo,[2] Toshihiro And[3] and Mika Eguchi[1]
(Ibaraki Univ.,[1] Toyo Univ.,[2] NIMS.[3])

１．目的

リチウムイオン電池の電極は，活物質，導電助剤およびバインダーを混錬することにより作製される。これらの構成要素の電極内での分散状態は電池の性能に大きく影響する。一般的に，導電助剤として，アモルファスカーボンであるカーボンブラックが用いられている。しかし，微粒子であるため凝集し易く，均一に分散させるためには複雑な工程を必要する。電極内での不均一な分散状態は，内部抵抗を増加させ，電池性能の低下の原因となる。本研究では，理想的な分散状態をより容易に形成するために，導電助剤として新規炭素繊維材料マリモカーボン(MC)を用いた。MC は，酸化ダイヤモンドを核とし，放射状に成長した繊維状ナノ炭素が複雑に絡みあった球状構造を持つ(1)。 MC の炭素繊維間には，数百 nm の空隙が存在する。その MC 繊維網の空隙に活物質を析出させることで，活物質とカーボンの良好な接触性と電極内での均一な分散が期待される。また，この空隙は水分子が通過するには十分な大きさであり，従来のカーボン材料と比較し溶液中での扱いが容易である。本研究では，活物質として $LiMn_2O_4$ を用いて，液相法による $LiMn_2O_4$ と MC との複合化について検討した。

２．実験

化学気相蒸着法により MC を合成した。CH_4 を炭素源として，Ni 担持酸化ダイヤモンドを 550 ℃で 3 h 反応させた。$LiMn_2O_4$/MC 複合体の合成には，水熱合成法を用いた。MC を蒸留水に加え，超音波を用いて分散させた。その溶液に，$KMnO_4$，$LiOH・H_2O$ を順に添加した。この懸濁液をオートクレーブに入れ，180 ℃，5 h 加熱した。得られた試料を遠心分離し，洗浄した(2)。その後，フリーズドドライ法(FD 法)により乾燥を行い，目的生成物を得た。X 線回折(XRD)，走査型電子顕微鏡(SEM)，熱重量分析(TG)により得られた試料を評価した。

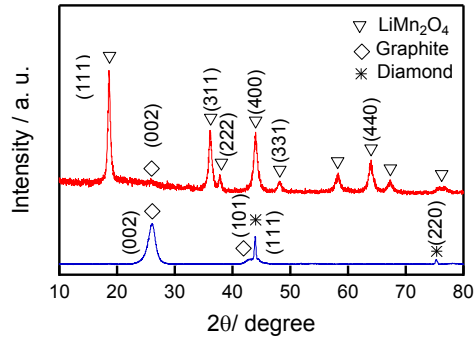


Fig. 1 $LiMn_2O_4$/MC 複合体の XRD パターン

３．結果および考察

Figure 1 に $LiMn_2O_4$/MC 複合体の XRD パターンを示す。18°，36°，44°付近で，立方晶スピネル型 $LiMn_2O_4$ に帰属する，(111)，(311)，(400)面での回折線が観察された。また，26°付近に，MC に含まれるグラファイトに帰属する(002)面での回折線が見られた。このことから，XRD パターンは，$LiMn_2O_4$/MC 複合体であることがわかった。したがって，MC は，$LiMn_2O_4$ の生成に影響を与えないことも確認できた。Figure 2 に $LiMn_2O_4$/MC 複合体の SEM 像を示す。Figure 2(a)の低倍率の SEM 像から，MC の球状構造を維持しつつ $LiMn_2O_4$ と複合化していることが観察できた。また，Figure 2(b)の 高倍率の SEM 像からは，$LiMn_2O_4$ が炭素繊維間の空隙に析出している状態も観察された。これより $LiMn_2O_4$ と MC が密接に接触していることがわかった。これらの結果から，MC と $LiMn_2O_4$ の複合化を確認することができた。TG 測定の結果から，複合体内の MC 含有率は，仕込み量とほぼ同じであることがわかった。

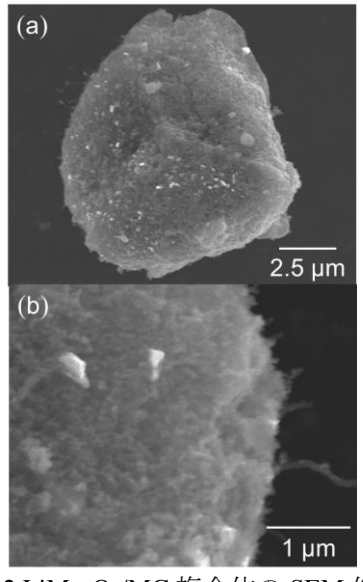


Fig. 2 $LiMn_2O_4$/MC 複合体の SEM 像

(1) Kiyohara Nakagawa et al., *J.Mater Sci*. **44**, 221-226 (2009)
(2) Binghui Lin, et al., *J.Solid State Chem*. **209**, 23–28 (2014)

PS21

ビオローゲン修飾プローブ金電極を用いたシトクロム c_3 の電子移動指向性測定

○前田仁，早崎詩織，澁谷直哉，小林永佑，朝倉則行（東工大）

Monitoring directional electron transfer in cytochrome c_3 using viologen immobilized probe gold electrode.

Hitoshi Maeda, Shiori Hayazaki, Naoya Shibuya, Eisuke Kobayashi, Noriyuki Asakura (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

シトクロム c_3 は分子内に 4 つのヘムを有する酸化還元タンパク質である。これまでの研究から、シトクロム c_3 の分子内電子移動には指向性があり、ヘム I で電子を受容し、ヘム IV で電子を供与することが示唆されている。本研究では、シトクロム c_3 の電子移動指向性を明らかにするために、指向性に沿った電子移動を直接検出する測定法の開発を行なった。

この測定では、電子伝達体であるビオローゲンを固定化した直径約 10μm のプローブ電極を調製し、電極をナノメートル単位で動かすことにより、ビオローゲンをシトクロム c_3 の特定の部位に接触させた。接触した状態で電気化学測定を行ない、ビオローゲンとシトクロム c_3 の電子移動を電流として検出した。

２．実験

プローブ電極上にビオローゲンの単分子層を構築した。シトクロム c_3 を Fig.1 に示すように、ビオローゲンをリンカーとし、ヘム III が電極側を向く均一な配向で基盤電極上に結合させた。

基盤電極上のシトクロム c_3 に対し、ビオローゲン修飾プローブ電極を接近させ、電子移動を調べた。

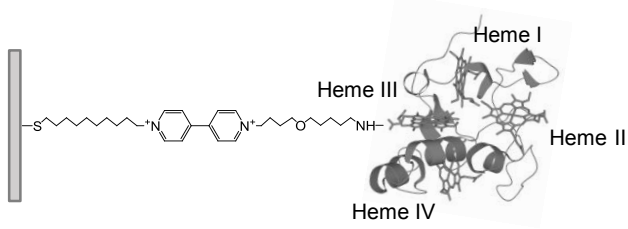


Fig.1 Schematic representation of heme III-oriented cytochrome c_3 immobilized substrate electrode.

３．結果および考察

調製した電極のサイクリックボルタンメトリーを行ない、プローブ電極上へのビオローゲンの固定化、基盤電極上へのシトクロム c_3 の固定化をそれぞれ確認した。

次に、ビオローゲン修飾プローブ電極をヘム III 配向シトクロム c_3 固定化基盤電極に接近させ、各地点で電流値を測定した。測定は、ビオローゲンが還元型、シトクロム c_3 が酸化型となる電位を印加し、ビオローゲンからシトクロム c_3 の方向に電子移動が進行する条件にして行なった。その結果、ある地点において、電流値が増加した。この地点では、ビオローゲンがシトクロム c_3 の電子受容ヘムに接触し、電子移動が進行したと考えられる。この電子移動をより詳細に調べるために、シトクロム c_3 を酸化型に保ち、プローブ電極のサイクリックボルタンメトリーを行なった。Fig.2 にボルタモグラムを示す。ボルタモグラムを見ると、電位が低くなるにつれて電流値が大きくなっている。これは、ビオローゲンが還元型となっている場合、ビオローゲンとシトクロム c_3 間の電子移動が進行するが、ビオローゲンが酸化型となっている場合、電子移動は進行しないことを示している。また、プローブ電極は面積が小さく、シトクロム c_3 に接近させる前は、サイクリックボルタンメトリーで観測される電流は 0.01 nA オーダーである。それにもかかわらず、Fig.2 のボルタモグラムでは最大で 10 nA 以上の電流が観測されたことから、プローブ電極上のビオローゲンからシトクロム c_3 への電子移動が進行していることがわかった。以上のことから、プローブ電極上のビオローゲンがシトクロム c_3 の電子受容ヘムに接触し、電子移動が進行したことがわかった。また、このときの電子移動を電流として検出することができた。

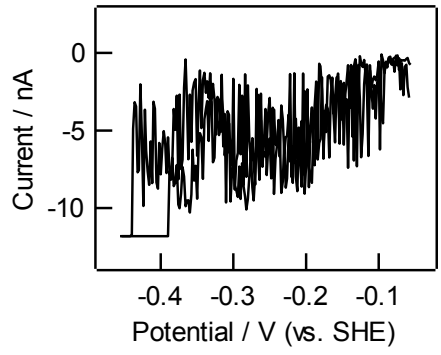


Fig.2 Cyclic voltammogram of viologen immobilized probe electrode at the position where increased current is measured. Voltammetry is conducted with cytochrome c_3 oxidized.

PS22

間接通電法によるポーラスアルミナ皮膜の作製

○石野真美，橋本英樹，阿相英孝（工学院大）

Fabrication of Porous Alumina Film by Indirect Electrolysis

Mami Ishino, Hideki Hashimoto, and Hidetaka Asoh (Kogakuin Univ.)

１．目的

工業的にアルミニウム（Al）を用いる際には，耐食性や耐磨耗性の向上，装飾性やその他の機能を付与するために直流や交流でアノード酸化処理が行なわれる。ワークに電極を取り付け個別に処理する従来のアノード酸化（Fig. 1a）は，大型形状の製品や少量の製品に対する処理には適しているが，微粉末や小型形状の製品を大量に一括処理することは困難である。本研究では，通電した不溶性電極間に試料を配置する間接通電法で，Al 上にポーラス酸化アルミナ皮膜を形成することを検討し，皮膜生成に及ぼす電解因子（電圧，周波数，時間，電解液濃度，温度等）の影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

試料にはアルカリ脱脂を行なった純度 99.99 %の Al 板および純度 99.5 %の Al 球を用いた。前処理後の試料を炭素電極間に配置し（Fig. 1b），低濃度シュウ酸（10-50 ℃）を電解液として交流波形を制御し，電圧 10-100 V，周波数 10-1200 Hz の条件で両極間に交流電圧を印可した。処理後の試料の表面および断面を走査型電子顕微鏡（FE-SEM）で観察し，皮膜構造および厚さを評価した。また，染料中に試料を浸漬することで染色し，染色度合いから皮膜厚さの均一性を評価した。

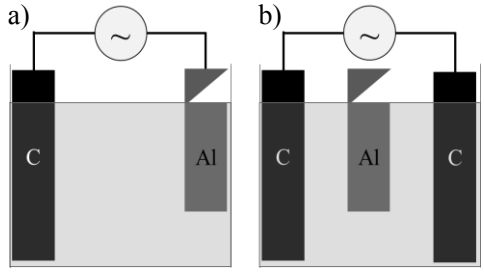


Fig.1　Schematic of oxidation process.
a) Direct and b) indirect electrolysis

３．結果および考察

高濃度，高温，高電圧下では，過大な電流と共に浴温が上昇し，長時間安定した処理が難しかったが，濃度，浴温を，それぞれ 8×10^{-3} mol dm^{-3}，20 ℃程度まで下げることで，電流の上昇を抑えることができた。異なる周波数で処理した試料を染色した際，高周波数や低周波数で処理した試料は，染料による着色がほとんど見られなかったが, 50-200 Hz で処理した試料は着色が可能となり, 特に 150 Hz で処理した試料で高い着色性を示した。Fig. 2 に間接通電法で 30 分間電解し作製した皮膜の断面 SEM 像を示す。皮膜は通常のアノード酸化で得られるポーラスアルミナに類似した直管状のポーラス構造であり，孔径は約 10 nm であった。交流電解における電極の極性は，アノードとカソードが一定周期で切り替わる。カソードに対向した試料表面ではアノード反応により皮膜生成が進行すると考えられるが，カソード反応時には皮膜の成長停止，局所的な欠陥生成が生じるため，ポーラス構造に歪みが観察されたと考えられる。試料形状を Al 球に替え同様の検討を行った場合でも，Al 表面に酸化皮膜を形成できたことから，本手法によって，微粉末や小型形状の製品に対する表面処理が可能になると期待できる。

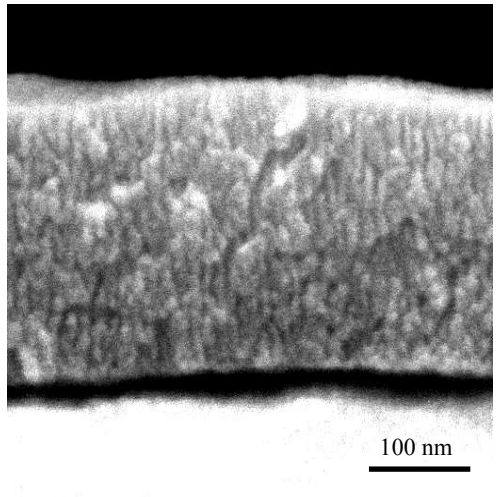


Fig.2　Cross-sectional SEM image of oxide film formed in 8×10^{-3} mol dm^{-3} oxalic acid by indirect electrolysis at 60 V at 150 Hz using square wave.

PS23

アノード酸化ポーラスアルミナのバリヤー層の均一性に及ぼすセル形態の影響

○高尾彩花，橋本英樹，阿相英孝，小野幸子（工学院大）

Influence of cell morphology on uniformity of barrier layer of anodic porous alumina

Ayaka Takao, Hideki Hashimoto, Hidetaka Asoh, Sachiko Ono (Kogakuin Univ.)

１．目的

アルミニウムを自己規則化条件でアノード酸化することにより，六方最密充填で配列したセル構造を持つポーラスアルミナ皮膜を作製することができる。ポーラス構造の均一性と高い構造制御性が注目され，ナノデバイス作製の鋳型としても利用されているが，ポーラスアルミナのバリヤー層を介して孔内に金属を電析した場合，析出する金属は全ての孔に均一に析出せず，不均一な析出高さなどが実用上の課題となっている[1)]。本研究では，個々のセルの持つバリヤー層の厚さの不均一性を検証するため，バリヤー層を皮膜裏面側から化学溶解させた際のスルーホールの過程を観察し，セル配列とバリヤー層の構造の関係について検討した。

２．実験

電解研磨により表面を平滑化した Al 板（純度 99.99 %）を 0.3 mol dm^{-3} シュウ酸（20 ºC）中，25 V，40 V，または 0.3 mol dm^{-3} 硫酸（20 ºC）中，25 V で定電圧アノード酸化した。マスキングテープで皮膜表面の孔をふさぎ，試料を飽和塩化第二水銀水溶液に浸漬することで素地から皮膜のみを剥離した。その皮膜を 5 wt%リン酸（30 ºC）中に浸漬し，バリヤー層の溶解過程を走査型電子顕微鏡（SEM），原子間力顕微鏡（AFM）を用いて観察した。

３．結果および考察

Fig.1a，b，c に 0.3 mol dm^{-3} シュウ酸中 40 V，電解時間 15 分で作製した皮膜（厚さ 3 μm），Fig.1a’，b’，c’に 6 時間で作製した皮膜（厚さ 50 μm）のバリヤー層の底面側の SEM 像を示す。厚さ 3 μm の皮膜は， セル配列の規則性が低く，1 つのセルの周りに 6 つのセルが配列した規則化セルの割合が全体の 60 %であった（Fig.1a）。リン酸でバリヤー層の底部を溶解したところ，40 分の段階で規則化セルよりもセル径が小さいセルのバリヤー層が先に溶解し，スルーホールが観察された（Fig.1b 黒矢印）。溶解時間 42 分の段階では，ほぼ全てのセルでスルーホールが観察されたが，その孔形状はセル形状の影響を強く受けて相似形であった。厚さ 50 μm の皮膜ではセルの規則化が進行し，規則化セルが 87 %を占め，ドメイン構造を形成した（Fig.1a’）。40 分の段階において，ドメイン境界部に存在する小さなセルが優先的にスルーホール化している様子が，厚さ 3 μm の皮膜よりも数は少ないが明瞭に観察された（Fig.1b’黒矢印）。セルが規則的に配列しているドメイン内ではバリヤー層の厚さのばらつきが小さいことがわかる。ドメイン境界などに存在する小さなセルは，周囲のセルよりもバリヤー層が薄いと考えられ，優先的にスルーホール化するが，さらに小さいセル（Fig.1 白矢印）はスルーホールし難かった。

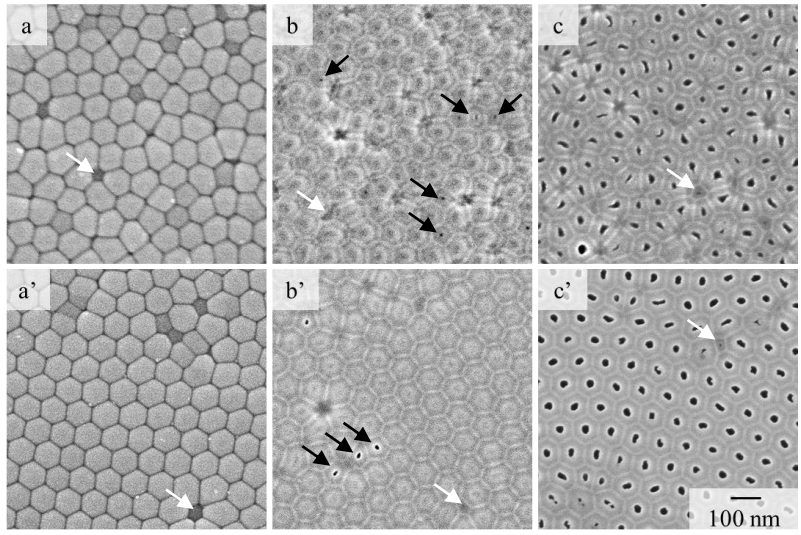


Fig. 1 SEM images of the bottom of the barrier layer of anodic porous alumina after chemical etching in 5 % H_3PO_4 at 30 ºC for (a, a’) 0 min, (b, b’) 40 min, and (c, c’) 42 min. Anodizing was conducted in 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid at 40 V for (a-c) 15 min and (a’-c’) 6h.

1) 小野，中川，阿相，表面技術協会 第 131 回講演大会要旨集 p.261(2015)

PS24

銅三次元ナノ構造に電析スズ層を形成したリチウムイオン電池負極の作製とその電気化学的評価

○Munkhbat Mendsaikhan[1]，新井 進[2]（信大院工[1]，信大工[2]）

Fabrication and electrochemical evaluation of tin plated three dimensional copper nanostructured anode for lithium ion battery

Mendsaikhan Munkhbat, Susumu Arai (Shinshu Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池は現在、スマートフォンやノートパソコンなどのエレクトロニクス産業、自動車産業および、宇宙産業においても利用されている。今後はさらなる容量の大きな電池の需要が見込まれている。現在のリチウムイオン電池には負極材料としてグラファイトが用いられている。グラファイトの理論容量は 372 mAh / g であり、実用されているリチウムイオン電池の負極容量は、ほぼ理論容量に達しているために今後の大幅な容量の増大は期待できない。容量の大きな負極材料としてスズが挙げられ、様々な研究が行なわれてきた。スズの理論容量は 991 mAh / g で、グラファイトの 2.7 倍の容量を持つ。ただし、スズは充放電時に体積が約 4 倍に変化するため、充放電の繰り返しによって電極からスズが滑落してしまい、充放電時のサイクル特性が劣化してしまう欠点がある。スズの滑落を防ぐことを目的として、銅三次元構造にスズを電析させ、サイクル特性を向上させた研究が報告されている[1)]。ただし、銅三次元構造の作製は一般に困難でありコストがかかる。そこで当研究室ではすでに、よりシンプルな方法を用いた銅三次元ナノ構造物の作製について報告した[2)]。

本研究では独自開発した銅三次元ナノ構造物上へ電気めっき法によりスズめっき膜を形成した負極構造を構築し、その電気化学的特性を評価した。

２．実験

銅三次元ナノ構造物の作製には硫酸銅浴にポリアクリル酸(分子量 : 5000)を添加した浴を用いた。カソードに純銅板(10 cm^2)、アノードに含リン銅板を用いた。電気スズめっき浴はピロリン酸浴にポリエチレングリコール(分子量：600)とホルムアルデヒドを添加して調製した[3)]。カソードに作製した銅三次元ナノ構造、アノードにスズ板を用いた。銅三次元ナノ構造とスズめっき膜の電析は電流規制法により温度 25℃で行った。電気化学的評価としてサイクリックボルタンメトリーや充放電サイクル試験等を行った。充放電前後の微細構造の評価は FE-SEM, XRD 等により行った。

３．結果および考察

図 1(a)はスズめっきを行った銅三次元ナノ構造の表面 SEM 像である。厚さ約 40-50 nm の板状析出物がランダムに重なり合い、三次元ナノ構造を形成していることが確認できる。スズめっき前の銅三次元ナノ構造の表面 SEM 像との比較から銅三次元ナノ構造上にスズが均一に析出していることが明らかとなった。充放電試験の結果、100 サイクル後(0.5 C)に 500 mAh / g の容量を維持していた。図 1(b)は 100 サイクル後の銅三次元ナノ構造の表面 SEM 像である。銅三次元ナノ構造の変形は少ないことが確認できる。また、高倍率での観察からスズの微粉化が見られるものの滑落は確認されなかった。本スズ系負極では充放電試験 300 サイクル後においても 500 mAh / g 以上の容量を維持した。

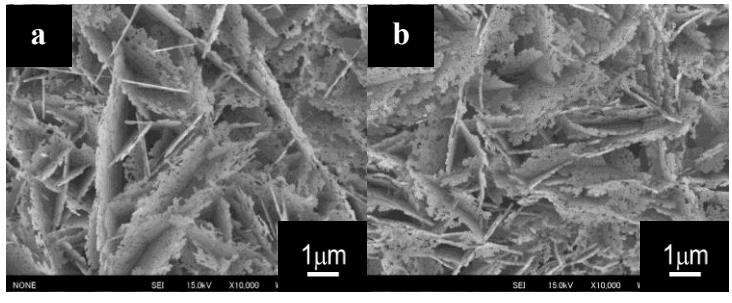


Fig.1 Surface SEM images of tin plated three dimensional copper nanostructures (a) before and (b) after charge-discharge cycle test (100 cycles).

(1) L. Xue, Z. Fu, Y. Yao, T. Huang, A. Yue, *Electrochimica Acta*, 55, 7310–7314 (2010).
(2) S. Arai and T. Kitamura, *ECS Electrochemistry Letters*, **3** (5), D7-D9 (2014).
(3) T. Sonoda, M. Sugimoto, H. Nawafune and S. Mizumoto, *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, 40 (1), 306-310 (1989).

PS25

ピロロキノリンキノン依存性アルコール脱水素酵素の電極への固定化法の検討

○櫻田雄希，杉本親宣，武田康太，大野弘幸，中村暢文（東京農工大院・工）

Immobilization of the pyrroloquinoline quinone dependent alcohol dehydrogenase on the glassy carbon electrode.
Yuki Sakurada, Chikanobu Sugimoto, Kouta Takeda, Hiroyuki Ohno, Nobuhumi Nakamura
(Tokyo Univ. Agri. and Technol.)

１．目的

酵素バイオ燃料電池は、酵素を利用し、有機化合物の酸化により発電するエネルギー生産デバイスである。我々は、バイオ燃料電池に用いる新規酵素の開発を目的に *Pseudomonas putida* KT2440 由来ピロロキノリンキノン(PQQ)依存性アルコール脱水素酵素 (*Pp*ADH)の酵母菌を用いた組換え発現系を構築した。これまでの研究で、本酵素は幅広いアルコールやアルデヒドに対する酸化活性を示し、エタノールから酢酸までの 2 段階酸化反応が可能であることが明らかとなった [1]。そのため、単一酵素による酵素電極反応でアルコールの多段階酸化反応が可能となり、シンプルなバイオアノードを作製できるものと期待される。本研究では、*Pp*ADH を用いた酵素電極の作製を目的として、*Pp*ADH を種々の高分子を用いて電極に固定し、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により、適切な固定化法を検討した。

２．実験

*Pp*ADH は酵母菌を用いて組換え発現し、精製したものを用いた。0.5 wt% polyethyleneimine (PEI) または 0.5 wt% poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)を含む 9 μM の *Pp*ADH 溶液を Glassy carbon (GC)電極上にキャスト、風乾し、*Pp*ADH を電極上に包括固定した(*Pp*ADH-PEI 電極、*Pp*ADH-PSS 電極)。作製した電極を作用極とし、Ag/AgCl 電極を参照極、Pt 線を対極として CV 測定を行った。

３．結果および考察

アミノフェロセンを電極と酵素間の電子メディエータとして用い、作製した電極のエタノールに対する電気化学的触媒反応を検討した。基質として 100 mM のエタノールを用い、30 mM ethylamine 及び 1 mM $CaCl_2$ を含む 50 mM CHES 緩衝液(pH 9.0)中で CV 測定を行った。基質非存在下で、可逆的なアミノフェロセンの酸化還元応答が観測され、エタノールの添加により、アミノフェロセンの酸化電位付近(約-80 mV vs. Ag/AgCl)から、*Pp*ADH のエタノール酸化反応に由来する触媒電流が観測された(Figure 1A, 1B)。しかしながら、どちらの電極においても電位掃引回数の増加に伴い触媒電流値が減少したため、酵素の脱離が示唆された。そこで新たに *Pp*ADH-PEI 電極に対して 0.5 wt% PSS 溶液をキャストし風乾した電極 (*Pp*ADH-PEI/PSS)を、*Pp*ADH-PSS 電極に対して 0.5 wt% PEI または 0.5 wt% diallyldimethylammonium chloride (PDDA)溶液をキャストし風乾した電極(*Pp*ADH-PSS/PEI 電極、*Pp*ADH-PSS/PDDA 電極)を作製した。その結果、*Pp*ADH-PEI/PSS 電極では、0.3 V の電位での三回目の掃引における触媒電流値は、一回目の掃引における電流値の 43 %であったのに対し、*Pp*ADH-PSS/PEI 電極では、0.3 V の電位での三回目の掃引における触媒電流値は、一回目の掃引における電流値の 94 %、*Pp*ADH-PSS/PDDA 電極では、84 %であった(Figure 1C)。このことから、用いる高分子の順序、組み合わせを適切にすることで、酵素の脱離を抑えることができるものと考えられる。

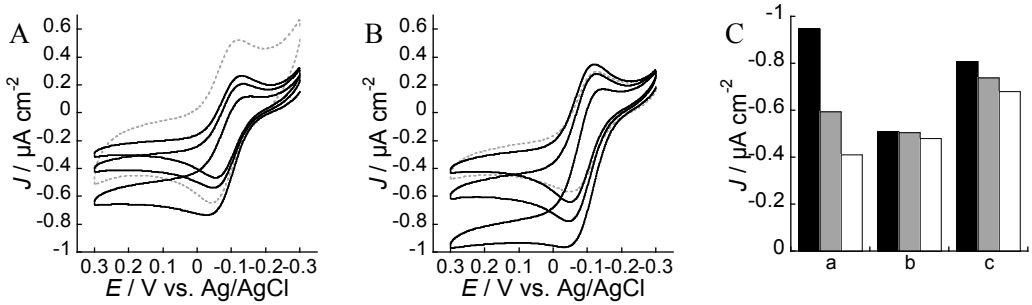


Figure 1. Cyclic voltammograms of the glassy carbon electrodes modifed with (A) *Pp*ADH and PEI and (B) *Pp*ADH and PSS in 50 mM CHES (pH 9.0), containing 30 mM ethylamine, 100 μM aminoferrocene, and 1 mM $CaCl_2$ without substrate (dotted line), with 100 mM ethanol (solid line). The voltammograms were obtained at a scan rate of 10 mVs^{-1}.
And (C) current densities of the glassy carbon electrodes modified with *Pp*ADH and PSS (a), *Pp*ADH, PSS and PEI (b), and *Pp*ADH, PSS and PDDA (c) in 50 mM CHES (pH 9.0), containing 30 mM ethyl amine, 100 μM aminoferrocene, 1 mM $CaCl_2$, and 100 mM ethanol. Black, gray, and white bars show the current densities of the 1st, the 2nd, and the 3rd scans in the CV measuments. The scan rate was 10 mVs^{-1}.

1) K. Takeda et al., *Bioelectrochemistry* **94** (2013) 75-78

PS26

アクリロニトリルを炭素源とした規則性メソポーラスカーボン電極の炭化過程の検討

○山口哲平，中尾太一，黒田直人，窪田好浩，稲垣怜史 （横浜国立大）

Investigation of carbonization process forming ordered mesoporous carbon electrode from acrylonitrile

Teppei Yamaguchi, Taichi Nakao, Naoto Kuroda, Yoshihiro Kubota, and Satoshi Inagaki (Yokohama National Univ.)

１．目的

近年，電気二重層キャパシタ（EDLC）の電極材料として規則性メソポーラスカーボンが注目されている．規則性メソポーラスカーボンは，2–10 nmの均一な大きさのメソ孔をもつ規則性メソポーラスシリカを鋳型として調製される．このため，均一な大きさの貫通孔を有し，高い比表面積を示す．この材料をEDLCの電極として用いると，優れたレート特性，サイクル特性が得られる[1]．また，含窒素化合物を原料とした炭素電極では，高いEDLC容量が得られるとの報告がある[2]．本研究では鋳型であるメソポーラスシリカSBA-15に炭素源としてアクリロニトリルを導入してメソポーラスカーボン（以下，MC）を調製し，そのEDLC容量を測定した．また既報[3]を参照してその炭化過程を^{13}C MAS NMRなどで追跡した．

２．実験

鋳型であるSBA-15に，開始剤であるAIBNのアクリロニトリル溶液を浸み込ませ，45ºCで3日間重合させた．その後，不融化（infusibilization）を空気雰囲気下250ºCで12時間行った．不融化処理前後の試料をサンプリングし，^{13}C MAS NMR測定した．次いで，窒素雰囲気下で550，700，900ºCで炭化処理を行った．これをフッ酸を用いて鋳型を除去しMC_*x*を得た（*x*：炭化処理温度/ºC）．比較のため，SBA-15を鋳型として炭素源にフルフリルアルコールを用いて1000ºCで減圧炭化し，CMK-5$_{fur}$を得た．得られたMC_*x*とCMK-5$_{fur}$の周期構造，細孔構造を粉末X線回折（XRD），窒素吸脱着測定などで評価した．調製したCMK-5$_{fur}$とMC_*x*に導電助剤としてアセチレンブラック，粘結剤としてpolyvinylidene difluoride（PVDF）を85：5：10の重量比で混合し， アルミ箔に塗布後，円形に成型した．対極として活性炭，参照極にAg，電解液にEt_4NBF_4のpropylene carbonate溶液 (1 mol kg^{-1}) を用い，電位範囲を–1.0～+1.0 V vs. Ag/Ag$^+$，電流密度を0.1～10 A g^{-1}で変化させ定電流充放電試験を行い，EDLC容量を算出した．

３．結果および考察

Fig. 1にMC_*x*，CMK-5$_{fur}$のXRDパターンを示す．CMK-5$_{fur}$では*p6mm*構造の100，110，200に指数付けされる回折ピークが現れ，周期的なメソ孔構造を転写したメソポーラスカーボンが得られていることを確認した．一方，MC_*x*では炭化温度を上げるにつれて回折ピークが徐々に見えるようになり，900ºCで（100）面に由来するピークが確認できた．

Fig. 2AにMC_*x*とCMK-5$_{fur}$の重量比容量のサイクル特性を示す．電流密度2 A g^{-1}では，MC_900の重量比容量は約33 F g^{-1}となりサイクルを重ねても一定に保たれていた． MC_550およびMC_700ではEDLC容量は非常に低かったことから， 炭化温度が700ºC以下のカーボン体は電気伝導率が低いと推測している． Fig. 2BにMC_900とCMK-5$_{fur}$のEDLC容量とBET比表面積の関係を示す．原点とプロットを繋いだ直線の傾きが面積比容量を表す．CMK-5$_{fur}$の面積比容量は約4.6 μF g^{-1}であるのに対し，MC_900では約6.4 μF g^{-1}と比較的大きな値を示した．これはカーボン前駆体の構造中に窒素原子が存在するためと考えている[2]．

参考文献

(1) a) S. Inagaki *et al.*, *Chem Lett*., **38**, 918 (2009); b) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater*., **179**, 136 (2013)
(2) S. Shiraishi *et al.*, *Tanso*, **232**, 61 (2008)
(3) X. Liu *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 5300 (2015)

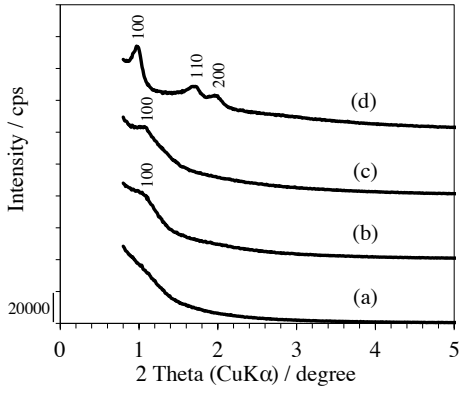


Fig. 1 XRD pattern of (a) MC_550, (b) MC_700, (c) MC_900, and (d) CMK-5$_{fur}$.

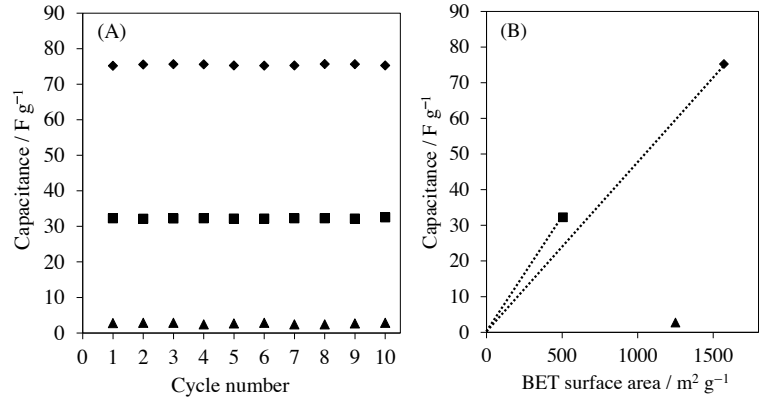


Fig. 2 Gravimetric capacitances of carbon materials at 2 A g^{-1} of the current density as a function of the cycle number (A) and their BET surface area (B). ▲, Activated carbon fiber (A-10); ■, MC_900; and ◆, CMK-5$_{fur}$.

PS27

溶液プロセスによる Ga_2O_3 合成とその窒化による GaN 光触媒合成

○佐野達哉，萬関一広，杉浦　隆（岐阜大）

Synthesis of gallium nitride photocatalysts by reaction of solution synthesized gallium oxide and solid nitrogen sources

Tatsuya Sano, Kazuhiro Manseki and Takashi Sugiura (Gifu Univ.)

１．目的

窒化ガリウム(GaN)は発光ダイオードや太陽電池等の電子デバイスで用いられる半導体材料である。一般に真空プロセスにより合成された薄膜が多く用いられており、粉末 GaN の応用例は少ない。近年、GaN はバンドギャップ 3.4 eV であり紫外光応答であるが、ZnO や InN と固溶化することによって可視光応答化も可能であり、水の光分解が可能な光触媒としても注目されている。粉末 GaN の合成は主に窒素源としてアンモニア(NH_3)ガスが利用されているが、本研究室では常温で固体である窒化リチウム(Li_3N)を窒素源として粉末窒化物粒子の新規合成法を報告してきた[1, 2]。腐食性の NH_3 ガスを使用する方法に比べ、短時間で低温、低環境負荷で合成可能となる。本研究では水溶液プロセスにより Ga_2O_3 を合成し、さらにこれを用いた固体窒素源による GaN 合成について検討した。得られた Ga_2O_3 と GaN の形態や構造、さらに光電気化学特性を評価した。

２．実験

$GaCl_3$ に 2-ブタノール(37.0 mL)を滴下して溶解させた後、超純水(7.2 mL)をゆっくり滴下した。これを 3 時間攪拌した後、80℃, 24 h の加熱を行うことで沈殿物を得た。この沈殿物の X 線回折測定を行い Ga_2O_3 の生成を確認した。得られた Ga_2O_3 粉末と Li_3N をモル比 Ga : N = 1 : 2 で混合し、電気炉に入れて、真空中、200℃で水分、溶媒を除去した後、窒素雰囲気で 600℃、2 時間加熱し窒化した。得られた粉末は 5 M 硝酸および超純水で洗浄し、X 線回折測定、SEM、TEM 観察、ガス吸着法による比表面積測定、拡散反射スペクトル測定により評価した。またペースト電極を作製して光電気化学特性評価を行った。

３．結果および考察

得られた Ga_2O_3 粉末およびこれを Ga 源として窒化した粉末は X 線回折測定からそれぞれ β-Ga_2O_3 および GaN であることがわかった。合成した Ga_2O_3 は Fig. 1(a)に示すように結晶面が露出している比較的均一な形態をした 100 nm 程度の粒子を含むことがわかった。また、この Ga_2O_3 を用いて合成した GaN 粉末は、(b)に示すように Ga_2O_3 粒子とは異なる形態を示し、微粒子化しており板状の形態を示す結晶を含むことを確認した。さらに合成した GaN 粉末を用いてペースト電極を作製し光電気化学測定を行った。Fig. 2 に示すように、紫外光照射に対して約–0.7 V vs SCE から立ち上がるアノード光電流が観測されたことから、n 型半導体の挙動を示すことがわかった。

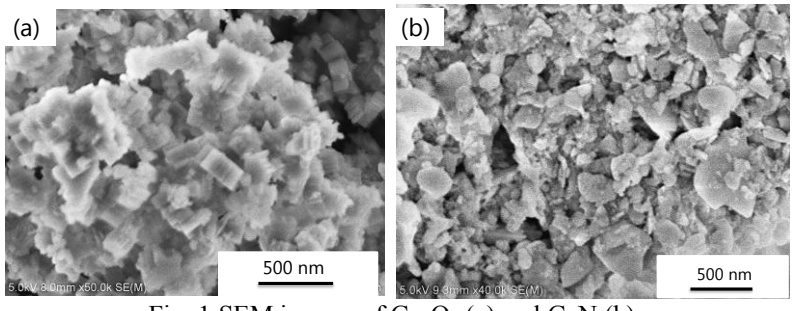


Fig. 1 SEM images of Ga_2O_3 (a) and GaN (b)

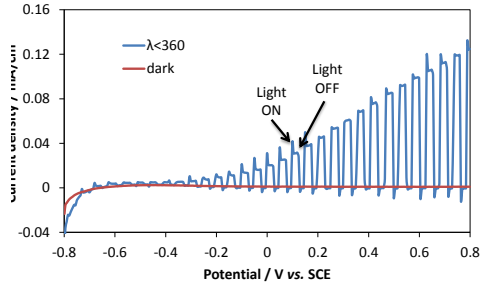


Fig. 2 Current-potential curves for GaN particulate film electrodes under intermittent UV irradiation.
Light source: high pressure mercury arc lamp
Electrolyte：0.1 M　Na_2SO_4,　pH= 7

(1) T. Zhang, A. Mabuchi, T. Sugiura, and H. Minoura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **33**(4), 1277(2008).
(2) T. Zhang, A. Kouyama, M. Miura and T. Sugiura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*., **36**(3), 513(2011).

PS28

エレクトロクロミック材料を指向したジヒドロキシナフトキノン骨格の特性評価

○梅谷　真司[1,2]，八尾　勝[1]，安藤　尚功[1]，清林　哲[1]，竹市　信彦[1]，近藤　亮太[2]，竹下　博之[2]
（産総研[1]，関西大[2]）

Electrochromic behavior of some dihydroxynaphthoquinone-based compounds
Shinji Umetani,[1,2] Masaru Yao,[1] Hisanori Ando,[1] Tetsu Kiyobayashi,[1] Nobuhiko Takeichi,[1]
Ryota Kondo,[2]and Hiroyuki T. Takeshita[2]
(AIST[1] , Kansai Univ.[2])

１．目的

エレクトロクロミズム(EC)とは，電気化学的な駆動力を利用した物質の構造により可逆的に色調が変化する現象である．分子性材料の EC を利用したデバイスの開発が取り組まれている [1]．しかし，耐久性や色調幅に課題がある．われわれは，多電子移動型の酸化還元反応を示すジヒドロキシナフトキノン(DHNQ)骨格(Fig. 1)に着目している[2]．今回，耐久性と色調幅の改善に向けて，DHNQ 骨格の EC 特性に及ぼす環拡張およびクロロ基導入の効果を検討した．

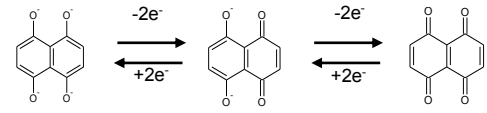


Fig. 1. Redox reduction reaction of the DHNQ skeleton.

２．実験

DHNQ およびベンゾ環拡張したアントラキノン体(DHAQ)は市販されている試薬を用い，DHNQ にクロロ基を導入した幾つかの誘導体を合成した．それぞれをリチウム塩化し，評価試料とした(Fig. 2)．有機色素および支持塩をジメチルスルホキシドに溶解させ，アルゴン雰囲気下で正電圧 (+0.5 V *vs*. Ag^+/Ag)および負電圧(–2.0 V *vs*. Ag^+/Ag)印加に伴う，色調と可視光吸収スペクトルの変化を評価した．また，スペクトルのピーク強度から耐久性を見積った．

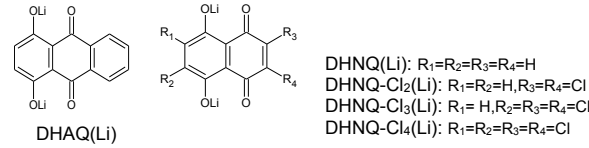


Fig. 2. Chemical structures of the examined compounds.

３．結果および考察

正電圧および負電圧印加時に，調整した DHNQ(Li)溶液は，異なる可視光吸収スペクトルを示したが，可逆的な変化は認められなかった．また，色調変化は明瞭でなかった．

環拡張した DHAQ(Li)溶液では，正電圧を印加すると溶液は紫色から黄色に，負電圧を印加すると赤色になり，DHNQ(Li)溶液よりも明瞭な色調変化を示した．また，耐久性がわずかに向上した．

一方，置換基としてクロロ基を二つ導入した DHNQ-Cl_2(Li)溶液の電圧印加試験における耐久性は，無置換の DHNQ(Li)溶液よりも向上した．さらに，クロロ基を増加した DHNQ-Cl_3(Li)溶液や DHNQ-Cl_4(Li)溶液では，さらなる耐久性の向上が見られた(Fig. 3)．

以上のことより，DHNQ 骨格は多段階の色調変化を示す EC 材料として利用可能であることがわかった．また，環拡張によって色調変化が明瞭になり，クロロ基導入により耐久性が向上することがわかった．クロロ基の導入による物質の立体的，および電子的な効果によって，酸化還元反応で生成する化学種の安定性が向上したものと考えられる．適切な分子修飾を施すことで，EC 材料としての安定性は，より向上することが期待される．

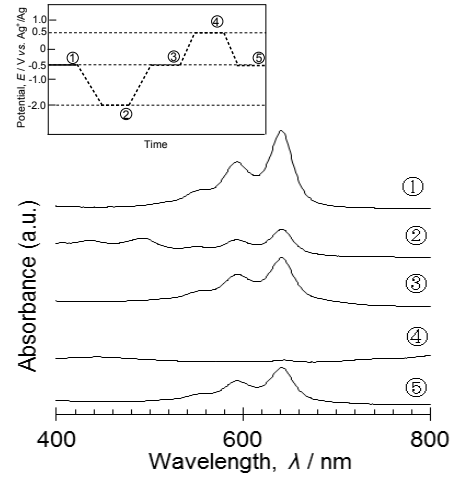


Fig. 3. Visible spectra of DHNQ-Cl_4(Li) during the redox reaction.

(1) M. Higuchi, *J. Mater. Chem.*, **2**, 9331–9341 (2014).
(2) M.Yao, et al., *Energy procedia*, **56**, 228–236 (2014).

PS29

MWCNT 配向制御を目的とした Cu/MWCNT 複合集電体の作製

○山村拓也，牧野直樹，松永 真理子（中央大学）

Fabrication of Current Collectors of Cu/MWCNT of Different CNT Orientations

Yamamura Takuya, Makino Naoki, and Matsunaga Mariko (Chuo Univ.)

１．目的

電気化学キャパシタやリチウムイオン二次電池負極用集電体として，Cu が多く使用されている．我々は，電気伝導性が高い Cu と電流容量の大きな CNT（Carbon Nano Tube）の複合体に着目し，複合化により，両材料の長所を併せ持った材料[1]の作製を目指している．本研究では，Cu と CNT の複合形態が電気的または電気化学的特性に及ぼす影響に着目した．MWCNT(Multi-Walled Carbon Nanotube)の析出には，化学気相蒸着法や電気泳動析出法などがある．本検討では，安価な電析法に着目し，CNT 析出後に Cu を析出する二段階電析を利用した．また，CNT 電気泳動析出時の電気二重層を制御する目的で，撹拌，パルス電位印加，に加え Cu 基板表面の形態制御を行い，種々の形態を有する Cu と CNT の複合体を作製し，電気化学性能を評価した．

２．実験

銅を電析させる電解液は硫酸銅, 硫酸, および超純水を混合した. MWCNT を電析させる電解液は MWCNT を界面活性剤（Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide :CTAB）によって分散処理を行った．Cu の表面形態の制御は，基板とする Cu 箔上に Cu を異なる電位で電析することで行った．超音波は 40 kHz で印加した．作製した Cu/MWCNT 複合集電体の形態は SEM(Scanning Electron Microscope)，電気化学特性は CV(Cyclic Voltammetry)により評価した．

３．結果および考察

銅の表面形態制御を行い一段階目の CNT 電析後，及び二段階目の Cu 電析後の SEM 像をそれぞれ Fig.1a,b に示す．また Fig.2 にそれら基板の硫酸溶液中におけるサイクリックボルタムグラムを比較する．Cu 基板表面に CNT, Cu と堆積物を増やしていくに連れて容量が増大していくことが確認された．これは 1 段階目の MWCNT の電析時に CNT が立体的に析出したことで Fig1a のような網目構造を有し，表面積増大に伴い容量増加の結果につながったと示唆される．しかしこの基板では CV 測定中に CNT 膜が剥離してしまい，強度に問題が生じた．更に，二段階目の Cu 電析を行った基板は Fig.1b のような析出形態をとり， 網目構造の CNT 上に粒子状の Cu の析出が確認された．Cu 析出後の容量の増大は，前述した MWCNT の立体構造に加え，Cu が複合したことで基板の表面積が更に向上したことも一因となったと考えられる．また，Cu 析出より，CNT の剥離も目立たなくなったことから，基板と CNT 間の密着性の向上が示唆された．

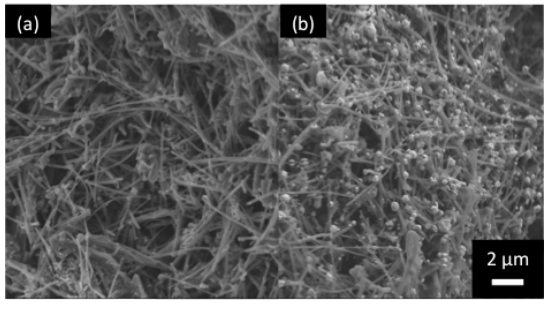


Fig.1 (a) CNT 電析後, 及び(b) (a)の上に Cu 電析後の SEM 像

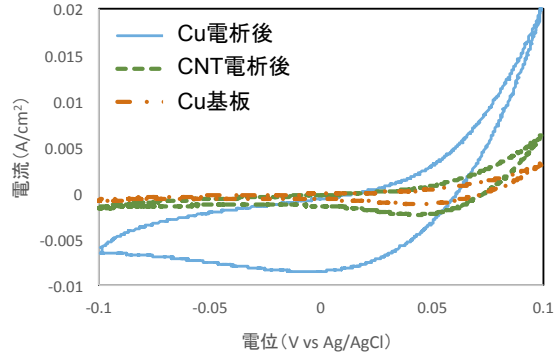


Fig.2 各基板の 1 M 硫酸溶液中でのサイクリックボルタモグム．走査速度 100 mV /s

(1) Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Kazufumi Kobashi, Atsuko Sekiguchi, Don N.Futaba, Motoo Yumura and Kenji Hata, *nature communications 3202.* (2013).

PS30

電気化学析出法を用いた酸化銅(Ⅰ)/CNT コンポジット光触媒の作製

○齊藤　裕樹，高橋　憲成，松永　真理子（中央大）

Preparation of Cu_2O/ CNT Composite Photocatalysts using Electrodeposition Methods

Yuki Saito, Kensei Takahashi, Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

１．目的

光触媒として実用化されている酸化チタンは可視光領域の光を吸収できないことが欠点である[1]. われわれは可視光領域の光を吸収でき，安価に作成できる酸化銅（Ⅰ）（Cu_2O）と電子移動の働きを高め表面積が大きいカーボンナノチューブ（CNT）に注目し，表面形態等の制御性が高い電気化学析出法（電析法）を用いて Cu_2O/CNT コンポジットの作製を行った．電析時の電位や電気量を変化させることにより，形態や組成を制御し，それらが光触媒性能に及ぼす影響を評価した.

２．実験

Cu_2O/CNT コンポジットは CNT 電析と Cu_2O 電析により作製した.

CNT 電析は CNT0.060g と界面活性剤（Sodium Dodecylbenzene Sulfonate：SDBS）0.040g に超純水 20ml を入れ，1 時間超音波処理を行い電解液とする．2 電極式セルにおいて，陽極は ITO 基板，負極はシラン修飾 ITO 基板を用いて電解液温度 35℃，電圧 17.5V，30 分で電気析出を行い CNT/ITO 基板を作製する.

Cu_2O 電析は硫酸銅 0.4M，乳酸 3.0M，水酸化ナトリウム 5.0M を入れ電解液とする．3 電極式セルを用いて電析を行うが, その際対極 Pt, 参照電極 Ag/AgCl, 作用極 CNT/ITO 基板を用いる. 参照極に対する電位を-0.4V, -0.8V，-1.6V，-2.4V と変化させ，電気量も 50mC，250mC，500mC，750mC と変化させて Cu_2O/CNT コンポジットを作製した．走査型電子顕微鏡（SEM），エネルギー分散型 X 線分析（EDS）を用いて形態観察と元素同定を行い，インピーダンス測定や蛍光スペクトル測定から形態や元素比が電気化学性能にどのような影響を及ぼすか考察を行った.

３．結果および考察

光触媒におけるカーボン系材料は，メインとなる光触媒材料に対して質量比を低く（5wt%以下）し，電子輸送機能に特化させたほうが良い結果を得られている[2,3]．EDS で測定した結果，Cu_2O 電析の実験条件において-0.4V，250mC の条件が最も C の割合が低いという結果になった（C:3.99wt%）．その試料を SEM で観察したものが Fig.1a である．CNT 表面全体に酸化銅が覆われていることが分かる．また Cu_2O 電析時の印加電位をより卑にし，異なる電気量で試料を作製した．各電位において最も炭素質量比が少なかったときの結果を Fig.1b, c, d に示す．電位がより卑になるにつれて酸化銅の粒子径が大きくなり，-1.6V 時にはカリフラワーのような粒子が確認できた．触媒性能に関しては当日発表する.

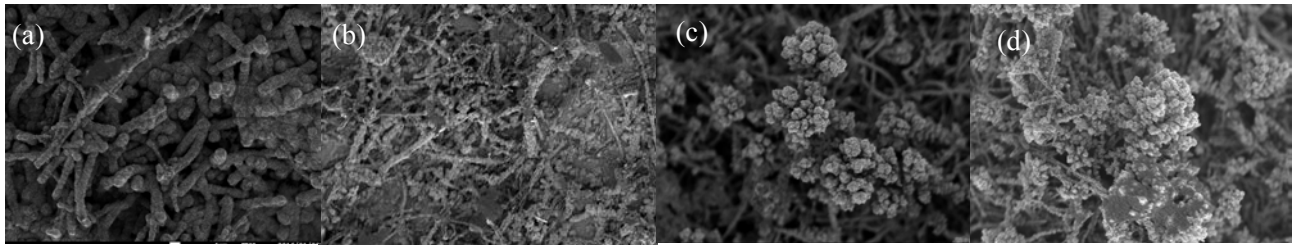


Fig.1 Scanning electron microscopic images (×4,000) of electrodes prepared by electrodeposition of CuO at (a) -0.4VvsAg/AgCl, 250mC(b) -0.8VvsAg/AgCl, 250mC (c) -1.6VvsAg/AgCl, 500mC (d) -2.4VvsAg/AgCl, 500mC.

[1] S.Zhang, C.Liu, X.Liu, H.Zhang, P.Liu, S.Zhang, F.Peng, and H. Zhao, *A.Microbiol Biotechnol*. **96**, 1201-1207 (2012).

[2] X.An, K.Li, and J.Tang, *ChemSusChem* **7**, 1086‑1093 (2014)

[3] J.Yu, T.Ma and S.Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 3491–3501 (2011)

PS31

色素増感太陽電池用対極への応用に向けたシラン付加電気泳動法によるナノホーン薄膜の形成

○須田健斗，烏野力也，松永真理子*（中央大院）

Preparation of Carbon Nanohorn Films by Electrophoretic Deposition with Silane Molecules for Application to Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cell

(Chuo Univ.) Kento Suda, Rikiya Karasuno, Mariko Matsunaga*

１．目的

色素増感太陽電池の対極には，ヨウ素活性の高い白金が使用されることが多いが，希少性や価格が高い点が問題となり安価な代替電極の開発が求められている．我々はカーボンの sp^3 結合が多く存在することから反応界面や触媒としての利用が期待できる単層カーボンナノホーン（Single-Walled Carbon NanoHorn: SWCNH）に着目した．SWCNH は溶液中に分散させたときに凝集し，100 nm 程の直径をもつイガグリ状の球形集合体を形成する特徴を持っている．過去の検討[1,2]において，SWCNH の薄膜化には，滴下法や電気泳動法が報告されている．しかしながら，水溶液中への分散性が高いという特性を有するため，活性評価時に容易に剥離するなど耐久性が低いことが確認された．本研究では，SWCNH 薄膜の均一性，及び耐久性の向上を目的として SWCNH 電気泳動浴中に緩衝物となりうるシラン分子を付加した．また，シラン分子の濃度や種類を変えることで，触媒活性のさらなる向上を検討した．

２．実験

SWCNH を SDBS（Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate）を含むアセトン溶液中に分散させ、超音波処理（30 min），攪拌（30 min）をした後に数種のシラン溶液を付加し，再び超音波処理（60 min）をすることで SWCNH 溶液を作製した．これに基板間距離を平行に固定した ITO（Indium-doped Tin Oxide）基板を浸し，印加電圧 50 V で電気泳動法を用いて ITO 基板上に SWCNH を堆積させることで SWCNH 薄膜を形成した．また作製した SWCNH 薄膜は SEM(Scanning Electron Microscope)により形態観察し，サイクリックボルタンメトリーによりヨウ素還元に対する触媒活性を評価した．

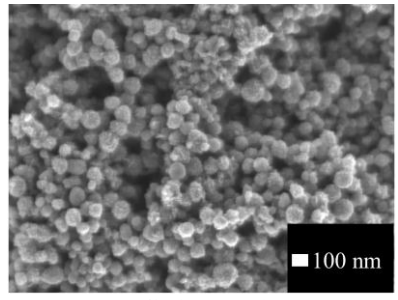


Fig1. SWNH薄膜のSEM像(×50,000)

３．結果および考察

作製した SWCNH 薄膜の表面形態を Fig. 1 に示す．100 nm 程の均一な微小球形の SWCNH が多量に析出していることがわかる．立体的に空隙を多く含む構造をしていることから電解液が容易に浸透し，SWCNH の反応界面を十分に活かすことが可能であると考えられる．た SWCNH 溶液中に付加するシラン溶液の一種であるトリエキシ（3-キシプロピル）シランの濃度を 0 wt%，1 wt%，5 wt%と変更した際の SWCNH 薄膜のヨウ素に対する触媒活性を Fig. 2 に示す．-0．2～0 V 付近のヨウ素に対する還元電流ピークが高シラン濃度になるに伴い増加していることから，このシラン分子が SWCNH 表面を修飾することで触媒活性が向上するものと考えられた．また，ピーク電流値が多孔質白金電極と比しても劣らない-2 mA/cm^2 と高い触媒活性を有し得ることが示唆された．

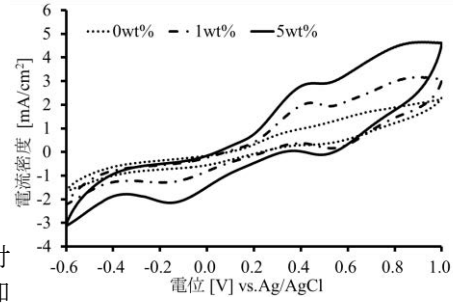


Fig.2 各シラン濃度における，ヨウ素溶液中（1 mM I_2, 10 mM LiI, 0.1 M $LiClO_4$ in アセトニトリル）でのサイクリックボルタモグラム．走査速度 50 mV /s.

(1) Landon Oakes et al., ACS Appl. Mater . Interfaces 2013, 5, 13153−13160.
(2) E. Pajootan, M. Arami, Electrochimica Acta 112 (2013) 505– 514.

PS32

固体高分子形水電解セル用の SnO_2 担持 Ir 系電極触媒の作製

○穴井裕喜[1]，松田潤子[2]，野田志云[3]，立川雄也[4]，林灯[1,2,3,5]，伊藤衡平[1,2,3,5]，佐々木一成[1,2,3,5]
（九大[1]工，[2]カーボンニュートラル国際研究所，[3]水素エネルギー国際センター，
[4]共進化社会システム創生拠点，[5]次世代燃料電池産学連携研究センター）

Preparation of Iridium-Based Electrocatalysts on SnO_2/VGCF for Polymer Electrolyte Water Electrolysis

H.Anai[1], J.Matsuda[2], Z.Noda[3], Y.Tachikawa[4], A.Hayashi[1,2,3,5], K.Ito[1,2,3,5], K.Sasaki[1,2,3,5]
(Kyushu University, [1]Faculty of Engineering, [2]International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I2CNER),
[3]International Research Center for Hydrogen Energy, [4]Center for Co-Evolutional Social Systems,
[5] Next-Generation Fuel Cell Research Center (NEXT-FC))

１．目的

水電解セルは燃料電池セルよりも高電位下で使用され，加えて再生可能エネルギーの貯蔵を目的に利用する際には電位変動の激しい状況下で用いられる．そこで本研究では，まず，導電補助材 VGCF を骨組みとしてその表面に，燃料電池作動条件において耐久性を示す電気伝導性酸化物 $Sn_{0.98}Nb_{0.02}O_2$ 粒子[1]を担持する．その後さらに SnO_2 表面に IrO_2 触媒微粒子を高分散させた電極触媒を調製する．そして，それを用いた水電解セルを作製し，電流電圧特性や各過電圧を評価するとともに，水電解試験後の電極触媒材料の安定性などを電子顕微鏡等を用いて観察評価も行う．これらによって，水電解特性と触媒構造の相関を明らかにし，高電位および電位変動の激しい状況下においても高耐久性を有する固体高分子形水電解セル開発を目指している．

２．実験

アンモニア共沈法を用いて担体の $Sn_{0.98}Nb_{0.02}O_2$/VGCF を調製した．さらに，作製した担体に蒸発乾固法を施すことで IrO_2 を担持した．蒸発乾固法では蒸発皿に担体粉末，純水，H_2IrCl_6・nH_2O を加え、それを撹拌しながら液体が蒸発するまで加熱した．熱処理は Air 雰囲気中で 440℃を 1 時間保持して行った．また，$Sn_{0.98}Nb_{0.02}O_2$ および IrO_2 の担持量は，TG-DTA により VGCF 燃焼前後の重量測定をすることで測定した．

作製した触媒の調製状態の観察のため，走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて構造観察を行った．さらに触媒表面の成分構成を確認するため，XPS により Ir 4f スペクトラを測定し成分分析を行った．

３．結果および考察

担持量について，$Sn_{0.98}Nb_{0.02}O_2$/VGCF 中の $Sn_{0.98}Nb_{0.02}O_2$ 重量は 75wt.%，IrO_2/$Sn_{0.98}Nb_{0.02}O_2$/VGCF 中の IrO_2 は 23 wt.%であった．調製した触媒の STEM 像を Fig. 1 に示す．また、Ir 4f スペクトルを Fig. 2 に示す．

Fig. 1 より IrO_2 粒子は SnO_2 に表面担持した状態で存在しているように見えた．さらに表面の元素構成は，Fig. 2 より，Air 中で焼成したものと 5%H_2-N_2 中で焼成したもの(Fig. 3)とでは違いがあり，先行研究の結果[2]と比較すると，Air 中で焼成したものは IrO_2 となっていると考えられる．以上から，IrO_2/$Sn_{0.98}Nb_{0.02}O_2$/VGCF 触媒を作製することができた。今後，上記の触媒を用いてセルを作成し水電解特性を測定する．

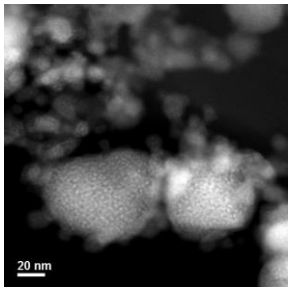


Fig. 1 IrO_2/Nb-SnO_2/VGCF の STEM 像

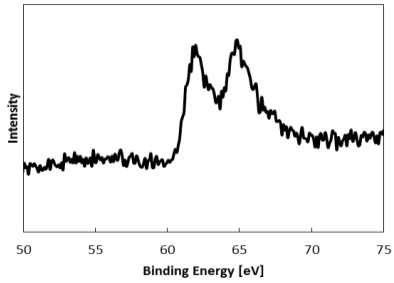


Fig. 2 Air 中焼成後の Ir 系触媒における Ir 4f スペクトル

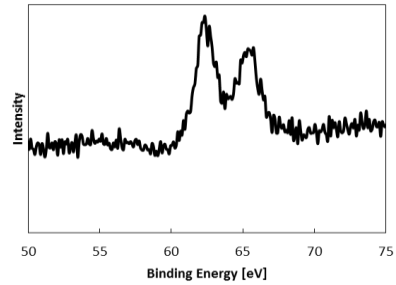


Fig. 3 5%H_2-N_2 中焼成後の Ir 系触媒における Ir 4f スペクトル

参考文献

[1] F. Takasaki, S. Matsuie, Y. Takabatake, Z. Noda, A. Hayashi, Y. Shiratori, K. Ito, and K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (10) B1270-B1275 (2011).
[2] D.Xu, P.Diao, T.Jin, Q.Wu, X.Liu, X.Guo, H.Gong, F.Li, M.Xiang, Y.Ronghai, ASC Apple. Mater. Interfaces 7, 16746 (2015).

謝辞：本研究の一部は JST・COI プログラムの支援で実施されました。関係各位に感謝します。

PS33

電気泳動堆積と凍結乾燥により細孔構造を制御した垂直配向グラフェン電極の創製

○田中　諒[1]，綾戸勇輔[1,2]，望月　大[1,2]，杉本　渉[1,2]
（信大繊維[1]，信大環境・エネルギー材料科学研究所[2]）

Synthesis of pore size controlled vertically oriented graphene electrodes by electrophoretic deposition and freeze drying.

Ryo Tanaka, Yusuke Ayato, Dai Mochizuki, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

ナノシートはナノオーダーの厚みとマイクロオーダーの幅を持ち、高い比表面積を有し、二次電池や電気化学キャパシタの電極材料として期待されている。一般にナノシートを電極材料として用いた場合、ナノシートは基板上で水平配向するため、膜内での物質拡散性や電子伝導性が低下し、理想的な電極構造とは言えない。この問題を解決できる構造としてナノシートが基板に対して垂直配向した構造が報告されている[1,2,3]。現在報告されている垂直配向ナノシート電極は化学気相成長法で成膜したグラフェンに限定されており、垂直配向ナノシート電極の性能を左右すると予測される膜厚と細孔径は拡散性などの制御に関した報告もされていない。そこで、本研究は電気泳動堆積法とアイステンプレート法に注目した。膜厚制御に優れるナノシートの成膜法である電気泳動堆積法[4]と氷晶制御によって細孔形状を制御可能なアイステンプレート法を組み合わせることで、堆積膜構造を制御可能かつ多くのナノシート種へ応用可能な垂直配向ナノシート電極の成膜を検討した。

２．実験

酸化グラファイトをはく離して得た酸化グラファイトナノシートコロイドを泳動浴に用いた。正極・負極ともに Ti 板を用いて電気泳動堆積を行った。その後泳動セルを予備凍結し、凍結乾燥を行い、正極側の Ti 板上に酸化グラファイトナノシート堆積膜を得た。この堆積膜を H_2 フローにて 200°C で 2 時間熱処理を行い、Ti 板上に還元した酸化グラファイトナノシート(rGOns)堆積膜を得た。この際に、電気泳動時間の変更や泳動浴の構造を変更し凍結速度を変え、膜厚や細孔径の制御を行った。また、これらの堆積膜を導電性ペーストを用いて集電体であるグラッシーカーボンへ転写し、25°C の 0.5 M H_2SO_4 電解液中にて電気化学特性を調査した。

３．結果および考察

細孔径の制御は凍結速度で可能であり、凍結速度を速くするほど細孔径が小型化した。膜厚の制御は電気泳動時間やコロイド濃度の調整によって可能であり、泳動時間を長くもしくはコロイド濃度を大きくすることで厚膜化できた。

異なる膜厚、細孔径の垂直配向 rGOns 電極の電気化学特性を調査した。細孔径によらず、厚膜化に伴い堆積膜の体積当たりの比静電容量が向上した(Fig. 1)。そのため、厚膜化に伴い堆積膜の密度が大きくなっていると考えられる。泳動の際にナノシートが密に堆積していくためだと考える。また、細孔径が小さいほど、同じ膜厚での体積当たりの比静電容量は大きくなった(Fig. 1)。細孔径が小さいほど堆積膜中の電荷蓄積に利用されない空間が減少した結果だと考える。そのため、細孔径の小型化によって堆積膜が緻密化していると考える。一方で、垂直配向 rGOns 電極のキャパシタ応答周波数は、細孔径によらず膜厚に大きく依存し、薄膜化に伴い応答周波数が向上した。

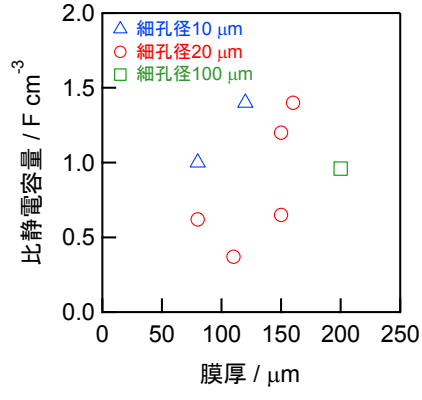


Fig. 1 Specific capacitance at 2 mV s^{-1} of vertically oriented rGOns electrodes as a function of thickness.

(1) J. R. Miller *et al.*, *Science*, **329**, 1637 (2010)
(2) J. Zhu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 5480 (2015).
(3) K. Sheng *et al.*, *Sci. Rep.*, **2**, 247 (2012).
(4)W. Sugimoto *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3814 (2002).

PS34

リチウム硫黄二次電池において規則性メソポーラスカーボンの細孔構造が硫黄担持状態に与える影響

○近藤裕毅，黒田直人，窪田好浩，稲垣怜史 （横浜国立大学）

Influence of mesoporous carbon structure on impregnation of sulfur for lithium-sulfur battery

Yuki Kondo, Naoto Kuroda, Yoshihoro Kubota, Satoshi Inagaki (Yokohama National Univ.)

１．目的

近年，電気自動車などへ向けて，高容量の電池の需要が高まっている．リチウム硫黄二次電池は，硫黄の理論容量が1672 mAh g^{-1}であることから，代表的なリチウムイオン二次電池正極材である$LiCoO_2$ (137 mAh g^{-1})の10倍以上の容量を得ることができる．しかし，リチウム硫黄二次電池には，硫黄の電気伝導性が低い，S_8からLi_2Sへの放電反応の過程で体積が約1.8倍となる，反応の中間体として生成するLi_2S_x ($2 \le x \le 8$) が一般的な電解液に溶出してしまうといった問題点がある．硫黄の低い電気伝導性を補うために，Nazarらによってメソポーラスカーボン CMK-3の細孔内に硫黄を担持することが報告された[1]．本研究では細孔構造の異なる規則性メソポーラスカーボンに硫黄を担持し，リチウム硫黄二次電池の正極材への適合性を調べた．

２．実験

既知の方法[2, 3]を用いて，鋳型となる規則性メソポーラスシリカSBA-15およびMCM-48を得た．これらのメソポーラスシリカにシュウ酸を含むフルフリルアルコール溶液を浸みこませ，90ºCで3日間重合した．予備重合後の試料を，減圧ないし窒素流通下1000ºCで炭化した．次いでフッ酸を用い，メソポーラスシリカを除去することでメソポーラスカーボンCMK-3およびCMK-1を得た．得られたメソポーラスカーボンの周期構造，細孔構造を粉末X線回折 (XRD) ，窒素吸脱着測定などで評価した．

次に，得られたメソポーラスカーボンに対して155ºCで硫黄を含浸担持した．これに，粘結材としてポリビニルアルコール (PVA) を加えアルミニウム箔に塗布後，円形に成型し正極とした．同様の方法で，ミクロ孔が主体である活性炭YP-50Fで正極を作成した．負極にリチウム箔，電解液にグライム系リチウム溶媒和イオン液体である$[Li(G4)_1][TFSA]$を用い，1/12 Cレート，1.5～3.3 Vの範囲で定電流充放電測定を行った．

３．結果および考察

CMK-3は*p6mm*，CMK-1は$I4_132$の空間群をもつことをFig. 1のXRDパターンより確認した．それぞれの充放電曲線をFig. 2に示した．CMK-3を正極材とした場合には1サイクル目に300 mAh $(g\text{-}S)^{-1}$程度の放電容量を示した．サイクルを重ねる過程でわずかに容量が増加し，7サイクル後に330 mAh $(g\text{-}S)^{-1}$となった．

一方，CMK-1の場合，1サイクル目に1300 mAh $(g\text{-}S)^{-1}$を超える高い放電容量を示し，7サイクルを重ねた後も440 mAh $(g\text{-}S)^{-1}$と高い値を維持した．YP-50Fの場合，最大でも12 mAh $(g\text{-}S)^{-1}$ほどしか容量を示さなかった．

(1) X. Ji *et al., Nature Mater.*, **8**, 500 (2009).
(2) D. Zhao *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
(3) R. Ryoo *et al., J. Phys. Chem. B,* **103**, 7435 (1998).

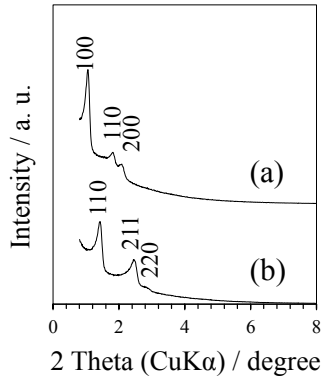


Fig. 1 XRD patterns of (a) CMK-3 and (b) CMK-1.

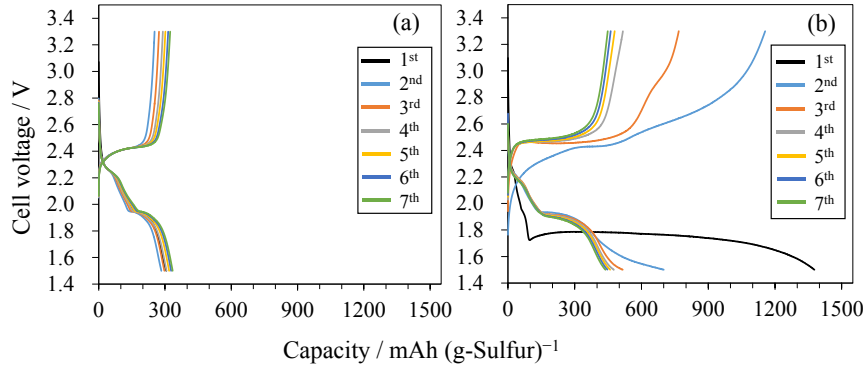


Fig. 2 Charge and discharge profiles of S_8 | $[Li(G4)_1][TFSA]$ | Li cell at 1/12 C. These sulfur cathodes were made by using (a) S_8 (115wt%)/CMK-3 and (b) S_8 (109wt%)/CMK-1.

PS35

ルテニウム環状クラスターの組織化とレドックス制御

○木下　翔[1]，稲富　敦[2]，阿部　正明[2,3]，久枝　良雄[2]，吉本惣一郎[1,4]
（熊本大[1]，九州大[2]，兵庫県立大[3]，くまもと有機薄膜技術高度化支援セ[4]）

Control of Self-assembly and Redox of Ru Cyclic Clusters on Au(111) electrode surfaces
S. Kinoshita,[1] A. Inatomi,[2] M. Abe,[2,3] Y. Hisaeda,[2] and S. Yoshimoto[1,4]
(Kumamoto Univ.,[1] Kyusyu Univ.,[2] Univ. Hyogo[3])

1. 目的

ルテニウム環状クラスターは，１つのクラスターユニットにルテニウムイオンが３個存在し(1)，そのクラスターユニットがピラジンで配位された構造を有している（Fig. 1）．これらの多核クラスターは量子ドットセルオートマトンセルのモデル化合物として分子コンピュータへの応用が期待される。

本研究では，Au(111)電極上へのルテニウム環状クラスター錯体の組織化について，錯体の吸着安定性の観点から電気化学的な調査を行い，基板と錯体分子の相互作用を注視しつつ，ルテニウム錯体のレドックス制御について検討した．

2. 実験

電気化学測定には，サイクリックボルタンメトリー(CV)を用いた。Au(111)電極をアニール処理した後，Ru-4mer 及び Ru-6mer をそれぞれベンゼンに飽和溶解し、所定の時間浸漬した。この修飾電極を作用極とし，0.1 M $HClO_4$ 溶液中で CV 測定を行った。またヨウ素修飾電極作製のためアニール処理した Au(111)電極を 10 mM KI 水溶液に 20 秒間浸漬し，洗浄後乾燥させた。さらにヨウ素修飾電極をルテニウム錯体溶液に所定の時間浸漬し修飾電極を作製した。参照電極には標準水素電極(RHE)を、対極には白金プレートを用いた．

3. 結果と考察

Fig. 2 に Au(111)電極上に Ru-4mer を直接吸着させた時とヨウ素修飾電極上に吸着させた時の CV の結果を示す。Fig. 2a ではルテニウム錯体のレドックスに由来すると考えられるピークが 0.88 V と 1.05 V に 2 対観測されたが，Fig. 2b では明瞭で対称性の良い 1 対のレドックスが観測された．また Fig. 2a では 1 時間浸漬の場合より 18 時間浸漬の場合のレドックスピークが小さいが，Fig. 2b ではヨウ素単分子膜の形成により吸着が抑えられ，18 時間浸漬することで 1 対の明瞭なレドックスピークを示した．Ru-6mer についても同様の検討をおこなった．Au(111)表面へ直接吸着させた時とヨウ素修飾電極上に吸着させた時の CV についても Ru-4mer と同様の傾向が見られた。得られたボルタモグラムから酸化ピーク電位(E_{pa})，還元ピーク電位(E_{pc})，ピークセパレーション(ΔE)，酸化ピーク電気量(Qa)，還元ピーク電気量(Qc)を解析したところ，ヨウ素単分子膜の形成により Epa・Epc 共にネガティブ側にシフトしたが，Epa の方が大きくシフトしたため ΔE は 0.03 V 小さくなった．ピーク電気量を比較すると，Ru-4mer，Ru-6mer ともに Qa・Qc がヨウ素の単分子膜の形成によって小さくなった．この結果は，基板と錯体の間の相互作用が調整された結果，ルテニウム錯体の吸着が抑制されたことを示唆している。特にヨウ素単分子膜上に吸着した Ru-6mer では Ru-4mer の場合と比較してピークセパレーションがやや広がり，Au(111)上へ直接吸着した場合に比べてより明瞭な相違が示された．このことから，Ru-4mer と Ru-6mer では Ru-4mer の方が安定であると考えられる．このように Au(111)上及び I-Au(111)上において Ru-4mer 及び Ru-6mer のレドックス電位の精密制御が可能ということが明らかになった．

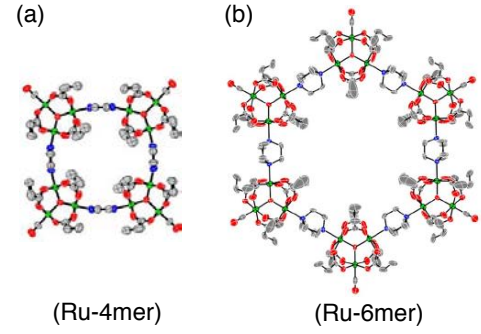


Fig. 1 Chemical structures of Ru cyclic complex of (a) tetramer and (b) hexamer, respectively.

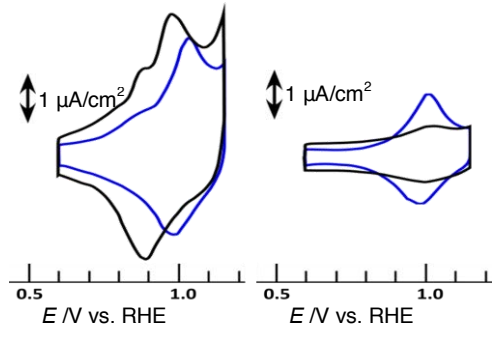


Fig. 2 CV profiles of Ru-4mer adlayer on (a) Au(111) and (b) I-Au(111) electrodes in 0.1 M $HClO_4$. Scan rate was 50 mV/s.

【参考文献】(1) Inatomi *et al*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *32*, 4830.

PS36

酵素ヒドロゲナーゼと光増感剤の高配向性単分子層光バイオカソードの調製

○小出 翔太,井上 智裕,若林 健太,朝倉 則行（東工大）

Preparation of high orientated monolayer photoinduced biocathode by [Ni-Fe]-hydrogenase and porphyrin
Shota Koide, Tomohiro Inoue, Kenta Wakabayashi and Noriyuki Asakura (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

現在、光水素発生反応において酵素ヒドロゲナーゼの利用が期待されている。しかし、酵素の溶液反応では拡散によるエネルギー損失により、利用するために十分な反応効率を得ることは難しい。この問題を解決するために、本研究では固体表面上に、光増感剤であるポルフィリン、電子伝達体であるビオローゲン、酵素ヒドロゲナーゼの連結単分子層を調製し、固相上での光水素発生系の構築を行なった。さらに、固相に電極を用いることで光水素発生カソードとして利用できるので、様々なアノード反応と組み合わせられる。

光水素発生カソードでは光励起ポルフィリンからビオローゲン、ヒドロゲナーゼへと電子が移動し、水素発生反応が進行する。このとき、ポルフィリンの HOMO への電子供与体が必要となるが、アノード反応から得た電子を利用すれば、電極を介してポルフィリンの HOMO へ供与できる。これにより、光のみをエネルギー源とした酸化と還元の物質生産反応を容易に組み合わせ、同時に進行させることが可能となる。

２．実験

光水素発生カソードとして ITO 電極上にヒドロゲナーゼ-ビオローゲン-ポルフィリン (Hyase-DAPV-ZnTCPP)連結単分子層を構築した。まず、ITO 電極にシラン化剤を用いてシラン化し、表面にアミノ基を有する ITO 電極を調製した。次に、表面のアミノ基と 4 つのカルボキシル基を有する ZnTCPP を共有結合させ、ZnTCPP-ITO 電極を調製した。ZnTCPP のカルボキシル基と DAPV のアミノ基を結合させ、DAPV-ZnTCPP-ITO 電極を調製した。最後に、DAPV のアミノ基とヒドロゲナーゼの電子入口付近の酸性アミノ酸残基を結合させた。

調製した電極を自作した密閉セルに入れ、−0.06 V (vs. SHE)の電位を印加しながら光を照射し、光水素発生反応を行なった。カソードとして利用できることを調べるために、光照射前後の電流値の増加を調べると共に発生した水素をガスクロマトグラフィにより分析した。

３．結果および考察

調製した電極のボルタモグラムを Fig.1(a)に示す。実線はヒドロゲナーゼ結合後、破線はヒドロゲナーゼ結合前のボルタモグラムである。ヒドロゲナーゼ結合前のボルタモグラムにおいて、1 組のピークが見られ、酸化還元電位は -0.41 V だった。これは固定化ビオローゲンの一般的な値である。したがって、DAPV-ZnTCPP-ITO 電極の調製ができた。また、ヒドロゲナーゼ結合後のボルタモグラムにおいてカソード電流が増加した。このことからヒドロゲナーゼによるプロトンの還元反応が進行したことがわかった。したがって、光水素発生カソードを調製できた。この電極を用いて光水素発生反応を行なった。発生した水素はガスクロマトグラフィにより定量分析を行なった。結果を Fig.1 (b)に示す。縦軸は水素発生量、横軸は光照射時間である。光照射 4.5 時間後に 6 nmol 水素が確認され、6 時間後に 9 nmol に増加した。時間と共に水素が発生していることから光水素発生カソードが機能していることがわかった。

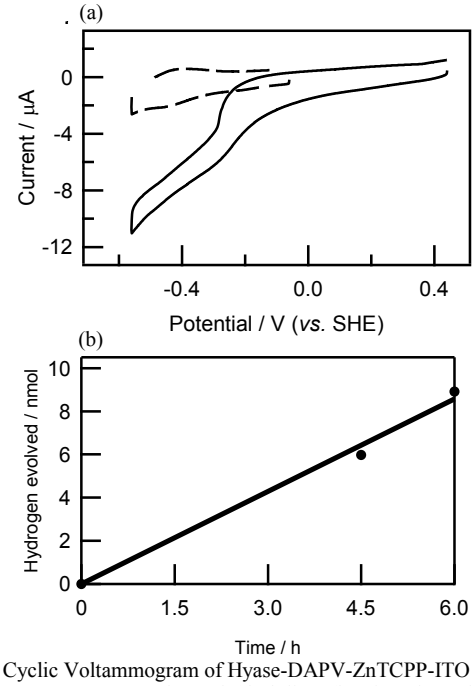


Fig.1 (a) Cyclic Voltammogram of Hyase-DAPV-ZnTCPP-ITO electrode (solid line),DAPV-ZnTCPP-ITO electrode(dash line) (b) Time dependence of photoinduced hydrogen evolution of Hyase-DAPV-ZnTCPP-ITO electrode at −0.06 V (vs.SHE).

PS37

微小 Ag を担持した炭素電極による CO_2 電解還元

○森本将行[1, 3]，高辻義行[1, 3]，春山哲也[1, 2, 3]
（九工大[1]，先端エコフィッティング研究センター[2]，JST ACT-C[3]）

CO_2 Electrochemical Reduction by Ag Nanoparticle Supported Carbon Electrode

Masayuki Morimoto,[1, 3] Yoshiyuki Takatsuji,[1, 3] and Tetsuya Haruyama[1, 2, 3]
(Kyushu Institute of Technology,[1] Research Center for Eco-fitting technology,[2] JST ACT-C[3])

１．目的

大気中の二酸化炭素(CO_2)を資源化することに高い関心が寄せられている．電気化学的に CO_2 を還元する場合，生成物の選択性や反応効率は，電極材料とその表面状態に依存する．常温・常圧，水溶媒中で金属多結晶電極を触媒電極として用いた場合，電極の電位窓を超える還元電位が必要となり，ほとんどの電極材料で水素発生が優先的に起こる．水素以外が主生成物となる金属は限られ，Ag や Au，Pd，Zn は CO が主生成物となり，Cd から Pb までの 12, 13, 14 族の元素はギ酸が主生成物となる．Cu は炭化水素が主生成物なる金属であるため，その触媒活性に関する研究は盛んに行われている．これらの金属種で主生成物が異なる要因として，CO_2 および反応中間体との結合エネルギーが異なるためであると理解されている．多結晶電極では前述した CO_2 電解還元特性となるが，電極表面状態によっても反応中間体との結合エネルギーが変化する．金属を担持する場合，担持する金属の粒子サイズによって，CO_2 電解還元反応の反応効率や生成物の選択性に多大な影響を与える．一般的に金属粒子サイズが小さくなれば小さくなるほど触媒活性が高くなると考えられており，nm オーダーで粒子サイズを制御することが鍵となる．しかし粒子サイズが数 nm 程度になると，CO_2 還元反応よりも水素発生反応が主反応となってしまうことが Ag や Au などで報告されている．そのため，さらなる反応効率および選択性の向上を目指すには，粒子サイズと CO_2 還元反応との関連性を明らかにする必要がある．今回，担持する溶液組成および担持電位を変化させることで，Ag の粒子サイズを制御した．また、Ag のみを電解担持するのではなく，錯体を形成させ電解担持した．配位子の種類によって，電析挙動が大きく変化するため，異なる粒子サイズの Ag を電析することができる．粒子サイズと触媒活性の関連性については，Ag を電解担持したグラッシーカーボン電極により CO_2 電解還元を行い，Ag の粒子サイズが生成物に与える影響について考察を行った．

２．実験

Ag の錯体溶液を調整しグラッシーカーボン(GC)電極へ電解担持した．配位子として，ヒスチジン(His)および合成した$(His)_6$-PEG を用い Ag_2SO_4 溶液と任意の比率で混合した．グラッシーカーボン(GC)電極を作用極として 0.1 M KNO_3 溶液中で定電位カソード電解を行い，粒子サイズの異なる Ag/GC 電極を作製した．粒子サイズは走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した．また，X 線光電子分光(XPS)により Ag の 3d 軌道と N 1s 起動の電子状態を解析した．

CO_2 の電解還元は H 型セルを用い，対極と作用極をナフィオン膜で分離した．0.1 M $KHCO_3$ を支持電解質とし CO_2 を溶存させた後，定電位電解を行った．還元生成物は GC-MS，GC(TCD)，イオンクロマトグラフィーによりそれぞれ定量した．すべての電気化学測定において対極に Pt 電極，参照極に Ag/AgCl (3.3 M KCl) 電極を用いた．

３．結果および考察

Ag のみを電解担持した場合，電析時間が短いと粒子サイズ分布に大きな偏りが生じるが，電析時間が長いと 100 nm 前後の粒子サイズとなった．配位子に$(His)_6$-PEG を用い，担持した Ag から水素発生が起こる電位で担持した場合，およそ 10 nm 前後の Ag 粒子が得られた．CO_2 電解還元については，粒子サイズが還元生成物(H_2 および CO)に与える影響について種々の電位で検討を行った．Ag の粒子サイズが小さくなるほど，H_2 のファラデー効率が増大し，CO のファラデー効率が減少する傾向が得られた．粒子サイズが異なることにより，CO_2 およびその反応中間体との結合エネルギーや CO_2 の拡散状態が変化したためにこのような結果が得られたのではないかと考察している．最適な表面状態を構築することができれば，より低い過電圧で高い反応効率と選択性を得ることができると考えている．

PS38

Cu 担持制御した炭素電極による CO_2 電解還元

○川野明日香 [1,3]，高辻義行 [1,3]，春山哲也 [1,2,3]
（九工大 [1]，先端エコフィッティング研究センター [2], JST ACT-C [3]）

Electrochemical CO_2 reduction on Cu supported Carbon electrode.

Asuka Kawano[1,3] , Yoshiyuki Takatsuji,[1,3] and Tetsuya Haruyama[1,2,3]
(Kyushu Institute of Technology[1], Research Center for Eco-fitting technology [2], JST ACT-C [3])

１．目的

近年、化石燃料の使用量増加に伴い CO_2 の排出量が増加し地球温暖化の進行が深刻な環境問題となっている。地球温暖化の原因のひとつである CO_2 を削減するための研究が多く行われてきている。植物光合成やその模擬反応系では CO_2 を酸素に変換でき、微生物発酵系ではメタンに変換することができる。金属触媒電極を用いた電気化学反応では、CO_2 を電解により多電子還元し、有用な化合物である一酸化炭素、ギ酸、エチレン、メタン、アルコール類などに変換する研究が行われており、これらの研究は、CO_2 を有用資源と出来る可能性を示している。CO_2 電解還元には触媒電極として様々な金属が電極として用いられている。本研究では CO_2 電解還元において炭化水素が主生成物となる Cu を炭素電極に担持した電極を用いて CO_2 電解還元を行っている。CO_2 電解還元生成物の選択性や反応効率を向上させるには、電極上に担持される Cu 粒子のサイズや粒子間密度の制御が重要となる。そこで本研究では、Cu を炭素電極上に担持する際の、電解担持条件を検討し、担持される Cu 粒子サイズや粒子密度と、その担持電極による CO_2 還元生成物の選択性や反応効率を検討した。

２．実験

Cu 担持グラッシーカーボン電極の作製

Cu 担持グラッシーカーボン電極は、$CuSO_4$(0.1mM)と支持電解質である KNO_3(0.1M)を混合した溶液中で、グラッシーカーボンプレート電極を作用極として、対極を Pt 電極、参照極を Ag/AgCl 電極の三電極系による定電位電解還元により行った。担持電位を-200mV で固定し、担持時間を 5min、15min、30min と変化させ定電位電解を行った。

CO_2 還元生成物分析

作製した Cu 担持炭素電極を作用極とし、CO_2 電解還元を-1.5V vs. Ag/AgCl で 2 時間電解還元を行った。還元生成物の気相成分は GC-MS、GC(TCD)により分析し、各生成物に還元される電解反応のファラデー効率を求めた。

AFM 観察

各担持時間における Cu 担持炭素電極の表面を AFM 観察により比較解析した。

３．結果および考察

担持時間を 5min、15min、30min と変化させ Cu を担持した炭素電極で CO_2 電解還元を行った結果、還元生成物の選択性に変化が生じた。担持時間 15min ではエチレンよりもメタンのファラデー効率が高く、担持時間 30min ではメタンよりもエチレンのファラデー効率が高い結果となった。AFM により表面を観察した結果、担持時間 15min、30min はともに粒子径が 100nm 程度の Cu 粒子が担持されていた(Fig.1.)。また、担持時間 30min は 15min に比べると炭素電極上に Cu 粒子が密に担持されていた。これらから、エチレンは Cu 粒子が密に担持されている方が生成されやすいと考えられる。一方で、担持時間 5min ではメタン、エチレンともにファラデー効率が低く、AFM 観察の結果、10～20nm 程度の高さの Cu 粒子が確認された。これらから、ある程度の高さの Cu 粒子が炭素電極上に担持されなければ炭化水素は生成されにくいと考えられる。

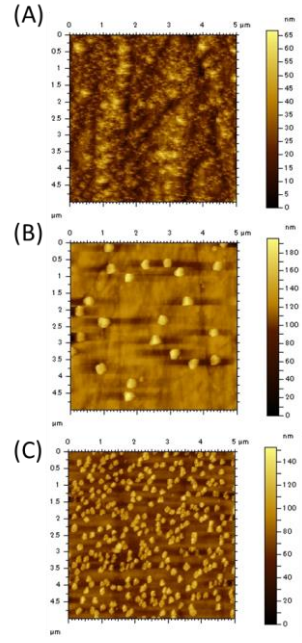


Fig.1. AFM images of Cu supported Carbon electrode
Supported time : (A) 5min, (B) 15min, (C) 30min

PS39

滴定法による水溶液系 Cu_2O 電析浴中の錯体種の検討

〇陳　天羽，北田　敦，深見一弘　邑瀬邦明（京大院工）

A Study on Discussing the Copper(II) Complexes in Cu_2O Aqueous Deposition via Titration.

Tianyu Chen, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

１．目的

ユビキタス酸化物を用いた p-Cu_2O/n-ZnO 太陽電池は，作製コストが安価であることなどから近年注目されている．太陽電池特性はヘテロ界面の状態に強く依存することがわかっており [1]，ZnO の｛0001｝面との整合性を考慮した場合，〈111〉配向の Cu_2O 薄膜が必要となる．当研究室では水溶液からの Cu_2O 薄膜電析に着目し，乳酸を錯化剤として添加した酢酸銅水溶液から Cu_2O の定電位電析を行い，電析 Cu_2O の配向性におよぼす電位や pH の影響を詳細に調べた．この際，pH 9.5-10.0 で析出した Cu_2O の配向は<111>，pH 10.5 以上で析出した Cu_2O の配向は<100>であった [2]．Fig.1 に示したように，既知の熱力学データ [3] に基づいて描いた銅-乳酸-水系の電位-pH 図では，pH > 8 において Cu^{2+}は $Cu(OH)_2$ として沈殿する．しかし，先行研究の電析浴は pH 9.5-12.5 でも沈殿しない．この事実は熱力学データにない未知の銅–乳酸錯体種の存在を示唆している．UV-Vis 吸収スペクトルには，pH 9.5 から pH 10.5 にかけて波長のシフトと等吸収点があり，この pH 域で錯体種が変化したことを示唆している [2]．このような錯体種の変化は配向性変化の要因である可能性もある．そこで本研究では，いくつかの可能な錯体種を想定し，滴定法によって未知の錯体種を検討した．

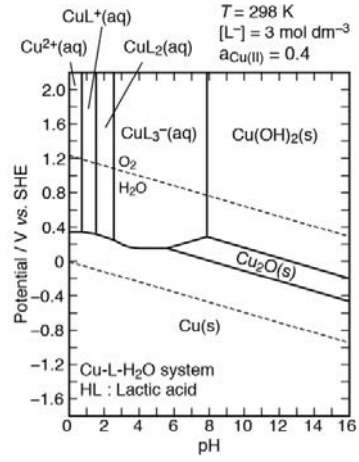


Fig. 1. Potential-pH diagram of Cu-lactate-H_2O system based on existing thermodynamic data[2]

２．方法

(i)「連続滴定」: 試料溶液として，3.0 M 乳酸，0.4 M 過塩素酸銅(II)水溶液を用いた．滴定液には既知濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いた．水酸化ナトリウム水溶液の正確な濃度は，1.03 Mの標準塩酸水溶液を用いた滴定により決定した．試料溶液を速度300 rpmで攪拌しながら，室温下で滴定し，ガラス電極を用いたpHメーターによりpH値を測定した．

(ii)「非連続滴定」：連続滴定と同じ3.0 M 乳酸，0.4 M 過塩素酸銅(II)水溶液を用いた．pH調整には固体水酸化ナトリウムを用いた．十分な錯形成反応時間を与えるため，水酸化ナトリウムを加えた試料を一日静置した．試料溶液のpHは攪拌せず室温下で測定し，またUV-Vis吸収スペクトルも測定した．

(iii) (ii)で得られた滴定曲線と比較するため，既知とされる銅–乳酸錯体に関する熱力学データにもとづく滴定曲線も計算した．

３．結果および考察

(i)の連続滴定中の pH は，乳酸中和点以降で不安定になり，長時間放置すると滴下直後より低い値で安定になる傾向があることが判明した．これは未知の錯体形成による緩衝作用で，この錯形成反応速度が遅いことを示唆している．そこで，錯体形成のための十分な反応時間を与えるため，(ii)の非連続滴定を行い，(iii)の滴定曲線と比較した．その結果 Fig. 2 のように，当量点に達した際の総 Cu(II) イオン量と加えた OH^- イオン量のモル比は 1: 2 であることが判明した．また，試料溶液の UV-Vis 吸収スペクトル結果から，当量点前後に短波長のシフトと等吸収点があり，当量点は錯体種の変化由来であることが示唆された．以上の結果より，未知の錯体種は $Cu(H_{-1}L)_2^{2-}$ であると推測される($H_{-1}L^{2-}$ = $CH_3CHO^-COO^-$)．この錯体は，乳酸のカルボキシ基と α-ヒドロキシ基の水素イオンがともに解離して形成された $H_{-1}L^{2-}$が，Cu^{2+}イオンにキレート配位した錯体である(Fig. 3).

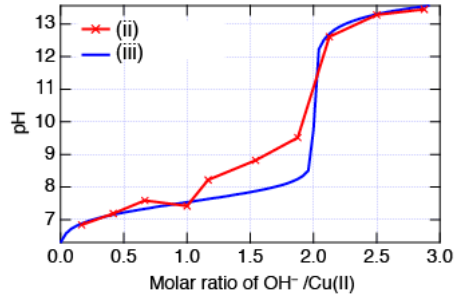


Fig. 2. Results of experiment (ii) and (iii), implying that at the equivalence point the molar ratio of OH^-/Cu(II) is 2:1

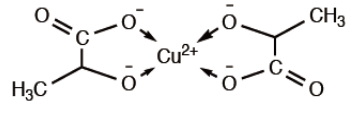


Fig. 3. Structure of $Cu(H_{-1}L)_2^{2-}$

[1] M. Izaki *et al*., *J*. *Appl*. *Phys*., **40**, 3326 (2007).
[2] K. Murase *et al*., Abst. s07-025, 66th Annual Meeting of the ISE, Taipei, Taiwan, October 4-9, 2015
[3] R. M. Smith *et al*., *Critical Stability Constants*, Vol. 5, First Supplement, (Plenum Press, NewYork, 1982), p.291.

PS40

リチウムイオン伝導性酸化物 LATP の LLTO 分散によるイオン伝導率の向上

○大西玄将[1]，高井茂臣[1]，薮塚武史[1]，八尾健[1,2]（京都大[1]，香川高専[2]）

Improvement of Lithium Ion conductive Oxide LATP by LLTO Powder Dispersion

Harunobu Onishi,[1] Shigeomi Takai,[1] Takeshi Yabutsuka[1] and Takeshi Yao[1,2] (Kyoto Univ.,[1] Kagawa NCT[2])

１．目的

現在，全固体リチウムイオン二次電池の電解質材料として各種リチウムイオン伝導体の開発が行われている。ペロブスカイト型リチウムイオン伝導体酸化物 $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$(LLTO)は，バルクでは非常に高いリチウムイオン伝導率をもつが，粒界での抵抗が大きく，また還元反応に対する安定性が低い。一方，NASICON 型 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LLTO)は LLTO と比べて粒界抵抗が小さく，焼結体トータルでも高いリチウムイオン伝導性をもつことから注目を集めている。LiI-Al_2O_3 系などのようにイオン伝導体に絶縁体を分散させることでイオン伝導率が上昇することが知られているが，本研究では LATP のイオン伝導性向上を目的として LATP 中に LLTO 粒子を分散させたコンポジットを合成し，その電気化学的特性について調べた。

２．実験

LLTO については Li_2CO_3, La_2O_3 および TiO_2 を乳鉢で混合し，800℃で 10 時間か焼して前駆体を得た。これを粉砕して 392 MPa の静水圧で成型し，1300℃で 10 時間焼成を行った。得られたサンプルは遊星型ボールミルで 400 rpm，10 時間粉砕した。

LATP は Li_2CO_3, Al_2O_3, TiO_2 および$(NH_4)H_2PO_4$ を乳鉢で混合し，700℃で 2 時間か焼して得た LATP 前駆体を LLTO 粉末と遊星型ボールミルで混合し，100 MPa の静水圧で成形後，1000℃で 10 時間焼成を行った。生成物について交流インピーダンス法による電気伝導率測定、粉末 X 線回折測定，SEM による観察ならびにリチウムイオン輸率の測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に LATP-10%LLTO の粉末 X 線回折測定結果を示す。LATP 由来のピークは検出されたが，LLTO 由来のピークは検出されず，焼成中に LATP-LLTO 間で反応して生じた $LaPO_4$ に関連すると思われる不純物ピークがみられた。Fig. 2 に LATP-4%LLTO コンポジット表面の SEM 像(反射電子像)を示す。LATP-4%LLTO コンポジット表面に存在する白い点が LLTO 由来の La 元素の分布を示しており，コンポジットの表面に 1 μm 未満のサイズで均一に分散している様子が確認された。Fig.3 に LATP-LLTO コンポジットの電気伝導率の LLTO 添加量依存性を示す。LATP-LLTO コンポジットでは電気伝導率の向上が確認され，LATP-4%LLTO は純粋な LATP の約 3 倍の電気伝導率を示すことが明らかになった。また，ブロッキング電極を用いた測定から，導電種はリチウムイオンであることがわかった。

以上の結果から， LATP 中に分散させた絶縁体粒子が凝集せずに均一に分散したため，絶縁体分散効果によって LATP のイオン伝導性が向上したと考えられる。

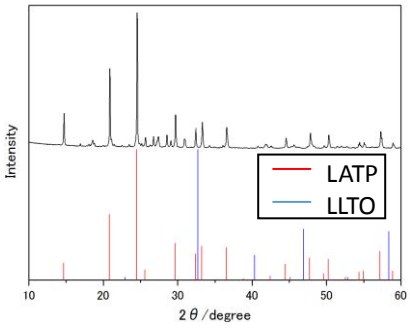


Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns of LATP-10%LLTO composites.

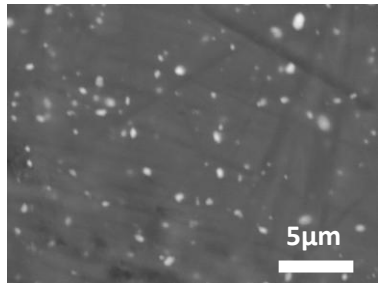


Fig. 2 SEM image of the LATP-4%LLTO.

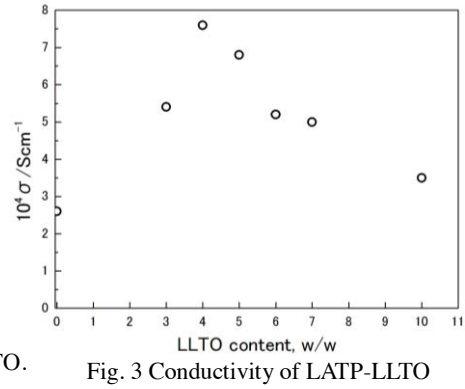


Fig. 3 Conductivity of LATP-LLTO composites.

PS41

ペロブスカイト型ジルコン酸カルシウムセラミックスの分極特性

○永井佑一，田中優実（東京理科大学）
Polarization characteristic of perovskite-type calcium zirconate ceramics
Yuichi Nagai, Yumi Tanaka, (Tokyo University of Science)

１．目的

近年、IoT の普及に向けたコア技術である無線センサネットワークシステム用の自立電源として応用可能な「静電式振動発電機」が注目されつつある。静電式振動発電機は、エレクトレットと呼ばれる半永久的に静電場を供給し得る物質を発電素子とすることで、環境中の低周波振動から効率よく電力を得ることのできるデバイスである。ただしその実用化には、現状と比して 1～3 桁の出力向上が必要とされており、材料学的観点からこれを目指す上では、エレクトレットの表面電位を増大させることが重要な課題となっている。現在、エレクトレット基材の主流がポリマーである中、我々は分極処理に際しての耐熱性及び耐絶縁破壊性の優位性から、強固な分子骨格を持つセラミックスをエレクトレット化することに着目してきた。これまでに、イオン分極の誘起とその凍結というコンセプトに基づいて、最大 3000 V 超の表面電位を有するようなセラミックエレクトレットの作製に成功しているが、表面電位がイオン分極から予想される値に対して正・負の逆転した値を示すなど、その分極機構には不明な点が多い。このように、セラミックス基材のエレクトレットは高い表面電位を有する一方で基盤研究が乏しく、明確な設計指針が構築されていないというのが現状である。そこで本研究では、無機エレクトレットの設計に向けたモデル系として、酸素分圧の制御により、電子伝導からイオン（酸化物イオン）伝導、さらにはホール伝導まで、伝導キャリアと輸率が変化する系として知られるペロブスカイト型酸化物の一種であるジルコン酸カルシウム $CaZrO_3$ に着目した。今回、$CaZrO_3$ セラミックスの大気下における分極特性を評価したので報告する。

２．実験

$CaCO_3$ 及び ZrO_2 粉末をボールミルによって粉砕・混合し、さらに圧粉体の状態で仮焼することで $CaZrO_3$ を合成した。得られた $CaZrO_3$ 粉末は、ボールミルで粉砕し、200 MPa の一軸加圧下でディスク状に成型したした後、1600℃で 12 時間、大気下で焼結処理することでセラミックスとした。さらに、セラミックスの表面を研磨した後、金電極をスパッタ製膜によって取り付け、熱エレクトレット化法による分極処理を経てエレクトレットを作製した。試料の物性は XRD 測定、SEM 観察によって評価し、導電特性は複素インピーダンス測定によって評価した。また、試料の分極特性は表面電位測定及び熱刺激脱分極電流（TSDC）測定によって評価した。

３．結果および考察

仮焼粉体の XRD 測定結果より、得られた試料が $CaZrO_3$ の単一相であることを確認した。一方、焼結処理後のセラミック試料に対する XRD 測定及び SEM 観察においてはディスク表面に不純物相である ZrO_2 の生成が認められたが、これは研磨によって大幅に除去することが可能であった。セラミック試料の複素インピーダンス測定結果より導電率を見積もって Arrhenius プロットを作製したところ、室温～850℃の測定温度範囲において直線的な相関が見られ、その傾きから、「キャリア」の伝導に対する活性化エネルギーは 1.20 eV と見積もられた。文献(1)によると、$CaZrO_3$ の酸化物イオン伝導及びホール伝導に対する活性化エネルギーは、それぞれ 0.64 eV および 1.75 eV と報告されている。今回作製した $CaZrO_3$ セラミックスは見かけ上、この間に相当する活性化エネルギーを示しており、酸化物イオンとホールの混合伝導体となっている可能性が考えられた。今後、この試料のメインキャリアを特定し、輸率を求める必要があると考えている。Fig. 1 に、分極処理後の試料に対する TSDC 測定の結果を示した。多段階分極緩和モデルを想定して理論値と実測値とのフィッティング計算を行い、TSDC 曲線のピーク分離を行ったところ、3 つのピークに分離できることが分かった。さらに、各ピークに対して分極緩和の活性化エネルギーを見積もったところ、最も大きなピークに対して、酸化物イオン伝導に由来すると考えられる 0.57 eV という値が得られ、今回作製した $CaZrO_3$ セラミックスの分極形成において、酸化物イオンの伝導が大きく寄与していることが示唆された。

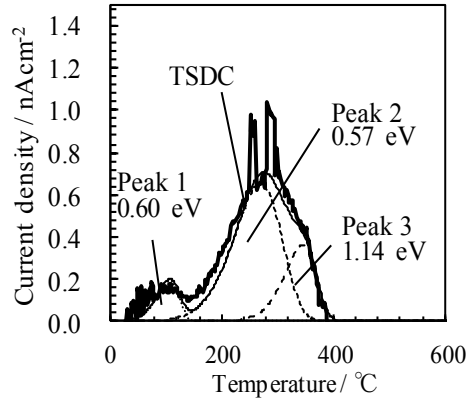


Fig.1. TSDC curve of $CaZrO_3$ electrets

(1) S. C. Hwang, G. M. Choi, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1042-1045

PS42

様々な溶媒を用いた Li 塩濃厚電解液の輸送特性評価

○渡辺健太，池田幸平，多々良涼一，獨古薫，渡邉正義（横浜国大院工）

Transport Properties of Highly Concentrated Li Salt Solutions with Various Organic Solvents

Kenta Watanabe, Kohei Ikeda, Ryoichi Tatara, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe (Yokohama Natl. Univ.)

１．目的

Li 塩濃度が 3 M 程度の濃厚電解液は従来 Li イオン電池に適用されてきた 1 M 程度の濃度の電解液と比較して、様々な異なった特性を示すことから、近年注目を集めている。その特異的な挙動のひとつに、電解液中における塩の解離の指標である Ionicity の濃度依存性が挙げられる。Ionicity はモルイオン伝導率(Λ_{imp})と、磁場勾配 NMR (PGSE-NMR)による自己拡散係数から Nernst-Einsitein 式により算出されるモルイオン伝導率(Λ_{NMR})の比($\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$)である[1]。Li 塩を溶解させた電解液の Ionicity は塩濃度によって変化し、さらに、用いる溶媒によっても大きく変化することが報告されているが[2]、その詳細については未だ不明な点が多い。そこで本研究では様々な溶媒を用いて Ionicity の濃度依存性を調査し、その結果について考察した。

２．実験

アルゴン雰囲気のグローブボックス中で Li[TFSA] ([TFSA]: bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)と様々な溶媒を混合し、任意の濃度の溶液を調製した。溶媒として diethyl carbonate (DEC), acetonitrile (AN), dimethyl sulfoxide (DMSO), propylene carbonate (PC)を用いた。交流インピーダンス法により調製した溶液のイオン伝導率を測定した。PGSE-NMR 法により各溶液中における Li^+イオン、溶媒、$TFSA^-$アニオンの自己拡散係数を測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に$\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ の Li[TFSA]濃度依存性を示す。低濃度域では PC, DMSO 系の$\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ が、高濃度域では DMSO 系の$\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ が大きな値を示した。PC や DMSO のような高誘電率溶媒を用いた溶液の低濃度域では溶媒による静電遮蔽によりカチオンーアニオン間の静電相互作用が弱められ、解離が促進された結果$\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ が大きくなると考えられる。一方、3 M 以上の DMSO 系電解液中では、DMSO／Li[TFSA]のモル比は 3 以下であり、溶液中の DMSO 分子は全て Li^+イオンに配位していると考えられる。溶媒和 Li イオン間では、溶媒の交換が起きるため、**Fig. 2** に示すように、濃厚電解液中であっても溶媒の拡散係数(D_{sol})は Li^+イオンの拡散係数(D_{Li})よりも大きくなる。また、濃厚電解液中では接触イオン対(CIP)の形成が起きるが、CIP 間ではイオンの交換が高速に起きている(CIP の寿命が短い)と考えられる。DMSO のような高いドナー数を有する溶媒の場合、Li^+-$[TFSA]^-$間の相互作用よりも Li^+-DMSO 間の相互作用の方が強い。実際に、$\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ が高い DMSO 系では D_{sol}/D_{Li} がその他の溶媒の系と比較して小さく 1 に近い値となった（**Fig. 2**）。これは溶媒和イオン液体と同様な挙動である。つまり、DMSO 系濃厚溶液中では、溶媒和イオン間の溶媒交換よりも CIP 間のイオン交換が高速に起きると予測される。DMSO 系濃厚電解液中では、CIP 間のイオン交換が促進された結果、$\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ が大きくなったと考えられる。一方、溶媒の誘電率が低く、ドナー数が小さい場合、溶媒和カチオンーアニオン間の静電相互作用が比較的強く、溶液中の CIP や solvent separated ion pair (SSIP)の寿命が長くなるため、$\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ は小さくなると考えられる。

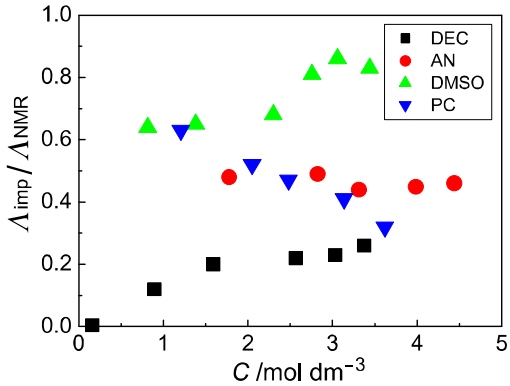


Fig. 1 $\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$ for Li[TFSA]/(DEC, AN, DMSO, or PC) mixtures as a function of Li[TFSA] concentration.

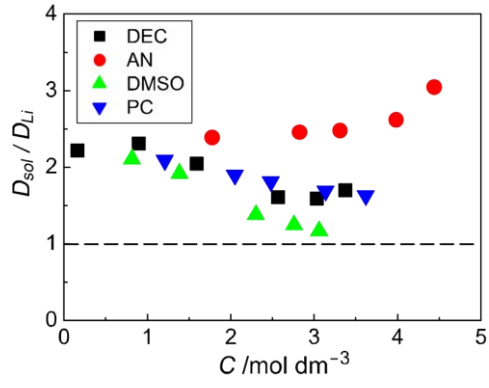


Fig. 2 D_{sol}/D_{Li} for Li[TFSA]/(DEC, AN, DMSO, or PC) mixtures as a function of Li[TFSA] concentration.

参考文献

(1) H. Tokuda *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6103 (2005).
(2) C. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. B,* **118**, 5144 (2014).

PS43

^{18}O 同位体を用いた $Li_2Cu_{1-x}Ni_xO_2$ の電池反応に伴う酸素発生の観察

○尾崎智行，田浦有，山下和子，荒川隆一，荒地良典（関西大）

Observation of oxygen generation for $Li_2Cu_{1-x}Ni_xO_2$ using the ^{18}O isotope caused by electrochemical oxidation

Tomoyuki Ozaki[1], and Yu Taura[1], Kazuko Yamashita[1], Ryuichi Arakawa[1], Yoshinori Arachi[1] (Kansai University)

１．目的

我々は, Li イオン二次電池用正極材料として銅酸化物に着目している. 2 mol の Li を含み高容量が期待できる Li_2CuO_2 は, Cu と O から成る CuO_4 平面鎖を有し, その電子構造は Cu3*d* と O2*p* 軌道の重なりが顕著であるため, 遷移金属の電子に加えて O の電子が充放電反応に寄与する可能性がある. この物質は充電過程で $LiCuO_2$ に相変化し, 更に充電を行い Li1 mol 以上が脱離した場合, CuO へと変化し, 大きな不可逆容量を示す[1]. この CuO 生成時に O_2 が発生し, その後の電池反応へ寄与する可能性が示唆されているが, 現在, その O_2 発生に関する報告はない. 我々はこれまでに, *in-situ* GC-MS 測定によって Li_2CuO_2 の初回充電時に O_2 発生を確認しているが, 電解液の分解等による可能性も考えられる [2]. 一方, Cu サイトに一部 Ni を置換した組成 $Li_2Cu_{1-x}Ni_xO_2$ では, 単一相を示した組成 x = 0.1-0.4 で, Ni 置換による CuO 生成の抑制効果を確認し, 更に $LiCuO_2$ 相以降の領域で O の関与が示唆されている [3]. 本研究は, Li_2CuO_2 系の充放電反応機構を明らかにすることを目的とし, ^{18}O 同位体にて Li_2CuO_2 を置換した試料の充電過程における *in-situ* GC-MS 測定を行った. その結果, $LiCuO_2$ 以降の初回充電領域にて, 同位体 O_2 に相当する質量数 36 のガス発生を観測した. このガスは Li_2CuO_2 の充電反応に伴う正極材料そのものから発生したことを実証するものであり, 正極材料からの充電に伴う酸素発生を初めて観測することに成功した.

２．実験

試料の調製は共沈法を用いた. $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ を水に溶解させた後, 1M $LiOH{\cdot}H_2O$ 水溶液を徐々に滴下して得た Cu-Ni 共沈物を回収, 乾燥し, 前駆体焼成(600°C,6h)させ, Li_2O と混合後, 焼成(800ºC, 24 h)を N_2 雰囲気下で行った. 前駆体を同位体 $^{18}O_2$ 雰囲気での焼成により ^{18}O 置換を行った. 得られた試料は, 粉末 X 線回折測定(XRD 測定)により結晶構造解析を行った. 電極特性は加圧式セルにて定電流充放電測定を用いて評価を行った. 試料, アセチレンブラック, PTFE を 30:15:1.5(wt. %)の割合で混合したものを正極とし, 対極には Li 金属, 電解液には 1M $LiPF_6$ / EC : DMC(1:1 v/v%)を用いた. 電圧範囲を 2.0-4.3 V(vs. Li/Li^+)とし, 1/20 C の充電レートで測定を行った. 充電過程に発生する O_2 の検出はガスクロマトグラフ質量分析法(Gas Chromatography Mass Spectrometry)にて評価した.

３．結果および考察

共沈法によって ^{18}O enrich Li_2CuO_2 および $Li_2Cu_{1-x}Ni_xO_2$(x = 0-0.4)の両試料共に斜方晶(*Immm*)の単一相を得た. Fig.1(a)に ^{18}O enrich Li_2CuO_2 の定電流充放電曲線を, Fig.1(b)には *in-situ* GC-MS 測定によって得られた *m/z* = 35.90-36.40 の検出強度を示す. 充放電曲線より, これまでの報告通り, Li 脱離を伴う充電反応によって Li_2CuO_2 から CuO への相変化を確認した [1]. 一方, $^{18}O_2$ ガスに相当する検出強度は, 電池電圧が 4.1 V を超えた領域で有意に増加を始め, 4.3 V まで電位とともに増加し, 充電終了とともに減少した. また, 通常の Li_2CuO_2 についても同様の測定をしたが, 質量数 36 のガスは検出されなかった. これより, Li_2CuO_2 から充電反応に伴った O_2 発生を実証することに初めて成功した. さらに, セル内の圧力測定により, 2 回目の充電では圧力上昇, その放電では圧力減少を観測したことから, この酸素発生は可逆的に繰り返すことも明らかになった. 当日は, これらの結果に加えて, $Li_2Cu_{1-x}Ni_xO_2$ 系の電池反応過程における酸素の役割について考察する.

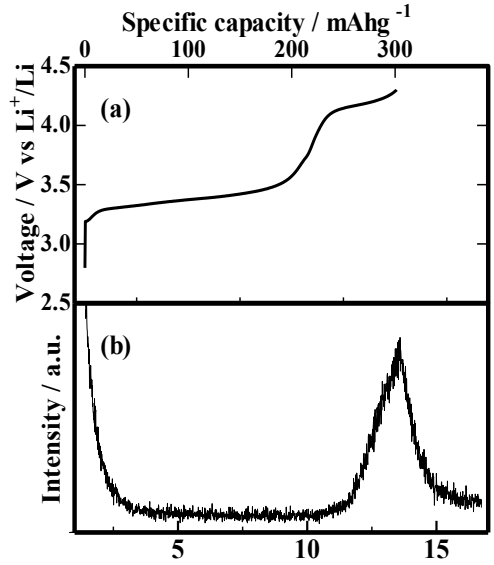


Fig.1 (a) First charge curve of ^{18}O enrich Li_2CuO_2 and (b)detected intensity of *m/z* = 35.90-36.40 by GC-MS spectra versus time corresponding to current flow by galvanostatic charge.

【参考文献】

(1)Y. Arachi *et al*., *J. Power Sources*, **196**(2011)6939-6942.
(2)三井翔平 他, 第 53 回セラミックス基礎科学討論会 講演番号 2G05 (2015).
(3)Y. Arachi *et al*., *ECS Trans*, **50**(2013)143-151.

PS44

配向制御した抗体表面によるミオグロビンの電気化学インピーダンス計測

○次村　海輝[1]，大貫　等[1]，　呉　海雲[1]津谷　大樹[2]，遠藤　英明[1]和泉　充[1]（海洋大[1]，NIMS[2]）

Enhanced sensing performance of myoglobin impedance biosensor with oriented antibody immobilization

Kaiki Tsugimura[1], Hitoshi Ohnuki[1], Haiyun Wu[1] , Daiju Tsuya[2], Hideaki Endo[1], Mitsuru Izumi[1],
(Tokyo Univ. of Marine Sci. and Tech.[1], NIMS[2])

１．目的

重大疾病による死亡率を下げる最善策は，病気の初期段階で治療を行うことである．そのためには迅速で正確な診断を手軽に受けられることが必要となる．電気化学インピーダンス法（EIS 法）は表面でのわずかな吸着現象を捉えることができ，これに独自に開発した微細加工櫛形電極を適用することで迅速測定が可能なバイオセンサの開発を試みた．本研究では心筋梗塞を予兆する物質であるミオグロビンの測定を行うバイオセンサの開発を行った．ミオグロビンと抗ミオグロビン抗体は抗原抗体反応に基づいた高い結合特異性を示す．抗ミオグロビン抗体を櫛形電極上に固定してセンシング部分とし，ここへのミオグロビンの吸着量の変化を EIS 法により評価した．特に本研究では，センサ表面における抗ミオグロビン抗体の配向をそろえることで効率よくミオグロビンと反応させることで高感度化が実現できるのではないかと考えた．そのため抗体を配向固定することで知られる Protein G’ (PrG’) を自己組織化膜 (SAM) 上に化学結合させ，ここに抗体を固定化することで配向した抗体表面を作製した(Fig.1)．

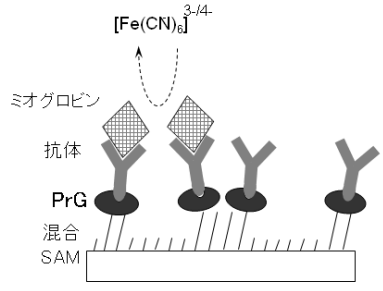


Fig. 1 Schematic picture of oriented antibody immobilization.

２．実験

洗浄した Au 櫛型電極を 11-mercaptoundecanoic acid と 6-mercaptohexanol の 1 : 3 混合溶液に 48 時間浸漬し， SAM を表面上に形成した．表面 COOH 末端を EDC/NHS 溶液で活性化した後，PrG’ 溶液中に 2 時間浸漬し，さらに BSA 溶液でブロッキングすることで PrG’表面とした．最後に抗ミオグロビン抗体溶液 (0.01mg/mL) に 2 時間浸漬して抗ミオグロビン抗体の配向固定化試料を得た．EIS 測定は振幅電圧 10 mV, 周波数 0.1~100 kHz の正弦波電圧を印加し，5 mM の $Fe(CN)_6^{3-/4-}$を含む緩衝溶液中(pH 7.4)で行った．試料を 1×10^{-3} ~ 1×10^{6} ng/mL のミオグロビン溶液中に低濃度から順に 30 分ずつ浸漬し，その都度 EIS 測定を行うことでミオグロビン濃度に対する EIS スペクトルの変化を測定した．

抗体の配向効果を評価するため，PrG’ を用いないランダム配向の抗体試料を作製した．ここでは EDC/NHS 溶液による活性化後に PrG’溶液中に浸漬し，さらに BSA ブロッキングを行うことでランダム配向試料とした．

得られた EIS スペクトルは一般的な電極-溶液界面モデルに基づく等価回路で解析を行い，ミオグロビン吸着により引き起こされる溶液-電極間の電荷移動抵抗(R_{ct})の変化を評価した．

３．結果および考察

Fig.2 はミオグロビン濃度に対する R_{ct} の相対変化量をプロットしたグラフである． 抗体配向させた試料では，1×10^{-3} ~100 ng/mL の濃度範囲において直線的な R_{ct} の増加が確認された．これはミオグロビン吸着により $Fe(CN)_6^{3-/4-}$と電極表面の間の電荷移動が阻害され，R_{ct} が増大したものと思われる．またこの濃度以上では R_{ct} は一定値となるが，これは抗体の吸着サイトが飽和しておりそれ以上のミオグロビンが捕獲されないためと考えられる．一方，抗体をランダム配向させた試料でも，ほぼ同様の濃度範囲において R_{ct} の増加がみられた．しかし，相対的な増加量は配向試料に比べて非常に低いことが分かった．このような振る舞いの違いは，ランダム配向表面においては不活性な抗体が多数存在することを示唆している．

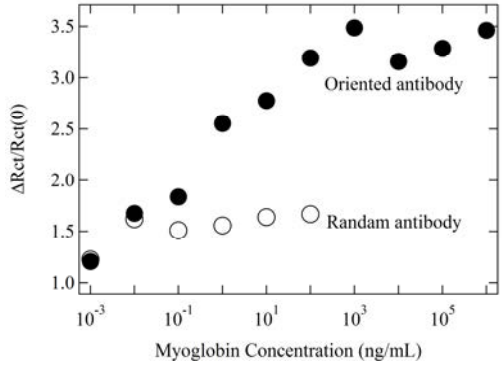


Fig. 2 Calibration curves of myoglobin biosensors with oriented antibody immobilization and randomly oriented immobilization samples.

PS45

プロトン伝導性を有する $Y(CrO_4)_{1-x}(PO_4)_x$ の作製と PCFC カソードへの応用

○黒田孝亮[1]，青木芳尚[1]，朱春宇[1]，辻悦司[2]，幅崎浩樹[1]（北海道大学[1]，鳥取大学[2]）

Polarization Characteristic of Proton Conducting Fuel Cell Using $Y(CrO_4)_{1-x}(PO_4)_x$ Composite Cathode

Kosuke Kuroda,[1] Yoshitaka Aoki,[1] Chunyu Zhu,[1] Etsushi Tuji,[2] and Hiroki Habazaki[1] (Hokkaido Univ.,[1] Tottori Univ.[2])

１．目的

$BaCeO_3$ や $BaZrO_3$ 等のプロトン伝導性セラミクスは 400-600℃の中温領域において、10^{-2} S cm^{-1} 以上の高い伝導度を有する.したがってこれらを電解質に用いたプロトン伝導性セラミクス燃料電池(PCFC)は中温作動型燃料電池として注目されるが,その出力特性は SOFC よりもはるかに低い.その主要因は大きなカソード過電圧である.一般的に PCFC では $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)等の酸化物イオン-電子混合伝導体がカソードに用いられるが,電解質とのイオンキャリア-(H^+)とのミスマッチにより,イオン-電子-空気三相界面が制限され,非常に大きな界面分極を生じることが知られている.これを低減するために,プロトン-電子混合伝導体をカソードに導入することが有効であると考えられるが,そのような材料は未だ得られていない.当研究室では以前に,ジルコン型 $Y(CrO_4)_{1-x}(PO_4)_x$ がプロトン電子混合輸送を伴うバルク酸化還元を起こすことを見出し,更にこの反応が PCFC のカソード条件下でも進行することを確認した.[1] 本研究では,この酸化物の高温での酸化還元挙動についてさらに詳しく調べた.また PCFC カソードへ用いたときの分極特性について調査した.

２．実験

リン酸二水素アンモニウム, 硝酸イットリウム, 硝酸クロムを出発物質とし, クエン酸を用いた液相法により Y-Cr-P-O 前駆体を作製し,大気中 600℃で 3 h 焼成して $Y(CrO_4)_{1-x}(PO_4)_x$ (x = 0.5)粉末を作製した.作製した粉末試料を,LSCF との体積比が 1:1 となるように LSCF ペースト（市販）中に分散させ,60wt%となるようにα-Terpineol を加え,複合カソードを作製した.Pt アノードを塗布した $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZCY)焼結体上に,作製した複合カソードをスクリーンプリントし,Pt|BZCY|YCP5/LSCF セルを得た。なお BZCY 焼結体は固相反応焼結法(SSRS 法)により作製した.出発物質である $BaCO_3$,ZrO_2,CeO_2 および Y_2O_3 を化学量論秤量し,そこへ焼結助剤として NiO を 2wt%となるように加え,48 h ボールミルした後 1400℃で 18 h 焼成することで得た.試料の評価には X 線結晶構造解析(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた.

３．結果および考察

XRD および SEM 観察の結果、液相法によりジルコン型 $Y(CrO_4)_{0.5}(PO_4)_{0.5}$(YCP5)が単一相として得られ,その粒径は約 5 μm であることがわかった.また SSRS 法により緻密な BZCY 焼結体を得ることに成功した.これらの試料を用いて作製した Pt|BZCY|YCP5/LSCF セルで,700℃にて発電試験を行ったところ 1.0 V を超える開回路電圧と約 90 mW cm^{-1} の出力密度が得られ,その値は比較のために作製した Pt|BZCY|LSCF セルと同等の値を示した.そこで各セルに対して三電極セルを作製し,インピーダンス測定によりカソード界面分極を調べた. その結果を Fig. 1 に示す. 一般的に PCFC のカソード分極において,高周波数側の円弧は電荷移動の抵抗成分,また低周波数側の円弧は酸素の吸着解離に関する抵抗成分であることが知られている.[2] 700℃において,二つのセル間で分極抵抗に大きな違いは見られないが, 600℃になると,LSCF-YCP5 カソードは比較的小さな高周波円弧を示し,一方で比較的大きな低周波数側円弧を示した. したがって YCP5 はそのプロトン伝導性により三相界面を拡張し,電荷移動反応を促進すると考えられるが同時に,酸素の吸着解離反応が遅いことが示唆された.

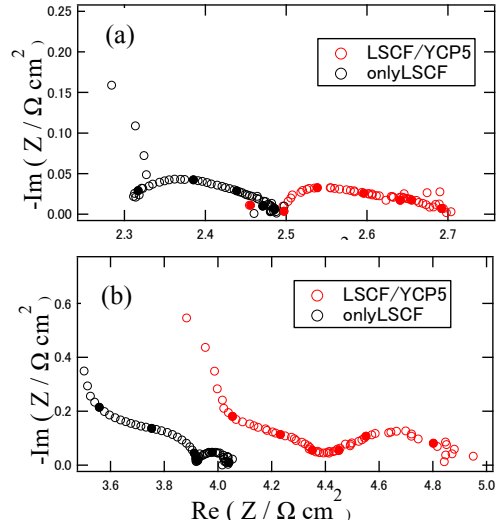


Fig. 1 Impedance plots of Pt|BZCY|YCP5/LSCF cell and Pt|BZCY|LSCF cell at 700℃(a) and 600℃(b).

(1) Y. Aoki, K. Kuroda, E. Tsuji and H. Habazaki, *Solid State Ionics*, 285, 175 (2016).
(2) E. Fabbri, S. Licoccia, E. Traversa and E. D. Wachsman , *FUEL CELLS*, 9, 128 (2009).

PS46

グラフェンライクグラファイトの充放電中の構造変化

○丸山舜也[1]，松尾吉晃[1]，程騫[2]，岡本穏治[2]，田村宜之[2]，村上朝夫[2] (兵庫県立大[1]，日本電気[2])

Structural change of graphene like graphite during charge/discharge process

Shunya Maruyama[1], Yoshiaki Matsuo[1], Qian Cheng[2], Yasuharu Okamoto[2], Noriyuki Tamura[2] and Tomoo Murakami[2]
(Univ of Hyogo.[1] NEC corp.[2])

１．目的

現在、リチウムイオン電池の負極材料には黒鉛が用いられているが、更なる高性能化のためにグラフェンなどの炭素材料の研究が盛んに行われている。我々の研究グループでは酸化黒鉛の熱還元によって得られる、黒鉛同様の積層状態が保たれていながら黒鉛よりも幾分広い層間を持つグラフェンライクグラファイト(以下 GLG と略)を検討し、これが高容量、高入出力であることを報告している。この GLG は放電電圧が容量に対し直線的に上昇し、1.2V 付近から傾きが大きくなるが、酸素量の多い試料ほどこの傾きが小さく容量が大きくなる傾向にある。[1] GLG の更なる高性能化には、充放電反応を明確にする必要があるが、本研究では GLG の充放電中の構造変化を X 線回折測定等によって調べたので報告する。

２．実験

天然黒鉛を Brodie 法により酸化して酸化黒鉛とし、これを真空下 700～1000℃で 5 時間熱処理し GLG を合成した。以下それぞれ GLGT（T は熱還元温度）とする。これらの試料の構造変化は、対極に Li 金属、電解液には 1M $LiClO_4$-EC+DMC(1:1)を用いて、電流密度 40mA/g で種々の電圧まで定電流充放電を行った後、定電圧充放電を 5 時間行い、その後 X 線回折測定により調べた。

３．結果および考察

Fig.1 に 750℃の熱還元で得た GLG750 の 1 サイクル目の充放電前後の XRD パターンを示す。0V まで充電すると、これまで報告したように回折ピークは大きく低角度側にシフトし、層間距離は 0.15nm 程度増加した。[2] その後 1.2V まで放電すると、回折ピークは鋭いまま幾分高角度側にシフトした。さらに高電位では回折ピークが徐々に高角度側にシフトしブロード化したが、3V まで放電しても充放電前の状態には戻らなかった。1.2V 以上の放電容量が炭素面内に導入された酸素量の減少により小さくなることを考慮すると、放電時に低電圧では炭素と結合した Li イオンが、高電圧では酸素と結合した Li イオンが順に脱離すると考えられる。充電時に炭素面内の酸素は層間に引き出されるが [3]、Li イオンが脱離しても酸素は炭素面内に戻らず、その結果層間距離の減少は小さかったと考えられる。

Fig.2 に GLG700 の 1、2 サイクル充放電前後の XRD パターンを示す。1 サイクル目の充放電時の変化は上記と同様だが、2 サイクル目の充電後に鋭いピークが 1 サイクル目の充電後と同じ位置に現れた。従って充放電による一連の構造変化は可逆的と考えられた。

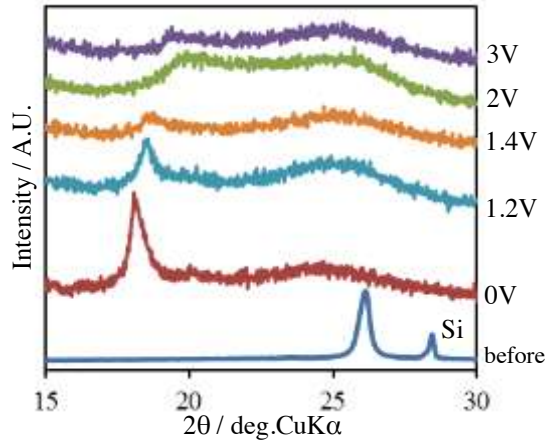


Fig.1 XRD patterns of GLG750 at various voltages during 1st discharge, together with that of pristine GLG750.

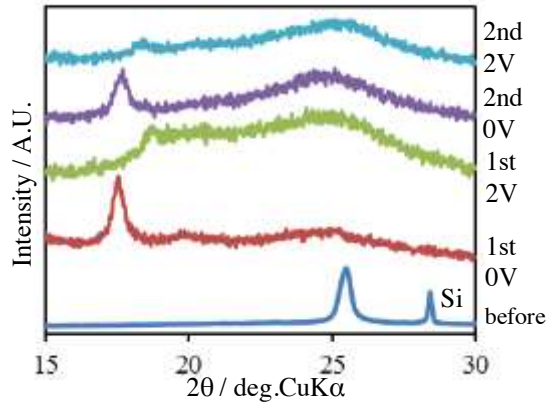


Fig.2 XRD patterns of GLG700 before and after charge/discharge measurements.

参考文献

1) 橋口ら，第 42 回炭素材料学会年会要旨集, P I 17 (2015).
2) Y. Matsuo, et al, *J. Electrochem. Soc*, **146**, 2011-2014 (1999).
3) 松尾ら, 2015 年電気化学会秋季大会要旨集, 2C04 (2015).

謝辞 本研究は、JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA)の支援を受けて行われた成果であり、各関係者に深く感謝致します。

PS47

共振を利用した EIS 容量化学センサの新規測定モードの開発

○林昂佑，宮本浩一郎，吉信達夫（東北大）

Novel measurement circuit of an EIS capacitive sensor based on resonance

Kosuke Hayashi, Ko-ichiro Miyamoto, Tatsuo Yoshinobu (Tohoku Univ.)

１．目的

半導体化学センサの一種である EIS 容量センサ [1] は、電解質溶液(Electrolyte)/絶縁層(Insulator)/半導体(Semiconductor)からなる EIS 構造を持つ。センサにバイアス電圧を印加すると絶縁層－半導体界面に空乏層が生じる。さらに交流電圧成分を加えると、絶縁層と空乏層の容量に応じた交流電流が観測される。ここで空乏層容量は溶液の pH に応じて発生する溶液－絶縁層の界面電位に依存して変化するため、交流電流振幅の変化から pH 変化を測定することができる。

本研究では EIS 容量センサによって微小な pH 変化の高感度検出を行うため、センサと直列にインダクタを接続して共振回路を形成し、周波数特性曲線の共振ピークを検出 [2] する回路を作製した。測定系に含まれる直流抵抗成分を相殺して共振回路の Q 値を向上させるため、負性抵抗回路（Negative Impedance Converter, NIC）を使用した。

２．実験

本研究で開発した測定系の概略を図 1 に示す。測定系はセンサ基板、インダクタと負性抵抗回路を接続した測定回路および制御用 PC から構成される。センサ基板は 17 mm 角の n 型シリコン基板であり、表面に厚さ 50 nm の酸化膜と厚さ 100 nm の窒化膜を堆積し、これを絶縁層かつ pH 感応膜とした。

負性抵抗回路はオペアンプを用いて実装され、見かけ上の入力インピーダンスが負となる回路である。この回路を測定系に組み込んで直流抵抗成分を相殺することにより、Q 値が向上して鋭い共振ピークが得られ、pH 変化の検出感度が向上することが期待される。

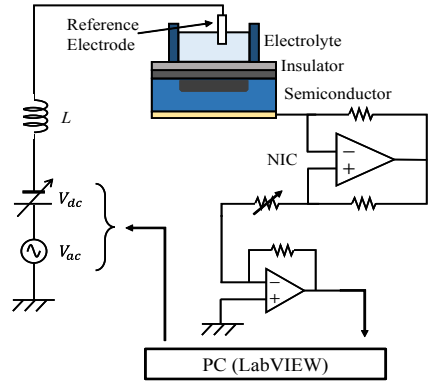


Figure 1: Schematic view of the measurement system.

３．結果および考察

最初に、センサに 100 mH のインダクタを直列に接続し、I-F 特性を取得した。このとき Q 値を算出すると 0.85 となった。この値から、センサ基板、溶液に挿入した参照電極（Ag/AgCl）、インダクタ等の直流抵抗の合計は R = 2638 Ω と計算された。

次に、測定系に負性抵抗回路を接続してその抵抗値を調整し、ピーク電流が最大となるようにして、I-F 特性を取得した。このとき Q 値は 24.3 まで約 30 倍に向上した。図 2a に各 pH バッファ溶液に対する I-F 特性を示す。pH 変化に応じた共振ピークのシフトの検出に成功し、そのシフト量を算出したところ 145.7 Hz/pH となった（図 2b）。今後はさらに Q 値を向上させることで、微小な pH 変化の検出の実現が期待される。

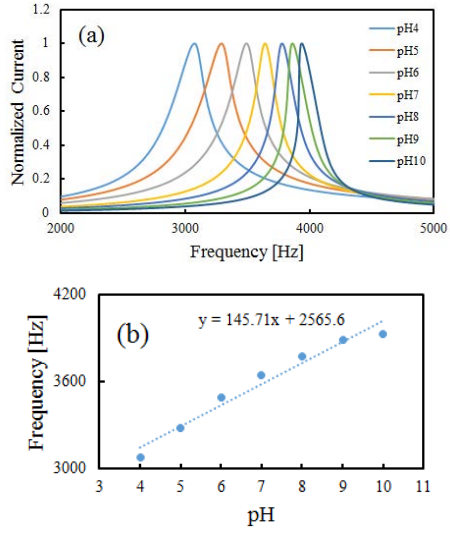


Figure 2: (a) Resonance characteristics for a series of pH buffer solutions. (b) Peak frequency shift as a function of pH.

（参考文献）

(1) Michael J. Schöning, Arshak Poghossian, Tatsuo Yoshinobu, Hans Lüth, ‘Semiconductor-based field-effect structures for chemical sensing’, SPIE Proc 4205, 188-198 (2001).

(2) Jesús García-Cantón, Angel Merlos, Antonio Baldi, ‘A wireless LC chemical sensor based on a high quality factor EIS capacitor’, Sensors and Actuators B 126, 648-654 (2007).

PS48

バイオ LSI を用いた光合成における酸素産生リアルタイムイメージング

○杉浦大和[1]，橋由佳[2]，井上久美[2]，伊野浩介[2]，末永智一[2]，葛西重信[1]（東北工業大学[1]，東北大学[2]）

Real-time imaging of oxygen production in photosynthetic using a Bio-LSI

Yamato Sugiura[1], Yuka Hashi[2], Kumi Y. Inoue[2], Kousuke Ino[2], Tomokazu Matsue[2], Shigenobu Kasai[1]
(Tohoku Institute of Technology[1], Tohoku University[2])

1.目的

植物組織からの酸素生産をイメージングする手法としてこれまで蛍光法や走査型電気化学顕微鏡（SECM）が報告されている．SECM は蛍光プローブを必要とせず非破壊的な計測が可能な方法であり,安川らは、プロトプラストでのイメージングに成功している(1)が，SECM は電極走査に時間がかかるため，葉などの大型組織のイメージングは困難である．そこで我々は 400 点同時計測可能で経時的にイメージを取得できるバイオ LSI(2)を用いて，植物組織の光合成明反応における酸素産生のリアルタイムモニタリングを行うことを検討した．本研究では，バイオ LSI を用いて，ホウレンソウの幼葉に複数段階の照射強度の白色光を照射した際に光合成の明反応で産生される酸素のリアルタイムイメージングを行った．

2.実験

2.1 バイオ LSI の作製

測定に使用したバイオ LSI を Fig. 1 に示す．LSI 回路上にフォトリソグラフィとスパッタリングを用いて直径 40 μm のセンサ白金電極を 20×20 個アレイ状に 250 μm 間隔で作製した．チップを配線基板に固定し，パッド部とコネクタ部を金ワイヤでボンディングし，測定用ウェルとなるポリカーボネートフレームを接合した．ウェル内の配線部はポリジメチルシロキサンで絶縁した．

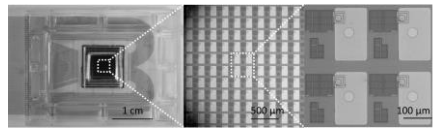


Fig. 1 測定に使用したバイオ LSI の全体写真（左）とセンサ部の顕微鏡写真（中央，右）

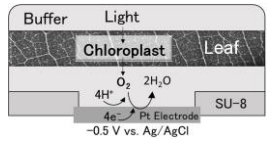


Fig. 2 バイオ LSI のある測定点での植物組織からの酸素産生検出の概念図

2.2 酸素産生リアルタイムモニタリング

バイオ LSI を実体顕微鏡（Leica S8APO）上に設置し，ウェルにリン酸緩衝液および Ag/AgCl 参照電極，対極（Pt 線）を導入した．市販の食用ホウレンソウ幼葉をメスで 5×2 mm 程度の大きさに切り，センサ電極の半分を葉が覆うように設置した.葉に光が当たらないようにアルミカップで覆い, Pt 電極 400 点に–0.5 V vs. Ag/AgCl を印加し，センサ電極上の酸素がほぼすべて還元されて電流が安定した後，顕微鏡観察用の白色光を 17 klx（光量子 220 μmol･sec^{-1}･m^{-2}），8.5 klx（110 μmol･sec^{-1}･m^{-2}） および 1.6 klx（42 μmol･sec^{-1}･m^{-2}）の 3 段階の強度でそれぞれ 200 秒間照射した．光合成の明反応により葉の組織内の Chloroplast から生産された酸素は，Pt 電極上で還元され，還元電流を計測することで酸素生産をモニタリングすることができる（Fig.2）．

3.結果および考察

Fig.3(A)のように葉を設置してそれぞれの強度の光を照射すると，照射前には見られなかった還元電流が光照すると葉を配置した部分に見られた（Fig.3(B)-(E)）．また，葉の下にあるセンサの電流値は照射光の強度に比例し，光の照射をやめると減少することが確認できた（Fig.4）．このことから,光合成明反応による酸素の産生をイメージングできていると考えられる．

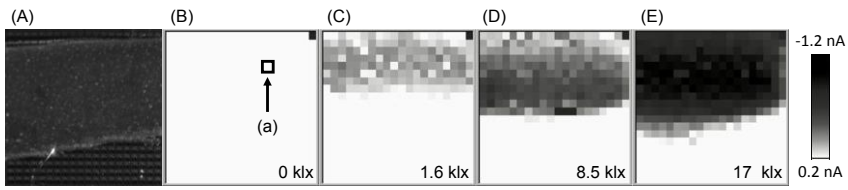


Fig. 3 バイオ LSI を用いたホウレンソウ幼葉切片からの酸素産生の電気化学イメージングの結果．(A) 葉を置いたセンサ部分の写真 (B)葉を置き白色光を照射しない場合のイメージング結果．(a)は Fig. 4 のアンペログラム取得位置を示す．(C)-(E) 葉を置き 1.6 klx，8.5 klx，17 klx の白色光をそれぞれ照射した場合の照射後 200 秒目の電気化学イメージング結果．

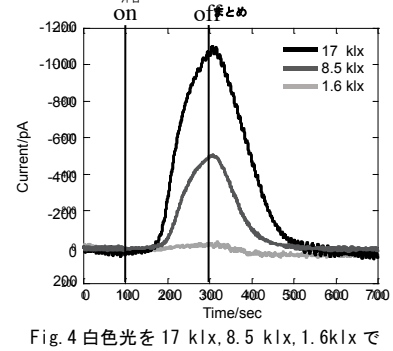


Fig. 4 白色光を 17 klx, 8.5 klx, 1.6klx で照射した時の葉の下にあるセンサで取得したアンペログラム

4.参考文献

(1) T. Yasukawa, et al., Chem. Lett., 28, 975-976, (1999). (2) K.Y. Inoue, et al. ,Lab Chip. 5, 848-856, (2015).

PS49

DLC 保護膜を用いたリチウムイオン電池正極に関する研究 (Ⅲ)

○福井　亮太[1]，石津　功介[1]，岡　好浩[1]，西村　芳美[2]，中村　龍哉[1]（兵庫県立大[1]，㈱栗田製作所[2]）

Study on DLC-coated Cathode for Lithium Ion Battery (Ⅲ)

Ryota Fukui[1], Kosuke Ishidu[1], Yoshihiro Oka[1], Yoshimi Nishimura[2], and Tatsuya Nakamura[1]
(Graduate School of Eng., University of Hyogo[1], Kurita Seisakusho Co., Ltd.[2])

１．目的

充電されたリチウムイオン電池の正極表面には、高価数の遷移金属イオンが存在しており、これが電解液の酸化分解を引き起こす。この現象は充放電サイクルにおいてよりも、充電状態で待機している時のほうが自己放電として顕著に現れる。特に高温環境下では、この酸化分解、自己放電が顕著になると考えられる。これまでに我々は、正極塗布膜表面を Diamond-like carbon (DLC)膜で保護することで、高温でのサイクル劣化が抑制できることを見出した[1]。今回は、この DLC 保護膜を用いた正極の高温環境下における自己放電について研究した。

２．実験方法

正極活物質に $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を使用した塗布膜(膜厚 60 μm、活物質担持量 13 mg/cm^2)を作製した。この塗布膜の表面に RF・高電圧パルス重畳型プラズマイオン注入成膜法を用いて、膜厚 5 nm 相当の DLC 保護膜を作製した。作製した塗布膜を正極、負極に Li 金属、電解液に 1.0 M - $LiPF_6$/EC - DMC (3 : 7)を用いて電気化学セルを構成した。動作温度 55 ℃、電圧範囲 2.5 - 4.5 V として試験を行った。0.1 C で 1 サイクル充放電させた後、再度 4.5 V まで充電した。1 時間緩和させた後、交流インピーダンス（振幅を 5 mV、周波数範囲を 10 mHz - 100 kHz）を測定した。その後、開回路状態で 1 週間保存し、その間電圧の変化をモニターした。保存後、0.1 C で放電させて、さらに再度 0.1 C で 1 サイクル充放電させた。以上を 1 ステップとして、この操作を 3 回繰り返した。保存直後の放電容量を D_1、再充電後の放電容量を D_2 とし、D_2 - D_1 を自己放電量と定義した。

３．結果および考察

Fig. 1 にステップの繰り返し回数 N と自己放電量の関係を示す。DLC を成膜していない正極の場合、初期自己放電量は 22.4 mAh/g であり、ステップの繰り返しに伴い自己放電量が増加する傾向がみられた。一方、DLC を 5 nm 相当成膜した正極においては、初期自己放電量は 13.4 mAh/g と DLC を成膜していない正極に比べて低く、さらにステップの繰り返しに伴い自己放電量が減少する傾向が見られた。

Fig. 2 に示すように、これら正極に起因するインピーダンス・スペクトルは、いずれも二つの円弧成分から成っている。N= 1 のとき円弧の直径は、DLC を 5 nm 成膜した正極の方が大きなインピーダンスを有していた。ところが、N = 3 のインピ-ダンススペクトルを見ると、DLC 保護膜を設けることによって、特に低周波の円弧の増大が抑制されて結果的にインピ-ダンスが小さくなっていることがわかる。電解液の酸化分解による副生成物の沈着が考えられる[2]。この結果も、正極塗布膜表面に DLC を成膜することで、正極/電解液界面での電解液の酸化分解が抑制され、自己放電量が減少したことを示唆するものであった。

(1) Y. Oka, T. Obata, Y. Nishimura, and T. Nakamura, *J. Electrochem. Soc*., **162**, A3032 (2015).
(2) 小畑、岡、西村、中村 : 電気化学会秋季大会, 1L12 (2013)

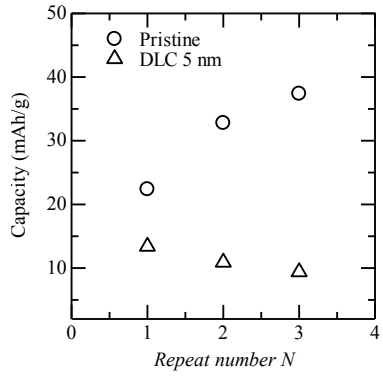


Fig. 1 Self - discharge capacity as a function of repeat number.

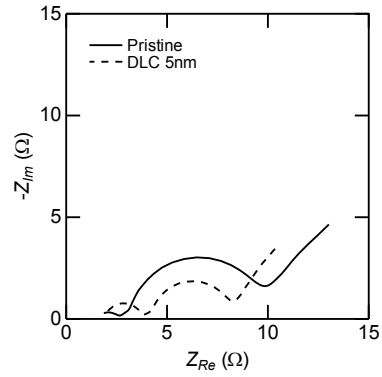


Fig. 2 Impedance spectra of the $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$/Li cells ($N$ = 3).

PS50

先染め酸化亜鉛ナノ粒子を用いたフレキシブル色素増感太陽電池の多層化による高効率化

○西岡拓磨[1]，張亮[1]，昆野昭則[2]（静岡大工[1]，静岡大グリーン研[1,2]）
Improved efficiency in multilayered dye sensitized solar cells using pre-dyed zinc oxide nanoparticle
Takuma Nishioka, Zhang Liang, and Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

１．目的

色素増感太陽電池は製造が簡易で材料も安価なことから低コストでの生産が見込まれている。また、プラスチック基板を用いることで軽量化でき、自由に形状を変えて設置面をより多く確保できると期待される。本研究では DSSC の高効率化のため、多層化を試みている。予め色素を吸着させた酸化亜鉛の粉末を用いて DSSC を作製した。吸収波長の異なる 2 つの色素を用いての多層化を行い短絡電流密度(*Jsc*)の増加を図った。また、1 層目の上に、より大きな粒子を混合した 2 層目を積層することにより光散乱効果を期待し、*Jsc* 値の増加を図った。

２．実験

1.25 mM の色素溶液 40 mL を調整し、そこに酸化亜鉛ナノ粉末 1.0 g を加え一晩撹拌した。この溶液を吸引濾過し、先染め酸化亜鉛(pd-ZnO)粉末を得た。得られた pd-ZnO 粉末に溶媒としてメタノールまたは蒸留水を加え、混合してペーストを作製した。D358、D131、D149 の 3 種類の色素を用いたペーストをそれぞれ作製した。また、D358 と平均粒子径約 100 nm の ZnO を用いて同様にして先染め酸化亜鉛粉末を作製した。(a) 異なる色素を用いた多層化の検討:1 層目に D131、2 層目に D149 の先染め酸化亜鉛ペーストをそれぞれ基板に塗布し、ホットプレス処理(120 ℃, 20 MPa, 20 秒間)を行い、セルを作製して性能を評価した。(b) 異なる粒子径の ZnO を用いた多層化の検討:色素に D358 を用いた。1 層目に 20 nm の pd-ZnO ペースト、2 層目に 20 nm および 100 nm の pd-ZnO 粉末を混合して作製したペーストを基板に塗布し、(a)と同様にして作製し評価した。

３．結果および考察

(a) 異なる色素を用いた多層化の検討

短波長側に優れた吸収強度を持つ色素である D131 と長波長側に優れた吸収強度を持つ色素である D149 を組み合わせて 2 層化した。結果として吸収波長域がそれぞれの色素を単独で用いたものよりも広域化し、より多くの光を発電に用いることができた。*Jsc* 値は D131 のみ(4.98 mA/cm^2)、D149 のみ(9.06 mA/cm^2)から両色素の 2 層化により 10.04 mA/cm^2 まで向上した。

(b) 異なる粒子径の ZnO を用いた多層化の検討

20 nm の ZnO のみの場合では 1 層で 8.30 mA/cm^2、2 層化しても 8.54 mA/cm^2 とほとんど *Jsc* 値が向上しなかったのに対し、20 nm の ZnO のみを 1 層目、20 nm と 100 nm の ZnO を混合した層を 2 層目とすることによって *Jsc* 値が向上した。100 nm の ZnO の混合比率を 30 wt%としたときに *Jsc* 値が最も向上し、9.72 mA/cm^2 の値を示した。光電流スペクトルを評価したところ、400～600 nm で IPCE 値の増大が認められたが、より長波長側での IPCE 値の増大は認められなかった。*Jsc* 値が増大した理由としては、光散乱の効果だけでなく、大粒子の混合により 2 層目の励起色素から注入された電子が効率よく捕集できたのではないかと考えられる。

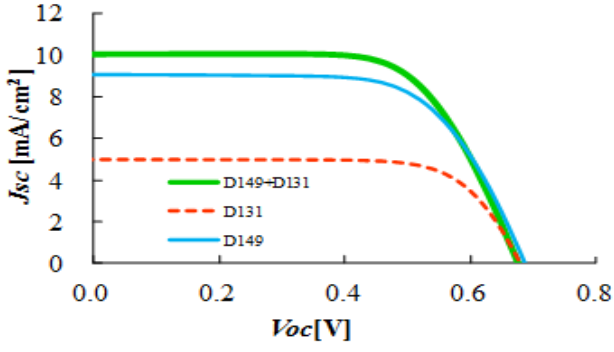


Figure.1 I-V curves of multilayered DSSCs made by multiple dyes

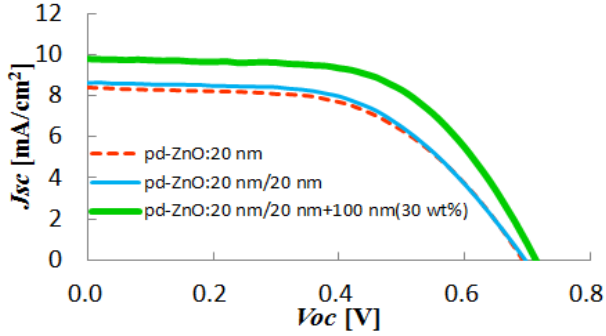


Figure.2 I-V curves of multilayered DSSCs

PS51

ヨウ化銅を正孔輸送材とするペロブスカイト型太陽電池における種々の炭素層挿入効果

○酒井正樹[1]，松野剛光[1]，昆野昭則[2]（静岡大工[1]，静岡大グリーン研[2]）

A variety of carbon layer insertion effect in the perovskite solar cells using copper iodide as hole transfer material

Masaki Sakai, Takamitsu Matsuno, and Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

１．目的

化石燃料が枯渇していく中、無尽蔵のエネルギーを活用する太陽光発電はエネルギー問題を解決する有力な解決策の一つである。その中でもペロブスカイト太陽電池は高い光吸収係数や高いキャリア移動度を有しており、安価で製作できることから注目されている。そこで当研究室では、ペロブスカイト太陽電池のホール輸送材料としてヨウ化銅(CuI)を用いて高効率化の研究を行ってきた。しかし、CuI は粒子径が比較的大きく、これだけではペロブスカイト層との界面の接触が悪くなっている。そこで今回の実験では、CuI 層とペロブスカイト層の間に炭素粉末を挿入し、界面の接触の改善を図った。一方、ホール輸送材料を用いず、炭素粉末のみで発電できるとの報告もあり、これについても検討を行った。

２．実験

FTO 基板上にチタンテトライソプロポキシド(600 μL)、アセチルアセトン(400 μL)、エタノール(9 mL)からなる溶液を 2.5 mL スプレーで吹き付け、550℃で 10 min 加熱した。この基板に酸化チタン(TiO_2)を 20 μL 滴下し、スピンコートを行った。これを 150℃に加熱したホットプレート上で 5 min 仮焼成を行った。さらに 550℃、30 min の条件で焼成を行った。この基板上にヨウ化鉛溶液(92.4 mg/DMF 200 μL)をスピンコートした(4500 rpm 20 s)。これを 80℃に加熱したホットプレート上で 30 min 乾燥させ、80℃に加熱したヨウ化メチルアンモニウム溶液(10 mg/mL 2-プロパノール)に 20 s 浸した。再び 80℃に加熱したホットプレート上で 30 min 乾燥させ、この上に CuI または各種炭素材料を堆積させた。I-V 測定の際には対極に Pt 対極を用いて、さらにマスクを用いて感光面積を 0.237 cm^2 とした。AM1.5、100 mW/cm^2 の擬似太陽光照射条件下で電池特性を評価した。

３．結果および考察

ホール輸送層として CuI を用い、ペロブスカイト層と CuI 層の間に異なる粒子径のグラファイト粉末を挿入した場合の I-V カーブを Fig.1 に示した。短絡電流密度(J_{SC})については、CuI のみを堆積させた場合(15.6 mA/cm^2)よりも CuI の粒子径(約 10 μm)よりも小さい粒子径(6.6 μm)のグラファイト粉末を挿入した場合の方が高い値(19.2 mA/cm^2)を示している。これは、比較的粒子径の小さいグラファイト粉末を挿入したことで界面での接触が改善されたと考えられる。また、ペロブスカイト層と CuI の間に様々な粒子径のグラファイト粉末を挿入したところ、主に J_{SC} に変化が見られグラファイト粉末の粒子径が小さい程 J_{SC} が向上した。CuI よりも粒子径の大きいグラファイト粉末を挿入した場合は、CuI のみの場合よりも J_{SC} が低下した(5.13 mA/cm^2)。次にホール輸送材を用いず、異なる粒子径のグラファイト粉末を直接 Pt 対極と接触させたセルについても評価を行った。様々な粒子径を用いた場合の I-V カーブを Fig.2 に示した。この系でも粒子径の違いによる J_{SC} の変化も確認できた。しかし、グラファイト粉末のみではホール選択性がない為、電荷再結合が生じてしまい、開放電圧(V_{OC})が CuI のみの場合(0.833 V)に比べて低下した。

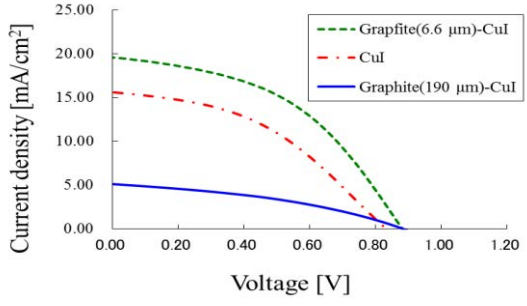


Fig.1 Photocurrent-voltage curves of perovskite solar cells.

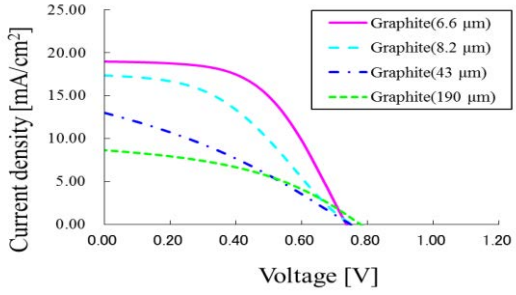


Fig.2 Photocurrent-voltage curves of perovskite solar cells using graphite layer with various particle size

PS52

ペロブスカイト型太陽電池におけるペロブスカイト層へのチオシアン酸イオン添加の効果

○山中菜緒[1]，松野剛光[1]，昆野昭則[2]（静岡大工[1]，静岡大グリーン研[2]）

The effect of addition of thiocyanate ions into perovskite layer on the performance of perovskite solar cells

Nao Yamanaka, Takamitsu Matsuno, and Akinori Konno (Shizuoka Univ.)

１．目的

ペロブスカイト太陽電池は、近年 20 %を超える変換効率が報告されており、シリコン太陽電池に比べ安価で作製できるため、次世代型太陽電池として注目されている。しかし水分に弱く耐久性に乏しいことが実用化に向けた課題の１つである。$CH_3NH_3PbI_3$ のヨウ化物イオンと疑似ハロゲンのチオシアン酸イオンを置換することにより、耐久性が向上される結果が報告されている。そこで当研究室の色素増感太陽電池において CuI 微細化の効果があると報告されているチオシアン酸溶融塩をペロブスカイト太陽電池に応用し、耐久性の向上を目的として実験を行った。ペロブスカイト前駆体溶液にチオシアン酸溶融塩を添加し 1 段階法でペロブスカイト層を作製し、変換効率測定及び耐久性の試験を行った。

２．実験

チオシアン酸トリエチルアンモニウム (THT)はチオシアン酸アンモニウムとトリエチルアミンを、マイクロ波照射反応装置を用いて60℃,1時間反応させて合成した。基板上の水分と有機物を除去するために550 ℃、30 minの条件で加熱した。DMF(200 µl)にPbI_2(92.4 mg)とCH_3NH_3I(31.8 mg)を1:1で溶解させ、THTを0.3 g/lになるように添加しペロブスカイト前駆体溶液を調製した。比較としてTHTを添加しないセルを作製した。短絡防止層と多孔質TiO_2層を積層させたセルに、ペロブスカイト前駆体溶液を4500 rpm, 20 sでスピンコートし、80℃で30 min乾燥させペロブスカイト層を形成した。ホール輸送材料にはCuIの粉末を使用し、対極には白金を使用した。感光面積は0.237 cm^2とし、AM1.5、100 mW/cm^2 の疑似太陽光照射条件下で電池特性を評価した。その後、セルはシリカゲルとともに封止し、時間経過による耐久性の試験を行った。

３．結果および考察

THTを過剰に添加すると電池性能が低下するので性能に影響を及ぼさないTHTの添加量と実験条件を調査した。その結果、PbI_2に対してTHTを100:3のモル比で添加し、4500 rpm, 20sでスピンコートを行うと従来のセルと同程度の変換効率を示した（Table.1）。

作製したセルの時間経過による耐久性を調査した(Fig.1)。6日後にNormalのセルは変換効率が平均で52 %低下したが、THTを添加したセルは10 %の低下にとどまり、耐久性の向上が認められた。電流密度の低下が抑制されている。また、水蒸気暴露(20℃)前後においてXRD測定を行った結果、従来のセルでは暴露後にヨウ化鉛のピークが強くみられる変化があったが、THTを添加したセルではピークの変化はみられなかった。これらの結果から、理由は明らかではないが、THTを添加することでペロブスカイトの結晶構造が安定化されていることが考えられる。作製したペロブスカイト層のXRD測定の結果から、従来のセルとTHTを添加したセルで、違いは見られなかった。しかしチオシアン酸イオンの添加量が少量であるため、本来期待したチオシアン酸イオンがペロブスカイトのヨウ化物イオンと置換されている可能性は否定できない。一方、添加したTHTが水分を吸収し、ペロブスカイトとの反応を遅らせた可能性も考えられる。

Table.1：Photovoltaic performance of solar cells

	Voc [V]	J_{SC} [mA/m^2]	FF[-]	Eff[%]
Normal	0.83	16.51	0.40	5.48
THT	0.82	16.68	0.39	5.43

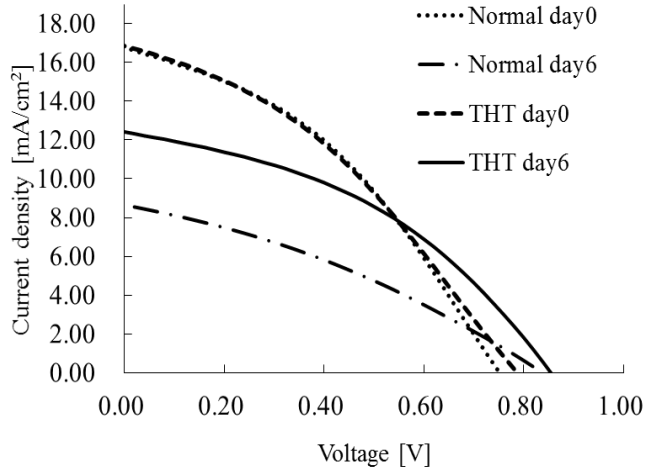


Fig.1：Accelerated stability tests

PS53

クラウンエーテルを用いた Mg 二次電池用電解液の擬固体化

○枡谷智矢[1]，嵯峨根史洋[1,5]，昆野昭則[2,5]，江頭港[3,5]，金村聖志[4,5]
（静岡大院工[1]，静岡大グリーン研[2]，日大生物資源[3]，首都大院都市環境[4]，JST-ALCA[5]）

Quasi-solidification of Mg batteries' electrolyte solution containing crown ethers

Tomoya Masutani[1], Fumihiro Sagane[1,5], Akinori Konno[2,5], Minato Egashira[3,5], Kiyoshi Kanamura[4,5]
(Shizuoka Univ. [1,2], Nihon Univ. [3], Tokyo Metropolitan Univ. [4], JST-ALCA[5])

１．目的

我々はこれまでマグネシウム二次電池用の新規電解液探索を行い、エーテル溶媒にクラウンエーテルを添加することで可逆な Mg の析出溶解が可能であることを報告しているが[1]、エーテル溶媒は一般的に揮発性が高いため、電池の安全性を向上させるためには電解質の固体化が望ましい。そこで本発表では、電解液とシリカナノ粒子を複合化することで擬固体電解質を作製し、その電気化学挙動ならびに熱安定性について詳細に調べた結果について報告する。

２．実験

電解液として 0.5 mol dm^{-3} $Mg(N(CF_3SO_2)_2)_2$ /ジエチレングリコールジメチルエーテル ($Mg(TFSA)_2$/diglyme) に 0.5 mol dm^{-3} 18-クラウン-6 エーテルを溶解させたものを調製し、平均粒子径 12 nm のシリカと種々の割合で混合することで擬固体電解質を得た。作用極に白金、対極に Mg、参照極に Ag^+/Ag 電極を用いた三電極セルを構築し、擬固体電解質の電気化学挙動をサイクリックボルタンメトリーによって調べた。また、作用極に Mg を用いた同様の三電極セルにおいて定電流充放電試験を行い、可逆性についても調べた。

３．結果および考察

SiO_2 ナノ粒子を 25wt%以上添加した複合体においては、静置状態では固体であるものの衝撃を加えることで流動性を持つ（チキソ性）ことが確認された。これは電池作製時には電極と固/液界面を形成し、構築後に固体として振舞うことが可能であることを示しており、固体・液体の利点を併せ持つ電解質であると期待できる。

Figure 1 に SiO_2 25 wt%添加の擬固体電解質における白金基板のサイクリックボルタモグラムを示す。-0.5 V 付近に還元電流、対応する酸化電流が -1 V 付近（いずれも Ag^+/Ag から Mg^{2+}/Mg に換算）に確認された。これは SiO_2 無添加の電解液と同じ挙動を示している。-1.5 V で電極を定電位保持したところ白金基板上に黒色の析出物が認められ、XRD 測定より Mg 金属であることを確認した。

充放電試験の結果を Fig. 2 に示す。放電曲線に着目すると、1 サイクル目には 2.0 V vs. Mg^{2+} / Mg 程度の大きな過電圧が確認されるが、その後は 1.5 V vs. Mg^{2+} / Mg 程度で一定になった。この過電圧は液体電解質の場合と同様に、作用極表面に形成している表面皮膜を除去するために高い電圧が必要になったと考えられる。また、2 サイクル目以降は 2 段階の過電圧が確認された。2 サイクル目以降では、充電時に析出したマグネシウムが活性なため、その溶解に初めの過電圧を生じ、続いてマグネシウム基板の溶解に過電圧が生じたためだと考えられる。同様の挙動は SiO_2 ナノ粒子を含まない電解液系でも確認されており、電気化学特性を損なうことなく電解質の擬固体化が可能であることが明らかとなった。

当日の発表では上記に加えて熱安定性に関するデータも発表する。

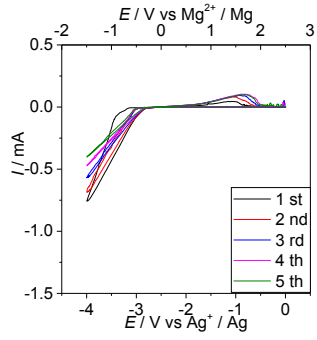


Fig.1 Cyclic Voltammmograms of Pt in quasi-solid electrolyte.

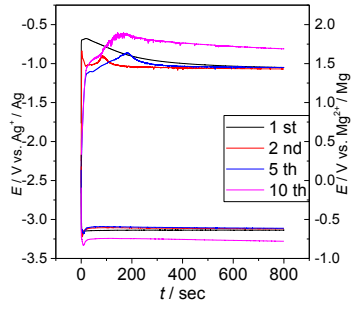


Fig.2 Charge & discharge profiles of Mg electrode in quasi-solid electrolyte.

参考文献
[1]F.Sagane,et.al. *Electrochemistry* **84**(2016) 76

本研究は JST-ALCA の助成を受けて行われた

PS54

イオン液体|金電極界面におけるハロゲン化物イオンの酸化還元反応: 電気化学表面プラズモン共鳴法による研究

○宮武宏行、西　直哉、天野健一、作花哲夫（京大院工）

Redox reaction of halide ions at the interface between ionic liquid and gold electrode probed by electrochemical surface plasmon resonance

Hiroyuki Miyatake, Naoya Nishi, Ken-ichi Amamo, and Tetsuo Sakka (Kyoto Univ.)

１．目的

我々はこれまでに、電気化学表面プラズモン共鳴(ESPR)測定を用いて、イオン液体(IL)｜金電極界面における電気二重層構造の緩慢緩和[1]やフェロセンの酸化還元挙動[2]を調べてきた。本研究ではフェロセンより酸化還元反応が複雑なI^-に注目した。IL｜金電極界面におけるI^-の酸化は二段階の反応で進行し、錯イオン生成による金の溶出を伴うと報告されている[3]。本研究ではIL｜金電極界面におけるI^-の酸化還元反応を、ESPR測定を用いて追跡した。行った実験結果を解析するためにESPR測定のデジタルシミュレーションを行った。また、比較対象として、別のハロゲン化物イオンであるCl^-についても同様の測定を行った。

２．実験

IL として、1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($C_4mimC_1C_1N$) を用いた。$C_4mimC_1C_1N$ に C_4mimI や C_4mimCl を一定のモル比で混合し、作用極となる SF15 ガラス基板上の金薄膜（膜厚 50 nm、表面積 0.070 cm^2）表面をその IL で覆った。三電極セルの対極として白金線、擬似参照極として Ag/AgCl 線を用いた。測定前に金基板を混酸（濃硫酸と濃硝酸の体積比 3:1 の混合物）に浸漬させて 2 時間以上 90°C で加熱し、洗浄した。電位を掃引しながらサイクリックボルタモグラム (CV)と同時に共鳴角変化(SPR曲線)を記録した。掃引前に初期電位で 300 秒間電位を保持した。

３．結果および考察

CV 測定の結果、I^-由来の 2 つの酸化還元ピーク対が見られた。以下の酸化還元反応式に対応すると考えられる[3]。

$$\begin{cases} 2I^- + Au \rightleftarrows [AuI_2]^- + e^- \\ [AuI_2]^- \rightleftarrows I_2 + Au + e^- \end{cases}$$

SPR 曲線はそれらの酸化還元電位において 2 段のシグモイド型を示し、酸化還元に伴い共鳴角がそれぞれ正負にシフトした。 SPR 曲線のシフト量はフェロセンの酸化還元時と同濃度で比較して、掃引速度 10 mV/s の時でおよそ 50 倍大きかった。これはI^-の場合に酸化体と還元体の分極率や拡散係数に大きな違いがあるためと考えられる。SPR 曲線のシフト量が大きいことから、I^-を高感度に検出できることを示唆している。また、2 つの酸化還元ピーク対よりも負電位で共鳴角がシフトする現象も見られた。これは CV では観測しづらいI^-の金表面への吸着・脱離を検出している可能性がある。

Cl^-については 1 つの酸化還元ピーク対が見られ、酸化還元に伴い共鳴角がそれぞれ正負にシフトした。100 mV/s での SPR 曲線のシフト量はフェロセンの酸化還元時と同濃度で比較しておよそ 10 倍であった。Cl^-の場合、酸化還元電位以外の電位で共鳴角がシフトする現象は見られなかった。

I^-について、掃引が終わり初期電位に戻っても、フェロセンの場合と異なり、共鳴角が掃引前の値に戻らなかった。さらに測定ごとに共鳴角付近での反射率曲線のくぼみが浅くなり、繰り返し測定した後の作用極を観察すると金薄膜が消失していた。折り返し電位を様々に変化させて測定を行ったところ、1 段目の酸化が起こった後に電位を折り返すと共鳴角が元に戻らないという結果が得られた。この現象は上記の酸化還元反応式にもとづき、1 段階目の酸化生成物である$[AuI_2]^-$の生成によって金の溶出が起こったと考えられる。

この金の溶出による共鳴角シフトを定量的に調べるべく、CV のデジタルシミュレーションを行った。電位掃引時の各化学種の濃度プロファイルを求めることができ、その結果から 10 mV/s の 1 回の掃引で金薄膜が膜厚を 5.08 nm 減少させるという結果が得られた。その後、膜厚減少に伴う共鳴角のシフト量を、プリズム・金薄膜・IL の三相構造を仮定して反射率計算から求めた。その結果、膜厚減少に伴い共鳴角が負に 260 mdeg. シフトした。このシミュレーション結果は、10 mV/s の 1 回の掃引によって共鳴角が正に 680 mdeg.シフトする実験結果と反する。現在、この相違について検討を行っている。

(1) N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, and T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **15**, 11615 (2013).
(2) Y. Ikeda, N. Nishi, K. Amano, and T. Sakka, *電気化学会第 82 回大会要旨,* 2R05 (2015).
(3) C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, and J. Zhang, *Anal. Chem.,* **85**, 11319 (2013).

PS55

鉄ポルフィリン修飾電極を用いた THP-1 細胞由来のスーパーオキシド検出

○髙橋明美[1]，松岡涼[2]，菅井智也[1]，菊地紘幸[1]，青柳重夫[2]，相川達男[3]，近藤剛史[3]，湯浅真[3]，葛西重信[1]
（東北工大[1],北斗電工㈱[2],東京理科大[3]）

Superoxide anion radical from THP-1 cells derived detection using iron-porphyrin modified electrode
Akemi Takahashi,[1] Ryo Matsuoka,[2] Tomoya Sugai[1], Hiroyuki Kikuchi[1], Shigeo Aoyagi[2], Tatsuo Aikawa[3], Takeshi Kondo[3], Makoto Yuasa[3], Shigenobu Kasai[1] (Tohoku Institute of Technology,[1]Hokuto Denko Corporation,[2] Tokyo University of Science[3])

１．目的

我々はこれまでに、免疫細胞の一種であるヒト骨髄性白血病細胞株(THP-1)の薬剤刺激における急激な酸素消費を伴い活性酸素種(Reactive Oxygen Species；ROS)を産生する呼吸バースト現象について検討を行ってきた[1)]。本研究においては鉄ポルフィリン修飾電極[2)]を用いて、THP-1 細胞に薬剤刺激を行った際に呼吸バーストにより産生される ROS の一種であるスーパーオキシドアニオンラジカル（O_2^{-}・）について、界面活性剤で細胞破壊した際の産生挙動を検討した結果を報告する。Fig.1 に鉄ポルフィリン修飾電極を用いた THP-1 細胞から O_2^{-}・を検出する概念図を示す。

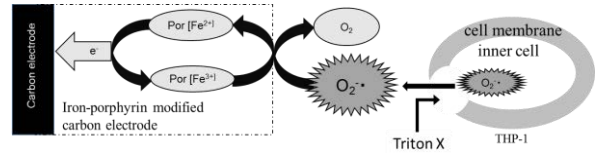


Fig.1 鉄ポルフィリン修飾電極を用いた細胞内 O_2^{-}・の電気化学的検出概念図

２．実験

2.1 鉄ポルフィリン修飾電極の作製

ジクロロメタン 0.5 mL に、FeT3ThP を 0.0182 g、過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)を 0.0171 g、1-メチルイミダゾールを 10 μL 溶解し、モノマー溶液とした。サンプルホルダーにモノマー溶液と BAS 製のカーボン電極(φ1 mm)と白金を挿入し、0~2 V vs. Ag/Ag^{+}の電圧を掃引速度 50 mV/s で 23 回掃引させ電解重合を行い、鉄ポルフィリン修飾電極を作製した。

2.2 THP-1 細胞の O_2^{-}・検出

四角柱ウェル(容積 216 μL)に THP-1 細胞(3.0×10^6 cells/well)を挿入した。ウェルに測定溶液として 11.4 mM グルコース含有リン酸緩衝液(10 mL)を入れ、対極に白金(2.5×2.5 mm)、参照極に Ag/AgCl 電極、作用極に鉄ポルフィリン修飾カーボン電極(φ1 mm)を細胞近傍に設置した。作用極に+0.5 V vs. Ag/AgCl の電圧を印加し、サンプリングタイム 1 sec として、O_2^{-}・の酸化電流のアンペロメトリーを行った。2 μM phorbol 12-myristate 13-acetate(PMA)を滴下し、20 分後最終濃度 0.01 wt%となるように Triton X を滴下した。また、測定溶液に Superoxide dismutase (SOD)を予め 400 U/mL に調整し、O_2^{-}・消去剤存在下での検出を行った。SOD 有無それぞれ 3 回実験を行った。

３．結果および考察

Fig.2 に細胞数の変化に伴う O_2^{-}・検出のアンペログラムを示す。細胞数の減少に伴い、酸化電流値の減少を確認した。Table 1 に Triton X 滴下に伴う THP-1 細胞の生存率の経時的変化を示す。Triton X 滴下 1 分後、5 分後、60 分後の生存率をそれぞれ計測した。Table 1 より滴下 1 分後に 77 %の減少が見られ、5 分後には 5 %の生存率しかないため、細胞内のミトコンドリア破壊による O_2^{-}・検出の可能性が示唆される。

Table 1 Triton X 滴下に伴う THP-1 細胞の生存率の経時的変化

	Triton X滴下前	Triton X滴下後 1 min	Triton X滴下後 5 min	Triton X滴下後 60min
生存率	95 %	18 %	5 %	1 %

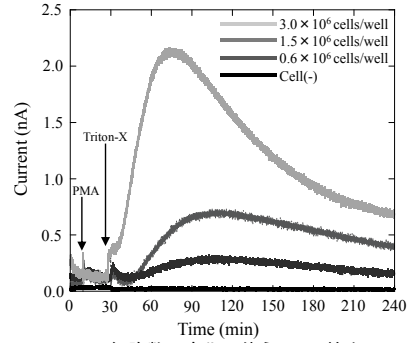


Fig.2 細胞数の変化に伴う O_2^{-}・検出のアンペログラム

参考文献

(1) H. Kikuchi, A. Prasad, R. Matsuoka, S. Aoyagi, T. Matsue, S. Kasai, frontiers in Physiology, 05 February 2016 http://dx.doi.org/10.3389/fphys.2016.00025
(2) M. Yuasa, K. Oyaizu, A. Yamaguchi, M. Ishikawa, K. Eguchi, T Kobayashi, Y. Toyoda and S. Tsutsui, Polym. Adv. Technol. 2005; 16: 287–292

PS56

Radical Vapor Reactor で発生させた活性酸素による殺菌効果

○石川祥子[1,2]，見寄暢宏[1,2]，春山哲也[1,2,3]（九工大[1]，先端エコフィッティング研究センター[2]，JST ACT-C[3]）

Sterilizing Effect of reactive oxygen produced by Radical Vapor Reactor

Shoko Ishikawa[1,2],Nobuhiro Miyori[1,2] and Tetsuya Haruyama[1,2,3]
(Kyushu Institute of Technology,[1] Research Center for Eco-fitting technology,[2] JST ACT-C[3])

１．目的

活性酸素種とは、大気中の酸素分子よりも高い反応性を有している一方で、酸素と水から生成し、反応後は酸素と水に戻るという安全な酸素由来活性種の総称である。活性酸素種は空の電子軌道や不対電子をもつ為、強い電子引き抜き活性を有し、それが高い反応性となっている。しかし活性酸素種は高い反応性のため短寿命であり、定量的、高濃度に生成することが困難であった。当研究室では、酸素を放電によりオゾン化し、そこに紫外線照射をすることによって生成する原子状酸素（気相）が、接する水相との界面で、水素引き抜き反応を進行することを見出し、その相界面反応による効率的な活性酸素生成（一重項酸素:$^1O_2$,ヒドロキシラジカル:・OH）が可能であることを見出している(1) 。この反応を利用して活性酸素を生成し、対象物へ暴露できる装置 Radical Vapor Reactor (RVR) を荏原実業株式会社と共同開発し、上市している。

本研究では、この RVR により定量的に生成させ、菌体に曝露し、曝露した活性酸素の濃度と、その殺菌効果との関係を明らかにすることを目的としている。活性酸素は産業的に広く用いられている既存の殺菌法であるオゾン殺菌よりも高い反応性を有するため、オゾン殺菌で長時間の殺菌処理が必要であった細菌に対しても、短時間で殺菌処理できることが期待される。そのため、この活性酸素雰囲気により行う殺菌（RVR 殺菌）の殺菌効果を既存の殺菌方法であるオゾン殺菌と紫外線殺菌と比較した。また、装置内で生成する一重項酸素とヒドロキシラジカルの濃度をスピントラップ電子スピン共鳴法（st-ESR 法）により測定し、殺菌効果とこれらの濃度の関係について考察したので報告する。

２．実験

RVR による活性酸素種生成と曝露：RVR では、酸素プラズマ (オゾン) ガスを密閉された処理槽に導入し、そこで水ミストと混合しながら紫外線を照射する。この反応場で・OH と $^1O_2$ が生成する(1)。この活性酸素生成反応場に、処理対象物を置き、活性酸素種の曝露を行った。

RVR で生成・曝露する活性酸素の殺菌効果：RVR 殺菌と既存の殺菌法を含む六つの殺菌条件で殺菌処理を行った。殺菌対象としては細胞表層の構造に違いがあるグラム陰性細菌である大腸菌とグラム陽性細菌である枯草菌を殺菌処理し、コロニー形成の有無よりそれぞれの殺菌条件の殺菌効果を評価した。

RVR で生成・曝露する活性酸素濃度の st-ESR 法による定量：反応装置内で生成する活性酸素濃度をスピントラップ剤である 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO)、2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrroline-3-carboxamide (TPC) を各条件で処理した。その後、活性酸素種と反応したスピントラップ剤（スピンアダクト）を ESR 分析し、ESR スペクトルによる活性酸素の同定定量を行った。

３．結果および考察

まず、様々な殺菌条件の殺菌効果を比較することにより、殺菌効果とその原因となる要素の検討を行うため、六つの殺菌条件の殺菌効果を比較した。コロニーを形成しなくなるまでに必要な反応時間をそれぞれの条件で求め、コロニー形成しなくなる時間の長短で殺菌効果を示した。その結果、加湿なし RVR 殺菌、RVR 殺菌時に特に高い殺菌効果を得ることが明らかになった。

ESR 測定では、一分間あたりに反応槽内に生成する活性酸素濃度の測定と各条件における殺菌処理時の活性酸素濃度の測定を行った。その結果、短時間で大きな殺菌効果が得られた殺菌条件では、処理時間初期にヒドロキシラジカルが生成されていた。一方、長時間の殺菌が必要な条件では一重項酸素が高濃度に生成されていた。これらの結果から、ヒドロキシラジカルは低濃度で大きな殺菌効果をもち、一重項酸素は長時間の殺菌時に殺菌効果が表れるということが示唆された。

(1) K.Matuso, Y.Takatsuji, M.Kohno, T.kamachi, H.Nakata, and T.Haruyama.”Dispersed-phase Interfaces between Mist Water Particles and Oxygen Plasma Efficiently Produce Singlet Oxygen ($^1O_2$) and Hydroxyl Radical (・OH) . *Electrochemistry,*.**83**(9), 721-724 (2015).

PS57

電気めっき法による銅 - スズ異方性コア - シェル粒子の創製

○渡邉　七海[1]，岡　紗雪[1]，大間　伸彦[1]，高瀬　舞[2]，兵野　篤[1]，千葉　誠[1]（旭川高専[1]，室工大[2]）

Preparation of Cu-Sn Core-Shell particles by electroplating method

Nanami Watanabe,[1] Sayuki Oka,[1] Nobuhiko Oma,[1] Mai Takase,[2] Atsushi Hyono,[1] Makoto Chiba[1] (NIT, Asahikawa College,[1] Muroran. Inst. Tech.[2])

１．目的

機能性金属微粒子は、触媒や発光等の機能を有する材料として用いられている。中でも、コア - シェル粒子は、材質の組み合わせにより、二つの性質の付与もしくは新たな性質の発現にも期待できる。我々は、銅粒子をコア粒子として用いてスズのシェルで覆い、さらに一部銅が露出する異方性コア - シェル粒子の創製に取り組んだ。

２．実験

0.24 M 硫酸銅水溶液を出発原料として、ヒドラジン一水和物を用いて還元し、ゼラチンを保護剤として粒径約 1 μm の銅粒子を作成しコア粒子とした。銅粒子分散液中で電圧を印加して、銅板上に粒子を電着した後、その電極を用いて 1 M スズ酸ナトリウム水溶液中で粒子上に-50 mA の定電流電解めっきによりスズ層を析出して目的とする粒子を生成した。生成した粒子を超音波によって水中に再分散し、フィルターを用いて回収した。

生成した粒子を FIB - SEM/EDS 用いて観察した。

さらにスズシェル層の構造を調査するため、粒子を電着させた銅板と無処理の銅板を用いて、めっき直後に 5 mA 定電位アノード溶解を行い、シェル層の溶解挙動を調査した。また、XRD によって結晶構造を調査した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、FIB により生成粒子を割断した際の割断 SEM 像 (a)および EDS (b)によるスズマッピング図を示す。銅粒子表面に、不均一にスズ層が成長している事が分かる。これは、銅板上に電着した際に銅板 - 粒子、粒子 - 粒子の接着面にスズがめっきされず不均一なシェル層が形成されたことによると考えられる。

Fig. 2 に、銅粒子を電着させた銅板および銅板にスズめっきおよびアノード溶解を行った時の電位変化の一例を示す。どちらの試料においても、-1.0 V および-0.9 V (vs. Ag/AgCl) において電位の停滞が見られた。これらの電位は、それぞれ表面スズ層および銅スズ合金層の溶解に対応すると考えられる。XRD の測定結果からも両者に大きな差はなく厚さの差はあるものの、粒子表面にも銅板上と同様の層が形成されていると考えられる。

【粒子断面の分析は、北海道大学（共同利用施設：ナノ・マイクロマテリアル分析研究室）の複合ビーム加工観察装置を使用した】

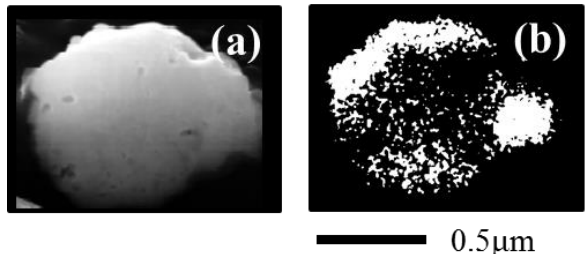


Fig. 1　Cross sectional images of the Cu-Sn particle. (a) SEM image (b) Sn mapping image

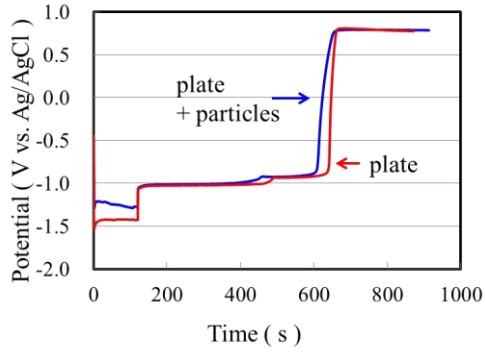


Fig. 2　Potential changes during electroplating followed by anodic dissolution of Sn on a Cu plate with Cu particles or a Cu plate.

PS58

クエン酸保護金ナノ粒子の有機薄膜修飾電極上への固定化制御手法

○吉谷 勇亮，田原 弘宣，相樂 隆正（長崎大院工）

A Method of Immobilization of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles on an Organic Film-Covered Electrode

Yusuke Yoshigai, Hironobu Tahara, Takamasa Sagara (Graduate School of Engineering, Nagasaki Univ.)

１．目的　金属ナノ粒子を固定化した機能性電極系を構築するため、量と配列の制御性が高い粒子固定化法が欠かせない。粒子表面への吸着能を有する末端基を溶液側に配置した有機単分子膜で予め電極表面を修飾する方法が一般的である。しかし、クエン酸保護金ナノ粒子（cit-Au-NP）など、粒子間に静電反発があると電極表面被覆率は 10%程度にとどまるという報告が大多数である。より大きな固定化量まで制御して被覆する方法に、低塩濃度での電着法がある[1]が、10 V を超える大きな印加電位で均一性が損なわれる可能性がある。Wang らは最近、cit-Au-NP を、+0.65 V（vs. SCE）に保ったグラッシーカーボン電極上に効率よく電着できると報告した[2]が、クエン酸の残存が系を複雑化する可能性が拭えない。

Au-NP の凝集性は保護剤がなければ極めて大きい。そのため、固定化の素過程が起こるときのみ保護剤を脱着すれば、効率的に固定化できるはずである。クエン酸は、pzc より十分 negative な電位では Au 表面から脱着する[3]。よって、脱着電位に設定した電極に衝突する cit-Au-NP が等電位になっている間、クエン酸が脱着し、固定化が促進すると予見できる。

本研究では、この機序による固定化を検討した。Au 電極基板を用い、pzc より negative 電位の印加を行う有効性と機構を明らかにすることを狙った。

２．実験　既報[4]に従い、四塩化金酸をクエン酸存在下で $NaBH_4$ 還元し、粒子直径 4 nm の cit-Au-NP 水溶液を得た。この溶液を、予め 4-mercaptopyridine（4-PySH）単分子層で修飾した多結晶金（poly-Au）電極表面と接触させた。接触中、電極電位（浸漬電位: E_s）を三極式構成で制御し、浸漬時間（t_s）依存性も測定した。固定化前後の電極の状態は、サイクリックボルタモグラム（CV）測定等で評価した。

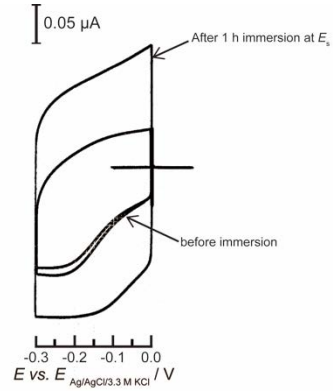


Fig. 1.　CV for a Au electrode (0.0201 cm^2) in Au-NP solution, before and after 1 h immersion at E_s = -0.30 V for t_s = 1 h (v = 50 $mV \cdot s^{-1}$)

３．結果および考察　cit-Au-NP 溶液中で様々な条件での浸漬後、CV の二重層充電電流は t_s と共に増大した。pH = 7.0 の 30 mM リン酸緩衝溶液（Pi）に移して測定した CV から、被覆率を見積もったところ、t_s(–0.30 V) = 1 h では、被覆率 50%程度に相当した。ただし、Pi 中では 4-PySH 吸着層の脱離によると推定される二重層電流増加分があるため、被覆率は過剰に見積もられた可能性あるが、開回路電位での電極表面被覆率が 10%であるのと比較すると、本研究で提案した手法の有効性は明らかである。図 1 には、浸漬溶液に浸したままで時間をおいて測定した CV の例を示した。CV から被覆率の変化を見積もる際には、Au-NP 表面の二重層容量を一定値とし、粒子直下の基板の容量は寄与しないものと仮定した。検討の結果、より短時間で被覆量を増やせる最適電位が存在すること、その範囲から外れる E_s < –0.75 V 及び E_s > +0.05 V では被覆率は大きく減少することがわかった。

本研究の方法は効果的であると言えるが、より確かな被覆法としての指針を提案するため、被覆量のより定量的な見積もり法と、直接の固定化状態の把握を検討中である。

【参考文献】　[1] N. Chandrasekharan, P. V. Kamat, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 67.　[2] Y. Wang, E. Laborda, B. J. Plowman, K. R. Ward, R. G. Palgrve, C. Damm, R. G. Compton, *Phys. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 3200.　[3] J. Kunze, I. Burgess, R. Nichols, C. B. Herman, J. Lipkowski, *J. Electrochemical. Chem.*, **2007**, *599*, 147.　[4] A. Toyota, T. Sagara, *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*, 2253.

PS59

α-Na_xFeO_2 (x= 0.7) におけるナトリウム脱離後の緩和解析

○田村明寛 [1]，高井茂臣 [1]，薮塚武史 [1]，八尾健 [2,3]（京大院エネルギー科学 [1]，香川高専 [2]，京大エネ理工 [3]）
Relaxation Structure Analysis of α-Na_xFeO_2 (x= 0.7) after Li-extraction
Akihiro Tamura[1], Shigeomi Takai[1], Takeshi Yabutuka[1] and Takeshi Yao[2,3] (Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ. [1], National Institute of Technology, Kagawa College[2], Institute of Advanced Energy Science, Kyoto Univ.[3])

1. 目的

これまで我々は、リチウムイオン二次電池電極材料の Li 挿入脱離直後から平衡状態に向かう経時的な構造変化を解析し、構造が緩和する過程やイオンの拡散挙動を明らかにしてきた。我々はこの手法を緩和解析と名付け、γ-Fe_2O_3[1,2]、$LiMn_2O_4$[3]、$LiFePO_4$[4]、$LiCoO_2$[5] および graphite[6] などのリチウム二次電池の電極材料について行った結果を報告してきた。本研究では、ポストリチウム二次電池として有望なナトリウム二次電池の正極材料 α-$NaFeO_2$ について Na 脱離後の緩和解析を行った。

2．実験

α-$NaFeO_2$ は固相法により合成した。Na_2O_2 (Kishida Chemical Co., Ltd. ; 90%)および γ-Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich Co. LLC.)を乳鉢で混合、静水圧プレス形成後、650℃で 12 時間焼成することで単相の α-$NaFeO_2$ を得た。試験極は、α-$NaFeO_2$、AB(導電助剤)および PVDF(結着剤) を 80:10:10 の重量比で混合し、NMP を加えアルミホイル上に塗布、乾燥させて作製した。対極は金属ナトリウムを、電解液は 1M $NaPF_6$ (EC:DMC = 2:1)を用いて二極式セルを作製した。電流密度 0.01C で、$Na_{0.7}FeO_2$ まで充電した。充電終了後直ちに試験極をとりだし、アルゴン雰囲気下で 15°≦2θ≦75°の範囲で X 線回折測定を行った。リートベルト解析は六方晶($R\bar{3}m$)の Na-rich、Na-lean 相および単斜晶($C2/m$)の 3 相共存を仮定して行なった。

3．結果および考察

図 1 に Na 脱離停止後 2～50 時間後における $Na_{0.7}FeO_2$ の 16°および 41°付近の X 線回折ピークプロファイルを示す。単斜晶、六方晶の Na-rich および Na-lean 相のピークの指数をそれぞれ hkl_M, $hkl_{H,rich}$ および $hkl_{H,lean}$ で示した。いずれも緩和に伴い単斜晶の強度が減少し、六方晶の Na-lean 相が増加した。30°≦2θ≦40°の領域でリートベルト解析を行いモル分率の変化を調べたところ、図 2 のように変化することがわかった。Na 脱離時には単斜晶相のモル分率が高い値を示すが、緩和に伴い六方晶の Na-lean 相のモル分率が増加した。単斜晶相はより Na 脱離量が多い領域で出現することが知られているが、Na 層間が広いため Na の拡散に有利であると考えられ、Na 脱離時に過剰に形成したと考えられる。しかし Na 脱離を停止すると次第に熱力学的に安定な Na-lean 相に変化するものと考えられる。

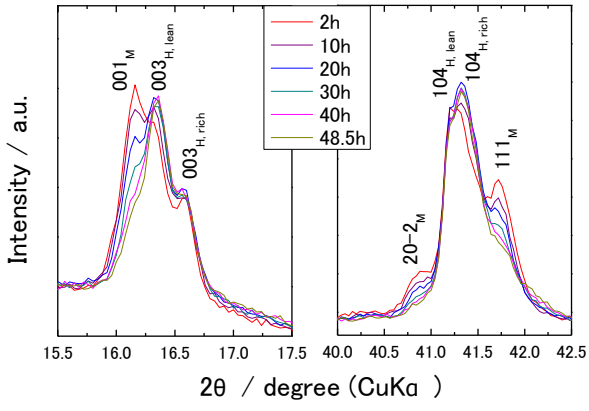


図 1　Na 脱離後の X 線回折ピークプロファイルの変化

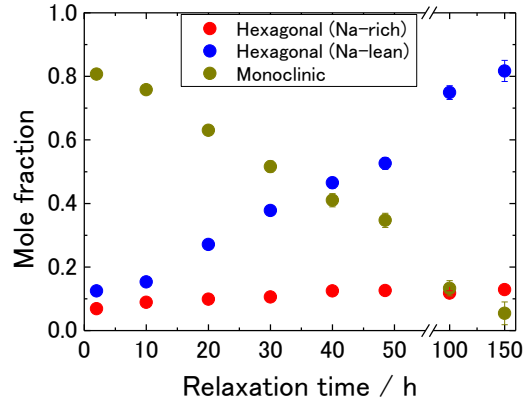


図 2　各相のモル分率の変化

[1] S. Park, M. Oda, and T. Yao, *Solid State Ionics*, **203**, 29-32 (2011). [2] S. Park, S. Ito, K. Takasu and T. Yao, *Electrochemistry*, **80**, 804-807 (2012). [3] I. S. Seo, S. Park, and T. Yao, *ECS Electrochem. Lett.*, **2**, A6-A9 (2013). [4] S. Park, K. Kameyama, and T. Yao, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **15**, A49-A52 (2012). [5] I.Seo, S.Nagashima, S.Takai and T. Yao, *ECS Electrochem. Lett.*, **2**, A72-A74 (2013). [6] T. Kitamura, S. Park, S. Takai, and T. Yao, 225th *Meet. Electrochem. Soc.,* Abstract #1637 (2014).

PS60

ポーラスシリコン電極における Tb^{3+}・Co^{2+}系水溶液の電気化学

○八十嶋 珠仁，深見一弘，北田 敦，邑瀬邦明（京大院工）
Electrochemical Behavior on Porous Silicon Electrodes in Aqueous Solution containing $Tb^{3+}$and Co^{2+}
Juni Yasoshima, Kazuhiro Fukami, Atsushi Kitada, and Kuniaki Murase (Dept. Mater. Sci. Eng., Kyoto Univ.)

１．目的

テルビウム（Tb）は希土類の一種であり，その磁性や光学特性が注目されている．拡大を続ける需要に対応するため，再利用に資する採種プロセスが求められている．現行の採取プロセスはコストや環境負荷が大きい．一方，水溶液系からの電析プロセスは比較的安価で環境親和性が高いことが特徴であるが，希土類の標準電極電位は水素発生電位に対して大きく卑であるため水溶液系からの電析は困難である．

Tb はコバルト（Co）と合金を形成し水溶液からの合金電析が可能であると過去に報告されているが [1]，水素発生を伴うため合金析出の電流効率は極めて低い．著者らはポーラスシリコン電極を用いた金属電析において，疎水性ナノ細孔内で著しく金属電析が促進されることを報告している [2]．また，比較的卑な金属である亜鉛であっても，水素発生を抑制して高効率に電析が進行することを明らかにしている [3]．これらの知見に基づき細孔内で Co-Tb 合金の析出反応を促進することで，高効率な希土類回収が可能か検討した．本研究では銅（Cu）平板上における Tb^{3+}・Co^{2+}系水溶液の電気化学挙動を先ず検討し，その結果を踏まえてポーラスシリコン電極を用いた電気化学挙動について調査した．

２．実験

Cu 平板を作用極とし，pH 2.15 の 0.2 M $TbSO_4$ + 0.2 M $CoCl_2$ + 0.5 M H_3BO_3 水溶液を用いてリニアスイープボルタンメトリーを行った．また–1.2 V および–1.3 V（*vs.* Ag|AgCl sat. KCl）で定電位電析を行った．その後 SEM による観察，EDS および XRD により析出物の評価を行った．

Cu 平板電極の結果をもとに，平均孔径 2 nm，深さ約 2 μm のミクロポーラスシリコン上で合金電析を試みた．なお，使用したミクロポーラスシリコンは比抵抗 10-20 Ω cm の n–Si(100) を 22 wt.%フッ酸溶液（48 wt.% HF : ethanol = 1 : 1.7 in volume）にて，2.0 mA cm^{-2} の定電流で陽極酸化し作製した．

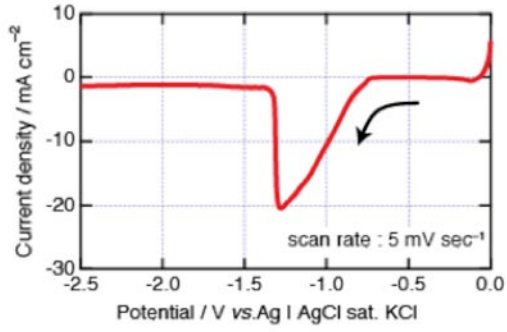


Figure 1. Cu 平板上におけるリニアスイープボルタモグラム．

３．結果および考察

Cu 平板上におけるボルタモグラムを Figure 1 に示す．–0.7 V から還元電流が立ち上がった後，–1.3 V 付近で還元電流の急激な減少がみられる．–1.2 V および–1.3 V の定電位電析で作製した試料の EDS 分析によると，–1.2 V での試料からは Co のみが，–1.3 V の試料では Co と Tb が 2:1 (at.%)の割合で検出された．それぞれの試料の XRD 測定結果を Figure 2 に示す．–1.2 V の試料では Co のピークが確認された．一方，–1.3 V の試料では基板の Cu ピークのみが確認された．これらの結果から，ボルタモグラムにおける急激な還元電流の減少は Tb を含むアモルファス状の析出に由来すると考えられる．ミクロポーラスシリコンを用いて–1.2 V で電析を行ったが，Tb 含有析出物はポーラス層の表面でのみ析出し，細孔内で析出物は検出されなかった．

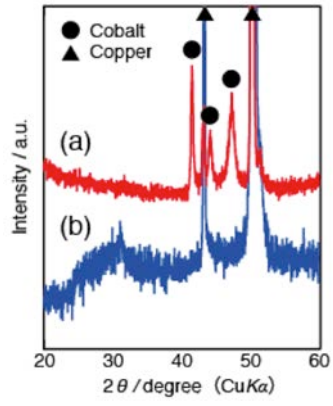


Figure 2. Cu 平板上での定電位電解により得られた析出物の XRD 回折パターン．(a)は–1.2 V で，(b)は–1.3 V で作製した試料の回折パターンを示す．

参考文献

(1) R. Mishra *et al*., *J. Electrochem. Soc.* **153**, C422 (2006).
(2) A. Koyama *et al*., *J. Phys. Chem. C* **119**, 19105 (2015).
(3) R. Koda *et al*., *ECS Electrochem. Lett.* **2**, D9 (2013).

PS61

格子歪を抑制した二相系電極材料 $LiFePO_4$ の出力特性と非平衡挙動

○吉成崇宏[1]，加藤愛梨[1]，森　拓弥[1]，折笠有基[1]，西島主明[2]，大平耕司[2]，江崎正悟[2]，末木俊次[2]，
大谷拓也[2]，上村雄一[2]，福田 勝利[1]，小山幸典[1]，内本喜晴[1]（京大[1]，シャープ[2]）

Non-equilibrium behavior of lattice strain controlled $LiFePO_4$
Takahiro Yoshinari,[1] Eri Kato,[1] Takuya Mori,[1] Yuki Orikasa,[1]
Motoaki Nishijima,[2] Koji Ohira,[2] Shogo Esaki,[2] Toshitsugu Sueki,[2] Takuya Ootani,[2] Yuichi Kamimura,[2]
Katsutoshi Fukuda[1], Yukinori Koyama[1], and Yoshiharu Uchimoto[1] (Kyoto Univ.,[1] Sharp Co., Ltd.[2])

1．目的

リチウムイオン電池は電気自動車の動力源等に期待されており、入出力特性のさらなる向上が不可欠である。本研究では、安価な鉄を主成分とする二相系電極材料 $LiFePO_4$ に着目した。二相間の格子体積差を小さくすることで電池寿命が従来の 6 倍以上に延伸したという報告[1]があるが、その入出力特性については十分な検討・解析がなされていない。また動的な電気化学反応進行下では系は非平衡状態にあり、その解析が必要となる[2]。そこで本研究では、格子歪の小さい材料を用いて速度論的な解析を行い、高速充放電特性を発現する二相系電極材料の設計指針確立を目指した。

2．実験

格子体積の大きい材料として未置換の $LiFePO_4$（Undoped）を、小さい材料として $Li(Fe_{0.95}Zr_{0.05})(P_{0.9}Si_{0.1})O_4$（Z2S）を用いた。レート特性を Li 金属を対極とした二極式セルにより評価した。時間分解 X 線回折（TR-XRD）測定を SPring-8 BL28XU で行った。

3．結果および考察

充放電測定の結果を Fig. 1 に示す。低レートでは Undoped と Z2S のいずれも充放電容量にほぼ差はなかったが、高レートになるほど両者の差が開き、Z2S は高い入出力特性を示した。また開回路電圧測定により、Undoped と Z2S は中間組成に電位平坦部を有し、いずれも二相共存反応で反応が進行していることを確認した。

1C の初期充電過程における TR-XRD 測定の結果を Fig. 2 に示す。Undoped では典型的な二相共存反応が観察された。一方で Z2S では母相である LFP 相の領域が非常に広く、全 Li 量の 6 割程度までそのピークを確認できた。また Undoped に比べて LFP 相と反応時に出現する FP 相が共存している領域が狭い。これらの結果から、Z2S では相変化に速度論的な遅れが生じて反応の大部分は相分離せず、単相ライクで進行していると予想される。また 10C における充放電時の TR-XRD 測定から、その傾向がより顕著に現れることを確認した。以上より、格子歪を抑制すると熱力学的には不安定だが速度論的には安定な別の反応経路を経由し高速充放電特性が向上することを、非平衡状態における解析により明らかにした。これは今後の二相系電極材料のさらなる高入出力化を実現するための重要な知見となる。

(1) M. Nishijima, T. Ootani, Y. Kamimura, T. Sueki, S. Esaki, S. Murai, K. Fujita, K. Tanaka, K. Ohira, Y. Koyama and I. Tanaka, *Nat. Commun.*, **5** (2014).
(2) Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto and Z. Ogumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5497 (2013).

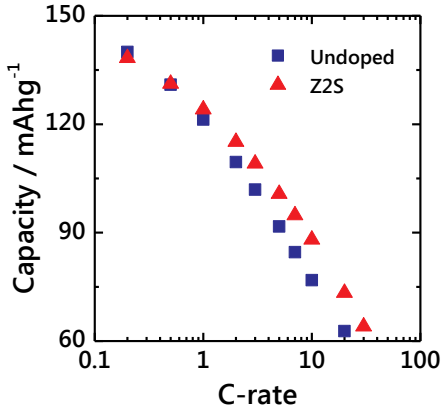


Fig. 1. Rate performance of Undoped and Z2S.

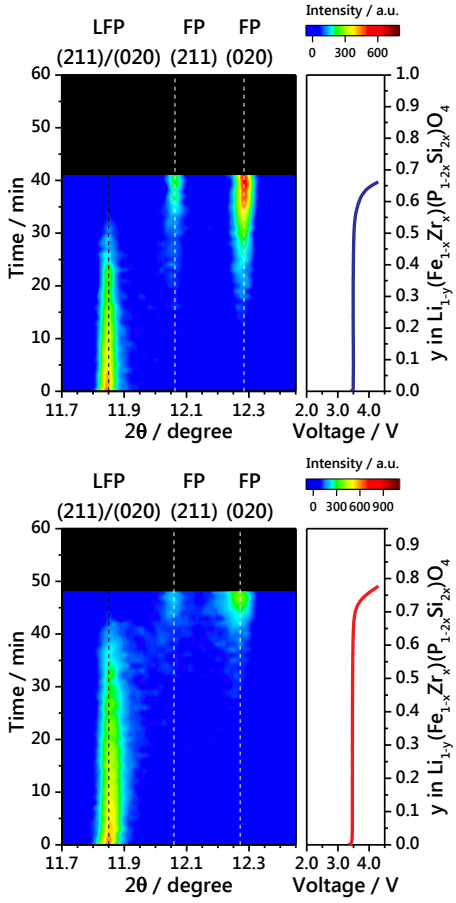


Fig. 2. TR-XRD patterns of (a) Undoped and (b) Z2S.

PS62

ポリチオフェン類の電解合成反応と重合膜特性に及ぼすホスホニウムイオン液体の効果

○西畑慶一[1]，綱島克彦[1]，松宮正彦[2]，小野恭史[3]
（和歌山工業高等専門学校[1]，横浜国立大学[2]，富山大学[3]）

Electrosynthesis of Polythiophenes and Effect of Phosphonium Ionic Liquids on the Polythiophene Film Properties

Keiichi Nishihata,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Masahiko Matsumiya,[2] and Yasushi Ono[3]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Yokohama National University,[2] Toyama University[3])

１．目的

イオン液体は常温で液体の有機塩であり，イオン種の組み合わせが豊富で，通常の分子性液体とは異なる物理化学特性を示すことから，種々の電気化学系に用いる新規電解質として期待されている[1]．その応用例の一つとして，導電性高分子合成における電解質として用いる試みが挙げられる．これまでに我々は，従来型の高導電性イミダゾリウムイオン液体をピロールの電解重合に適用することによって，重合膜中へのイオン種のドーピングを促進させ，重合膜に高い導電性を付与できることを報告してきた[2]．このように，導電性高分子の導電特性をイオン液体によってチューンする一つの方法を提案してきたが，これまで我々がデザインしてきた四級ホスホニウム型イオン液体については十分な知見が得られていなかった．そこで本研究では，種々のホスホニウムイオン液体をポリチオフェン類の電解合成反応に適用し，得られた重合膜の特性解析を行いながら，ホスホニウムイオン液体によるドーピング効果について検証した．

２．実験

ホスホニウムイオン液体を電解液としたチオフェン類の電解重合反応を，白金または透明電極（ITO）を作用極とする三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー（CV）により精査した．さらに，有機電解液中で重合したポリチオフェン膜を洗浄後，ホスホニウムイオン液体中で CV 測定を行い（200 mVs^{-1}, 500 cycles），イオン液体のドーピング能を評価した．重合膜の導電性および熱安定性については，それぞれ直流４端子法による電気抵抗率の測定および熱重量分析（TGA）により測定した．

３．結果および考察

Triethylpentylphosphonium bis(fluorosulfonyl)amide（P2225-FSA）及び Triethylpentylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide（P2225-TFSA）イオン液体中におけるポリチオフェン膜の CV サイクル特性を Fig. 1 に示す． P2225-FSA 系及び P2225-TFSA 系のいずれの場合も，ポリチオフェン膜は可逆的な酸化還元応答を示した．これらの酸化還元電流は，サイクルを重ねるごとに一時的に増幅し，その後再び減衰する傾向が見られた．この酸化還元ピークはアニオン種のドープ・脱ドープによるものと推測される．また，酸化還元電流の増幅は P2225-TFSA よりも P2225-FSA の場合に高くなることが分かった．この傾向は，FSA アニオン型イミダゾリウムイオン液体をポリピロールの CV サイクリングに用いた場合にも同様に観測されており[2]，FSA アニオン型イオン液体のドーピング能に関する優位性が示唆された．さらに，ポリチオフェン重合膜の電気抵抗率や熱安定性に及ぼすホスホニウムイオン液体の効果についても議論する予定である．

(1) M. Armand, et al, *Nat. Mater.*, **621**, 8 (2009).
(2) K. Tsunashima, et al, *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, G1 (2014).

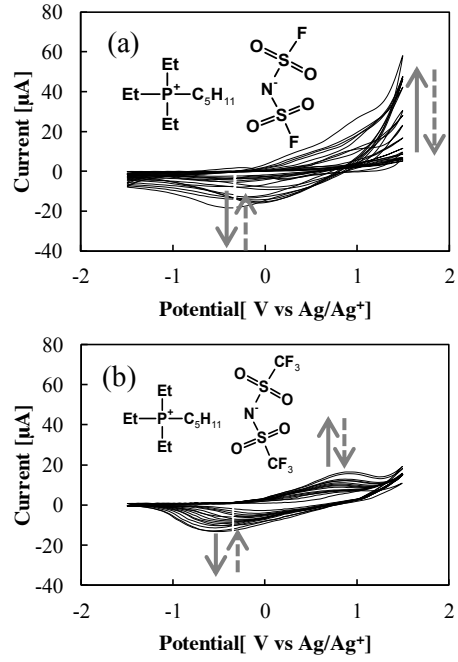


Fig. 1 Cycling characteristics for electrochemical activity of polythiophene in (a) P2225-FSA and (b) P2225-TFSA.

PS63

高 La/W 比領域におけるタングステン酸ランタンの合成とプロトン伝導特性

○小城元，大友順一郎（東京大学）

Preparation of lanthanum tungstate in high La/W ratio and evaluation of proton conductivity

Gen Kojo, and Junichiro Otomo, (The Univ. of Tokyo)

１．緒言

近年、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の効率を上げる手段として、プロトン伝導性電解質を使用し 500°C 付近の中温で作動する中温作動形燃料電池 (p-ITFC) が注目されている。しかし、中温域で化学的安定性と高いプロトン伝導性を併せ持つ固体電解質材料は未だ開発途上である。そこで本研究では、タングステン酸ランタン ($La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2}v_{2-3x/2}$: LWO) に着目した。既往報告によると、LWO に対する La サイトや W サイトへのドープはプロトン伝導率の著しい向上には寄与していない[1, 2]。また、DFT 計算の結果から、プロトンの拡散は La とのみ結合している O を介在して生じていることが示唆されている[2]。しかし、LWO に関する既往報告は試料が単相で合成できるとされている領域 (5.2≦La/W≦5.7) 付近を対象としたものに留まっている。そこで本研究では、La/W 比が 6.0 以上の領域での試料合成とキャラクタリゼーションと電気化学測定を行った。その上で、構造変化がプロトン伝導率に与える影響を評価した。

２．実験

測定用試料は、クエン酸重合法を用いて作製した。硝酸ランタン六水和物とタングステン酸アンモニウムを両論比で計りとり、それぞれクエン酸水溶液と混合して撹拌しながら 80°C で 1 h 加熱した。加熱後 2 つを混合し、アンモニアで中和した後 120°C で 1 h 加熱した。ゲル状になった試料を 200°C で 5 h 仮焼し、黒色粉末を得た。その後、640°C、900°C、1200°C で焼成を行い、ボールミルで 24 h 粉砕し、乾燥後 LWO の粉末を得た。粉末を 10 mmφ のペレットに成型し、1700°C で焼成を行った。導電率測定のための電極は、Pt ペーストをペレットの両面に塗布し、930°C で 1 h 焼成することで得た。以下、例えば La/W 比が 6.0 の試料を LWO60 と表記する。試料のキャラクタリゼーションは X 線回折測定 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線光電子分光法 (XPS) 、示唆熱重量分析 (TGA) を用いて行った。導電率測定は、交流インピーダンス法を用いて 200~800°C、10~10^7 Hz、3% 加湿アルゴン雰囲気下で行った。

３．結果および考察

La/W 比を 6.3 から 6.9 (LWO63~LWO69) まで変化させ作製した試料の XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。LWO63~LWO67 に関しては LWO 以外のピークは観測されなかった。一方、LWO69 に関しては 2θ = 30°付近に La_2O_3 のピークが観測された。1700°C 焼成によってこれまで報告例がなかった La/W 比が 6.0 以上の領域における試料の単相合成に成功したと考えられる。XPS 測定により W の価数を分析した結果、いずれの試料中の W も 6 価で存在していることがわかった。次に、交流インピーダンス測定結果から導電率を算出した (Fig. 2) 。500°C における導電率を比較すると、LWO65 までは La/W 比と共に上昇し、LWO67 以降は減少した。結晶格子に発生した歪みによる格子の対称性の低下が原因と考えられる。

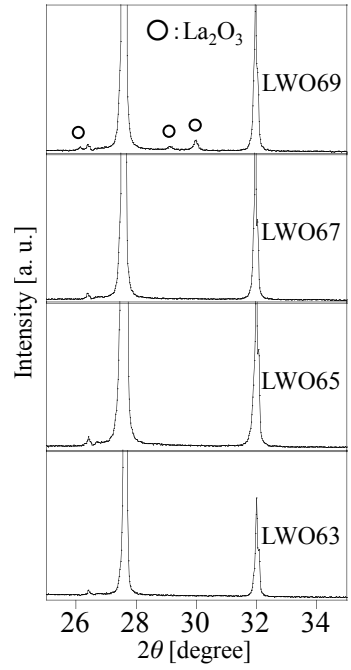


Fig. 1 LWO63~69 の XRD 測定結果 (2θ = 25~35°)

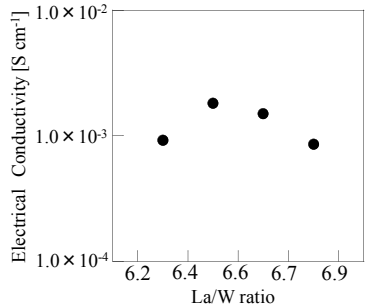


Fig. 2 La/W 比と 500°C における導電率

４．結言

La/W 比が 6.0 以上の試料を作製したところ、焼成温度を 1700°C にすることで 6.3≦La/W≦6.7 の領域における LWO の単相合成に成功した。導電率測定を行った結果、格子に歪みがない試料では La/W 比と共に導電率が上昇し、格子安定化による導電率向上の可能性が示唆された。

参考文献

[1]A. Magraso et al., *J. Mater. Chem. A*, (2014) 12630. [2]大友 他, *電気化学会第 81 回大会要旨集* 1G11 (2014).

PS64

Enhanced high voltage performance of electrolyte for electrochemical double layer capacitors

○ Cheong Kim[1], Shigeto Okada[2], Hiroki Habazaki[3], Han-Joo Kim[4], Soo-Gil Park[1]

(Chungbuk Nat`l Univ.[1], Kyushu Univ.[2], Hokkaido Univ.[3])

Electrochemical performance of electrolyte for electrochemical double layer capacitor

Cheong Kim,[1] Shigeto Okada,[2] and Hiroki Habazaki[3], Han-Joo Kim, Soo-Gil Park[1]

(Chungbuk Nat`l Univ.,[1] Kyushu Univ.,[2] Hokkaido Univ.,[3] Pureechem[4])

---

1. Introduction

Electrochemical double-layer capacitors (EDLCs) are interested in application of energy storage system (ESS) because it has strong power density, fast charge/discharge time and long cycle life. [1-2] However, the maximum accessible potential window of such devices is usually limited by electro-decomposition of the electrolyte or solvent, and these devices should not be charged beyond a voltage that can cause degradation of these components. Since electrolytes bear localized charges, they often have lower electrochemical stability than neutral solvent molecules. [3] Therefore, high operating cell voltage is still required for a supercapacitor to have good performance. To improve the electrochemical performance, wider potential windows of electrolytes are must required. In this study, we compared the electrochemical performance of 1M SP_2BF_4 / EC : DEC (1:1) electrolyte at EDLC system added GBL additives for enhanced electrochemical performance at high operating voltage. Also, we observed the change of electrode surface after the measurement of rate capability.

2. Experimental

We prepared the cell for measurement of electrochemical properties. CEP-17 (active material), Super-P (electrical conductor), and CMC/SBR (binder) was mixed for electrode. Al etching foil was used by current collector. Electrolyte was synthesized by added the GBL X vol% (X=0, 5, 10, 15, 20) in 1M SP_2BF_4 / EC : DEC (1:1) electrolyte for improvement of electrochemical properties at high voltage. The mixture was stirred vigorously at 25 °C for 24 h. The cells were assembled in an argon-filled glove box with the prepared electrode and GBL X vol% (X=0, 5, 10, 15, 20) in 1M SP_2BF_4 / EC : DEC (1:1) electrolyte. We measure electrochemical property such as impedance and rate capability at 3.5 V.

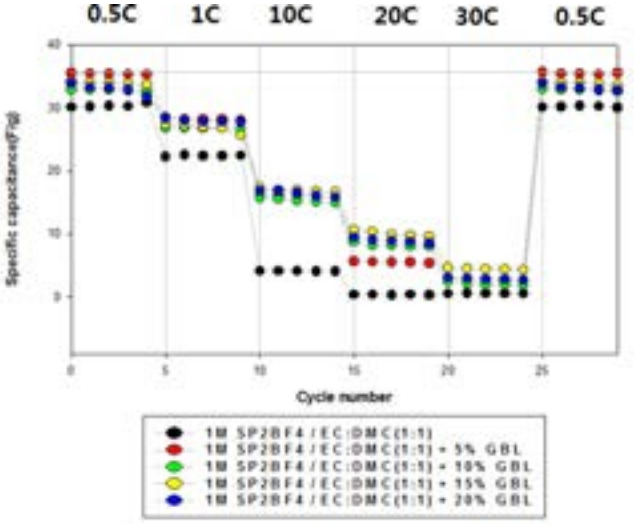


Figure 1. Rate capability of the X % (X=0, 5, 10, 15, 20) GBL in 1M SP_2BF_4/EC:DMC(1:1) electrolyte.

3. Result & Discussion

Figure 1 show the rate capability of the X % (X = 0, 5, 10, 15, 20) GBL in 1M SP_2BF_4/EC:DMC(1:1) electrolyte at 3.5 V. Rate capability of 1M SP_2BF_4/EC:DMC(1:1) electrolyte was improved by addition of GBL. Especially, 5 % GBL in 1M SP_2BF_4/EC:DMC(1:1) electrolyte was observed highest capacity maintenance compared with different ratio of additives and non-additive electrolyte. After measurement of rate capability, we observed STEM image for observation the change of electrode surface. As a result, activated carbon's particle size and surface layer thickness was increased by cycle number.

[1] M. P. S. Mousavi, B. E. Wilson, S. Kashefolgheta, E. L. Anderson, S. He, P. Buhlmann, and A. Stein *ACS Appl. Mater. Interfaces* ***8****, 3396* (2016)

[2] R. Kotz and M. Carlen *Electrochim. Acta* **45**, 2483 (2000)

[2] E. J. Olson and P. Buhlmann *J. Electrochem. Soc.* **160**, A320 (2013)

PS65

パルス反転電流を用いたニオブの電解研磨に関する研究

○川村 翔磨[1], 八代 仁[1], 呉 松竹[1], 井田 義明[2], 仁井 啓介[2], 文珠四郎 秀昭[3]
（岩手大院[1], マルイ鍍金工業[2], 高エネルギー加速器研究機構(KEK)[3]）

Electropolishing of niobium using pulse/pulse reverse power

Shoma Kawamura,[1] Hitoshi Yashiro,[1] , Yoshiaki Ida[2], Keisuke Nii[2], and Hideaki Monjushiro[3]
(Iwate Univ.,[1] Marui Galvanizing Co., Ltd.,[2] High Energy Accelerator Research Organization(KEK)[3])

１．目的

ILC(国際リニアコライダー)中の超伝導加速(SRF)空洞には高純度のニオブ(Nb)が用いられることになっており、その表面状態が SRF 空洞性能に重要な役割を果たすことから、良好な表面仕上げを得るための方法として電解研磨(EP)が利用されている[1]。

従来、Nb の電解研磨法として HF(55 wt%)と H_2SO_4(98 wt%)の混合溶液と直流電源が用いられている。Nb の電解研磨として有効である一方、この混合溶液が人体に対して危険性を持つことや、安全対策・廃液処理の為のコストがかかる等の問題点がある。従って HF を用いない EP プロセスの開発が望まれている。本研究では Inman らの研究[2]を参考にして 30 wt% H_2SO_4 中においてパルス反転電流を用いた EP 試験を行い、Nb の EP に最適な試験条件の検討を行った。

２．実験

電解液として 30 wt%H_2SO_4 を用いた。Nb(99 +%, Nilaco 製)試験片をテフロン製ホルダー(電解面積 : 1.13 cm^2)にセットし、作用極とした。対極としていくつかの金属電極(Al、Nb、Au、C、Pt)を用いた。電源にはバイポーラ電源 BP4610(NF 回路設計ブロック)を使用し、電気化学的測定(I-V 特性評価ならびに EP 試験)を実施した。パルス波形のパターン条件を Fig.1 に示す[2]。EP 試験前後の質量変化から研磨量を計算した。粗さ計 SJ-2100 (Mitutoyo)、FE-SEM(JSM-7001F)、EDX(JSM-7001F)を用いて EP 試験後の Nb 表面の分析を行った。

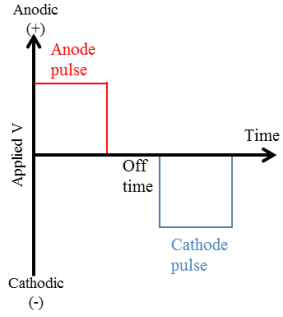


Fig.1. Pattern of pulse/pulse reverse waveform.

３．結果および考察

対極として Al 電極を用いた場合、EP 試験中に Nb 表面から多量の水素が発生し研磨は進行しにくかった。さらに EP 試験後の Nb 表面が茶褐色に変色した。

Nb 電極を対極として用いた場合、Nb の研磨は進行しにくく、EP 後の Nb 表面は荒れていた。

一方 Au 電極および C 電極を対極に用いた場合 EP 試験前後に Nb の質量変化が認められ、Nb 表面が研磨された。しかし C 対極ならびに Au 対極の溶解に起因すると考えられる溶液の変色が生じた。

Pt コートされた Ti 電極を対極として用いた場合、EP 試験の研磨レート(0.46 μm/min)および EP 試験後の表面粗さ(Ra=0.052 μm)が最も良好であった。また溶液の変色ならびに電極の劣化が見られなかったことから、Nb の EP 試験に用いる対極として有効であると考えられる。

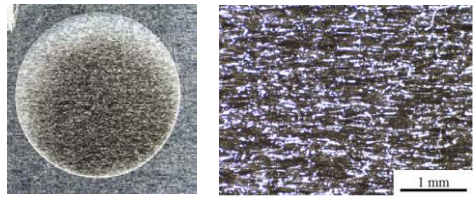


Fig.2. Surface appearence of the electropolished Nb. (CE:Ti) (a) whole image (b) magnified image

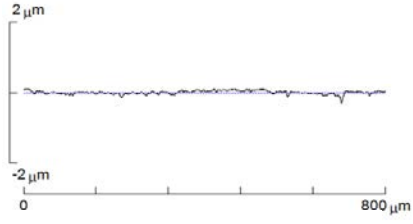


Fig.3. Surface roughness of the electropolished Nb (CE:Ti)

謝辞

本研究は東経連ビジネスセンター新事業開発・アライアンス助成を受けて実施しました。

(1) P. V. Tyagi, M. Nishiwaki, T. Noguchi, M. Sawabe, T. Saeki, H. Hayano, S. Kato, *Applied Surface Sci.*, **285P**, 778-782 (2013)
(2) M. Inman, E. J. Taylor, and T. D. Hall, *J. Electrochem. Soc.* **160** (9), E94-E98 (2013)

PS66

Ca を配位した金属フタロシアニン誘導体焼成物の ORR 活性評価

○山崎哲[1]，湯澤拓也[1]，小林以弦[2]，根本修克[2]，荒川学賜[2]，藤井智紀[2]，秋本雅史[3]，梅津一登[3]
(日大工院[1]，日大工[2]，イハラケミカル工業[3])

Oxygen reduction reaction of the metal phtalocyanine derivatives calciation things that coordinated Ca.
Satoshi Yamazaki[1], Takuya Yuzawa[1], Izuru Kobayashi[2], Nobukatsu Nemoto[2], Gakushi Arakawa[2], Tomoki Fuji[2], Masaji Akimoto[3], Kazuto Umezu[3], (Graduate School of Engineering Nihon Univ.[1], Col. of Engineering Nihon Univ.[2],Ihara Chemical Industry CO., LTD.[3])

１．目的

本研究は PEFC カソード極の非白金系触媒として，金属フタロシアニン誘導体焼成物の ORR 活性評価を行っている．Tetra amino Co Phthalocyanine と Tetra carboxy Metal Phthalocyanine を重合，焼成することで，炭素材料上に異なる金属を交互に配置し ORR 活性の発現を試みた．また触媒の金属を王水で除去したところ，活性が向上した．このため，ORR 活性は金属には無く，他の部位にあると考えられる．本実験は，中心金属を除去しやすい Ca にした触媒の ORR 活性を評価した．

２．実験

合成した Tetra amino Co Phthalocyanine – Tetra carboxy M Phthalocyanine(Fig.1, M = Co, Ni, Fe, Ca)を水素雰囲気下で 900℃，3 時間焼成した物を触媒として使用した．電極に触媒を塗布するインク液の作製は Ozaki らの方法[1]に従い行った．触媒の王水処理，LSV 測定は既報[2]に従い，電解質に 0.5 M H_2SO_4 水溶液 60 mL，電極回転速度 2000 rpm，掃引範囲 950 mV から -400 mV，掃引速度 1 mV / s で行った．酸素飽和時と窒素飽和時の電流値の差分を I_{diff} として ORR 活性を評価した．

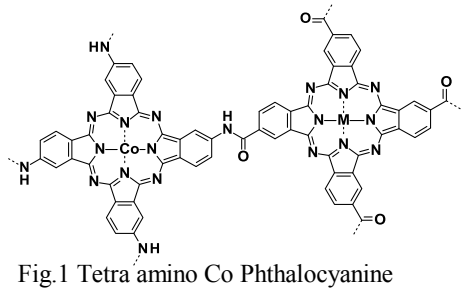


Fig.1 Tetra amino Co Phthalocyanine – Tetra carboxy M Phthalocyanine

３．結果および考察

王水処理前の触媒のボルタモグラムを Fig. 2 に示す．王水未処理の Co, Fe は約 500 mV，Ni は約 400 mV から還元電流が観測された．王水未処理の Ca は約 600 mV と他の金属よりも正電位であり，電位，電流値共に最も高い活性を示した．これは他の金属よりも Ca が除去されやすかったため，測定時の電解液よって Ca が除去された可能性が考えられる．次に王水処理後の触媒のボルタモグラムを Fig. 3 に示す．Co が約 600 mV，Ni，Fe が約 550 mV と王水処理により還元電位が正に移動した．王水処理後の Ca は約 600 mV と還元電位に変化は見られなかったが，Co，Ni，Fe よりも高い電流値を示した．

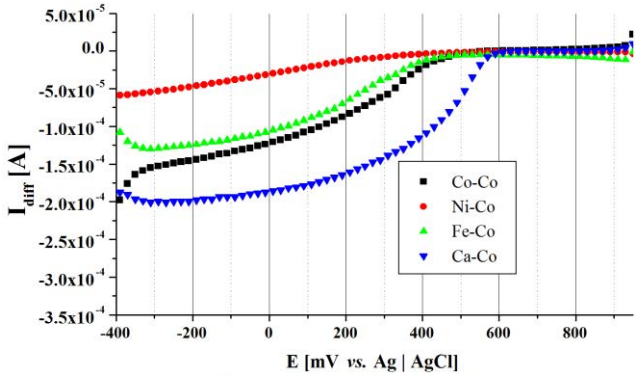


Fig.2 Voltammograms of ORR electrode at various calcinations of 900 ℃ and 3h in H_2.

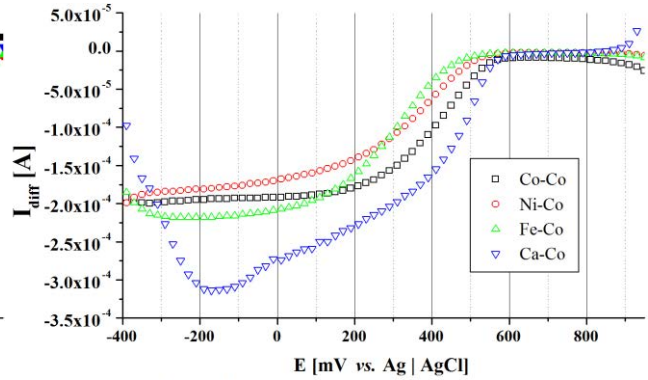


Fig.3 Voltammograms of ORR electrode at various calcinations of 900 ℃ and 3h in H_2 with aqua regia treatment.

(1) Jun-ichi Ozaki, *et al. Carbon*, **45** (2007) 1847–1853.
(2) Takuya Yuzawa, *et al.* 第24回MRS年次大会 (2014) I-P10-030

PS67

ニオブの電解研磨に用いる新規電解研磨液の研究

○川村 翔磨[1], 八代 仁[1], 呉 松竹[1], 井田 義明[2], 仁井 啓介[2], 文珠四郎 秀昭[3]
（岩手大院[1], マルイ鍍金工業[2], 高エネルギー加速器研究機構(KEK)[3]）

Development of new electrolytes for electropolishing of niobium

Shoma Kawamura,[1] Hitoshi Yashiro,[1] , Yoshiaki Ida[2], Keisuke Nii[2], and Hideaki Monjushiro[3]
(Iwate Univ.,[1] Marui Galvanizing Co., Ltd.,[2] High Energy Accelerator Research Organization(KEK)[3])

１．目的

ILC(国際リニアコライダー)計画において加速空洞用材料として高純度のニオブ(Nb)が用いられており、空洞内部の表面状態が空洞性能に重要な役割を果たすことから、良好な表面仕上げを得るための表面処理として電解研磨(EP)が利用されている[1]。

従来の Nb の電解研磨には、電解液に HF(55 wt%)と H_2SO_4(98 wt%)の混合溶液が用いられており、これを介して電流を流すことでニオブ表面に酸化皮膜が形成され、この酸化皮膜が溶液中で溶解することでニオブ表面が研磨される。しかし、この混合溶液は安全性に問題があるため、より安全性が高く環境負荷の小さい新規電解研磨液が求められている。本研究では HF-H_2SO_4 系に替わる Nb の電解研磨に有効的な新規電解研磨液の開発を目的とする。

２．実験

新規電解研磨液として 10 MNaOH、30 wt% H_2SO_4、80 wt%メタンスルホン酸+30 g/L フッ化水素アンモニウム混合溶液(以下メタンスルホン酸混合溶液と表記)[2] を検討した。Nb(99+%, Nilaco 製)をテフロン製ホルダー(電解面積 : 1.13cm^2)にセットし、作用極とした。対極には Al 板(10 M NaOH の場合のみ Ni 板)を用いた。SiC 紙を用いて Nb 試験片を#6/0 番で研磨してから EP 試験を実施した。EP 試験時間を 30 min、試験温度は 30, 50, 80 ℃とした。電源には直流電源 EX-750L2(高砂製作所)を使用し、電気化学的測定(I-V 特性評価ならびに EP 試験)を実施した。EP 試験前後の Nb 試験片の質量変化から研磨量を計算した。粗さ計 SJ-2100(Mitutoyo)、FE-SEM(JSM-7001F)、EDX(JSM-7001F)を用いて EP 試験後の Nb 表面を評価した。

３．結果および考察

電解液として 50℃の 10M NaOH を用いて定電圧(5 V, 10 V)で EP 試験を行った場合、Nb 表面に灰白色の酸化皮膜が生成し、研磨は進行しなかった。高温高電圧(80℃, 30 V)で EP 試験を行った場合、高いレート(8.2 μm/min)で Nb が溶解したが、表面状態は不均一であった。

30℃の 30 wt% H_2SO_4 を電解液とした場合、定電圧(5, 10 V)で EP 試験後 Nb 表面に青色の酸化皮膜が生成し、Nb は研磨されなかった。

30℃のメタンスルホン酸混合溶液を用いて定電圧(1, 5, 10 V)で EP 試験を行ったところ、1 V では Nb サンプル表面に灰白色の酸化皮膜が生成して研磨は進行しなかったが、5, 10 V の場合酸化皮膜は成長せず、表面は光沢を示したことから比較的良好に研磨されたと考えられる(0.12~0.17 μm/min)。一方、高電圧(20, 30, 40 V)で EP 試験を行った場合、Nb 表面に灰白色の酸化皮膜が成長した。

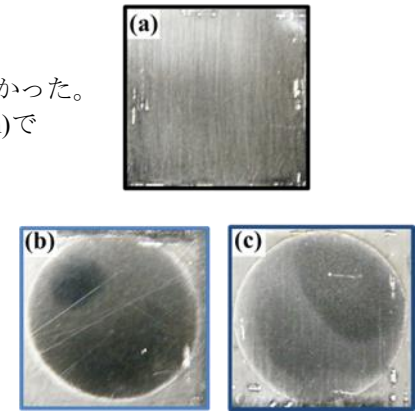


Fig.1. Surface appearance of Nb electropolished in methanesulfonic acid mixed solution. (a) before EP, (b) after EP (5 V, 30 min), (c) after EP (10 V, 30 min)

謝辞

本研究は東経連ビジネスセンター新事業開発・アライアンス助成を受けて実施しました。

(1) P. V. Tyagi, M. Nishiwaki, T. Noguchi, M. Sawabe, T. Saeki, H. Hayano, S. Kato, *Applied Surface Sci.*, **285P**, 778-782 (2013)
(2) 特開 2008-95192

PS68

オキシ水酸アパタイトエレクトレットの帯電状態および劣化挙動に及ぼす表面改質効果

○吉田夏弥，重本洋平，好野則夫，田中優実（東理大）

Surface modification effect of oxyhydroxyapatite ceramic electrets on charge state and deterioration behavior

Natsuya Yoshida, Youhei Shigemoto, Norio Yoshino, Yumi Tanka (Tokyo University of Science)

１．目的

環境中に存在する希薄なエネルギーを利用する静電式振動発電はメンテナンスフリー、小型化、ワイヤレスといった特徴を有するため、道路やインフラ設備などのセンサ用の電源として用いられることが期待されている。静電式振動発電は静電場を半永久的に保持するエレクトレット[1]が発電素子として用いられ、現在ポリマーエレクトレットが主に研究されているが、材料の特性上表面電位をさらに向上させるのは困難である。そこで我々は、イオン伝導性セラミックスである水酸アパタイト（$Ca_{10}[PO_4]_6[OH]_2$）の OH^-欠陥体であるオキシ水酸アパタイト（OHA）に着目し、3000 V を超えるエレクトレットの作製に成功している。しかし、OHA は親水性が高く、表面の付着水が電場を遮蔽し表面電位が減少することが課題である。そこで本研究では、水の付着を防止するためエレクトレットへの撥水処理を行い経時的に表面電位測定をすることで、表面改質における帯電状態および劣化挙動に対する効果を調べたので報告する。

２．実験

市販の水酸アパタイト粉末(アパタイト単斜晶、Wako）とポリビニルアルコール混合粉末を加圧成形し、大気下で 1400 ℃、2 時間熱処理することで、直径約 10 mm、厚さ約 1 mm の OHA 焼結体とした。さらに、焼結体の表面を研磨して金電極をスパッタリング法にて製膜し、200 ℃で 1 時間、8 kV の直流電界を印加することで OHA エレクトレットを作製した。この試料を p-OHA と表記する。撥水処理はフッ素系表面改質剤である $F[CF_2]_{10}CH_2CH_2Si[NCO]_3$[2]中に p-OHA を浸漬させた後、未反応の改質剤を除去するため溶媒で洗浄し、大気下で 2 時間乾燥させることで行った。ここで得られた試料を mp-OHA と表記する。各試料の物性は XRD 測定、表面状態を XPS 測定にて評価した。得られたエレクトレットの帯電状態はケルビンプローブ式の表面電位測定および熱刺激脱分極電流（TSDC）測定によって評価し、撥水処理による表面電位に対する影響は静電場シミュレーションを用いて計算的に確認した。

３．結果および考察

各試料について XPS 測定を行ったところ、撥水処理を行った試料の表面においてのみ、基材由来のピークに加えてフッ素のピークが観測され、表面改質剤による表面被覆に成功したことが示唆された。また、XRD 測定結果において、OHA 焼結体と p-OHA、mp-OHA の XRD パターンには明らかな差異は見られず、いずれも水酸アパタイトの基本構造に由来する単一相であることが確認できた。Fig. 1 は、p-OHA および mp-OHA を大気下に保持しつつ経時的に表面電位を測定した結果である。ここでは、各試料の測定開始時の表面電位を 100 %としているが、その実数値は撥水処理の有無によらず約 4000 V であり、撥水処理が OHA の初期の分極状態に対して大きな影響を及ぼさないことが確認された。一方、表面電位の経時変化に着目すると、p-OHA については、測定開始から 20 日間で 60 %程度まで表面電位が減少したのに対し、mp-OHA については、測定開始から 20 日間経過後も初期電位に対して 80 %程度の値を維持することが分かった。撥水処理による水の表面吸着に対する阻害効果が有効に作用したものと考えられる。TSDC 測定結果に基づく蓄積電荷の経時変化の変化を含む詳細については講演時に報告する。

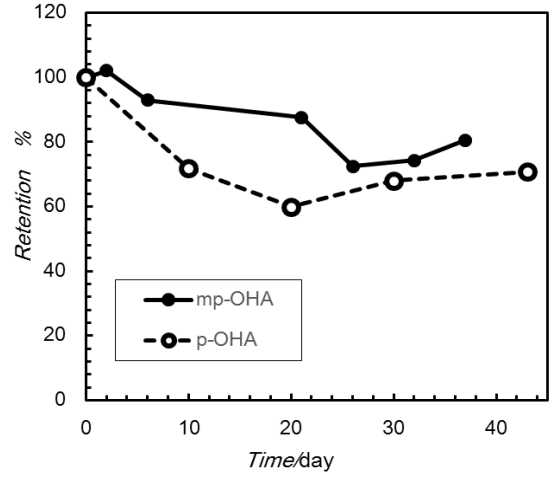


Fig. 1. Time course of surface potential of p-OHA and mp-OHA

[1]Y. Tanaka, M. Inada, N. Enomoto, J. Hojo and K. Yamashita, スマートプロセス学会誌, 1[4], pp. 167-177(2012)
[2]N. Yoshino, Y. Kondo, T. Yamauchi, *J. Fluorine Chem*., 79(1996)87-91

PS69

Electrochemical Application of Capacitive Deionization Process for Chemical Free Water Treatment

○Sun-Kyung You[1], Je-kyun Lee[1], Soo-Gil Park[2], Hong-Il Kim[1], Jae-woo Lee[3] (Tron Co., Ltd.[1], Chungbuk Natl Univ.[2], Sima CO., LTD[3])

Electrochemical Application of Capacitive Deionization Process for Chemical Free Water Treatment

Sun-Kyung You,[1] Je-Kyun Lee,[1] Soo-Gil Park[2], Hong-il kim[1] and Jae-woo Lee[3]
(Tron Co., Ltd.,[1], Chungbuk Natl Univ.[2] ,Sima CO., LTD[3])

---

1. Introduction

The volume of usable fresh water has been decreasing globally due to pollutions of river and underground waters. The pollution of underground water, resulted from phosphate and nitrate ions, eutrophicated. For the prevention of these problems, the need to disposal of nitrate and phosphate ion is currently growing day by day. This study is to confirm ion adsorption properties of nitrate ions and phosphate ion in high concentrate-synthetic waste water by using CDI(Capacitive Deionization) process.

2. Experimental

CDI cell was fabricated to confirm ion adsorption properties, and synthetic waste water made of 5,000ppm NH_4-N, 4,000ppm NO_3-N, 3,000ppm PO_4-P is used. In experiment method, batch type of charging 1 minute and discharging 3 minutes proceeded after inflow of synthetic waste water into CDI cell. Charging and discharging as 1 cycle, 40 cycles proceeded, and then treated waste water which drained out from discharge process analyzed with sampling.

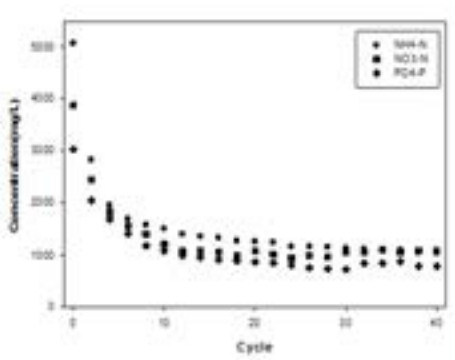


Fig 1. Variation of NH_4-N, NO_3-N, and PO_4-P concentration during the adsorption-

3. Results and Discussion

This study researched on ion adsorption properties for elimination of nitrate and phosphate ion in high concentrate -synthetic waste water using CDI process. As a result, it was confirmed that NH_4-N, NO_3-N, PO_4-P are respectively 79.61%, 72.10%, 73.97% adsorbed.

(1) Zou, L. Li, L., Song, H. and Morris, G. *Water Research*, **42** (2008) 2340-2348.
(2) Shou, Q., Guo, C., Yang, L., Jia, L., Liu, C. and Liu, H. *Journal of Colloid and Interface Science,* **363**, (2011) 481-489.
(3) Wang, J., Chen, M., Wang, C., Wang, J. and Zheng, J. *Journal of Power Sources*, **196**, (2011) 550-558.

PS70

バリウム／ゲルマニウム置換系アパタイト型ランタンシリケートのイオン伝導特性

○田村　俊介[1]，宗像　文男[2]，田中　優実[1]（東京理科大学[1]，東京都市大学[2]）

Ionic conductivity of Ba/Ge-doped lanthanum silicate oxyapatite

Shunsuke Tamura,[1] Fumio Munakata,[2] and Yumi Tanaka[1] (Tokyo university of science,[1] Tokyo city university.[2])

１．目的

発電効率が高く燃料選択性の高い固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、特にオンサイト型電源として今後の更なる普及が見込まれている。しかし、作動温度（800～900℃）の高さに起因する起動停止レスポンスの悪さや劣化の加速的進行、高価な耐熱性構成部材の利用による製造コストの増大などが課題となっており、これらの解決に向けて 600℃程度までの作動温度の低減が求められている。このような背景のもと、近年、500～700℃の「中温領域」において、広い酸素分圧範囲で純粋かつ良好な酸化物イオン伝導性（10^{-3}～10^{-2} Scm^{-1}）を示すアパタイト型ランタンシリケート（LSO: $La_{9.33+x}Si_6O_{26+1.5x}$）系化合物[1]の中温作動型 SOFC 用電解質としての利用に向けた研究が活発化してきた。LSO の酸化物イオン伝導は、c 軸方向に沿って配列する酸化物イオン近傍に導入された過剰な格子間酸化物イオンを介して生じることが示唆されている。また、その導電率は、La のサイト占有率の制御や、La および Si サイトの異種元素置換によって変化し、これは格子間イオン密度や格子サイズと相関するものと報告されているが詳細は明らかとはなっていない。本研究では今回、高いイオン伝導性を示すことが報告されている[2]ゲルマニウム置換アパタイト型ランタンシリケート（$La_{9.33+x}Ge_4Si_2O_{26+1.5x}$）を対象に、$La^{3+}$のサイト占有率を変化させることで格子間酸化物イオンの導入量を制御した系（$La_{9.33+x}Ge_4Si_2O_{26+\delta}$、$\delta \geqq 0$）及び La^{3+}を Ba^{2+}で部分置換することにより酸化物イオン欠損の導入量を制御した系（$(La_{1-y}Ba_y)_{9.33}Ge_4Si_2O_{26+\delta}$、$\delta \leqq 0$）の合成をそれぞれ試みるとともに、その組成や格子定数の変化が導電特性に与える影響を評価した。

２．実験

所定比の La_2O_3、SiO_2、GeO_2 および $BaCO_3$ を 1600℃で 6 時間熱処理し、$La_{9.33+x}Ge_4Si_2O_{26+1.5x}$ および $(La_{1-y}Ba_y)_{9.33+x}Ge_4Si_2O_{26+\delta}$ 焼結体（x=0～0.34、y=0～0.12）を作製した。以降、前者を L(9.33+x)、後者を L(9.33)-B(y) と表記する。各試料について、キャラクタリゼーションは XRD 及び ICP-AES 測定より行い、導電率は室温から 850℃の範囲で 50℃毎に行った交流インピーダンス測定（1～10^7 Hz、大気中）結果に基づき評価した。

３．結果および考察

ICP-AES 測定より、Ba 置換系焼結体試料における La と Ba の組成比は仕込み比とほぼ等しい値であることが示された。また、XRD 測定より、合成した焼結体試料がいずれもアパタイト構造に由来する単一相であることを確認した。各 XRD パターンから格子定数を算出したところ、格子間酸化物イオンの導入（$\delta \geqq 0$）が想定される L(9.33+x) 系においては有意な変化が見られなかったものの、酸化物イオン欠損の導入（$\delta \leqq 0$）が想定される L(9.33)-B(y) 系においては Ba 置換量の増大に伴う直線的な格子定数の増大が見られ、Ba の均一置換に成功していることが示唆された。Fig. 1 に、交流インピーダンス測定の結果より求めた Arrhenius プロットを示す。直線の傾きから算出した活性化エネルギーは約 1.1 eV であり、試料間で顕著な差異がなかったことから、δ の増減や格子定数の変化による伝導機構の変化は生じていないことが示唆された。Fig. 2 は、800℃における導電率 σ と δ との関係である。L(9.33+x)系（$\delta \geqq 0$）においては、δ の増大に伴って σ が向上する傾向を示した。これは格子間酸化物イオンが導電率の向上に寄与していることを示唆する結果といえる。一方、L(9.33)-B(y)系（$\delta \leqq 0$）においては、$|\delta|$ の増大、すなわち酸化物イオン欠損密度の増大とともに導電率が低下する傾向を示した。この系において、ペロブスカイト型酸化物や蛍石型酸化物系の酸化物イオン伝導体で特徴的な、欠陥を経由する酸化物イオンのホッピング伝導は優勢には現れないことが示唆された。

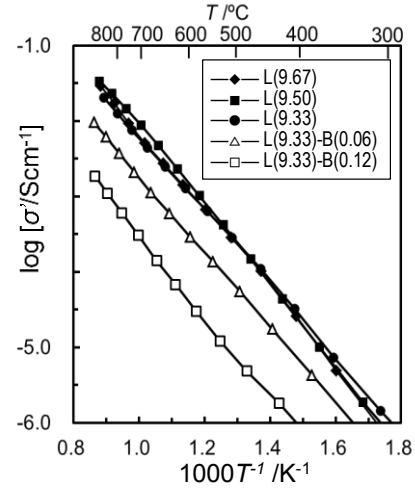


Fig. 1. Arrhenius plots for ionic conductivity of L(9.33+x) and L(9.33)-B(y)

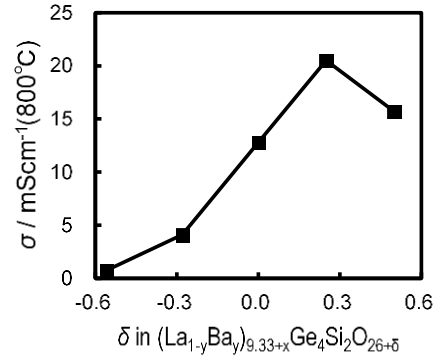


Fig. 2. Ion conductivity of L(9.33+x) and L(9.33)-B(y) as a function of δ at 800℃

(1) S. Nakayama et. al., *Chem. Lett*. **6**, 431-432 (1995)
(2) J.E.H. Sansom et. al., *Solid State Ionics*. **167**, 23-27 (2004)

PS71

エタノール中での液中レーザー溶融法による窒化チタン球状粒子の作製と評価

○吉田卓[1]，榊祥太[2]，越崎直人[2]，川添晃祐[1]，小田原修[1]，和田裕之[1]，（東工大[1]，北大[2]）

Preparatiohn and Characterization of Titanium Nitride Spherical Particles by Laser Meltintg in Ethanol

Taku Yoshida,[1] Shota Sakaki,[2] Naoto Koshizaki,[2] Kosuke Kawasoe,[1] Osamu Odawara,[1] and Hiroyuki Wada[1]
(Tokyo Inst Tech.,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

液中レーザー溶融法とは、ナノ粒子の分散溶液に非集光のパルスレーザーを照射することで、ナノ粒子の凝集体が溶融液滴となり、パルスレーザーのインターバル中に固化することでサブミクロンサイズの球状粒子が生成するという方法である。この方法の確立より、機能性物質の結晶性球状粒子の作製が可能になった。また非集光のレーザー光を利用するため生成効率が良いため多くの注目を集めている。サブミクロン球状粒子は粒径や形状の点から、光散乱体や医療用途などへの応用が期待される。現在まで、酸化物や金属などが作製されているが、窒化物は酸化してしまうという問題があり、作製に成功していない。

窒化物は高硬度、高融点という有用な特性を持つために、球状粒子が作製されれば幅広い応用が期待される。本研究では窒化物の中でも汎用性のある窒化チタンは特に注目されている。これまでの研究で窒化チタンに液中レーザー溶融法を用いると球状粒子の表面が酸化してしまうことが示唆されている[1]。一方、溶媒として、水ではなく有機溶媒を用いると酸化が抑制されたという報告がある[2]。

本研究ではエタノール中での液中レーザー溶融法を行い、酸化を抑制した窒化チタン球状粒子の作製を目的として研究を行った。

２．実験

液中レーザー溶融法により、窒化チタン球状粒子の作製を行った。溶媒は水とエタノールを用いた。レーザーの波長は 532 nm、355 nm の 2 つの条件で行い、レーザー強度は 50 mJ/cm^2 とした。評価方法は、走査型電子顕微鏡（SEM）、可視・紫外分光法（UV-Vis）、X 線回折（XRD）で行った。

３．結果および考察

SEM の測定結果(Fig.1)より、水中、エタノール中すべての条件で球状粒子が生成していることが確認できた。生成した粒子を UV-Vis では、原料と球状粒子でほとんど変化が見られなかった。XRD(Fig.2)では、355 nm のレーザーを用いた場合、水中では一部酸化が起きてしまったが、エタノール中では酸化が抑えられた。532 nm のレーザーでは水中とエタノール中両方で酸化が確認された。これらの分析より、エタノール中では酸化を抑えることが確認できたが、レーザーの波長により酸化が起きてしまう場合もあることがわかった。

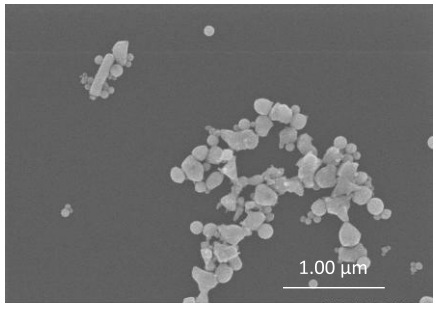


Fig.1. SEM(532 nm in ethanol)

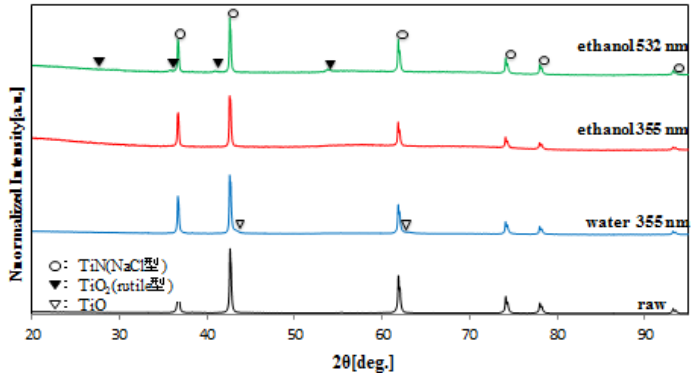


Fig.2. XRD paterns

(1) Kosuke Kawasoe.et.all. *Appl. Phys. B* **119**, 475(2015).
(2) H. Q. Wang.et.all. *Chem. Int.* Ed., 49(2010), 6361.

PS72

イオン移動ボルタンメトリーを用いた紙中のイオンの拡散の評価

○高階広樹，福山真央，吉田裕美，前田耕治（京工繊大）

Evaluation of Ion Diffusion in Various Papers Based on Ion Transfer Voltammetry

Hiroki Takashina, Mao Fukuyama, Yumi Yoshida and Kohji Maeda (Kyoto Inst. Tech.)

１．目的

紙は書道や絵画などの芸術分野はもとより、ペーパークロマトグラフィーなどの科学的用途でも用いられている．また、セルロースに含まれるヒドロキシ基やエーテル酸素がイオンと結合するため、紙は電解質を取り込みやすく、近年では様々な電気化学デバイスへの応用も研究されている．いずれの使用法においても、紙中のイオンの拡散挙動は紙を選択する上で重要な指標となる．本研究では、これまでに各種親水性膜 (M) を評価するために実施してきた、水相 (W) |有機相 (O) 界面に膜 (M)を挟んだ W|M|O 系のイオン移動ボルタンメトリーを用いて、紙中のイオンの拡散係数 D を測定し、紙の特性を評価した．紙の代表例として、分析化学用ろ紙、伝統的和紙を用いた．

２．実験

膜として使用した紙は、ADVANTEK 社の 5C (保有粒子径 1 μm)、131 (同 3 μm)、101 (同 5 μm)という孔径の異なる 3 種類のろ紙と、こうぞ紙、雁皮紙、高知麻紙という 3 種類の和紙である．紙はあらかじめ水相と同じ溶液に浸しておき、直径 2.0 mm の穴の開いた 2 枚のシリコンゴムシートで挟み、膜の両側を水相と有機相 (ニトロベンゼン) で満たした．膨潤時の質量、体積から膜中のイオンの実効濃度を求めた．Fig. 1 のように両液相に参照電極と対極を 1 組ずつ挿入した 4 電極系でサイクリックボルタモグラムを測定した．移動させるイオンとして用いたのは、4 級アンモニウムイオン R_4N^+ [R = Methyl (TMA^+)、Ethyl (TEA^+)、Propyl ($TPrA^+$)]、Na^+ および K^+ である．

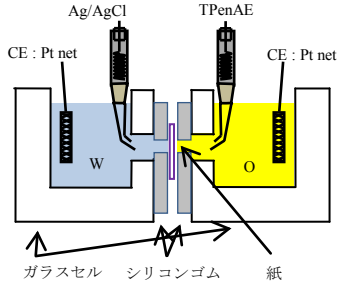


Fig. 1 測定セルの概略図

３．結果および考察

3 種類のろ紙と和紙を用いて、サイクリックボルタモグラムのピーク電流値と掃引速度の平方根の関係を利用して D を求めた．その際、膜中のイオンの実効濃度を用いた．一例として、5C のろ紙を用いた時の 3 種類の R_4N^+ の膜中の拡散係数 D_M と純水中の拡散係数 D_W の相関を Fig. 2 に示す。ろ紙は、表より裏の方が目が粗いので、裏面の D_M は表面の D_M より大きくなった．これは、紙中のイオンの透過経路の有効断面積において裏面の方が表面より大きいために、見かけの D_M が増大するからと考えられる．また、TMA^+、TEA^+ の D_M は D_W と比例関係にあり、ろ紙中の拡散経路がイオン種に関係なく影響していることを示唆するが、裏面の $TPrA^+$ のみが直線関係から外れた．この結果はろ紙の裏面が疎水性のイオンの拡散を選択的に阻害することを示唆する．他のろ紙も同様の傾向を示した．

一方、和紙を用いた時の各イオンの D_M/D_W 値を和紙の乾燥密度の逆数 $1/d$ に対してプロットすると Fig. 3 のようになった．全体として、イオンの親水性とともに傾きが大きくなる．すなわち、D_M/D_W 値の $1/d$ 依存性が強くなるが、こうぞ紙については特に Na^+、K^+、TMA^+ の親水性イオンの D_M が $1/d$ 依存性からの予測より小さくなり、紙繊維との相互作用が強く、拡散しにくいことを示す．また、$TPrA^+$ 以外のイオンは D_M の方が D_W より大きくなったが、これは膜中のイオンの濃縮や膜内外でのイオンの水和環境の変化を示していると考えられる．

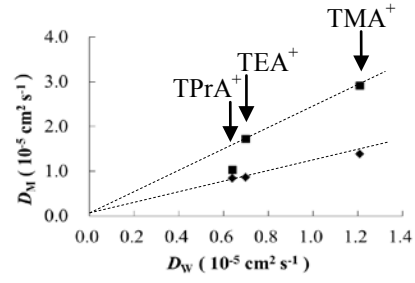


Fig. 2 5C のろ紙の D_W と D_M の相関
(■: 裏、◆: 表)

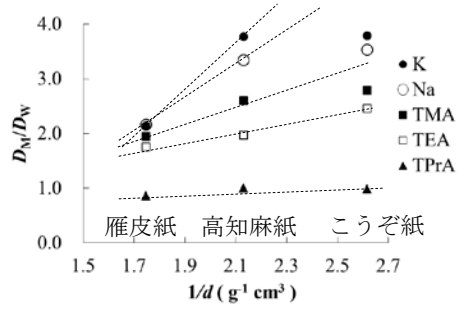


Fig. 3 D_M/D_W の $1/d$ に対するプロット

PS73

抗体フリー検出を指向したニッケル(II)-ニトリロ三酢酸導入型有機トランジスタの開発

○佐々木由比，南 豪，南木 創，時任静士 (山形大)

Development of an Organic Transistor Modified with Ni(II)-Nitriloacetic Acid toward Antibody-Free Detection

Yui Sasaki, Tsuyoshi Minami, Tsukuru Minamiki, Shizuo Tokito (Yamagata Univ.)

１．背景

有機電界効果トランジスタ (OFET) はゲート，ソース，ドレインの 3 電極端子，有機半導体及びゲート誘電体から構成される電子デバイスである．ゲート電圧によりドレイン電流を制御できる本デバイスは，化学センサの新たなプラットフォームとして利用できる可能性を有するが，その研究例は他の電気化学センサに比べて非常に少なく，未だ萌芽段階にある[1]． このような背景のもと，我々は OFET 型化学センサに基づいた簡便な生体分子の検出に興味があり，とりわけ非標識かつ抗体などの天然由来の材料に依らないタンパク質検出に挑んでいる[2]．その一環として，今回，ウシ血清アルブミン (BSA) の非標識かつ抗体フリーな電気的検出を OFET により試みた．

２．実験

デバイス構造をFig. 1に示す．ゲートを延長させた金電極上にニッケル(II)-ニトリロ三酢酸 (Ni(II)-NTA)を修飾している．本分子はBSAのヒスチジン残基に対して配位結合に基づく親和性を有することから，当該相互作用による捕捉を期待した．一方，駆動部は，-1 V以下での低電圧動作がおこなえるよう設計しており，テトラデシルホスホン酸 (C_{14}-PA) とアルミナの二重ゲート絶縁膜を使用している[3]．また活性層にpBTTTを用いることで，繰り返し使用にも耐えうる安定動作を実現した．作製したOFETと延長ゲート電極を連結し，本電極を含BSA緩衝液 (10 mM HEPES + 100 mM NaCl, pH 7.0) に浸漬させ，その検出をおこなった．なお，ゲート電圧は銀/塩化銀電極を介して印加した．

３．結果と考察

Fig. 2(a)は，BSA の添加に伴う出力特性の変化をまとめたものである．電流値の減少が観測された本結果は，BSA の捕捉によって OFET のコンダクタンスが変化したことに起因すると考察される．またその感度について，本デバイスは ng/mL オーダーでの非標識検出が可能であることがわかった (Fig. 2(b))．当日の発表において，デバイス作製の詳細や選択性の調査結果について報告する．

(1) T. Minami, T. Minamiki, S. Tokito, *Chemical Sensors,* **30**, 139 (2014).
(2) T. Minamiki, T. Minami, P. Koutnik, P. Anzenbacher, Jr., S. Tokito *Anal. Chem.,* **88**, 1092 (2016).
(3) T. Minamiki, T. Minami, R. Kurita, O. Niwa, S. Wakida, K. Fukuda, D. Kumaki, S. Tokito, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 243703 (2014).

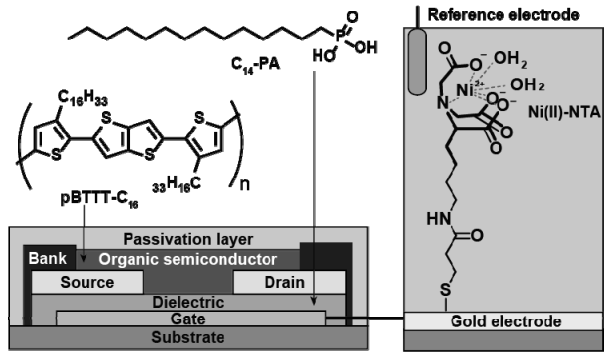


Fig. 1 Illustrated sensor structure based on an OFET.

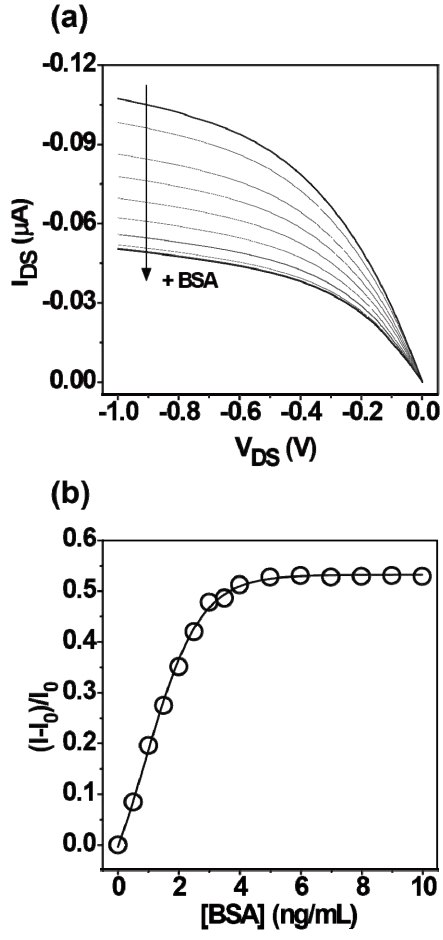


Fig. 2(a) Output characteristics (I_{DS}–V_{DS}) of the OFET upon addition of increased amounts of BSA in a HEPES buffer solution (10 mM) with NaCl (100 mM) at pH 7.0 at r.t. [BSA] = 0–10 ng/mL. (b) Titration isotherm corresponding to the BSA-induced I_{DS} change.

PS74

磁場中を流れる海水の電気分解の数値シミュレーション)

○福島啓太[1]，赤澤輝彦[1]，岩本雄二[1]，梅田民樹[1]（神戸大[1]）

Numerical Simulation of the Electrolysis of Brine Flowing in a Magnetic Field

Keita Fukushima,[1] Teruhiko Akazawa,[1] Yuji Iwamoto,[1] and Tamiki Umeda[1] (Kobe Univ.[1])

１．目的

磁場中を流れる海水に電流を流すと海水にローレンツ体積力が働き，流れや圧力場が変化する．この現象は，海水から油を効率よく分離する方法の一つとして考案された Magnetohydrodynamics（MHD）分離装置など，いくつかの応用との関係で，実験的・理論的研究が進められてきた[1]．しかし，これまで行われてきた研究では，海水を液体金属と同様の一様な導電率を持つ電磁流体とみなして計算することが一般的であり，海水が電解溶液であることを考慮した研究はほとんどなかった．そこで，本研究では，海水を電解溶液とみなし，海水中のイオンに働くローレンツ力を考慮した理論モデルを用いて磁場中を流れる海水の電気分解の数値シミュレーションを行い，電磁流体モデルとの違いの検証を試みた．

２．シミュレーションモデル

図１のような２枚の平行電極板を持つダクトの流入口より NaCl 溶液を流入させ，電極板に電位差 $\Delta V = V_a - V_c$ を与えて電気分解を行う．流路に平行な方向（x 軸方向）に一様な磁場 $\mathbf{B}$ が印加されている．このとき，溶液中の３種のイオン，Cl^-，OH^-，Na^+ の濃度を c_1，c_2，c_3 とすると，各イオンの流束 $\mathbf{N}_i$ はイオンに働くローレンツ力を考慮した変形 Nernst-Planck 式(1)で与えられ，電流密度 $\mathbf{j}$ は(2)で与えられる．

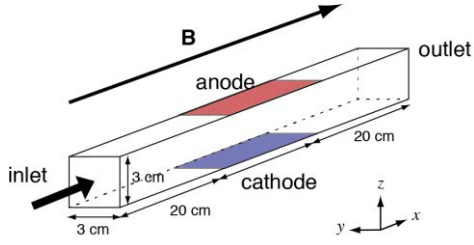


Fig. 1. Simulation model

$$\mathbf{N}_i = c_i(\mathbf{u} - z_i F \mu_i \nabla V) + z_i F \mu_i c_i (\mathbf{u} - z_i F \mu_i \nabla V) \times \mathbf{B} - D_i \nabla c_i \qquad (1)$$

$$\mathbf{j} = -\sum_i (z_i F)^2 \mu_i c_i \nabla V + \sum_i (z_i F)^2 \mu_i c_i (\mathbf{u} - z_i F \mu_i \nabla V) \times \mathbf{B} - \sum_i z_i F D_i \nabla c_i = \mathbf{j}_E + \mathbf{j}_M + \mathbf{j}_D \qquad (2)$$

ただし，$\mathbf{u}$ は流束，V は溶液中の電位である．陽極においては，$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ の反応が起こり，電流密度は $i = j_a^0 (c_1 / c_1^\infty)^2 \exp\left[F(V_a - V - V_a^0)/RT\right]$，陰極では，$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ の反応が起こり，電流密度は $i = -j_c^0 \exp\left[-F(V_c - V - V_c^0)/RT\right]$ とする．また，溶液にはローレンツ体積力 $\mathbf{f} = (\mathbf{j}_E + \mathbf{j}_M) \leftarrow \mathbf{B}$ が働く．

この理論モデルを用い，図１の領域でのイオン濃度，電位，電流及び流速の分布を有限要素法を用いて数値的に求めた．

３．結果および考察

図２に，溶液の流入速度 5 cm/s，電極板の電位差 ΔV = 5 V，磁束密度 B = 1 T のときの数値計算結果を示す．電極板間の流速（図２上）は，ローレンツ体積力のため大きく蛇行し，渦が生じている．陽極付近の Cl^- 濃度（図２下）を見ると，流れが淀んでいる位置で減少が激しい．この非対称なイオン分布が溶液中の電流分布をわずかに変化させ，ローレンツ体積力を受ける流体の流速分布に影響を与えることが分かった。このことは，磁場・電場中の海水の流れを知るには，電解溶液モデルが必要となる場合があることを示している．

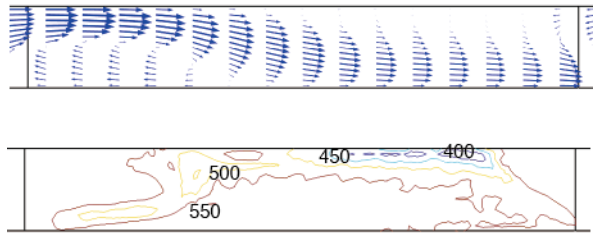


Fig. 2. Numericl result. Velocity field (upper figure) and Cl^- concentration near the anode (lower figure).

(1) T. Akazawa, et al. Review of Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University. **10**, 82 (2013).

PS75

グラフェンライクグラファイトの結晶子サイズの制御と充放電への影響

○谷中 淳一[1]，丸山 舜也[1]，橋口 克樹[1]，松尾 吉晃[1]，村松 康司[1]，程 驁[2]，岡本 穏治[2]，田村 宜之[2]，村上 朝夫[2]（兵庫県立大学[1]，日本電気[2]）

Preparation and electrochemical performance of graphene like graphite with controlled crystalline sizes

Junichi Taninaka,[1] Shunya Maruyama, Katsuki Hashiguchi, Yoshiaki Matsuo [1] Yasuji Muramatsu[1], QianCheng[2], Yasuharu Okamoto[2], Noriyuki Tamura[2] and Tomoo Murakami[2] (Univ. Hyogo,[1] NEC[2])

１．目的

現在、リチウムイオン電池の負極材料として主に黒鉛が用いられているが、さらなる高性能化が望まれている。我々は酸化黒鉛(以下 GO とする)をゆっくりと熱還元することで得られる、黒鉛同様の積層状態が比較的保たれ、かつ黒鉛よりも幾分層間距離が広い炭素(以下グラフェンライクグラファイト：GLG と呼ぶ)に注目し、それが高容量、高出力で比較的高いクーロン効率を示すことを示している[1)]。さらに GO が溶液中で単層に剥離することを利用し、この溶液をスプレードライすることで、積層数の比較的少ない GLG が得られることを見出している。[2)]。本研究では層間距離が同じで結晶子サイズの異なる GLG を合成し、結晶子サイズが負極特性に及ぼす影響を調べたので報告する。

２．実験

天然黒鉛を Brodie 法により酸化して得た GO を、0.1M アンモニア水中で超音波照射し分散させた。これを出口温度 100 もしくは 150℃でスプレードライすることで積層数の異なる GO を作製し、真空下 700～1000℃で熱処理することにより GLG を得た。GLG の結晶子サイズは、シリコンを内部標準として用いた学振法により算出した。試料の負極特性は、対極に金属 Li を用い、1M $LiClO_4$-EC+DMC(1:1)中 40mA/g、0-2.0V の範囲で定電流充放電を行い評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に種々の温度で熱還元して得られた GLG の、GO 分散液濃度と Lc の関係を示す。分散液濃度が高いほど Lc が大きい傾向がみられた。一方 La はいずれの GLG も 9nm 程度だった。これらの値は同じ GO からスプレードライを用いずに得た GLG の Lc、La（33 および 19nm）と比べ非常に小さかった。

Fig.2 に上記試料のうち層間距離が 0.340 nm で Lc の異なる GLG の初期充放電曲線を示す。放電曲線はいずれの GLG も電圧が容量に対し直線的に上昇したが、1.2V 以上でその傾きが異なり、Lc が大きいほど傾きが小さく放電容量が大きかった。層間距離が異なる場合も同様の傾向が見られた。1.2V 以上の放電容量が GLG の炭素面内に導入された酸素量の増加により大きくなることを考慮すると、Lc が大きいほど熱還元時に炭素面内の酸素の脱離が抑制されると考えられる。

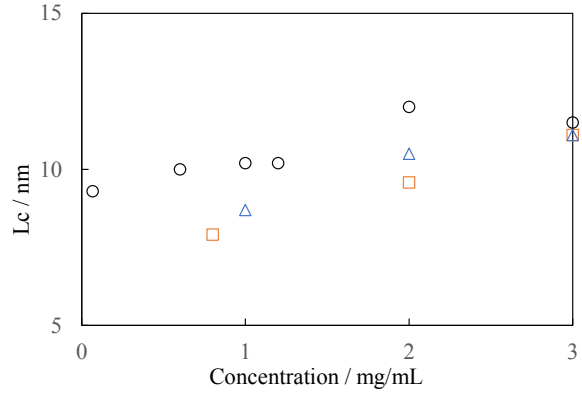


Fig.1 Variation of Lc of GLG as a function of the concentration of GO dispersion. The heat treatment temperatures were ○:800, □: 850 and △:900℃. The inlet temperatures were 100 or 150℃.

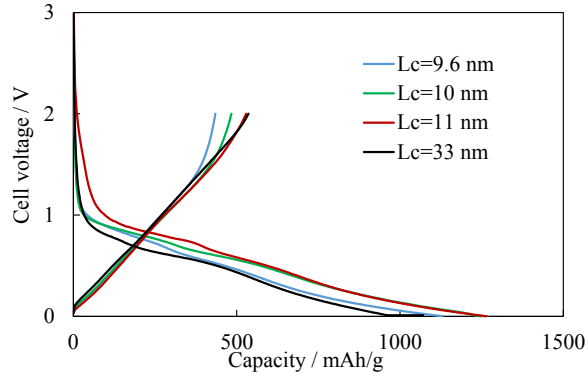


Fig.2 1st discharge-charge curves of GLG with various Lc values.

参考文献

1) 松尾ら、2015 年電気化学会秋季大会要旨集, 2C04(2015)
2) 谷中ら、第 42 回 炭素材料学会年会要旨集, P I 18 (2015).

謝辞

本研究は、JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA)の支援を受けて行われた成果であり、関係各位に深く感謝いたします。

PS76

インピーダンス測定による加圧型 SOFC カソードの電気化学特性に関する研究

砂田恭平[1]，○菊池勇大[2]，川畑　勉[3]，谷口俊輔[3,4]，佐々木一成[1,3,4,5]
（九州大学：工学府水素エネルギーシステム専攻[1]，工学部機械航空工学科[2]，
水素エネルギー国際研究センター[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，
カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所[5]）

Electrochemical Impedance Spectroscopy for Pressurized SOFC Cathodes

Kyohei Sunada,[1] Yudai Kikuchi,[2] Tsutomu Kawabata,[3] Shunsuke Taniguchi,[3,4]and Kazunari Sasaki[1,3,4,5] (Kyushu Univ.: Department of Hydrogen Energy Systems,[1] Faculty of Engineering,[2] International Research Center for Hydrogen Energy,[3] Next-Generation Fuel Cell Research Center,[4] International Institute for Carbon-Neutral Energy Research[5])

１．目的

化石燃料の高効率利用と温室効果ガス削減のために，固体酸化物形燃料電池(SOFC)を加圧運転してガスタービンと組み合わせるハイブリッド発電システムの開発が進められている．加圧により SOFC にはセル電圧の上昇や，過電圧の減少が生じることが知られているが，加圧条件での SOFC の電気化学特性は，依然として体系的には解明されていない．本研究では，常圧と加圧における，カソードの電気化学特性を実験的に評価し比較を行い，加圧による酸素還元反応メカニズムの変化について明らかにすることを目的とする．

２．実験

カソードの電気化学特性を調べるため，本研究ではインピーダンス測定を行った．まず常圧下にて，ガス組成や温度といった作動条件を変えた測定を行い，インピーダンスの作動条件依存性を調べた．これに対し，加圧下での作動条件依存性を調べ，両者を比較して加圧特有の効果が現れるかを確認した．

測定用の試料として SSZ(10 mol% Sc_2O_3-1 mol% CeO_2- 89mol % ZrO_2) 電解質の両面に LSM($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$) を 8×8mm^2 で塗布したカソードシンメトリックセルを用いた．セルは加圧容器内にて保持し，ガスを総流量 150 ml/min で供給しながら測定を行った．全圧の調整は流路下流の背圧バルブ，ガス組成は上流のマスフローコントローラ，温度は容器外部のヒータでそれぞれ制御した．また，インピーダンスの測定時には，定電流を印加せず，振幅 10 mV の交流信号を 10^6~10^{-2} Hz の周波数範囲で印加した．

３．結果および考察

Fig. 1(a)は，加圧を行わずに供給ガスの酸素濃度を調整して，酸素分圧を変化させた常圧試験，Fig. 1(b)は酸素濃度は固定して，全圧を変えることで酸素分圧を変化させた加圧試験のインピーダンス測定の結果である．両試験でともに，酸素分圧の増加に伴い円弧が縮小していたが，加圧試験での縮小がより顕著であった．これより，測定結果に含まれる過程に酸素分圧のみならず，全圧も影響していたと言える．両試験の結果をさらに詳細に比較するために，インピーダンスを緩和時間で離散化した DRT(Distribution function of Relaxation Times)による解析[1]を導入した．当日はこの解析手法を用いて行った，加圧下での酸素還元メカニズムを検討した結果について発表する．

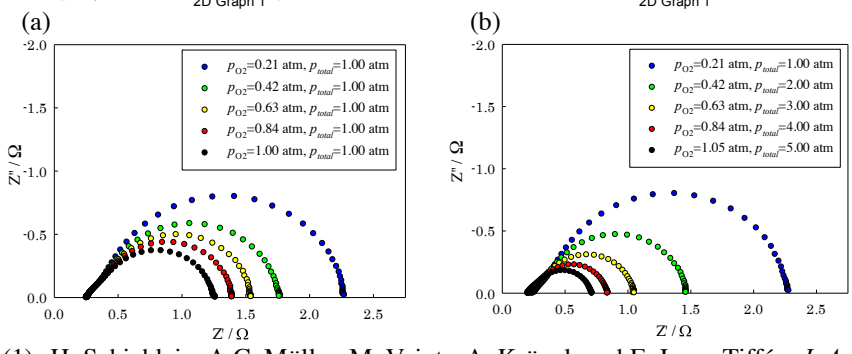


Fig. 1 Impedance spectra under different oxygen contents: (a) ambient pressure measurements (total pressure was 1 atm), (b) pressurized measurements (total pressure was 1 to 5 atm). Cell temperature was 850°C.

(1) H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, and E. Ivers-Tiffée, *J. Applied Electrochem.*, **32**: 875–882 (2002).

謝辞：本研究の一部は COI プログラムの支援を受けて実施されました.関係各位に深く感謝します.

PS77

水系バインダー適用のための高電圧正極材料粒子の表面コーティングと充放電特性の向上

○本間陽平[1]，郡司貴雄[1]，松本太[1]，望月康正[1]，田邉豊和[1]，金子信悟[2]，
鵜川晋作[3]，大塚巧治[3]，イ ホジン[3]
（神奈川大学[1]，神奈川大学工学研究所[2]，JSR[3]）

Surface Coating of High-voltage Cathode Materials for Water Soluble Polymer Binder and Its Charge/Discharge Cycle Performance

Yohei Honma[1], Takao Gunji[1], Futoshi Matsumoto[1], Yasumasa Mochizuki[1], Toyokazu Tanabe[1], Shingo Kaneko[2], Shinsaku Ugawa[3], Kouji Otsuka[3], Hojin Lee[3]
（Kanagawa Univ.,[1] Research Institute of Engineering for Kanagawa Univ.,[2] JSR[3]）

１．目的

リチウム電池用正極材料のバインダーにおいて、有害な有機物質を含まない水系バインダーが注目されている。しかし、水系バインダーを用いた場合、溶媒として使用している水に正極材料の成分が溶出してしまうなどの問題がある。一方、正極材料の表面にカーボンや酸化物のコーティング処理を施すことにより、正極材料と溶媒の接触を防ぎ、耐水性、導電性能の向上などの新機能を付与することが可能であると期待されている。本研究では、正極材料としてスピネル構造を有するニッケルマンガン酸リチウム($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$)を適用し、カーボン及び金属酸化物のコーティング手法を検討することにより充放電特性の向上を目指し、さらに耐水性の高いコーティング処理を施した正極材料による水系バインダーへの適応を検討した。

２．実験

カーボン及び Al_2O_3 コーティング $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の合成はスクロース($C_{12}H_{22}O_{11}$)、$Al_2(NO_3)_3$ を前駆体とし、水を溶媒として用い、混合し乾燥させた後、アルゴン雰囲気下 600 °C で熱処理を施すことによって得た。正極材料、導電助剤(アセチレンブラック：AB)、増粘剤 CMC(Carboxy methyl Cellulose Sodium)、および水系バインダーを 91 : 5 : 1 : 3 の比率で混合し、100 μm ギャップのドクターブレードを用いて Al 集電体上に塗工。乾燥して電極を作製した。作製した電極を用いてコインセルを組み立て、25 °C、充放電レート 0.1C の条件で充放電試験を行った。

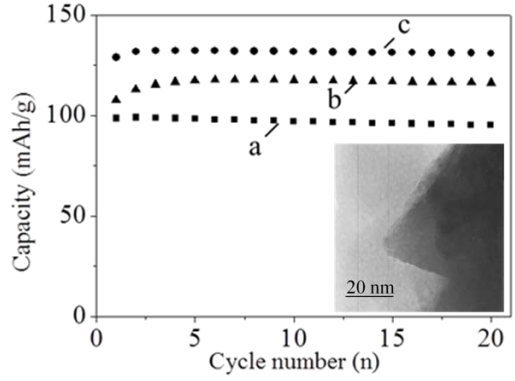


Figure 1 水系バインダーを用いて作製した未処理(a)、Al_2O_3 (b) およびカーボン (c) コーティング処理を施した正極材料 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の充放電試験結果。挿入図:Al_2O_3 コーティングー正極材料の TEM 像

３．結果および考察

Figure 1 に水系バインダーを用いた場合における未処理およびコーティング処理を施した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ から作製した電池の充放電試験結果を示す。未処理の $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ と比較した場合においてコーティング処理を施した正極材料から作製した電池の充放電特性は非常に高い容量を示し、さらに容量劣化が軽減していた。これは正極材料にコーティング処理を施したことによって、成分元素の溶出を抑制できたためであると考えられる。Figure 2 に水溶液中に 24 時間浸水させた後の正極材料から作製した電池の充放電試験結果を示す。未処理の正極材料においてはサイクルに伴い大幅な容量劣化が観察された。これは浸水中に正極材料の成分元素が溶出したためである。一方でコーティング処理を施した正極材料から作製した場合においては浸水させていない場合とほぼ同程度の放電容量を示しており、安定した放電容量を示していた。これらの結果から、水系バインダーを適用するために、正極材料にコーティング処理を施す手法は非常に有効であると考えられる。

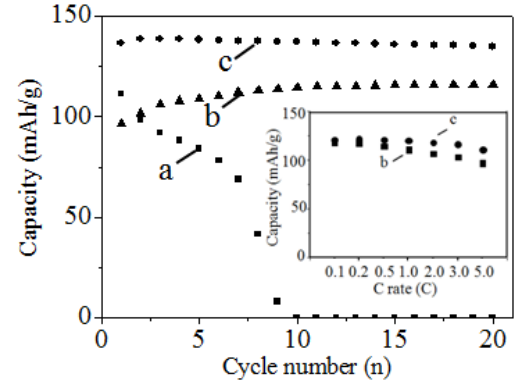


Figure 2　24 時間浸水後の未処理 (a)，Al_2O_3 (b) およびカーボン (c) コーティング処理を施した正極材料 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の充放電試験結果。挿入図: Al_2O_3 (b) 及びカーボン (c) コーティングー正極材料のレート試験結果

PS78

ビスマステルル熱電薄膜の構造・電気的特性に与えるめっき液組成と析出電位の影響

○竹森大地[1]，奥畑充啓[2]，初田直樹[2]，高尻雅之[1,2]（東海大学工学部[1]，東海大学大学院工学研究科[2]）

Impact on applied potential and electrolyte composition for structural and electrical properties of bismuth telluride thin film by electrodeposition

Daichi Takemori,[1] Mitsuaki Okuhata,[2] Naoki Hatsuta,[2] and Masayuki Takashiri[1,2] (Tokai Univ. School of Engineering,[1] Tokai Univ. Graduate School of Engineering.[2])

１．目的

近年，再生可能エネルギーに対しての期待が高まっている．これまで多くのエネルギーが廃熱として環境に放出されている．そのため，低温廃熱エネルギーを熱電変換素子で利用することにより，電気エネルギーに変換することが可能であれば，今まで廃棄されていた低温廃熱エネルギーから電気を生み出すことができ，さらに，CO_2 の削減においても貢献が出来る．我々はこれまで，薄膜熱電デバイスを作製するために熱電薄膜を種々の成膜方法で実施している[1-3]．薄膜デバイスの利点としては，コストダウンが見込めることである．特に，めっき法は高価な設備を必要とせず，成膜速度が早く，厚い膜の製造が可能であるため，より多くの効果が期待できる[4-5]．但し，デメリットとして，その他の成膜方法で得られる薄膜よりも一般的に性能が低い．そこで，本研究ではめっき液組成や析出電位を最適化し，さらにめっき成膜後に熱処理をすることで，高い熱電性能を持った薄膜を作製することを目的とする．

２．実験

まず，めっき薄膜の作製において最適な析出電位を見出すために，Cyclic voltammetry（CV）測定を行った．次に定電圧でめっき成膜を行った．使用した材料は $Bi(NO_3)_3$ と TeO_2 であり，これを塩酸水溶液中で完全溶解させて，めっき液を作製した．めっき液は最適な電解液を得るために，$Bi(NO_3)_3$ の量を固定し，TeO_2 の量を変化させた．カソード電極には SUS304 を使用し，電流密度が各サンプルで一定になるように，浸漬させる面積を 150 mm^2 とした．成膜時間は 20 分である．成膜後の熱処理は Ar 95%−H_2 5%ガス中で 1 時間の処理を行った．作製した薄膜の分析には，X 線回折（XRD）による結晶構造・結晶性の確認を行い，電気的特性として，膜面方向のゼーベック係数，電気伝導率，パワーファクターの測定を室温で行った．

３．結果および考察

CV 測定の結果，印加電圧が−0.05～−0.15 V がめっき成膜に適した電圧であることが判明した（図１）．そこで我々は，めっき成膜実験において，印加電圧を−0.08 V に固定した．XRD による薄膜構造解析の結果，どの組成比のめっき液においてもビスマステルライド結晶構造（Bi_2Te_3）が形成されていることを確認した．電気的特性では，ゼーベック係数が電気伝導率よりもめっき液の組成比に敏感であることが分かった．また，熱処理により，電気伝導率はどのめっき液においても 2 倍以上の改善が見られ，ゼーベック係数には大きな変化が見らなかった．この結果，パワーファクターは熱処理をすることで大幅に改善した（図２）．最も高いパワーファクターは Te/(Bi+Te) 比が 0.35 と 0.40 で約 6 μW/(cm・K^2)を示した．

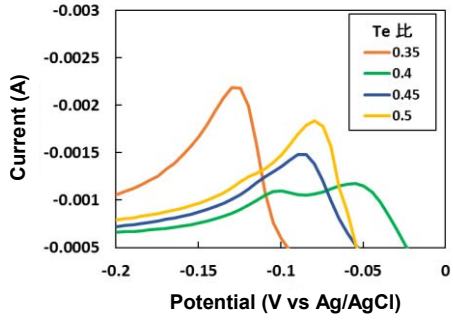


図１　めっき液のCV測定結果

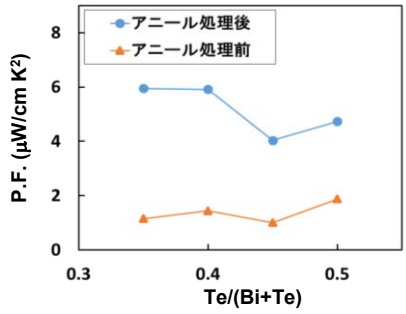


図２　熱電薄膜のパワーファクターのTe/(Bi+Te)比依存性

(1) M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki and H. Tsukamoto, *Sens. Actuators, A* **138**, 329 (2007).
(2) M. Takashiri, S. Tanaka and K. Miyazaki, *J. Electron. Mater.* **43**, 1881 (2014).
(3) K. Kusagaya and M. Takashiri, *J. Alloys Compd.* **635**, 480 (2015).
(4) N. Hatsuta, K. Matsuoka and M. Takashiri, *J. Adv. Mater.* **26**, 23 (2014).
(5) K. Matsuoka, M. Okuhata and M. Takashiri, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **40**, 373(2015).

PS79

Electrochemical behavior of spherical carbon composite for capacitive deionization

○Hongil Kim[1], Jekyun Lee[1], Sunkyung You[1], Jaewoo Lee[2]
(Tron Co., Ltd[1], Sima Co., Ltd[2])

Electrochemical behavior of spherical carbon composite for capacitive deionization
Hongil Kim,[1] Jekyun Lee,[1] Sunkyung You[1] and Jaewoo Lee[2]
(Tron Co., Ltd.[1], Sima Co., Ltd[2])

1. Introduction

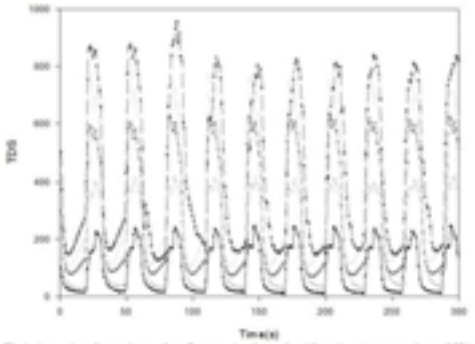
The amount of available water is being reduced rapidly due to water pollution. Reverse Osmosis membrane desalination, Electrodialysis, Multi-Effect Distillation desalination and Multi-Stage Flash desalination are by far the dominating technologies that are delivering freshwater to millions of people around the world.[1-2] However, Low efficiency and high operating expenses of an existing waste-water treatment has always been an issue. Capacitive deionization process is one of the general removal processes of various ions via electrochemical adsorption using porous carbon materials. With high surface area of activated carbon, its electrode could be useful for developing electrosorption desalination and ion removal rate evaluated by an electrosorption assay. Ions and other charged particles in waste water are captured by the activated carbon. When the activated carbon is saturated, the applied voltage is reversed, and ions are discharged as a concentrated status. Activated carbon, spherical carbon & other carbon electrodes were developed for capacitive deionization.

2. Experimental

The activated carbon and composite electrode were pre-treated by a physical method. The electrochemical properties of the prepared electrodes were investigated to compare physical characterization of the electrode and capacitance by absorption-desorption test. Based on the results, it was found that the development of a pretreatment and the control of pore are two important strategies to optimize electrode material properties for capacitive deionization. A small quality control test unit was constructed whereby each batch of activated carbon produced could be quality controlled by using two pieces at a fixed distance from each other in a saline solution.

3. Result & Discussion

We discussed about the effect of NaCl salts and concentration of ion solutions. Those processes were discussed for applying the waste water treatment system. Fig. 1 shows the effect on absorption-desorption efficiency in various concentration salt at 25℃. When the electrodes were charged to potential, the TDS was decreased since cations and anions to each electrode. But when the electrodes were discharged to reverse potential, the TDS was increased since cations and anions in electrodes in various concentrations. Results of absorption-desorption test and TDS of composite electrode with unit cell showed removal rate under 90% and module cycle test showed removal rate over 90%. When the carbon is saturated, removal efficiency depend on desorption capacitance. CDI Process will support water treatment of various waste water and we have many chances to get waste water in various concentration.



(1) F. AlMarzooqi, A. Al Ghaferi, I. Saadat and N. Hilal, *Desalination*, **342**, 3 (2014)
(2) C.J. Gabelich, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3010 (2001).

PS80

Bi を添加した $La_2Mo_2O_9$ の導電率の熱履歴

○Liao,YunWen[1]、高井茂臣[1]、藪塚武史[1]、八尾健[2,3]

Thermal Hysteresis Phenomena in conductivity for Bi-doped $La_2Mo_2O_9$

Yunwen Liao[1], Shigeomi TAKAI[1], Takeshi YABUTSUKA[1], Takeshi YAO[2,3]

[1]*Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto 606-8501* [2]*National Institute of Technology, Kagawa College 761-8058,* [3]*Institute of Advanced Energy Science, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011*

１．目的

立方晶 $La_2Mo_2O_9$(β相)は高温で高い酸化物イオン伝導率を示すが、560～580℃で単斜晶(α相)に相転移し、導電率も 1–2 桁低下する。La の一部を Bi で置換するとα–β相転移は消失して室温でも立方晶を維持し、導電率の低下を抑えることができる[1]。しかし比較的低 Bi 組成(x ~ 0.06)の固溶体を 460℃以下の適当な温度で保持すると、α–β相転移とは異なる小さな熱異常が 470℃の付近に出現する。我々はアニールにより低温で安定な新たな相(β'相)に相転移し、470 付近でβ'→β相転移の熱異常が観測されるものと考え、熱分析を中心をした研究を行ってきた。その結果、過冷却β相から新たな低温安定相(β'相)に相変化する過程は Avrami の速度式に従い、典型的な 1 次の相変化であることを見出し、また速度定数の活性化エネルギーは導電率のものに近く、β→β'相変化が酸化物イオンの移動に関与したものであることも明らかにした[2]。しかしβ相とβ'相はきわめて構造が類似しており、β'相の存在は確かめられていない。そこで、本研究では電気伝導率測定を行い、β相との相違について調べた。

２．実験

$La_{2-x}Bi_xMo_2O_9$ (x = 0.06)焼結体試料は La_2O_3、MoO_3 および Bi_2O_3 を出発物質として、通常の固相反応により合成した。1 次および 2 次焼成温度はそれぞれ 500℃および 1000℃とし、直径 6 mm、長さ 7.2 mm の円筒状試料を得た。試料の両端に Pt ペーストを塗付して電極とし、400℃から 600℃に至る温度範囲で交流 2 端子法で電気伝導率を測定した。また 460℃で 100 時間アニールした試料も用いて同様の測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 にアニール処理をしていない試料について昇温・冷却方向で測定した電気伝導率のアレニウスプロットを、Fig.2 にアニールした試料について測定した電気伝導率をそれぞれ示す。アニールした試料に関して、490℃以上では昇温方向・冷却方向で導電率がほぼ一致するのに対し、490℃以下では昇温時の導電率は冷却時に比べてわずかに低いものであった。これは、アニールしてβ'相になった試料では酸化物イオンのオーダリングなどによってわずかに低い電気伝導率を示し、冷却方向ではβ相が過冷却するためと考えられる。

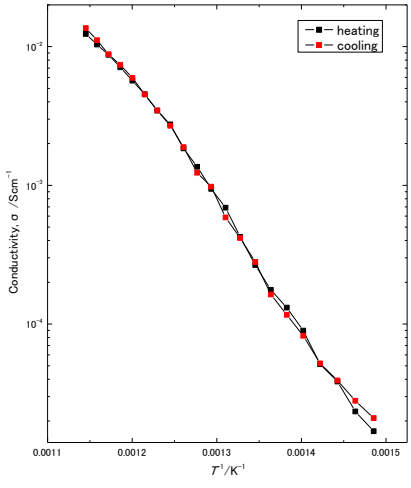


Fig.1 Measured electric conductivity for as-sintered $La_{2-x}Bi_xMo_2O_9$ (x = 0.06)

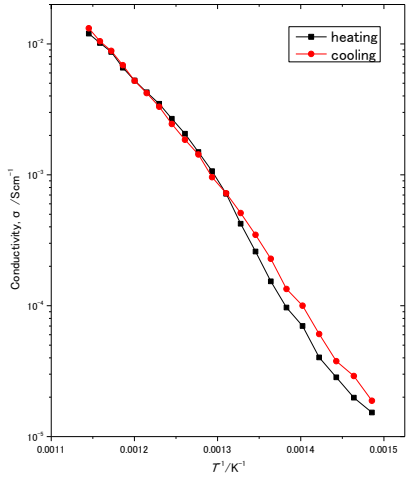


Fig.2 Measured electric conductivity for annealed $La_{2-x}Bi_xMo_2O_9$ (x = 0.06)

[1] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Gohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Nature* 404 (2000) 856–858.
[2] S. Takai, K. Chisaka, H. Kawaji, T. Yao and T. Esaka , *Solid State Ionics,* 262 (2014) 540-542.

PS81

電解析出法を用いたグルコースオキシダーゼ固定電極の作製及びそのセンサ特性評価

○内丸正宏[1]，日裏健太郎[1]，安澤幹人[1]，渕脇雄介[2]（徳島大学[1]，産業技術総合研究所[2]）

Fabrication and evaluation of GOx-immobilized electrode based on electrodeposition procedure

Masahiro Uchimaru,[1] Kentaro Hiura,[1] Mikito Yasuzawa,[1] and Yusuke Fuchiwaki[2] (Tokushima Univ.,[1] AIST.[2])

１．目的

血糖管理が最も重要な糖尿病患者にとって血糖値センサは必要不可欠である。近年では持続血糖モニタリングが可能なインビボ測定用グルコースセンサも開発されており、より適切な血糖管理に有用と期待されているが、留置するセンササイズが大きく、微小微細化による低浸襲化が望まれている。微小微細化したセンサでは、如何に特定の微小領域に酵素のグルコースオキシダーゼ（GOx）を高密度に固定するかが重要となる。界面活性剤（Triton-X100 等）を用いた電解析出法は、電極上に酵素の高密度多層析出が可能な興味深い方法であるが、そのままでは作製した酵素膜は徐々に崩壊し、酵素が遊離するため、フェノール等を用いた電解重合膜形成等による酵素膜の安定性向上が必要であった。電解重合膜形成は、酵素固定電極を別の電解液に交換して電解する等、煩雑な操作を必要とする。一方、メタクリル酸エステル等の光重合性モノマーは、UV 照射等により容易に重合膜形成が可能である。そこで我々は以前、メタクリル酸エステルを酵素の電解析出時に導入した後、UV 照射により重合膜を形成させた酵素固定電極の作製を試みた。メタクリル酸エステルモノマー(MEM)としてメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(HEMA)、メタクリロイルコリンクロリド(NMA)、グリシディルメタクリレート（GMA）を用いて酵素固定電極を作製した結果、HEMA を用いた電極が最も高いセンサ感度を示し、GMA、NMA を用いた電極はその 1/6 程度であった。GMA や NMA は GOx との静電気的相互作用等により、HEMA より多くの酵素が安定に固定できると期待したが、それに反する結果となったのは、MEM を修飾した GOx の粒径が関係していると考えた。30 mg/mL の MEM を含む酵素溶液の粒径測定を行った結果、HEMA を用いた場合、粒径が 13 nm であったのに対し、GMA 及び NMA ではそれぞれ 1330 nm 及び 61 nm と著しく大きいことが分かった。粒径が大きくなると電解析出を行っても、酵素の高密度析出が困難と考えられる。そこで本研究では、GOx の粒径（5 nm）より少し大きい 6 nm 程度の粒径を有する MEM 被覆酵素を調整し、その電解析出による酵素固定電極を作製した。また、そのグルコースセンサ特性評価を行った。

２．実験

10 mg/mL GOx、0.8 mM Triton-X 100、MEM（HEMA、NMA、GMA）及び、開始剤（AMEP）を含む pH 7.0 の 0.5 M リン酸緩衝溶液（PBS）中に白金電極を挿入し、1.3 V（vs Ag/AgCl）の定電位を 1 時間印加した。次に電極を電解液から取り出し、一定時間 UV 照射した。グルコースの応答測定は、過酸化水素検知のために 0.60 V (vs. Ag/AgCl)の電位を印加し、グルコース溶液を加え、増加する電流値をセンサの応答電流とした。

３．結果および考察

Table 1 に酵素固定電極の作製に使用した電解液の条件と MEM 被覆酵素の粒径を示す。Fig. 1 に作製した電極の検量線を示す。粒径 10.2 nm の溶液で作製した GOx/TX/HEMA-30 に比べ、粒径 5.7 nm の溶液で作製した GOx/TX/HEMA-5 は高い感度を示した。これは 5 mg/mL 溶液の粒径が 5.7 nm と小さいことから酵素の高密度固定が可能であったためだと考えられる。他の MEM においても同様の傾向が見られた。

Table 1　Particle size of GOx/MEM solution used for the preparation of GOx-immobilized electrode.

Electrode	MEM	Conc. (mg/mL)	Particle size (nm)
GOx/TX/HEMA-30	HEMA	30	10.2
GOx/TX/HEMA-5	HEMA	5	5.7
GOx/TX/NMA-5	NMA	5	6.8
GOx/TX/GMA-5	GMA	5	6.4

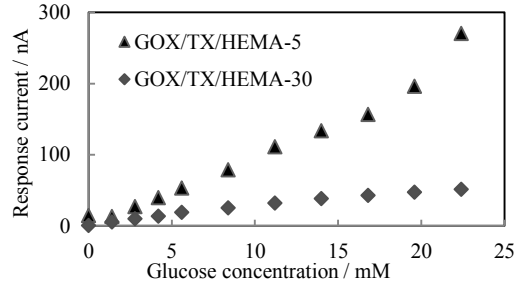


Fig. 1　Relation between glucose concentration and response current on electrode prepared with 5 mg/mL (▲) and 30 mg/mL (♦) HEMA.

PS82

アークプラズマ堆積法を用いた $LiCoO_2$ 薄膜への表面修飾と電気化学特性

○畠　純一，平山雅章，鈴木耕太，菅野了次（東工大院総理工）

Surface modification of $LiCoO_2$ film using arc plasma deposition

Junichi Hata, Masaaki Hirayama, Kota Suzuki and Ryoji Kanno (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

全固体電池における酸化物正極と硫化物電解質からなる固体固体界面抵抗の低減には，正極活物質を数 nm 程度の酸化物で表面修飾することが有効である[1]．しかし，複合体電極作製時における修飾層の劣化が課題であり，高被覆率かつ密着性に優れた表面修飾法の開発が必要である．アークプラズマ堆積（APD）法は，外部に接続されたコンデンサからの放電によりターゲットをプラズマ化し，対象物に蒸着する気相蒸着法である．蒸着速度が高く，蒸着種の運動エネルギーが高いため，粉末上に緻密で高密着な修飾層合成が期待できるが，電池材料への応用例はない．本研究では，$LiCoO_2$ 薄膜電極を用いて APD 法の表面修飾法としての有用性を検討した．APD 法で修飾材料の ZrO_2 薄膜を単結晶基板上に合成し，合成時の放電エネルギーと蒸着速度，表面粗さとの相関を調べた．さらに，$LiCoO_2$ 膜に ZrO_2 を修飾し，結晶構造と電気化学特性への影響を考察した．

２．実験

アークプラズマ成膜装置(Advance Riko，APD-S1)を用いて，Nb:$SrTiO_3$(100)単結晶基板または $LiCoO_2$ 膜/Au 基板上に ZrO_2 膜を合成した．合成時の放電エネルギーは 0.9–5.4 J とした．ZrO_2 膜の厚さと表面粗さは X 線反射率解析で決定した．修飾前後における $LiCoO_2$ の結晶構造は X 線回折(XRD)測定で調べた．ZrO_2 膜を 5 nm 程度修飾した $LiCoO_2$ 膜を正極，リチウム負極，1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EC-DEC (3:7 vol.)電解液を用いて液系電池を作製し，定電流充放電試験で電気化学特性を評価した．電圧範囲は 2.5–4.2 V，2.8–4.5 V(*vs.* Li/Li^+)，電流密度は 4.2 μA/cm^2 とした．

３．結果および考察

蒸着時の放電エネルギーを 0.9 J から 5.4 J に変化させた場合，ZrO_2 薄膜の蒸着速度は 0.5 nm min^{-1} から 17.9 nm min^{-1} と向上した．5.4 J で蒸着した ZrO_2 薄膜の表面粗さは 0.8 nm 程度であり，高い蒸着速度においても平滑で緻密な ZrO_2 膜を合成できた．ZrO_2 修飾 $LiCoO_2$ 膜の XRD 図形において，3.5 J 以下では蒸着前後での結晶構造変化が検出されなかったが，5.4 J では不純物由来の反射が観測された．電圧範囲 2.5–4.2 V における充放電試験から，未修飾および 3.5 J で ZrO_2 修飾した $LiCoO_2$ では 20 サイクル後に 95%以上の容量維持率を示した．一方，5.4 J で修飾した試料では 47%と放電容量が顕著に減少した．高速蒸着では蒸着種のエネルギーが高く，電極表面付近で組成や構造が変化した可能性がある．Fig. 1 に未修飾および 3.5 J で ZrO_2 修飾した $LiCoO_2$ の 2.8–4.5 V での放電容量と平均放電電位のサイクル変化を示す．未修飾試料の平均放電電位は初期サイクルの 3.97 V から 25 サイクル時までに 3.57 V に低下し，容量維持率は 66%だった．一方，修飾試料は 25 サイクル時において平均放電電位 3.88 V，容量維持率 79%を示し，サイクル特性に優れた．表面修飾により高電位領域で報告される構造劣化が抑制され，電池特性が向上したと考えられる．3.5 J における蒸着速度は 5.0 nm min^{-1} であり，既存の気相蒸着法に比べて高く[2]，粉末材料への応用可能性がある．以上から，APD 法はリチウム電池正極の表面修飾方法として有用であることを明らかにした．

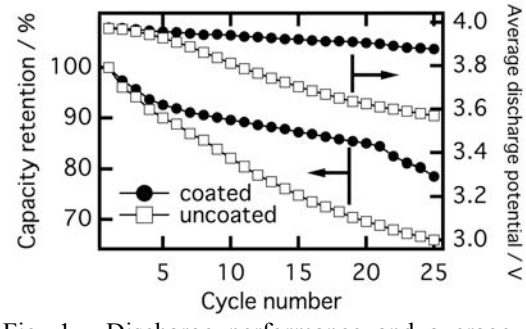


Fig. 1. Discharge performance and average discharge potential of the battery using uncoated and ZrO_2 coated $LiCoO_2$ film as cathode in the 2.8–4.5 V range.

謝辞

本研究は，JST-ALCA-SPRING プロジェクトの一環として実施されたものであり，関係各位に深く感謝致します．

参考文献

(1) N. Ohta *et al.*, *Adv. Mater.,* **18**, 2226-2229 (2006).
(2) D. Takamatsu *et al.*, *J. Electrochem. Soc.,* **160**, A3054-A3060 (2013).

PS83

印刷電極を用いた電気化学発光による細胞特性評価

○喜澤由佳，井上裕毅，Espulgar Wilfred，斎藤真人，民谷栄一（大阪大工）

Cell properties evaluated by the electrochemical luminescence on screen printed electrode

Yuka Kizawa, Yuki Inoue, Wilfred Espulgar, Masato Saito, and Eiichi Tamiya (Osaka Univ. School of Eng.)

１．目的

活性酸素種は、炎症性疾患の発症に関与するだけでなく、細胞分化など制御因子としても注目されている。たとえば、免疫細胞の単球系細胞からマクロファージの分化過程において、活性酸素の生成が関与していることが知られている。本研究では、活性酸素を高感度に検出できる電気化学発光システムを用いて、この細胞の特性評価を行うことを目的とした。

２．実験

本実験では、電気化学測定装置とフォトマル装置を組み込んだポータブル電気化学発光装置(Fig. 1. バイオデバイステクノロジー社製)を用いて、これに印刷電極を設置して実験を行った。実験手法としては、印刷電極上に溶液を滴下し、ポテンショスタットにより電圧を制御することで、電気化学測定とルミノール電気化学発光を評価した。まず、ヒト単球系細胞株 THP-1(Fig. 2.)の細胞が電気化学発光に与える影響を評価した。細胞培養液 75 µL、0.4mM ルミノール 25 µL の混合液を作製した。溶液 20 µL を用いて、上記の実験を行った。THP-1 のマクロファージへの分化には、Phorbol 12-myristate 13-acetate (PMA)を加えて、分化誘導を行った。

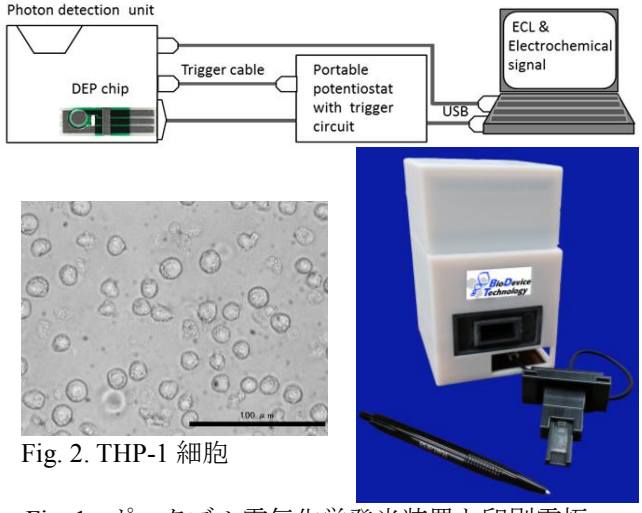


Fig. 1. ポータブル電気化学発光装置と印刷電極

Fig. 2. THP-1 細胞

３．結果および考察

細胞培養液を用いて実験を行った結果より、ルミノールの酸化ピークが見られるとともに、電気化学発光の増加が観察された(Fig. 3.)。そこで、活性酸素種として過酸化水素を用いて、その濃度と電気化学発光強度との関係を調べた。その結果、過酸化水素と電気化学発光強度には、Fig. 4.に示すような、線形的な関係があることが明らかになった。相関係数は、0.9983 であった。この関係性を用いることによって、電気化学発光強度から、溶液中に含まれる活性酸素を過酸化水素換算で評価することができると考察される。さらに、PMA の誘導時間にともなう活性酸素の生成についても報告する予定である。

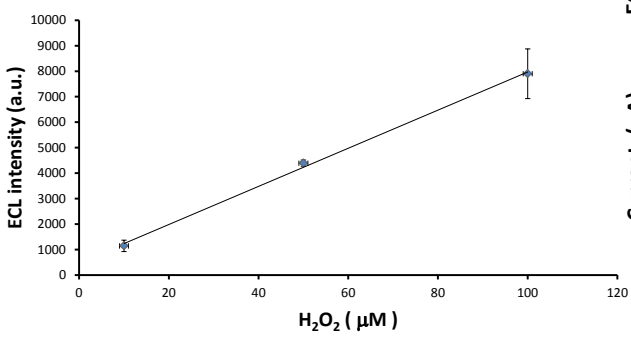


Fig. 4. 過酸化水素の濃度と電気化学発光の関係

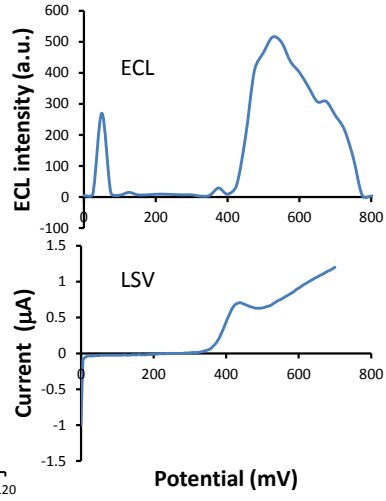


Fig. 3. 培養液の電気化学発光測定

PS84

セルロースナノファイバーを用いて酵素固定したグルコースセンサの作製およびその評価

○礒合俊輔[1]，安澤幹人[2]（徳島大院化学機能創生[1]、徳島大院 STS[2]）

Preparation and evaluation of glucose sensor immobilized enzyme using cellulose nanofibers

Shunsuke Isoai,[1]and Mikito Yasuzawa[2] ([1,2] The Univ. of Tokushima)

１．目的

セルロースナノファイバー(CNF)は、セルロースに超高圧処理を施すことでその結晶性を解き、直径約 20 nm、長さ数μm の極細繊維にしたものである。原料であるセルロースはβ-グルコースが直鎖状に重合しており、分子内及び分子間で水素結合が生じるため水に不溶であるが、ナノサイズの繊維である CNF は水に良好に分散する。さらに、このナノ繊維は網目構造を形成しており、化学的に安定で分解又は溶解しにくい材料のため、酵素活性を阻害せず長期にわたる酵素の固定が可能だと考えられる。また、近年グリーンケミストリーの観点から、環境への負荷がより小さい化学技術の開発が求められており、使用する原材料及び作業工程の改善も進められている。今回使用する CNF の原料であるセルロースは植物の細胞壁や繊維の主成分であり、地球上で最も豊富に存在する炭化水素であるため環境に対する影響は極めて少ないといえる。

そこで本研究では、酵素であるグルコースオキシターゼ（GOx）を溶かした CNF 分散水（GOx-CNF 分散水）を用いディップコーティングによる酵素固定電極を作製した。また、得られた GOx 固定電極のグルコースセンサ特性の評価を行った。

２．実験

0.5 g/L CNF を 2000 rpm で一時間遠心分離し、その上澄み液を希釈することにより繊維径の均一な CNF 分散水とした。GOx 固定電極の作製は、CNF 分散水(0.5 mg/L , 1.0 mg/L, 5.0 mg/L)中に 1.0 mg/mL GOx となるように混合した溶液を調整し、Pt-Ir 線電極を一時間浸けたものを浸漬法のサンプルとした。得られた GOx 固定電極のグルコース応答電流測定は、40℃の 0.1 M pH 7.4 PBS（含 0.1 M NaCl）中、0.6 V (vs Ag/AgCl) の定電位を印加して行った。また、電解析出法を用いてサンプルを作成し、比較した。

３．結果および考察

Fig. 1 に得られた GOx 固定電極のグルコース応答の結果を示す。グルコース濃度の増加とともに応答電流は増加し、良好なグルコース応答が得られた。このことにより、酵素は安定に電極表面に固定されていることがわかった。Fig. 2 に異なった濃度の CNF 分散水を用いて作製した電極のグルコース濃度と応答電流の関係を示す。得られた GOx 固定電極は CNF 溶液の濃度の増加とともに高い感度が得られた。また、いずれの電極もグルコース濃度と応答電流の間に R^2=0.9798 以上の高い直線性が得られた。これは、電極表面に積層される酵素に対して CNF が包括剤として働き、酵素の遊離を防いだためと考えられる。

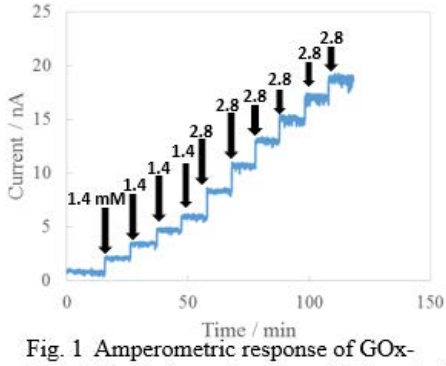


Fig. 1 Amperometric response of GOx-immobilized electrode to the addition of glucose.

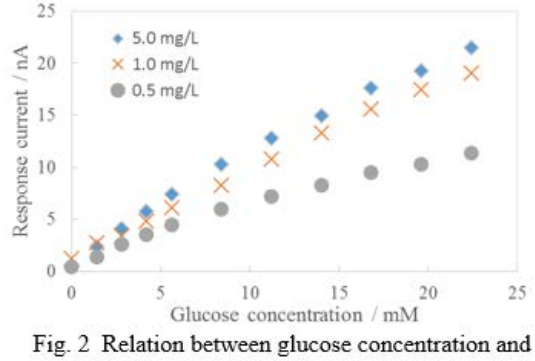


Fig. 2 Relation between glucose concentration and response current on electrode imobirized enzyme by dipping with 0.5 mg/L CNF, 1.0 mg/L CNF and 5.0 mg/L CNF.

PS85

円筒状アルミナスルーホールメンブレンの高効率形成とろ過膜への応用

○加藤敦士，柳下　崇，益田秀樹

Effective preparation of through-hole porous alumina membranes and their application for filtration

Atsushi Kato, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda

１．目的　陽極酸化ポーラスアルミナは，サイズの均一な細孔が高密度で配列したスルーホールメンブレンの形成が可能なことから，精密ろ過用フィルターへの応用が期待されている．我々は，これまでに，高効率なアルミナスルーホールメンブレンの作製手法として，高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化法を提案し報告してきた[1]．本手法では，通常の条件下で陽極酸化後，電解液を高濃度硫酸浴に替えて引き続き陽極酸化を施し底部に溶解性の高いアルミナ層の形成を行い，その後，試料にエッチングを施すと皮膜底部のアルミナ層を選択的に溶解除去し，ポーラスアルミナスルーホールメンブレンを地金から剥離する．剥離処理後のＡ１地金は再度陽極酸化に用いることが可能であるため，効率的なスルーホールメンブレンの作製を実現することができる．これまでの検討において，高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化法は，平板状のＡ１だけでなく，円筒状のアルミナスルーホールメンブレンの高効率作製法としても有効であることを報告した[2]．本報告では，円筒状アルミナスルーホールメンブレンの形状制御とろ過膜への応用について検討を行った結果を示す．

２．実験　図１に実験プロセスの模式図を示す．まずパイプ形状のＡ１材の内側に電解研磨処理を施し鏡面化した．その後，シュウ酸電液中で陽極酸化を行いポーラスアルミナ層を形成した．続いて，電解液を高濃度の硫酸浴に替え同一の電圧下で陽極酸化を行うことで皮膜底部に溶解性の高いアルミナを形成した．得られた試料の皮膜底部をリン酸クロム酸水溶液中で選択的に溶解し，円筒状ポーラスアルミナメンブレンの剥離と貫通孔化を同時に行った．剥離処理後の，残存地金は再度同一条件で陽極酸化することで筒状メンブレンを繰り返し形成した．また，得られたスルーホールメンブレンのろ過膜としての特性評価を行うために流量測定を行った．

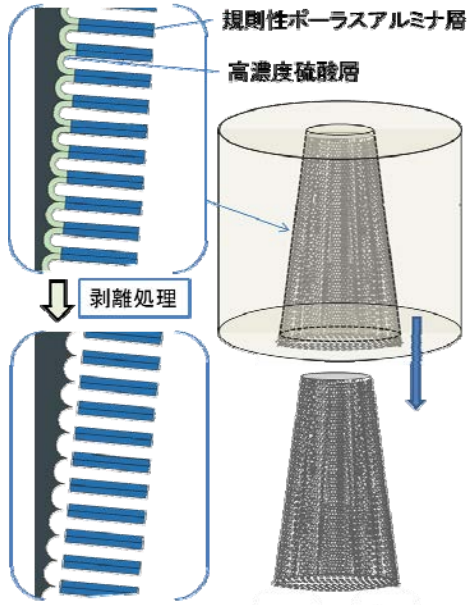


図１　実験手順の模式図

３．結果および考察　図２に，本検討で得られた細孔周期 100nm の筒状ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの外観像および裏面 SEM 像を示す．図２(a)には，剥離処理後のメンブレンを示すが，陽極酸化に用いたＡ１の形状に対応した筒状メンブレンの形成が可能であった．また，図２(b)に示した裏面ＳＥＭ像より，得られた筒状メンブレンには規則的な貫通細孔が形成されている様子が観察された．図３には，超純水を用いた透過流量の測定結果を示す．本検討で作製した筒状メンブレンはろ過膜としての機械強度を有していることが確認され，精密ろ過用フィルターとしての応用が期待できる．

[1] T. Yanagishita and H. Masuda, Electrochim. Acta, 184, 80 (2015).
[2] 加藤，柳下，益田，第 132 回表面技術協会講演大会，09C-02 (2015).

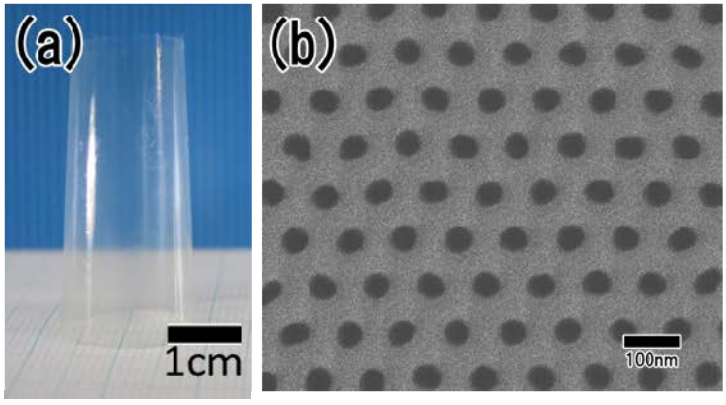


図２　筒状ポーラスアルミナメンブレン
(a) 概観像，(b)裏面ＳＥＭ像

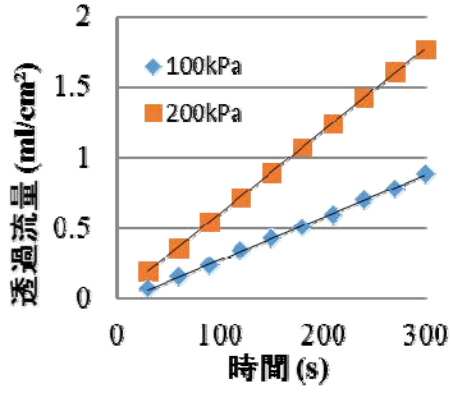


図３　透過流量測定結果

PS86

ポーラスアルミナを用いた紡糸プロセスによる炭素 - 無機微粒子複合ナノファイバーの形成

○花岡　樹，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of Composite Nanofiber by Continuous Spinning Using Anodic Porous Alumina

Tatsuki Hanaoka, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　ナノスケールで直径の制御されたナノファイバーは，様々な機能性デバイスを作製するための基盤材料として注目されている．我々のグループでは，これまでに，ポーラスアルミナを口金とした紡糸プロセスが，直径均一性に優れたナノファイバーを連続的に形成するための手法として有用であることを報告してきた．本プロセスによれば，口金として用いるポーラスアルミナの細孔径を変化させることにより，得られるナノファイバーの直径制御が可能であり，また，紡糸に用いる前駆体溶液を変化させることで，様々な材料からなるナノファイバーの形成を行うことができる[1]．本検討では，炭素繊維の前駆体として知られているポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）を溶解したポリマー溶液に無機ナノ粒子を懸濁させ，ポーラスアルミナを介して凝固液中に押し出すことでコンポジットナノファイバーの作製を行った後，炭素化処理を施すことで，炭素・無機系微粒子複合ナノファイバーの形成を行った結果を示す．本検討では，コンポジットファイバー作製のモデル系として直径 10nm のシリカナノ粒子を用いた．本手法によって得られた無機系微粒子が分散した炭素ナノファイバーは，電池材料をはじめ様々な応用が期待できる．

２．実験　図 1 に実験プロセスを示すＰＡＮを溶解した N, N-ジメチルホルムアミドにシリカナノ粒子を懸濁し，ポーラスアルミナ膜を介して凝固液中に押し出し前駆体ナノファイバーを作製した．得られたナノファイバーに真空条件下で熱処理を行うことで炭素化し，炭素・シリカナノ粒子複合ナノファイバーを形成した．得られた試料の形状はＳＥＭにより評価した．

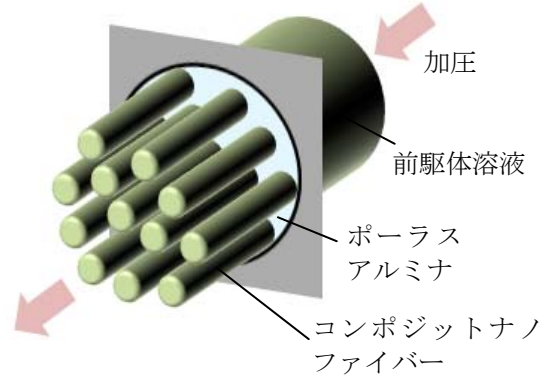


図1　ポーラスアルミナを用いた紡糸プロセス

３．結果および考察　図 2(a)に，本検討で得られた前駆体ナノファイバーの SEM 像を示す．SEM 像より，ポーラスアルミナの細孔径に対応した均一なサイズのナノファイバーが形成されている様子が観察された．図 2(b)には，炭化処理を施した後の試料の観察結果を示す．真空条件下において 1000℃で熱処理した後もナノファイバー形状の保持が可能であった．得られた試料のラマン測定を行った結果，炭素化処理後のナノファイバーはグラファイトとアモルファスカーボンからなることが確認された．また，ＸＰＳ測定の結果，シリカの存在も確認された．図 3 には，口金として用いるポーラスアルミナの細孔径を変化させることにより，直径制御を行った結果を示す．図より，ポーラスアルミナの細孔径が微細化するのに伴い，得られるナノファイバーの平均直径が直線的に微細化している様子が観察された. 以上の結果より, 本手法は，直径が制御された炭素・無機ナノ粒子コンポジットナノファイバーの作製手法として有効であることが示された．

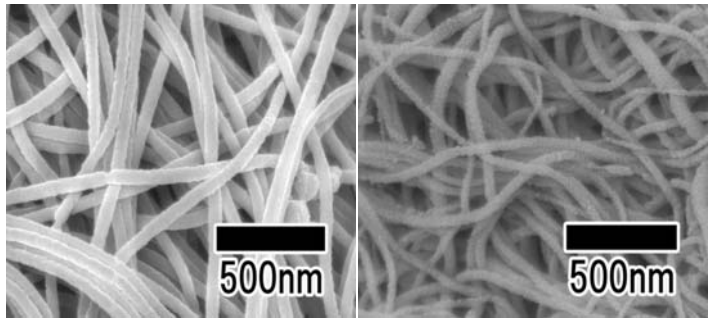


図2　コンポジットナノファイバー (a)炭素化前, (b) 炭素化後

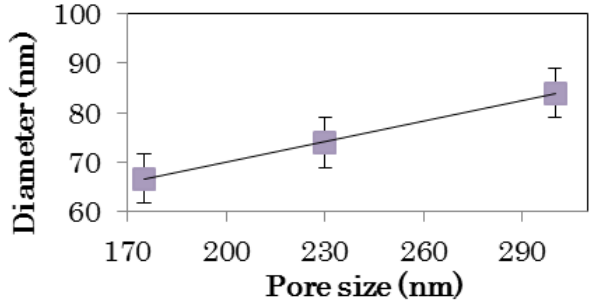


図3　ポーラスアルミナ細孔径とファイバー径の関係

参考文献 [1] 高井，柳下，益田，2015 年電気化学秋季大会, 2A21 (2015).

PS87

亜セレン酸電極還元の促進効果に対するビオロゲン化合物の官能基の影響

○村上 大昌，今林 慎一郎（芝浦工大工）

Effects of the functional group of viologen compounds on promotion of the electrode reduction of selenite
Hiromasa Murakami, Shin-ichiro Imabayashi (Dep. of Applied Chemistry, Shibaura Inst. of Tech.)

---

1. 目 的

セレンは人体とって必須元素であるが、過剰摂取は有毒であるため、排出基準が設けられている。また、CIS 太陽電池の材料として利用されるレアメタルである。そのため、排水中の水溶性セレン（亜セレン酸、セレン酸）を除去、回収できる技術が求められている。難水溶性の元素態セレンへの還元は水溶性セレン除去に効果的であるが、亜セレン酸の電気化学還元は強酸条件下でのみ可能、セレン酸は電気化学的に不活性であると報告されていた。[1] 当研究室ではメチルビオロゲン（MV）を共存させると電子メディエーターとして機能し、中性域でも水溶性セレンの電極還元が促進されることを見出した（Fig.1）。[2] 本報告では>N^+–の官能基に電荷を待つビオロゲン化合物を合成し、その亜セレン酸電極還元触媒能を測定し、官能基が触媒能や反応機構に及ぼす影響について考察した。

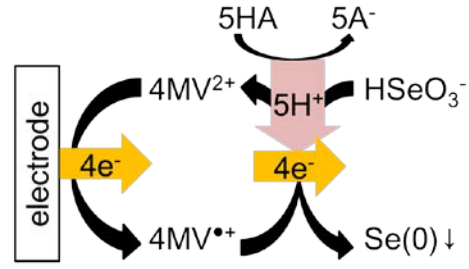


Fig.1 Mechanism for the electrocatalitic reaction of selenite mediated by MV^{2+} in neutral buffer solution.

2. 実 験

ビオロゲンの合成：メタノール/DMF 混合溶媒下で 4,4'-ビピリジンに 1-ブロモプロパンを混合させ 70℃で 100 時間加熱しプロピルビオロゲン（PV）を合成した。1-ブロモプロパンの替りに 3-ブロモプロピオン酸、あるいは 2-ブロモエチルアミンを混合させ、同様の方法でカルボキシエチルビオロゲン（CEV）、アミノエチルビオロゲン（AEV）を合成した。
触媒電流値の測定: Ar バブリングで除酸素した 1 mmol dm^{-3} の PV, CEV あるいは AEV を添加した 0.1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液（pH7.0, PBS）中、作用極に Glassy Carbon 電極、参照極に Ag|AgCl 電極（飽和 KCl）、対極に白金黒線を用いてサイクリックボルタモグラム（CV）を測定した。亜セレン酸添加時の還元電流の増加分を触媒電流値 Δi とした。

3. 結果および考察

CV の中点電位は PV, CEV, AEV についてそれぞれ–0.629 V, –0.597 V, –0.519 V であった。CEV, AEV の中点電位は pH 依存性を示し、CEV の COOH 基や AEV の NH_2 基が電荷を持つ pH 域では、電荷によって酸化体（V^{2+}）がそれぞれ安定化、不安定化されるため、卑にシフトする。pK_a は CEV で 4.01、AEV で 8.65 であるため、亜セレン酸還元を行った pH 7 では官能基は電荷を持つ。

各ビオロゲン存在下で亜セレン酸を添加すると、CV に大きな変化が観られた（Fig.2）。メディエーターが CEV のときの還元電流は、PV のときのおよそ半分に低下した。一方、メディエーターAEV では、AEV 還元電流の立ち上がりより遅れて触媒電流が急激に増加し、逆掃引時でも大きな還元電流が流れ続けた。–COO^-基や–NH_3^+基の電荷が亜セレン酸の電極還元にどのように影響しているかを調べるため、NaCl 添加によりイオン強度を増加させた。メディエーターが PV の場合は Δi は変化しなかったが、メディエーターが CEV の場合は Δi が増加し、–COO^-基と亜セレン酸の間に静電反発が働いていることが示唆された。AEV がメディエーターの場合、Δi のイオン強度依存性はなかった。Fig.2 に示すメディエーターが AEV のときに観られた特異な形の CV は–NH_3^+基の正電荷が原因ではないと考えられるが、CV 波形のみならず生成物の形状も異なるため、亜セレン酸の還元機構が MV など他のビオロゲンとは異なる可能性がある。現在、EQCM 法を用いて、亜セレン酸還元反応における反応物の吸着の関与について調べている。

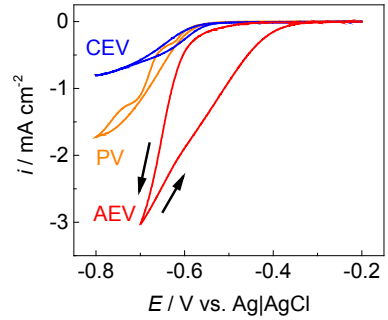


Fig.2 CVs measured at a scan rate of 10 mV s^{-1} on glassy carbon electrode in 0.1 mol dm^{-3} PBS (pH 7.0) containing 30 mmol dm^{-3} selenite and 1.0 mmol dm^{-3} PV, CEV, or AEV.

1) Viswanathan S. Saji, Chi-Woo Lee, *RSC Adv.*, **3**, 10058-10077 (2013)
2) F. Koshikumo, W. Murata, A. Ooya, S.Imabayashi, *Electrochemistry*, **81**, 350-352 (2013)

PS88

フッ化物溶融塩を用いた金属 Ti の電析における電解温度の影響

○西川和良[1]，澤田郁弥[2]，森重大樹[2]，竹中俊英[2]（関西大学大学院[1]，関西大学[2]）

Influence of electrolysis temperature on electrodeposition of metal Ti using molten fluoride

Kazuyoshi Nishikawa,[1] Humiya Sawada,[2] Taiki Morishige,[2] Toshihide Takenaka[2]
(Kansai Univ. Grad. Sch. ,[1] Kansai Univ. ,[2])

１．目的

Ti 製錬の現行法である Kroll 法は、低い生産効率や高コストであることから新製錬法の研究がなされている(1)。本研究室では、Ti の融点以上で電解を行い液相 Ti を得ることを提案している。過去に 1373K における CaF_2-MgF_2-CaO-TiO_2 浴中の Ti 還元反応について研究され、得られた電析物から Ti が検出され、CaO/TiO_2 の mol 比($R_{CaO/TiO2}$)が 1.5 を境に電析機構が変化することが示された(2)。本研究では Ti の融点以上の電解のために、1373K 以上での Ti 電析に及ぼす電解温度と電位の影響について検討した。

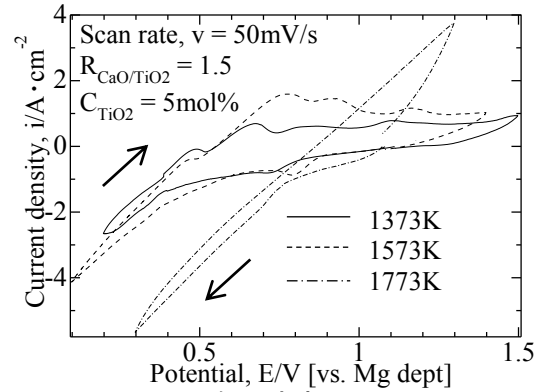


Fig.1 電解温度変化による CV

２．実験

55.6wt.%CaF_2-44.4wt.%MgF_2 を電解浴として CaO と TiO_2 を添加したもの($R_{CaO/TiO2}$ = 1.5)を Ar 雰囲気にした電気炉内で 1373K～1773K に加熱・溶解させ、サイクリックボルタンメトリーを行った。作用極、参照極に Mo、対極には黒鉛を用いた。基準電位は浴中に存在する Mg の酸化還元電位を基準とした。定電位電解後、得られた電析物を XRD、SEM-EDX で分析した。

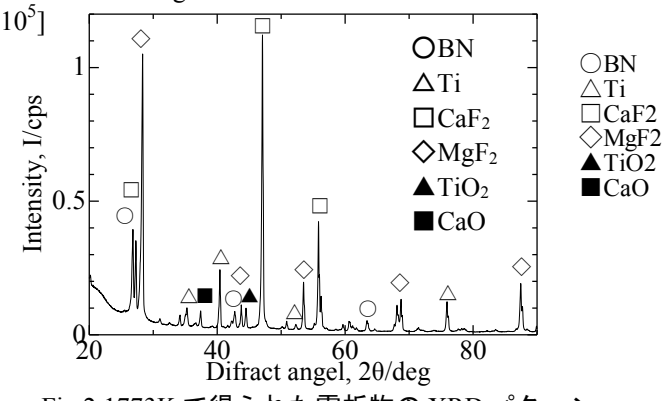


Fig.2 1773K で得られた電析物の XRD パターン

３．結果および考察

電解温度による変化を表したサイクリックボルタモグラム(CV)を Fig.1 に示す。1373K と 1573K の CV では反応ピーク電位や形状が似ており、温度上昇による浴の導電率の増加によって電流は増大したと推測される。1773K の CV は他のものと形状が大きく異なり 0.8V 付近から電流が大きく流れ始めた。よって 0.8V から還元反応が起こることが考えられた。1773K での電解から得られた電析物の XRD パターンを Fig.2 に示す。分析した結果、電析物から Ti が検出された。

1573K での定電位電解より得られた電析物中の Ti に対する O の原子比率を Fig.3 に示す。SEM-EDX 分析から、0.8V から O が含まれた Ti の存在が観察され、0.4V で最も O の含有率が少ない Ti が見られた。よって、0.4V において Ti まで還元されたことが考えられる。

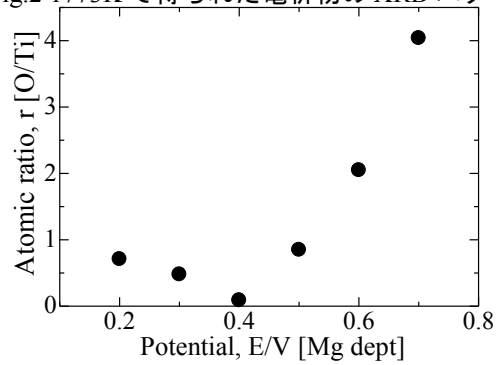


Fig.3 電析物中の Ti に対する O の原子比率

以上より、0.8V から Ti の還元反応が起こり、0.4V から金属 Ti へと還元されることが示唆された。

(1) T. Okabe, *Journal of Japanese Institute of Light Metals,* Vol. 55, No. **11**, 537-543 (2005).
(2) Y. Yamanaka, T. Morishige, and T. Takenaka, *ECS Trans,* Vol. 64(**4**), 275-283 (2014).

謝辞
本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構の「革新的構造材料等研究開発」の支援を受けて行われたもので、装置の一部は関西大学大学院学術研究高度化推進事業により整備された。

PS89

溶融塩電解での SiC 陽極界面おける酸化皮膜の形成と耐久性

○高橋　佳大[1]，伊勢田　勝生[2]，竹中　俊英[2]，（関西大大学院[1]，関西大学[2]）

Formation and endurance of anode oxide films on SiC anode interface in chloride molten salt

Yoshihiro Takahashi,[1] Katsuki Iseda,[2] Toshihide Takenaka,[2] (Kansai University Graduate School,[1] Kansai University,[2])

１．目的

工業的な溶融塩電解では、化学的に安定であり、安価である利点を持つ炭素系の陽極が用いられる。しかし、電解中に混入した酸化物イオンが陽極である炭素系材料と反応することで、CO や CO_2 の発生により電極が消耗してしまう。これらの問題を解消するために非消耗性の電極が求められる。過去の研究より、様々な構造を持つ炭素系材料を陽極として用いた電解では、CO_2 の発生とともに消耗が確認された。一方、Ti-Mo 合金を陽極として用いた電解では、電極に酸化被膜が生成し、消耗が抑制された。本研究では、酸化被膜による消耗の抑制に着目し、SiC を陽極に用いて酸化皮膜の生成および酸化皮膜による材料の消耗の抑制について調べた。

２．実験

電極は作用極に SiC と黒鉛（MF307）、対極に Al 板、参照極に Ag/AgCl を用いた。LiCl-KCl 共晶塩を 450℃まで昇温して融解した後、Li_2O を添加し、各電極を挿入した。電解中の反応を観察窓から確認できるようにした。Ar 雰囲気でサイクリックボルタンメトリー（CV）を行い、He 雰囲気で定電位電解（PE）を行った。ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて PE 中に発生するガスを分析した。試料は SEM-EDX、XRD を用いて分析した。

３．結果および考察

陽極に SiC と黒鉛を用いた際の CV 曲線の変化を Fig.1 に示す。3.60V(vs. Li/Li^+)(以下、(vs. Li/Li^+)を省略)付近で両陽極ともにアノード電流ピークが見られ、電極上には気泡の発生が見られた。過去の研究から、黒鉛陽極をこの電位付近で電解すると、CO_2 が発生していることが分かっていた。発生ガスを GC 分析した結果、SiC 陽極上でも CO_2 は発生することが分かった。また、気泡の発生が見られた高電位側の急なアノード電流の上昇は、電解浴の分解反応である Cl_2 発生反応であると考えられる。3.20V 付近では SiC 陽極のみにアノード電流ピークが見られ、電解時炭素系には起こらない SiC 陽極固有の反応が起きていると考えられる。

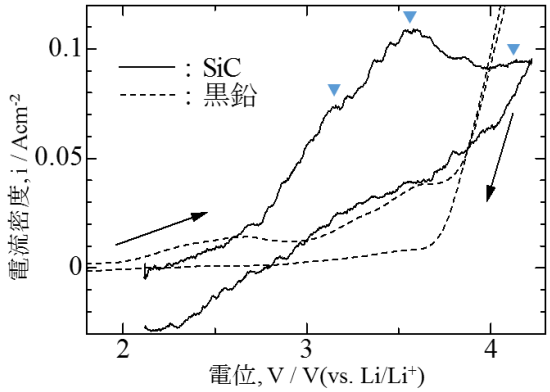


Fig. 1 SiCと黒鉛陽極を用いたCV曲線の変化

SiC 陽極を用いて 3.20V で 4, 6, 8 時間定電位電解した結果、重量は 4, 6 時間では増加したが、8 時間では減少していた。電解後の SiC 陽極を EDX 分析すると、炭素の原子数は 4, 6 時間は一定だったが、8 時間のみ減少していた。電解時間が増加する毎に酸素の原子数は増加していた。電解後、SiC 陽極を XRD 分析した結果、SiO_2 が検出され、EDX による酸素の原子量の増加は、酸化皮膜の生成に起因していると考えられる。従って、3.2V で電解した場合、SiO2 生成反応とともに気泡発生を伴わない炭素消耗反応が起こっているものと考えられる。

3.60, 4.30V でも 4 時間電解行った結果、重量は 3.60, 4.30V ともに減少していた。また、EDX 分析をした結果、電位が上昇すると炭素の原子数が減少していた。SiO_2 生成反応は継続しているが、この電位では気泡発生が見られることから、CO_2 生成による重量の減少の影響が大きいためと考えられる。

SiC では、SiO_2 の酸化皮膜生成があり、高電位では Cl_2 が発生反応も起こっているものの、炭素の消耗反応も同時に起こっていた。

PS90

金ナノ粒子修飾ポリエチレンイミン薄膜上の$[Ru(NH_3)_6]^{2+}/[Ru(NH_3)_6]^{3+}$電荷移動反応における電子/イオン伝導カップリング

○大川　博之，牧　秀志，水畑　穣（神戸大）

Electronic/ionic conductivity of $[Ru(NH_3)_6]^{2+}/[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ charge transfer reaction on Au nanoparticles modified Polyethyeneimine thin films

Hiroyuki Okawa, Hideshi Maki, and Minoru Mizuhata (Kobe University)

1. 目的

金属ナノ粒子や量子ドットをごく薄い絶縁薄膜上に修飾すると、電子がホッピング伝導により絶縁膜間を伝導することが報告されている。電気化学反応における合剤電極内における電子ホッピングがその導電性を維持することから、ホッピング伝導の解明のみならず、電荷移動を伴う電極反応上でのホッピング伝導とイオン伝導とのカップリングを解明することは重要である [1]。本研究では金ナノ粒子修飾 PEI 電極をモデル電極として電気化学測定を行い金ナノ粒子上におけるホッピング伝導と電極間での電子伝導および PEI 薄膜が電気化学特性に及ぼす影響を検討した。

2．実験

PEI 薄膜は 9.0 mM エチレンジアミンの 0.1 M テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボラート含有アセトニトリル中でサイクリックボルタンメトリー(CV)法による電析でグラッシーカーボン(GC)電極上に作製した [2](以下 GC/PEI)。金ナノ粒子は Frens 法により作製した [3]。すなわち 98℃の 1 mM $HAuCl_4$ 水溶液中に 1 wt% クエン酸ナトリウム水溶液を加えて攪拌し、粒径約 30 nm の金ナノ粒子を合成した。GC/PEI を金ナノ粒子分散液に浸漬して、金ナノ粒子を PEI 薄膜上に修飾した(以下 GC/PEI/NPs)。試料電極の評価に SEM 観察、電気化学測定及び XPS 測定を行った。なお電気化学測定は塩化ヘキサアンミンルテニウム($[Ru(NH_3)_6]Cl_3$) 0.2 M Na_2SO_4 リン酸緩衝液中で、CV と交流インピーダンス測定を交互に繰り返し行った。

3．結果および考察

GC/PEI を純水に 120 min 浸漬した後の CV 結果と、GC/PEI を金ナノ粒子分散液に 120 min 浸漬した GC/PEI/NPs(ナノ粒子数密度 40 μm^{-2})の CV 結果を Fig. 1 に示した。図中の掃引回数は$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ 水溶液中での CV 測定回数である。GC/PEI は$[Ru(NH_3)_6]^{2+}/[Ru(NH_3)_6]^{3+}$の酸化還元波が確認されないことから、測定前に純水の浸漬による PEI 薄膜への影響は小さく、PEI 薄膜はイオンが GC 電極まで接近するのを妨害する薄膜であることが明らかとなった。一方 GC/PEI/NPs は明瞭な酸化還元波が確認され、ナノ粒子と GC 電極間で電子伝導が起きていると考えられる。次に、各掃引回数の交流インピーダンス測定結果から電荷移動抵抗を求めた結果を Fig. 2 に示した。GC/PEI は測定の初期から絶縁性を示す大きい抵抗値を示したが、溶液の浸透に起因すると考えられる抵抗のわずかな低下が見られた。

また GC/PEI/NPs 系については、掃引回数の増加とともに電荷移動抵抗(R_{ct})が減少することを確認した。これは電気化学測定中に、修飾電極を水溶液中に浸漬したことで PEI 薄膜が微量に溶解し膜厚が減少して電子の PEI 薄膜間でのホッピング伝導が容易になったためと考えられる。

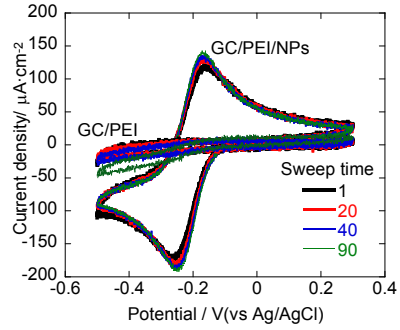


Fig. 1 CVs of 1.0 mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ aqueous solution in 0.2 M Na_2SO_4 aqueous solution with sodium phosphate buffer solution (pH7). GC/PEI: after immersing in water for 120 min. AuNPs number density in GC/PEI/NPs: 40 μm^{-2}.

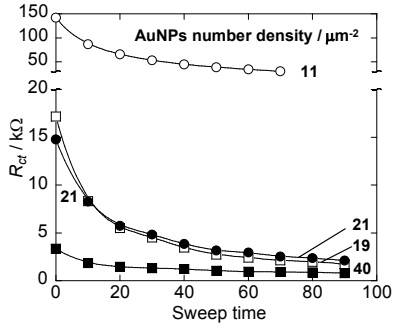


Fig. 2 Variations of charge transfer resistance with as sweep time in 1.0 mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ aqueous solution in 0.2 M Na_2SO_4 aqueous solution with sodium phosphate buffer solution (pH7). GC/PEI/NPs (AuNPs number density =11-40 μm^{-2})

参考文献

[1]G. P. Kissling, et al, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **13**, 21175, (2011)
[2]A. Barfidokht, et al, *Anal. Chem.*, **85**, 1073, (2013)
[3] G. Frens, *Nature*, **241**, 20, (1973)

PS91

微小空間内での交流バイポーラ電解重合による直線状 PEDOT ファイバーの合成

○大平雅人 [1]，小泉裕貴 [1]，西山寛樹 [1]，冨田育義 [1]，稲木信介 [1]（東工大院 [1]）

Synthesis of linear PEDOT fibers by AC-bipolar electropolymerization in a micro-space

Masato Ohira,[1] Yuki Koizumi,[1] Hiroki Nishiyama,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi (Tokyo Tech[1])

１．目的

低電解質濃度条件下，外部駆動電極間に導体を設置すると外部電場の影響により陽極・陰極面が生じ，選択的に酸化還元反応を進行させることができる．このように電気回路と非接触でありながら駆動する電極はバイポーラ電極と呼ばれ，当研究室ではこれまでに，導体として金線を用いた 3,4-エチレンジオキシチオフェン（EDOT）の交流バイポーラ電解重合により，金線両端からポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）ファイバーが樹枝状に成長し，複数の金線間を連結するネットワーク構造を形成することを見出している [1]．本研究では，物理的に空間を制限した微小空間内で EDOT の交流バイポーラ電解重合を試みた結果，導体として用いた金線末端から直線状の PEDOT ファイバーが成長することを見出した．また，この現象を利用し，直線状 PEDOT ファイバーによる選択的なネットワーク形成を試みた．さらに，支持電解質として界面活性剤を用いることで EDOT を水中へ分散させ，水系での電解重合についても検討を行った．

２．実験

EDOT を含む電解液中，バイポーラ電極として金線（径 30 μm, 長さ 10 mm）を Figure 1 のように設置し，交流バイポーラ電解重合を行った．バイポーラ電極上の陽極面において EDOT の電解酸化重合，陰極面においてベンゾキノン（BQ）の犠牲還元反応を進行させた（Scheme 1）．電解反応の様子は光学顕微鏡により観察し，得られたファイバーのモルフォロジー観察は走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて行った．

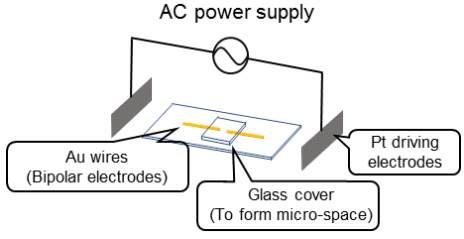
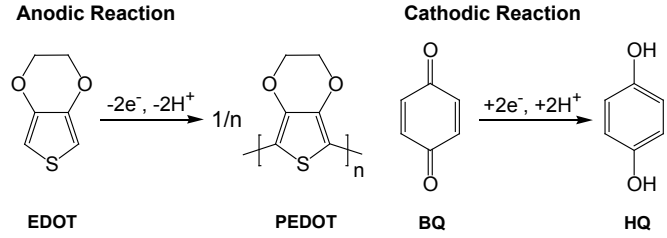


Figure 1. AC-bipolar electropolymerization in a micro-space.



Scheme 1. Electrolytic reactions on bipolar electrodes.

３．結果および考察

アセトニトリル中，微小空間内での EDOT の電解酸化重合により，外部電場方向に直線状 PEDOT ファイバーが成長し，金線間を連結するネットワーク構造を形成した（Figure 2a）．また，外部電場の方向を変えることで，選択的な金線/PEDOT ファイバーネットワークの形成に成功した（Figure 2b）．支持電解質として界面活性剤を用いた水系での EDOT の電解重合においても，直線状 PEDOT ファイバーの合成に成功し，モルフォロジーの異なるファイバーが得られた．発表では，種々の電解重合条件での検討結果についても述べる．

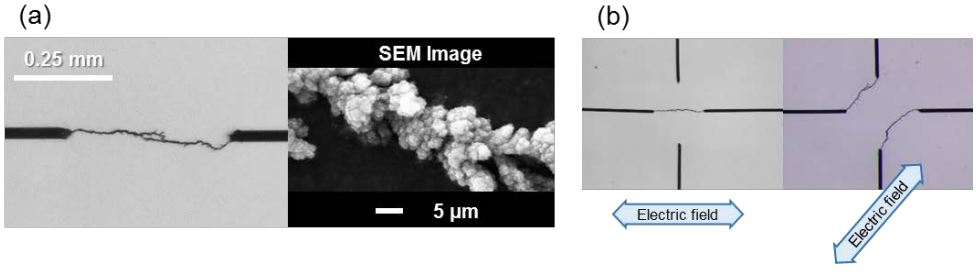


Figure 2. (a) Optical microscope image and SEM image of linear PEDOT fibers. (b) PEDOT fibers for circuit wiring.

(1) Y. Koizumi, N. Shida, M. Ohira, H. Nishiyama, I. Tomita and S. Inagi, *Nat. Commun.* **7**, 10404 (2016).

PS92

培養基板表面修飾による神経細胞成長への影響

○澤石　諒，イザベルゴンザルベス，河西奈保子，田中あや，住友弘二，中島　寛
（NTT 物性基礎研、kasai.nahoko@lab.ntt.co.jp）

Effect of chemical modification of substrate on neuronal growth

Ryo Sawaishi, Isabel Gonzalves, Nahoko Kasai, Aya Tanaka, Koji Sumitomo, Hiroshi Nakashima
(NTT Basic Research Laboratories, NTT Corp., kasai.nahoko@lab.ntt.co.jp)

１．目的

基板上に培養した神経細胞は突起を伸展してシナプス結合を形成し，信号の授受を行って神経ネットワークを構築する．シナプス結合形成のためには，細胞接着および成長が不可欠である．我々は微細加工を施した基板上で神経細胞を培養し、神経の成長・ガイダンスを行っている[1]．本研究では，シナプス接着タンパクのひとつである SynCAM に結合する抗体を基板上に修飾し，神経細胞の成長に与える影響について検討した．

２．実験

Figure 1 に基板作製方法を示す．カバーガラスにパターニングした金薄膜(Au)上に 6-メルカプトヘキサン酸の自己組織化単分子膜(SAM)を形成し，抗 SynCAM 抗体，およびコントロールとしてタンパク質との結合部位を持たない Isotype 抗体をそれぞれ結合した．その基板上にラット大脳皮質から単離した神経細胞を 6-8 日間培養し，樹状突起のマーカーである MAP2 を免疫染色し，共焦点レーザー走査型顕微鏡により観察した．

３．結果および考察

あらかじめ抗 SynCAM 抗体および Isotype 抗体が Au 上に選択的に修飾されていることを，蛍光標識二次抗体を用いて確認した．それぞれの抗体を修飾した Au パターン基板上に培養した神経細胞の顕微鏡像を Figure 2 に示す(赤色：MAP2，濃灰色：Au，薄灰色：ガラス)．抗 SynCAM 抗体を修飾した基板では，Au 上へも細胞の成長が観察された(Fig.2A)が，Isotype 抗体を修飾した Au 上には細胞がほとんど成長しなかった(Fig.2B，濃灰色)．これまで Au 上では細胞が成長しにくいことが確かめられている[2]が，本結果は，SAM を介して結合した抗 SynCAM 抗体が細胞の接着・成長に影響を与えていることを示すものである．SynCAM がシナプス接着タンパクであることをふまえ，基板修飾による神経細胞へのシナプス結合形成の可能性が期待される．

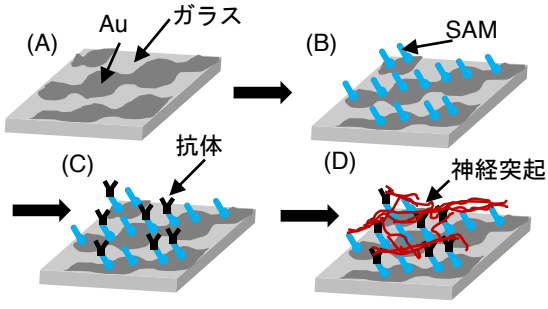


Fig.1. 培養基板作製の概略図．(A)Auパターニング．(B)SAM形成．(C)抗体固定．(D)神経細胞培養．

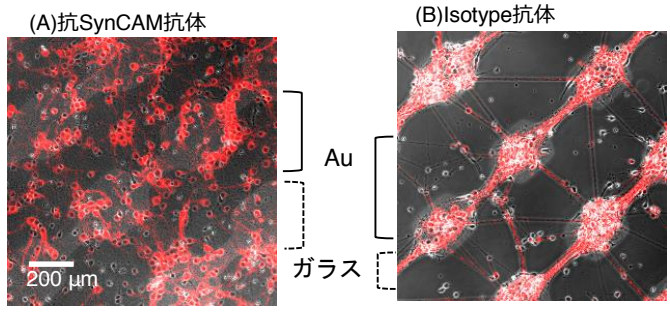


Fig.2.抗体を修飾した基板上の神経細胞の樹状突起(赤色)．SAM 形成後に(A)抗 SynCAM 抗体を修飾した基板および(B)Isotype 抗体を修飾した基板．濃灰色：Au，薄灰色：ガラス

謝辞
本研究の一部は科研費 15H03541 の助成を受けたものです．学外研修の機会を与えてくださった東北工業大学　丸尾容子教授に感謝いたします．

(1)　河西他,電気化学会第 82 回大会,横国大, 2015.3.
(2)　T. Goto, N. Kasai, R. Lu, R. Filip and K. Sumitomo, *J Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, in press (2016).

PS93

ナトリウムを添加したケイ酸ストロンチウムの合成と導電メカニズムの調査

○岡田隆宏，畑田直行，宇田哲也（京大院工）

Synthesis and electrical conductivity mechanism of sodium doped strontium silicate.

Takahiro Okada, Naoyuki Hatada, and Tetsuya Uda (Kyoto University)

１．目的

現在，固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の電解質候補となる高いイオン伝導率を持つ材料は，蛍石型構造 (YSZ 等)，ペロブスカイト型構造 (LSGM 等)，アパタイト型構造 (LSO 等) の3種類のみが知られている．しかし近年，Sr^{2+}と $Si_3O_9^{6-}$を交互に積層した偽珪灰石構造と類似した結晶構造を有する $SrSiO_3$ が新規酸化物イオン伝導体として Goodenough らにより報告された [1]．これに Na を添加した $Sr_{1-x}Na_xSiO_{3-\delta}$ (SNS) の酸化物イオン伝導率は 600 °C で 3.2×10^{-2} S cm^{-1} とされ燃料電池の発電試験も行われたが，その物性や電気伝導機構 (電荷担体，伝導経路 (粒内，粒界) 等) には不明な点が多く，再現性にも疑問がある [2, 3]．そこで，本研究では SNS の電気伝導機構を調査した．

２．実験方法

$SrCO_3$, $NaCO_3$, SiO_2 を混合し固相反応法により"$Sr_{1-x}Na_xSiO_{3-\delta}$" ($0.15\leq x\leq0.45$) を作製した．900 °C で 20 時間仮焼した後，1050 °C で 20 時間焼結した．得られた試料を用いて，XRD による相の同定，SEM-EDX による組成分析，示差熱分析，交流インピーダンス測定，直流分極測定を行った．全ての実験で昇降温速度は 5 °C min^{-1} とした．

３．結果および考察

焼結した各組成の試料の XRD パターンには $SrSiO_3$ 由来のピークのみ見られたが，Na 添加量増大に伴う格子定数の有意な変化は見られなかった．また，SEM-EDX 分析では Sr と Na が分離して存在していることがわかった．これらのことから Na rich な非晶質相の存在が示唆された．電気伝導率を測定した結果，図 1 に示すように，昇温時に 600 °C において 10^{-2} S cm^{-1} 程度と文献値 [1] に近い電気伝導率を示したが，約 660 °C 以上で電気伝導率が低下し，降温時には昇温時と比べて電気伝導率は 3 桁程度低い値を示した．図 2 の熱分析の結果では，昇温時に 810 °C 付近で吸熱反応が起こるが降温時には発熱反応は見られず，試料は過冷却状態となることがわかった．2 回目以降の昇温過程で 630 °C 付近で発熱反応が見られたがこれは過冷却された非平衡相が平衡相に変化したためであり，図 1 で約 660 °C で電気伝導率が低下したのもこのためと考えられる．別の実験で，XRD 測定を行ったところ，Na-rich な非晶質相から結晶性 $Na_2Si_2O_5$ が生成したことが示唆された．電荷担体を調査するため 450 °C の Ar 雰囲気及び O_2 雰囲気で直流分極測定を行ったところ，定常電流値に雰囲気の違いによる有意な差は見られなかった．そのため"$Sr_{0.55}Na_{0.45}SiO_{2.775}$"は O^{2-}伝導でないと考えられる．他にも，$Na_2Si_2O_5$ (非晶質) の電気伝導率は"$Sr_{0.55}Na_{0.45}SiO_{2.775}$"と同程度であること [4]，$Na_2O$-$SiO_2$ 系ガラスが Na^+伝導性を持つ [5] ことから過冷却された Na rich な非晶質相が Na^+伝導を担っている可能性が高いと推察される．

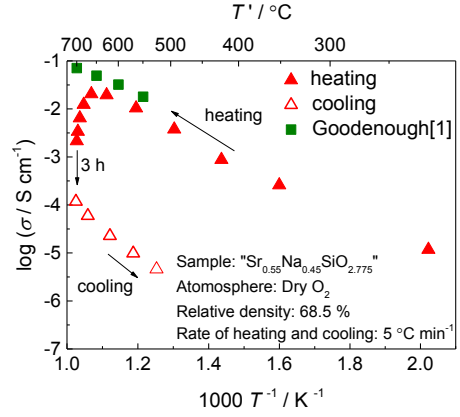


図 1 "$Sr_{0.55}Na_{0.45}SiO_{2.775}$"の電気伝導率の温度依存性 (緻密体で得られる真の伝導率を経験式から推定し，示した).

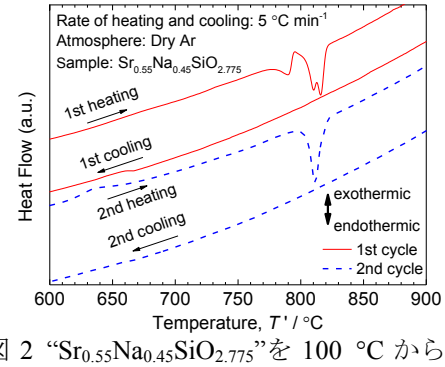


図 2 "$Sr_{0.55}Na_{0.45}SiO_{2.775}$"を 100 °C から 1000 °C の範囲で繰り返し昇降温した際の示差熱分析結果.

(1) P. Singh and J.B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.,* **135**, 10149 (2013).
(2) R.D. Bayliss *et al.*, *J. Mater. Chem. A,* **2**, 17919 (2014).
(3) I.R. Evans *et al.*, *Chem. Mater.*, **3**, 10 (2014).
(4) Y. Jee, X. Zhao and K. Huang, *Chem. Commun.*, **51**, 9640 (2015).
(5) 若林肇，寺井良平，窯業協会誌, **93**, 23 (1985).

PS94

くし型電極を用いる糖化アルブミン計測用使い捨て型高感度酵素センサの開発

○畑田実香[1]，Noya Loew[2]，津川若子[1,2]，早出広司[1,2]
（東京農工大・院・工・生命工[1]，東京農工大・グローバルイノベーション研究機構[2]）

Development of high sensitive enzyme sensor for glycated albumin measurement using disposable interdigitated array electrode

Mika Hatada[1], Noya Loew[2], Wakako Tsugawa[1,2], and Koji Sode[1,2]
(Dep. Biotechnol., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1],
Global Innovation Research Org., Tokyo Univ. of Agric. and Technol. [2])

１．目的

糖化ヘモグロビン（HbA1c）や糖化アルブミン（GA）などの糖化タンパク質は、糖尿病患者における血糖コントロール指標として用いられている。GA は HbA1c より短期間の血糖コントロール状態を反映することから、HbA1c とともに有効な血糖コントロール指標として利用されている。しかし GA のポイント・オブ・ケア・テスティング用デバイスは未だ開発されていない。当研究室ではこれまでに、糖化アミノ酸を基質とするフルクトシルアミノ酸酸化酵素（fructosyl amino acid oxidase ; FAOx）及び人工電子受容体を用いた、GA 測定用使い捨て型酵素センサストリップの開発を進めてきた。本研究では、電極としてスクリーン印刷カーボン電極（screen printed carbon electrode ; SPCE）および使い捨てくし型電極（interdigitated array electrode ; IDAE）を用いることとし、両電極の比較を行うことにより、糖化アルブミン計測用使い捨て型酵素センサストリップの開発を目指した。

２．実験

本研究における GA 計測は以下の原理に基づいている。まず血中に含まれる GA をプロテアーゼにより消化し、フルクトシルリジン(ε-FK)を遊離させる。遊離の ε-FK を FAOx により酸化し、その酵素反応の電子受容体として人工電子受容体（メディエーター）を用いる。酵素反応により酸化型メディエーターが還元され、生成した還元型メディエーターを、電極に定電位を印加することにより再酸化する際に得られる応答電流値より測定する。

本研究では ε-FK の合成基質としてベンジルオキシカルボニル-フルクトシルリジン(Z-FK)を用いた。またくし型電極は、一組のくし型電極の一方の電極を作用極、もう一方の電極を対極として用いることとした。最適化した FAOx 濃度およびメディエーター濃度条件にて、種々の濃度の Z-FK を、くし型電極および SPCE 電極を用いて測定し得られる応答電流を比較した。また濃度既知の GA をプロテアーゼ消化し、その後プロテアーゼを除去したサンプルに含まれる ε-FK の測定を両電極にて行った。さらに、FAOx 及びメディエーターを電極上に乾燥させたドライセンサチップを両電極にて作製し、Z-FK 及び GA のプロテアーゼ消化物中の ε-FK の測定を行った。

３．結果および考察

SPCE 電極を用いて、FAOx、メディエーター、種々の濃度の Z-FK の混合溶液のクロノアンペロメトリー測定を行った結果、電位の印加後緩やかに応答電流値が減少していき、定常電流に達する様子が見られた。応答電流値の大きさは Z-FK 濃度に依存し、Z-FK 濃度と電流値間に直線関係が得られた。また、2 種類の濃度の異なる GA をプロテアーゼ消化したサンプルを測定したところ、GA 濃度に応じた応答電流値が得られ、SPCE 電極を用いて GA が測定可能であることが示唆された。さらにドライチップを用いた場合にも Z-FK 及び GA の濃度を測定することができた。

くし型電極を用いて種々の濃度の Z-FK のクロノアンペロメトリー測定を行った結果、電位の印加後瞬時に定常電流が得られた。くし型電極を用いた場合にも電流値は Z-FK 濃度に依存し、応答電流値と Z-FK 濃度間に直線関係が得られた。また、2 種類の GA のプロテアーゼ消化物サンプルを測定した結果 GA 濃度に応じた応答電流値が得られ、くし型電極を用いた場合にも GA が測定可能であることが示唆された。さらに、くし型電極を用いたドライチップを用いた場合にも Z-FK 及び GA の濃度を測定することができた。

SPCE 電極とくし型電極とを比較すると、くし型電極を用いた場合により高い応答電流値が得られ、Z-FK 濃度に対して応答電流値をプロットした検量線の傾きである感度が、SPCE 電極を用いた場合より数倍大きかった。以上の結果より、くし型電極を用いる本測定系により GA の高感度計測が可能であることが示された。

PS95

バイオキャパシタ型グルコース連続計測システムの開発 ～直接電子移動型酵素の固定化方法の検討～

○李　仁榮(イ インヨン)[1]，Noya Loew[2]，津川　若子[1, 2]，早出　広司[1, 2, 3]
（東京農工大・院・工・産業技術専攻[1]、東京農工大・グローバルイノベーション研究機構[2]、
有限会社アルティザイム・インターナショナル[3]）

Development of a BioCapacitor based continuous glucose sensing system
~Immobilization of direct electron transfer type enzyme~

Inyoung Lee[1], Noya Loew[2], Wakako Tsugawa[1, 2], and Koji Sode[1, 2, 3]
(Dep. Indust. Technol. and Innov., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1],
The Global Innovation Research Org., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[2], Ultizyme International Ltd.[3])

１．目的

糖尿病患者の血糖値をコントロールするためには、皮下にセンサーを装着し連続的にグルコース濃度を計測する持続血糖測定(Continuous Glucose Monitoring: CGM)が重要である。バイオ燃料電池は生体内で発電可能なエネルギーデバイスとして期待されており、さらにその起電力が基質の濃度に依存していることからセンシングデバイスとしても利用が可能である。しかし、生体内に埋め込むために小型化されたバイオ燃料電池は得られる電力が小さいことから、この電力を用いて計測データを無線等で発信することは困難でありエネルギー自給型のバイオセンサーとするにはまだ問題がある。我々はこの課題を解決するためにバイオキャパシタの原理を提唱し[1]、その原理に基づいた様々なバイオデバイスを報告した[2,3,4]。バイオキャパシタは昇圧回路とキャパシタを組み合わせることで、バイオ燃料電池によって得られた電力を種々の電子デバイスを間欠的に駆動させるために十分な電圧で供給できる。そこで、本研究ではバイオキャパシタを安定かつ長時間駆動できるアノードの構築を目指し、電極への直接電子移動型酵素の固定化方法について検討を行った。

２．実験

直接電子移動が可能な *Burkholderia cepacia* 由来 FAD 結合型グルコース脱水素酵素複合体(FADGDHγαβ)を酵素として用いた。FADGDHγαβ、メソポーラスカーボン(TOYO TANSO)、1-Pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester (PSE)を含む酵素インクを調製し、金電極(7 mm^2)に配置してアノードを作製した。次にケッチェンブラックおよびビリルビンオキシダーゼ(天野エンザイム社製)を含む酵素インクを調製し、白金メッシュに均一に塗布し乾燥させることでカソードを作製した。どちらの電極も 25%グルタルアルデヒドの蒸気中に放置することで酵素の架橋処理を行った。作製したアノードを作用極、Ag/AgCl を参照極、白金線を対極とし、20 mM グルコースを含む 100 mM リン酸カリウム緩衝液(pH 7.0)中で得られる電流値を連続的に計測した。次に、作製したアノードおよびカソードを 20 mM グルコースを含む 100 mM リン酸カリウム緩衝液(pH 7.0)10 ml のセルにセットし酵素燃料電池を構築した。次に酵素燃料電池にチャージポンプ IC およびキャパシタを接続したバイオキャパシタを構築し、バイオキャパシタの連続運転を試みた。

３．結果および考察

作製したアノードはグルコース濃度に依存した応答電流値を示し、PSE を介して酵素を固定化することによりアノードの安定性が向上した。構築した酵素燃料電池の出力はバイオキャパシタを駆動するために必要な電圧・電流値に十分達していて、長時間バイオキャパシタを連続的に駆動できた。このことから本酵素燃料電池はバイオキャパシタの原理に基づいたグルコース連続計測システムに安定な電力供給が可能であることが示唆された。

(1) T. Hanashi, T. Yamazaki, W. Tsugawa, S. Ferri, D. Nakayama, M. Tomiyama, K. Ikebukuro and K. Sode, *Biosensors and Bioelectronics* **24**, 1837-1841 (2009)
(2) T. Hanashi, T. Yamazaki, W. Tsugawa, K. Ikebukuro and K. Sode, *Journal of Diabetes Science and Technology* **5(5)**, 1030-1035 (2011)
(3) T. Hanashi, T. Yamazaki, W. Tsugawa, K. Ikebukuro and K. Sode, *Electrochemistry* **80**, 367-370 (2012)
(4) T. Hanashi, T. Yamazaki, H. Tanaka, K. Ikebukuro, W. Tsugawa and K. Sode, *Sensors and Actuators B: Chemiecal* **196**, 429-433 (2014)
(5) K. Sode, T. Yamazaki, I. Lee, T. Hanashi, W. Tsugawa, *Biosensors and Bioelectronics* **76**, 20-28 (2016)

PS96

層状複水酸化物を前駆体とした複合金属酸化物のリチウム電池負極特性と反応機構

○青井智克[1]，園山範之[2]，小笠原佳孝[2]，吉田怜史[2]（名工大工[1]，名工大院工[2]）

Electrochemical properties of multiple metal oxide materials prepared from LDH precursors used as anode of Li-ion batteries and the reaction mechanisms

Tomokatsu Aoi,[1] Noriyuki Sonoyama,[2] Yoshitaka Ogasawara,[2] and Satoshi Yoshida[2]
(Department of Engineering NIT,[1]Graduate School of Engineering NIT[2])

１．目的

リチウムイオン電池はスマートフォンやノートパソコンなどのポータブル機器に搭載されているが、今後電気自動車などの大型デバイスに搭載する蓄電池として用いるためにはより大きな容量が必要となる。しかし、現行の負極材料であるグラファイトの理論容量はほぼ全量が使用されており、更なる容量の改善は望めない。

本研究室では新規コンバージョン負極材料を開発することにより、容量の改善を試みた。従来のコンバージョン負極の問題点は、CoO などの反応材料では酸化還元電位が高く、低電位で十分な容量が得られないことである。そこで、この問題を解決するために、酸化還元電位の低い Al などの軽金属を構造中に含むコンバージョン負極の開発を行い、その反応機構を調べた。

２．実験

前駆体として、２価の遷移金属と３価のアルミの層状複水酸化物（LDH）を利用した。*M*(Ⅱ)-Al LDH（*M*: Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cu）の合成はアルゴン雰囲気または大気下で共沈法により行った。また、複合金属酸化物にカーボンコートを施し、導電性を改善するため、LDH に有機物アニオンを挿入した。

得られた *M*(Ⅱ)-Al LDH を３００℃、アルゴン雰囲気下で焼成することにより、*M*O 構造中に Al の固溶した複合金属酸化物を得た。

得られた LDH と焼成体の複合金属酸化物の同定は粉末 X 線回折測定（XRD）により行い、電池特性は焼成体と導電助剤のアセチレンブラックを重量比１：１で混合した合剤を Cu 箔に塗布して電極とし、対極に Li 箔、電解液には１M の $LiPF_6$ を含む EC/DEC(体積比 3:7)混合溶液を用いてコインセル電池を組み立て、充放電測定を行うことにより調べた。また、充放電による試料中の金属の価数の変化を XAFS 測定により調べた。

３．結果および考察

得られた試料の Mn-Al 系複合金属酸化物の 3.00-0.03 V の範囲の充放電試験の結果（Fig.1）、1000 mAh/g を超える容量が得られた。この容量は Mn のみがコンバージョン反応を起こす場合の理論容量の 556 mAh/g を超えており、Mn だけでなく、従来コンバージョン反応が確認されなかった Al による反応も起きていると考えられる。Al の反応は、XANES スペクトルの Al-*K* 吸収端が初回放電により低エネルギー側にシフトし、充電により元のスペクトルの形状に戻ることから確認した。一方、Fe-Al 複合金属酸化物を同範囲で充放電を行うと、600 mAh/g 程度の容量しか得られず、Fe のみが反応を起こす場合の理論容量の 550 mAh/g を考慮すると、この系では Al による反応は起きていないと予想される。初回充放電による XANES スペクトルの変化を見てみると、Al-*K* 吸収端は放電により低エネルギー側シフトするが、充電により元の位置に戻り切っておらず、Al の酸化が起きていないことが分かった。また、Zn-Al 系においても、XANES スペクトルの Al-*K* 吸収端は初回放電において低エネルギー側にシフトするが、充電により元のスペクトルの形状には戻らなかった。以上のことから、Al によるコンバージョン反応が困難なのは、充電過程により Al が Al^{3+}に酸化されにくいことに一因があると思われる。

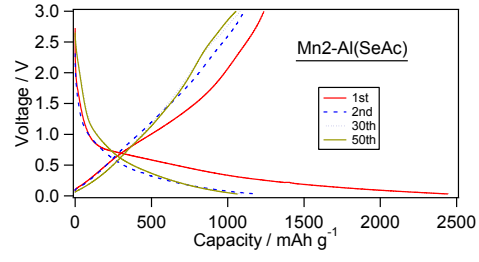


Fig. 1. Charge-discharge curves of Mn-Al multiple metal oxides

PS97

塩基性溶液中での過酸化水素の還元反応における電気化学振動現象

○川﨑裕和[1]，原大輔[1]，菊池光延[1]，山田祐理[1]，中西周次[2]，向山義治[1]（東京電機大[1]，大阪大[2]）

Electrochemical Oscillations during H_2O_2 Reduction at Pt electrode in alkaline solutions

Hirokazu Kawasaki[1], Daisuke Hara[1], Mitsunobu Kikuchi[1], Yuri Yamada[1], Shuji Nakanishi[2] and Yoshiharu Mukouyama[1]
(Tokyo Denki Univ.[1], Osaka Univ.[2])

１．背景

非線形性を持つ力学系の挙動（非線形ダイナミクス）には，自発的にリズムが発現するという興味深い現象が観察されることがある。このようなリズムの発現は自然科学の幅広い分野において普遍的に存在し，そのリズムが非線形ダイナミクスの観点から理解されているものが少なくない。例えば，電気化学反応には電極の電位や電流が自発的に振動する現象が様々な系で報告されているが，それらの大半には負性微分抵抗（Negative differential resistance, NDR）が振動発生に本質的な役割を演じていることが明らかにされている。

２．趣旨

我々は，白金電極上での過酸化水素の還元反応において，10 種類もの電気化学振動（振動 A～J と呼ぶ）を見出している[1-4]。これまでの研究で，電極上での H^+の消費速度が供給速度より大きく電極近傍の溶液が塩基性になると振動 H，I および J が出現することが分かっている[4]。今回の発表では，振動 I と J に関する最近の研究成果を報告するとともに，この白金上での過酸化水素の還元反応が示す振動現象の特徴を総括する。

３．実験結果

図 1 に電位規制下での電流(*I*)－電位(*E*)曲線を示す。酸性溶液では振動 A と B が出現する（図 1 a, b）[1,2]。溶液に 0.5 M 程度の Na_2SO_4 を添加すると，反応に伴い電極近傍が塩基性になり，振動 H～J が出現する[4]。振動 I と J については塩基性溶液を用いても出現する（図 1 c, d）。振動 A と I は吸着水素（upd-H）が生成する電位（H^+もしくは水の還元によって水素が発生する電位より少し正の電位）で出現し，振動 B と J は水素発生領域で出現する。これら 4 つの振動の発生に関わる NDR 特性は全て upd-H の生成による過酸化水素還元の阻害に起因している。振動 I と J はそれぞれ，振動 A と B がネルンスト応答して負にシフトしたものであり（電極表面の pH に対して約-60 mV / pH），振動 I と J はそれぞれ振動 A と B と同じメカニズムで発生する。

一方，酸性溶液において電極表面に Cl^-や Br^-の吸着脱離が起こると振動 C と D が出現する[2]。ハロゲン化物イオンの吸着は pH に対してネルンスト応答しないため，溶液が塩基性のときには振動 C と D に対応する振動は出現しなかった。振動 E～H の特徴も含めて表 1 にまとめる。このように，一つの電気化学系において多数の振動が出現するのは、この系が 3 種類の NDR 特性を持ち，それぞれが反応種の物質輸送や吸着種と多様な相互作用をするためである。したがって，この系は非線形ダイナミクスの観点から大変興味深い。

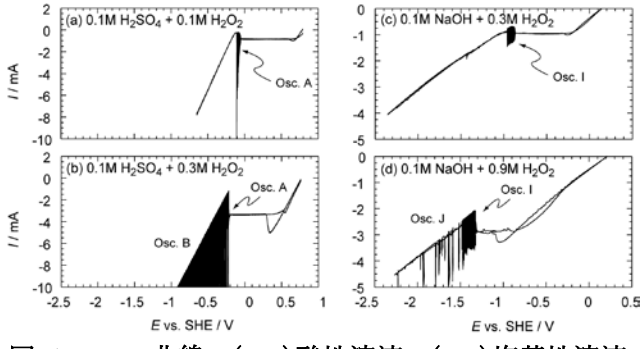


図 1　*I*－*E* 曲線，(a, b)酸性溶液，(c, d)塩基性溶液

表 1　各振動の特徴（電極近傍の溶液の酸性度など）

酸性	塩基性	出現条件	NDR の発現要因
-	H	吸着 OH の生成領域で出現	吸着 OH
A	I	upd-H の生成領域で出現	upd-H
B	J	水素発生領域で出現	upd-H
C	-	Cl^-, Br^-の存在で出現	吸着 OH
D	-	Br^-の存在で出現	upd-H
E	不明	単結晶電極で出現	吸着 OH
F	不明	単結晶電極で出現	Br^-吸着
G	不明	単結晶電極で出現	不明

(1) Y. Mukouyama, S. Nakanishi, H. Konishi, Y. Ikeshima, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 10905.
(2) Y. Mukouyama, S. Nakanishi, T. Chiba, K. Murakoshi, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 7246.
(3) S. Nakanishi, S. Sakai, M. Hatou, K. Fukami, Y, Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **150** (2003) E50.
(4) Y. Mukouyama, M. Hasegawa, S. Nakanishi, *ECS Trans*., **64** 49, (2015).

PS98

$NaYF_4$:Yb,Er の液中レーザーアブレーション法による アップコンバージョンナノ粒子の作製と評価

〇八木薫郎，森一起，小田原修，和田裕之 (東工大)

Preparation of upconversion nanoparticles by laser ablation of $NaYF_4$:Yb,Er in liquid
Koro Yagi, Kazuki Mori, Osamu Odawara, and Hiroyuki Wada (Tokyo Inst. Tech.)

１．目的

アップコンバージョン材料は様々な領域で応用されているが、医療領域における応用が盛んである。それは、励起に用いる近赤外光が生体組織による吸収が低く生体透過性が高いためである[1]。このため低侵襲性がん治療法として注目されている「光線力学的療法」などに応用されている。しかし、がん治療応用においては使用するアップコンバージョン材料が粒径 50～200nm のナノ粒子であることが必要である。これはがん細胞周辺の血管には細かい隙間が空いており、上記サイズのナノ粒子がその隙間に受動的に取り込まれ効率的にがん細胞に蓄積する等の理由である[2]。そこで、私は液中レーザーアブレーション法によるナノ粒子作製に注目した。液中レーザーアブレーション法とは、試料で作製したターゲットを液中に設置し、集光したパルスレーザーを当てることによりナノ粒子を作製する方法である。この方法は、簡易な装置において高温高圧の特異な環境を作ることができ、作製されたナノ粒子をコロイドとして容易に回収することができる[3]。また現在最も発光効率が良いとされているアップコンバージョン材料である $NaYF_4$:Yb,Er の液中レーザーアブレーション法によるナノ粒子作製の報告はほとんどされていないため、液中レーザーアブレーション法により $NaYF_4$:Yb,Er の粒径 50～200nm のナノ粒子を選択的に作製する方法を確立することを研究目的とした。

２．実験

Sigma Aldrich 社より購入した $NaYF_4$:Yb,Er 粉末試料を 200MPa の加圧により一軸加圧圧成形を行った。成形した粉末試料を 570℃のアルゴン雰囲気下中で 4 時間焼結することでレーザーアブレーションに用いるターゲットを作製した。作製したターゲットを超純水中に設置し、複数のレーザー条件のもとで液中レーザーアブレーションをすることによりナノ粒子の作製を試みた。作製されたナノ粒子は走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)、X 線回折(XRD)によって表面状態と組成変化の分析を行った。

３．結果および考察

焼結前後の $NaYF_4$:Yb,Er 粉末試料の XRD 測定結果を Fig.1 に示す。図に示されているように焼結前の原料粉末にはα相とβ相の $NaYF_4$ が含まれていることが分かる。また焼結後のピークパターンと比較しても焼結前後で変化が確認できないため、焼結による組成の変化は起きていないことが示唆される。

レーザーアブレーションにより作製されたナノ粒子の SEM 像を Fig.2 に示す。ナノサイズの粒子が作製されていることが確認できる。EDX による元素分析を行ったところ、多くのナノ粒子ではイットリウムの存在を確認することができなかった。そのためレーザーの照射によりイットリウムが脱流してしまい組成が変化してしまっていることが示唆される。

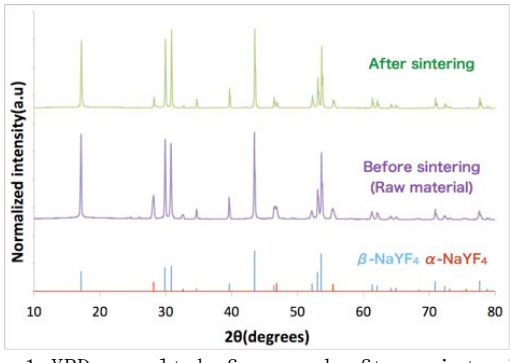


Fig.1 XRD result before and after sintering.

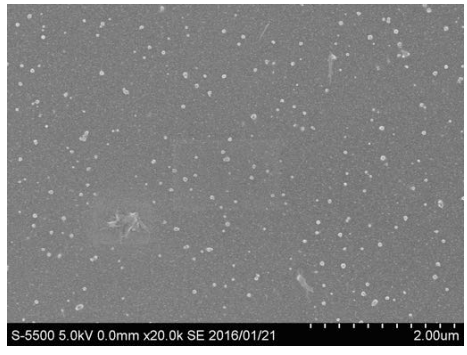


Fig2. Nanoparticles prepared by laser.

(1) P.Agostinis, K. Berg, K.A. Cengel, et al. *CA. Cancer J. Clin*. **61**, 250 (2011).
(2) I. Brigger, C. Dubernet, and P. Couvreur, *Adv. Drug Deliv*. **54**, 631 (2002).
(3) A. Simakin, V.Voronov, and G.Shafeev, *Chem. Phys. Lett*. **348**, 182 (2001).

PS99

低温焼成易黒鉛化炭素単繊維負極におけるナトリウムの吸蔵・放出速度（Ⅱ）
－焼成温度の異なる炭素繊維中のナトリウム移動速度の評価－

○久保田成海[1]，小村五和[1]，木佐賢人[1]，鈴木純二[1]（松江高専[1]）

The Mass Transfer Rate of Sodium in a Single Low Temperature Fired Mesophase Carbon Fiber
The Evaluation of Mass Transfer Rate in Various Temperature Fired Carbon Fiber

Narumi Kubota[1], Yukikazu Omura[1], Kento Kisa[1], and Junji Suzuki[1] (NIT Matsue College[1])

１．目的

近年，電気自動車の普及に伴い，安価で高性能な二次電池が求められている．そこで Na を用いた Na-ion 二次電池（SIB）の研究が行われている．SIB 負極材には難黒鉛化炭素（Hard Carbon：HC）が有力視されている．一方，HC に似た構造を持つ低温焼成易黒鉛化炭素（Low Temperature Fired Soft Carbon : LFSC）は高い容量を与える可能性を持つ負極材である．我々は PSCA により LFSC 中の Na 移動速度を見かけの拡散係数 D_{app} として見積もり，評価してきた(1)．LFSC は，グラフェン層がある程度任意の方向に配向している相（配向相）と，その配向相の乱れから生じる空隙部（非配向相）から成る構造を持つと考えられている．この構造は焼成温度によって変化する．そこで今回，焼成温度の異なる炭素繊維中の Na 移動速度の検討を行い，炭素材の構造および Na 吸蔵・放出容量と移動速度を関連付けて考察した．

２．実験

試料は，焼成温度の異なるメソフェーズピッチ系 LFSC（平均繊維直径：10 μm，Petoca Materials Ltd.製）を用いた．前処理として約 0.5 気圧で 300 ℃－1 hr. の加熱を行った．Cottrell の拡散方程式で D_{app} を見積もるためには，電極が幾何的にシンプルである必要がある．このため，フェルト試料から炭素繊維を一本取り出し，Ni 線にカーボンペーストで固定し試験極とした．測定には二電極式セルを用い，試験極を電解液に約 5 mm 垂直に浸漬した．対極・参照極として金属 Na を用い，電解液には 1 M の $NaClO_4$ を含む PC を用いた．電気化学的測定は CV および PSCA を行った．PSCA は，先ず十分な時間 5 mV で電位を保持し，100 mV 毎に高電位方向へステップを行った．得られた電流－時間曲線を Cottrell Plot に変換し D_{app} を求めた．

３．結果および考察

結果の一例として600 ℃焼成と800 ℃焼成のLFSCについて述べる．単繊維電極をPC中で評価したCVをそれぞれ Fig. 1 に示す. 図から明らかなように, 炭素繊維一本でも十分電極として機能していることがわかる．また，焼成温度が低く配向相が未発達な600 ℃の方が高い容量を示した．これはNaの配向相における吸蔵・放出が非配向相に比べ困難であることと一致している．PSCAにより得られた電流時間曲線からCottrell Plotを作成し，Cottrellの有限平板拡散方程式によりNaのD_{app}を算出した（Fig. 2）．その結果，800 ℃の方が高い値を示した．LFSCは焼成温度が高くなると六角網面が発達するため，直線的な移動経路が長くなり，Naの移動が容易になると期待できるが，グラフェン層間が狭くなり，Naが挿入されにくくなる．よって，二つの関係が最適な状態となる焼成温度のLFSCが最もよい特性を示すと期待できる．

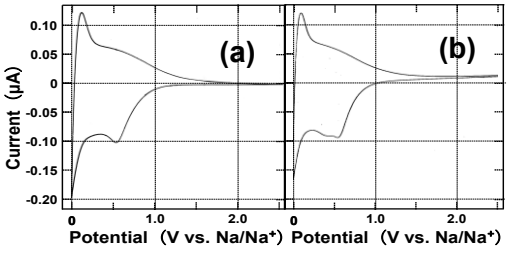


Fig. 1　CVs of a single carbon fiber obtained in PC containing 1 M $NaClO_4$ with potential sweep rate of 0.1 mV/sec.
(a)Melblon 600, (b)Melblon 800.

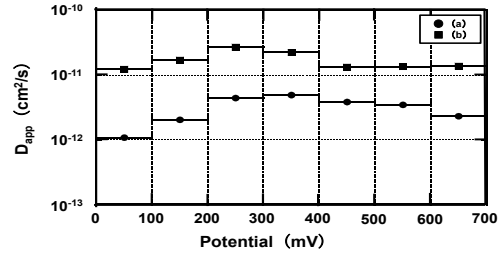


Fig. 2　Apparent diffusion coefficient D_{app} of Na in a single carbon fiber obtained in PC containing 1 M $NaClO_4$ during discharging.
(a)Melblon 600, (b)Melblon 800.

(1) 久保田成海，木佐賢人，鈴木純二，電気化学会第 82 回大会要旨集，PS07，横浜（2015）.

PS100

Au(111)及び Au(100)電極からの還元脱離によるネライストキシンの電気化学的高感度検出

○鶴田敬祐[1]，池田美月[1]，嶋田裕史[1,4]，北村裕介[1]，吉本惣一郎[1,2]，井原敏博[1]，西山勝彦[1,3]
（熊本大院自然科学[1]，熊本大院先導機構[2]，熊本有機薄膜技術高度化支援センター[3]，長崎県警科捜研[4]）

Electrochemical Sensitive Detection of Nereistoxin by Reductive Desorption from Au(111) and Au(100) electrode
K. Tsuruta,[1] M. Ikeda,[1] , H. Shimada,[1,4], Y. Kitamura,[1] S. Yoshimoto,[1,2], T. Iharai,[1], K. Nishiyama[1,3]
([1]Graduate School of Science and Technology and [2]Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University, [3]Kumamoto Institute for Photo-Electro Organics, [4]Forensic Science Laboratory, Nagasaki Prefectural Police Headquarters)

１．目的

農薬として用いられているカルタップ(Fig.1(a))は散布後容易に酸化されて分子内にジスルフィド基を有するネライストキシン(Fig.1(b))を生成し、殺虫活性を示す。これまではネライストキシンの検出には高速液体クロマト質量分析計が用いられてきたが、その検出は必ずしも容易ではない。一方、チオール、ジスルフィド等の硫黄原子を含む官能基を有する有機化合物は金との強い相互作用により基板表面上に自己組織化単分子膜(SAM)を形成することが知られている。我々は前回の大会にて、プロモーター機能とAu(111)上のネライストキシン SAM の還元脱離によるネライストキシンの電気化学的検出に関して報告した。[1)] 本研究ではネライストキシンの吸着条件の最適化、Au(111)および Au(100)電極上のネライストキシン SAM の還元脱離による更なる高感度検出に関して報告する。

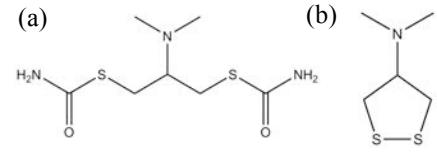


Fig. 1 Chemical structures of (a) Cartap and (b) Nereistoxin.

２．実験

ネライストキシン（シュウ酸塩）は市販品をそのまま用いた。作用電極にはフレームアニーリング法で作製した Au(111)電極及び Au(100)電極を使用した。対極には白金板、基準電極には銀/塩化銀電極を用いた。ネライストキシンの吸着状態及び吸着量は Au(111)あるいは Au(100)電極表面にネライストキシンを吸着させた修飾電極の 0.1MKOH 溶液中における還元脱離のリニアスイープボルタンメトリー(LSV)によって評価した。

３．結果および考察

Fig. 2 に Au(100)電極(a)と Au(111)電極 (b)を 10 μM ネライストキシン水溶液に 10 分浸漬後に測定した LSV を示した。Au(100)電極の LSV における還元ピーク電位は約－0.97 V、一方 Au(111)電極の場合は－0.87 V であった、このことから Au(100)電極表面に形成された SAM の方がより安定な構造をしていると考えられる。ネライストキシンの SAM 形成には SAM 形成時の溶媒(溶液)、浸漬時間、ネライストキシンの濃度が影響する。超純水、エタノール、1 mM KOH 水溶液の 3 種の溶媒，溶液で種々の濃度のネライストキシン溶液を調製してライストキシン SAM を作製した。ネライストキシンの濃度と SAM の還元脱離の電気量の関係を調べたところ、Au(100)電極上に超純水から SAM を作成した場合は 100 nM が検出限界であったが、エタノールの場合は、検出限界は 1 nM に達した。さらに、溶液として 1 mM KOH 水溶液、電極として Au(100)を用いた場合は 10 pM、Au(111)を用いた場合は 100 pM が検出限界となった。溶媒が超純水とエタノールの場合は Au(100)と Au(111)に検出感度の差は見られなかったが、1mM KOH 水溶液を用いた場合には検出感度に差が現れた。また、浸漬時間を 30 分とした場合、溶媒（溶液）として超純水を用いた場合と 1 mM KOH の場合では検出感度には 10000 倍もの差が生じた。中性溶液中ではネライストキシンはプロトン化されて四級アンモニウムのカチオンであるが、1mM KOH 溶液中では三級アミンの中性分子となる。このアミノ基の電荷状態が金電極への吸着に大きな影響を与えるため、アルカリ溶液中にてネライストキシン分子は極低濃度領域から吸着膜を形成したと考えられる。今回、吸着条件の探索と Au(100)電極を用いることによってネライストキシンの高感度検出が可能となったが、浸漬溶液等の吸着条件を制御することにより更なる高感度化の可能性もある。

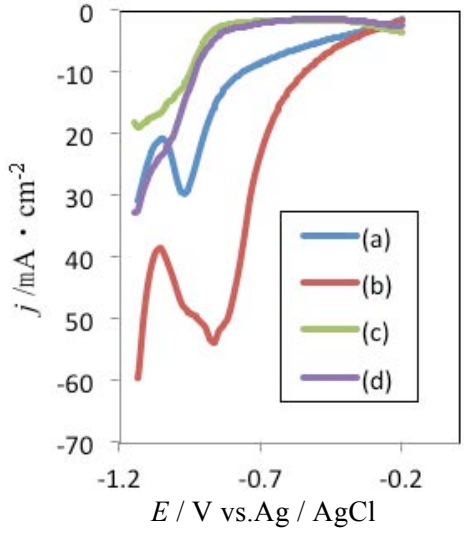


Fig.2 LSVs in 0.1 M KOH at (a) the Au(100) modified by immersing in 10 μM NEXaq for 10 min, (b) the Au(111) modified by immersing in 10 μM NEXaq for 10min, at (c) bare Au(100), and at (d) bare Au(111) . Scan rate: 50 mV/s.

(1) 西山勝彦、鶴田敬祐、嶋田裕史、北村裕介、吉本惣一郎、井原敏博、2015 電気化学会秋季大会講演要旨集、1E31.

PS101

10 V 級の電位窓をもつアルミニウム二次電池用新規電解液の開発

○松村祥太，樋口栄次，知久昌信，井上博史（阪府大）

Development of New Electrolyte for Rechargeable Aluminum Battery with 10 V Class Potential Window

Shota Matsumura, Eiji Higuchi, Masanobu Chiku, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

ポストリチウムイオン二次電池として、負極に多価金属を用いた二次電池が注目されている。3 価カチオンとなるアルミニウムは、体積当たりの電気容量がリチウムの約 4 倍と非常に高く、地殻中に豊富に存在するために有望な負極材料として挙げられる。しかしながら、負極反応であるアルミニウムの析出・溶解反応が進行可能な電解液や可逆的に作動する正極活物質に関する知見が乏しいためにアルミニウム二次電池の研究は少ない。これまでに報告されてきた電解液の多くは塩化アルミニウム($AlCl_3$)を溶解させており、塩化物イオンを含む錯体の酸化耐性が低いために酸化側の上限電位窓が約 2 V vs. Al/Al^{3+}に制限されてきた。本研究室では、昨年の電気化学会において、アセトニトリル(AN)にトリフルオロメタンスルホニルイミド(TFSI)のアルミニウム塩を溶解させた電解液を用いて酸化側の上限電位窓を約 4 V vs. Al / Al^{3+}まで広げることに成功したことを報告した [1]。しかし、アルミニウム析出・溶解の過電圧は大きかった。Mandai らは、比誘電率の高いアミド結合を有する N-メチルアセトアミド(NMA)と尿素の混合溶媒に Lewis 塩基性の低いトリフルオロメタンスルホナート(TfO)のアルミニウム塩を溶解させた電解液を用いることで、酸化側の上限電位窓を約 2.6 V vs. Al/Al^{3+}に広げ、アルミニウム析出・溶解にも成功している [2]。本研究では、NMA と尿素に、TfO より Lewis 塩基性が低い TFSI のアルミニウム塩を溶解させた電解液の電気化学特性を調査した。

２．実験

AN に $AlCl_3$ と H-TFSI をモル比が 1 : 3 となるように溶解させた後、真空加熱乾燥して $Al(TFSI)_3$ を得た。NMA、尿素、$Al(TFSI)_3$ のモル比が 0.76 : 0.19 : 0.05 となるように混合したものを電解液とした。参照極の Al 線、対極の Al 板、作用極のモリブデン(Mo)板と上記の電解液を組み合わせた 3 極式セルを Ar 雰囲気中で構築し、走査速度 10 mV s^{-1} でのサイクリックボルタンメトリー(CV)や電流密度 -50 μA cm^{-2} での定電流電析を行った。電気化学測定はすべて 30℃で行った。

３．結果および考察

$Al(TFSI)_3$、NMA、尿素を含む電解液中での Mo 電極の CV 図を示す(Fig. 1)。0 V vs. Al/Al^{3+}を境に明瞭な還元電流と酸化ピークが観測されたことから、この電解液中でのアルミニウム析出･溶解反応の過電圧はほとんどないことが示唆された。また、サイクルを繰り返し行っても、CV 曲線の形状に変化はなく、電解液の酸化分解反応は 10 V vs. Al / Al^{3+}においてもほとんど発生していないことから、この電解液はこれまでに報告された電解液と比較して非常に広い電位窓を有することが分かった。NMA と尿素に LiTFSI を溶解させた電解液と比較しても広い電位窓を有したことから、電解液中に Al^{3+}が存在することで酸化耐性が向上したと考えられる。

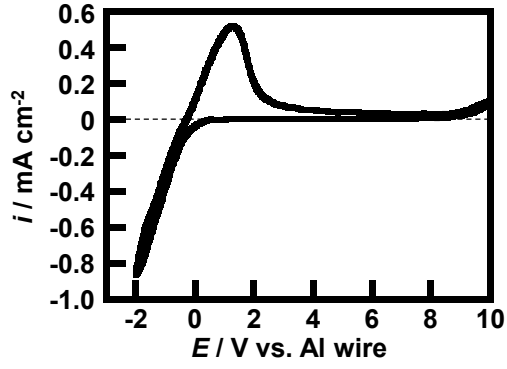


Fig. 1 Cyclic voltammogram

Al の析出形態を観察するために、負極を模した Mo 電極上で 12 時間の定電流電析を行った (Fig. 2)。Mo 電極上の電析物は、エネルギー分散型 X 線分析よりアルミニウムであることが確認され、析出した Al の表面は平滑であり、デンドライドの形成は認められなかった。

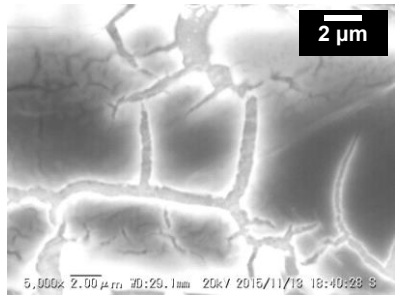


Fig.2 SEM image of deposited Al.

参考文献
(1) 松村祥太他､2015 年電気化学秋季大会､講演要旨集､1D32.
(2) T. Mandai et al.、*J. Mater. Chem. A*, **3**, 12230 (2015).

PS102

$LiCoO_2$ 正極材料内の応力変化の 3 次元 Phase-field シミュレーション

○露木智咲[1]，山中晃徳[2]，浅利裕介[3]，岩崎富生[3]（東京農工大[1]，東京農工大院[2]，日立製作所[3]）

3D Phase-Field Simulation of Stress Evolution in $LiCoO_2$ Positive Electrode

Chisa Tsuyuki,[1] Akinori Yamanaka,[1] Yusuke Asari,[2] and Tomio Iwasaki[2]
(Tokyo Univ. Agri. and Tech.,[1] Hitachi Ltd.[2])

１．緒言

リチウムイオン電池の正極材料として，Li_xCoO_2(LCO)などのリチウム遷移金属酸化物が多く用いられている．しかしながら，充放電を繰り返すことで，Li の脱挿入により LCO 内部にはひずみが蓄積し，LCO の割れや劣化を引き起こすと考えられている．よって，リチウムイオン電池の高性能化や安全性向上のためには，LCO 内での Li の拡散挙動と応力変化を理解する必要があるが，これらを実験的に直接観察することは困難であるため，最近では数値シミュレーション技術の開発が進められている．本研究では，フェーズフィールド法に基づき，リチウムイオン電池の放電過程における正極材料(LCO2 次粒子の表面近傍)での Li 拡散および応力変化を解析するための 3 次元シミュレーション法を構築する．

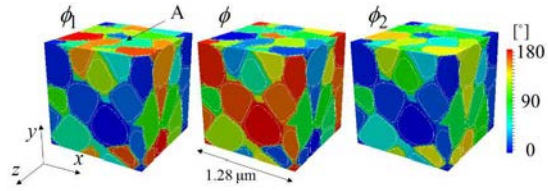


Fig. 1 Distribution of crystal orientation of LCO particles in a positive electrode.

２．シミュレーション方法

本研究で構築したフェーズフィールドモデルは，Newman モデル[1]と Yamakawa ら[2]のモデルを基礎とする．正極材料内部での Li 拡散は Cahn-Hilliard 方程式，正極材料と電解質との界面での Li の流入は Butler-Volmer 方程式，Li 拡散に伴う応力変化はフェーズフィールド微視的弾性論より計算する．本研究では，Li が LCO に挿入または離脱する際に生じる格子ミスフィットひずみにより応力が発生するとし，LCO 内の Li 濃度 x が 1 となるとき無応力状態であると仮定する．

Figure 1 に，解析モデルを示す．解析領域の大きさは 1.28^3 μm^3 であり，領域内に 50 個の LCO 粒子を配置する．LCO2 次粒子および LCO の a 軸方向と c 軸方向の Li の拡散係数の違いを表現するため，各 LCO 粒子の方位を Bunge の Euler 角(ϕ_1,ϕ,ϕ_2)によりランダムに与える．矢印 A で示す面を固体電解質との界面とし，Butler-Volmer 方程式に基づき Li の拡散流束を与える．Li 濃度は，LCO で取りうる最大濃度で無次元化し，正極材料内の初期 Li 濃度は 0.6 で均一とする．一方，固体電解質内の Li イオン濃度は 0.58 で一定と仮定する．濃度場の境界条件は，モデル側面では周期境界条件，下面ではゼロノイマン境界条件とする．応力場の境界条件は，全面周期境界条件とする．上記条件のもと，電流密度 3.45 mA/cm^2 一定(電流規制下)で放電する際の正極材料内の Li 拡散挙動および応力変化を解析する．

３．シミュレーション結果および考察

Figure 2 に，放電開始後 3 s 間の正極材料内の Li 濃度変化を示す．時間の経過とともに Li が正極材料と固体電解質の界面から流入し，LCO の結晶方位に依存した拡散挙動を示すことを確認できる．Figure 3 に，正極材料内の平均 Li 濃度が 0.61 から 0.62 となるときの z = 0.64 μm の断面における Li 濃度とミーゼス応力の変化量を示す．Li 濃度の増加量が大きい箇所ほど，応力の減少量が大きく，LCO に Li が挿入されることで力学的に安定となることを示している．

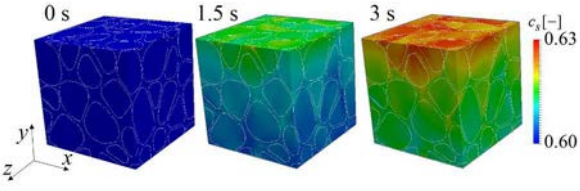


Fig. 2 Evolution of dimensionless Li concentration in a positive electrode during discharging process.

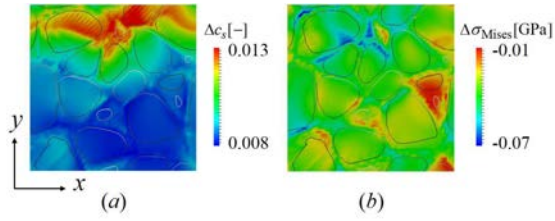


Fig. 3 Variation of (a) dimensionless Li concentration and (b) von Mises stress.

参考文献

1) M. Doyle, T. F. Fuller and J. Newman, *Electrochim. Acta*, **39**, 2073 (1993).
2) S. Yamakawa, H. Yamasaki, T. Koyama and R. Asahi, *Solid State Ionics*, **262**, 56 (2014).

PS103

Li 空気電池用グライム系電解液におけるイオン輸送挙動の解析

○山田晋矢[1]，刀川祐亮[1]，伊藤仁彦[2]，久保佳実[2]，齋藤守弘[1]（東京農工大工[1]，物材研[2]）
Ion Transport Analysis on Glyme-based Electrolyte Solutions for Li-air Batteries
Shinya Yamada,[1] Yusuke Tachikawa,[1] Kimihiko Ito,[2] Yoshimi Kubo,[2] and Morihiro Saito[1]
(Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] NIMS[2])

１．目的

Li 空気電池（LAB）は既往の Li イオン電池（LIB）の 5～10 倍ものエネルギー容量を示す可能性を有することから、革新電池の一つとして電気自動車等への応用が期待されている。しかし、実用化には Li 金属負極におけるデンドライト生成の抑制やカーボン正極の Li_2O_2 析出・溶解の可逆性の向上など、解決すべき課題も多く残っている。一般に、電池におけるこのような電極反応のサイクル寿命やレート特性の向上には電解液中のイオン拡散が電極反応に対して十分に速いことが必須である。本研究では、パルス磁場勾配（PGSE）NMR 法[1)]を用い、LAB 用グライム系電解液におけるイオン、溶媒の個々の自己拡散係数 D を評価した[2)]。また、得られた D 値を分子動力学（MD）シミュレーションにて再現し、そのときの溶液構造を調べることでグライムによる Li^+イオンの溶媒和や解離状態について考察した。

２．実験

Li 塩として $LiCF_3SO_3$（LiTfO）および $LiN(CF_3SO_2)_2$（LiTFSI）を用い、乾燥 Ar 雰囲気のドライボックス内（露点－90°C 以下）でテトラグライム（G4）に溶解して種々の濃度（0.5 M, 1 M, 2 M）の LiTfO/G4、LiTFSI/G4 を調製した。これらの電解液について D 値及びイオン導電率 σ などの物性値を測定し、算出される見かけの解離度 α_{app} も併せて考察した。また、Materials Studio を使用して電解液の MD シミュレーションを行い、Li^+ から見たアニオンの動径分布関数やスナップショットから Li 塩の解離や溶媒和構造についても検討した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、各電解液の D 値の測定結果を示す。いずれの濃度においても、LiTfO/G4 の方が LiTFSI/G4 よりも全体的に D 値が大きくなることがわかった。また、LiTfO/G4 では Li^+と TfO^-の D 値がほぼ同じ値を示した。これは、LiTfO 塩はグライム中で比較的解離し難く、イオン対を形成したまま拡散していることを示唆している。そこで、Nernst-Einstein 式により D 値から求めたイオン導電率 σ_{NMR} と実際のイオン導電率 σ から、各 Li 塩の見かけの解離度 α_{app}（$=\sigma / \sigma_{NMR}$）を算出した（Table. 1）。その結果、LiTfO は LiTFSI に比べ、いずれの濃度においても解離度が低いことが明らかになった。また、グライム系電解液の Li 塩の解離度は、濃度が高いほど上昇することがわかった。更に、MD シミュレーションにて 1 M 濃度の各電解液の D 値の再現を行ったところ、Li から見た各アニオンの動径分布関数(Fig. 2)は、TfO^-の酸素原子の方が $TFSI^-$の酸素原子よりも Li^+により接近し、イオン対も多く形成していることが支持された。すなわち、LiTfO はイオン拡散では LiTFSI より優れているものの、イオン間相互作用が強く解離度が低いため、総合的なイオン導電率では不利になっている。以上より、グライム系電解液の Li 塩選択では、イオン拡散の速さと解離度の高さの双方が十分に優れることが重要であり、Li 塩の探索及びデザインの観点から望まれる。当日は、その一例として LiFSI/G4 の結果についても報告する。

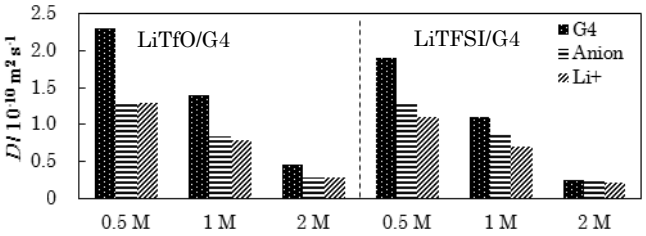


Fig. 1. Self-diffusion coefficients D of Li^+, anion, and glyme solvent in the glyme-based electrolytes at 30°C.

Table 1. Ionic conductivity σ and σ_{NMR} estimated by the Nernst-Einstein equation, and apparent degree of dissociation α_{app} at 30°C.

Electrolyte	σ /mS cm^{-1}	σ_{NMR}/mS cm^{-1}	α_{app}
0.5 M LiTfO/G4	0.46	269.6	0.05
1 M LiTfO/G4	0.83	161	2.12	0.07
2 M LiTfO/G4	0.80	998.2	750.1	0.10
0.5 M LiTFSI/G4	2.20	88.6	60.2	5
1 M LiTFSI/G4	3.02	011.6	70.2	6
2 M LiTFSI/G4	2.05	06.9	450.3	0

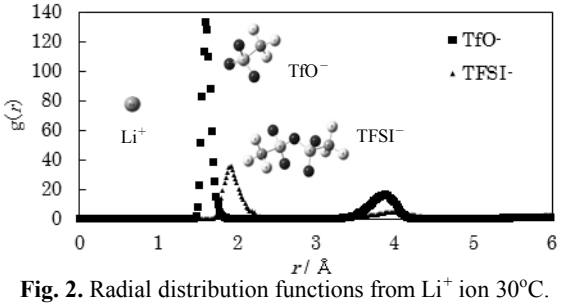


Fig. 2. Radial distribution functions from Li^+ ion 30°C.

謝辞　本研究は、JST 先端的低炭素化技術・特別重点領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING) 及び「テニュアトラック普及・定着事業」の支援を受けて実施された。関係各位に深く感謝いたします。

1) K. Hatamizu, Y. Aihara, S. Arai, C. Garcia-Martinez, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 519 (1999).
2) 齋藤守弘, 山田晋矢, 伊藤仁彦, 久保佳実, 第 56 回電池討論会要旨集, 3G25 (2015).

複写をされる方に

本要旨に掲載された著作物を複写したい方は，(公社)日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業の従業員以外は，著作権者から複写権等の行使の委託をうけている次の団体から許諾を受けてください。著作権の転載・翻訳のような複写以外の許諾は，直接本会へご連絡ください。

一般社団法人　学術著作権協会
〒107-0052　東京都港区赤坂9-6-41　乃木坂ビル
(Tel.　03-3475-5618　FAX　03-3475-5619)

アメリカ合衆国における複写については，下記へ。
Copyright Clearance Center, Inc.
222 Rosewood Drive
Danvers, MA 01923, USA
Phone : 1-978-750-8400
FAX　: 1-978-750-4744
www.copyright.com

Notice About Photocopying

If you wish to photocopy any work of this publication, you have to get permission from the following organization which has licensing of copyright clearance is delegated for by the copyright owner.

All users except those in USA
Japan Academic Association for Copyright Clearance Inc. (JAACC)
6-41 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan
Phone : 81-3-3475-5618
FAX　　: 81-3-3475-5619
E-mail　: info@jaacc.jp
User in USA
Copyright Clearance Center, Inc.
222 Rosewood Drive
Danvers, MA 01923, USA
Phone : 1-978-750-8400
FAX　: 1-978-750-4744

電気化学会第83回大会
講演要旨集

平成28年3月23日　発行

編集　**電気化学会大会学術企画委員会**
発行　東京都千代田区九段南4-8-30
アルス市ヶ谷202

公益社団法人　電気化学会
〒102-0074　電話　03-3234-4213
郵便振替口座　00170-3-55579