ECSJ2017 Jall

2017年電気化学秋季大会 第62回化学センサ研究発表会 【A会場】 2017年9月10日(日)~11日(月) 長崎大学 文教キャンパス



共催 長崎大学



長崎大学附属図書館所蔵 川原慶賀 筆「長崎出島之図」



講演要旨集取扱いの注意

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

場 Α 숲

第 1 日 1A01-特1A31

バイオ燃料電池を用いたヘキスロン酸からのヘキサル酸と電気エネルギーの同時生産

〇作田陸¹, 武田康太¹, 五十嵐圭日子², 大野弘幸¹, 中村暢文¹ (東京農工大院工¹, 東京大院農²)

Simultaneous Production of Hexaric Acids and Electricity by Biofuel Cells Riku Sakuta,¹ Kouta Takeda,¹ Kiyohiko Igarashi,² Hiroyuki Ohno,¹ and Nobuhumi Nakamura¹ (Tokyo Univ. of Agri. and Technol.,¹ The Univ. of Tokyo²)

1. 目的

アルドヘキソースの末端水酸基の酸化で Table 1.本研究で撮象するバイオリファイナリ 得られる糖酸を(アルド)ヘキスロン酸とい い、加えてアルデヒド基をカルボキシル基 まで酸化するとヘキサル酸を得ることが出 来る。ヘキサル酸は基幹化合物として期待 されており、その中でも meso-ガラクタル 酸、D-グルカル酸、D-マンナル酸の応用研究 が進んでいる。これらに対応するヘキスロ ン酸は Table. 1 の通りバイオマスから大量 に得ることができ、また、アルデヒド基の酸 化のみでヘキサル酸を生産できるため、ヘ

バイオマス	バイオマス中の ポリマー	各ポリマー中のへキ スロン酸 (燃料)	ヘキサル酸 (生成物)
褐藻類	アルギン酸	L-グルロン酸	D-グルカル酸
		~ D-マンヌロン酸	D-マンナル酸
緑藻類	ウルバン	D-グルクロン酸	D-グルカル酸
農業残渣、緑藻類	ヘミセルロース	D-グルクロン酸	D-グルカル酸
		{ D-キシロース ^[a]	D-キシロン酸 ^{[b](1)}
食品加工残渣、緑藻類	ペクチン	D-ガラクツロン酸	meso-ガラクタル酸

[a] アルドペントース、[b] アルドペントン酸

キサル酸への出発物質として期待することができる。酵素をバイオ燃料電池のアノード触媒として用い、カ ソードの酸素還元反応と組み合わせることができれば各ヘキサル酸と電気エネルギーの同時生産が可能にな る。同時生産を実現するバイオ燃料電池の構築には各ヘキスロン酸の1位を選択的に酸化でき、かつ電極触 媒として優れた性質を有する酵素が必要となる。ピロロキノリンキノンを補酵素とするグルコース脱水素酵 素(PQQ-GDH)は幅広い糖を基質とし、本来の基質である D-グルコースに加え D-ガラクトースを酸化すること も知られている。本研究室が報告した Coprinopsis cinerea 由来ピラノース脱水素酵素(CcPDH)は ¹C4型の糖酸 化に特化しており、L-グロースを酸化することもできる。両酵素共に PQQ を結合しているため系への補酵素 添加の必要がなく、酸素を電子受容体としないため溶存酸素による出力低下を防ぐことができる。特に CcPDH 及びその POO ドメインである DHppH は電極との直接電子移動が可能なことが知られている。そこで これらの酵素をアノード触媒とするヘキサル酸と電気エネルギーを同時生産するバイオ燃料電池を構築する ため、PQQ-GDHを用いた D-ガラクツロン酸、D-グルクロン酸、D-マンヌロン酸の酸化、及び、DHPDHを用い た L-グルロン酸の酸化の検討を行った。特にガラクツロン酸を基質とする系に関しては PQQ-GDH をアノー ド触媒とするバイオ燃料電池を構築し、meso-ガラクタル酸と電気エネルギーの同時生産を試みた。

2. 実験

酵素活性測定: 2,6-ジクロロフェノールインドフェノール(DCPIP) とフェナジンメトサルフェート(PMS)を電 子受容体とし、DCPIP の還元による 520 nm における吸光度の減少を測定することにより PQQ-GDH 及び DHPDHによる各へキスロン酸の酸化の活性を測定した。メチレングリーン(MG)を電子受容体とする同様の実 験を 655 nm において行った。 NMR 測定: MG を電子受容体として用い、重水緩衝液中で各酵素反応を進行し て生成物を確認した。 電気化学測定:電解重合でポリ MG(PMG)膜を形成したプラスチックフォームドカーボ ン(PFC)電極に PQQ-GDH を修飾し、0.1 м D-ガラクツロン酸水溶液(pH 7.0)中でサイクリックボルタンメトリ ー(CV)測定を行った。**電池分極曲線:** PQQ-GDH/PMG/PFC 電極をアノード、ビリルビン酸化酵素(BOD)電極を カソードとして用い、酸素飽和した 0.1 м p-ガラクツロン酸水溶液(pH 7.0)を用いた時の分極曲線を作成した。

3. 結果および考察

吸光度測定による活性評価の結果、PQQ-GDH と DHPDH により各ヘキスロン酸を酸化できることが明らか になった。そこで NMR 測定により生成物を確認したところ、POO-GDH による D-ガラクツロン酸、D-グルク ロン酸、D-マンヌロン酸の酸化により、対応するヘキサル酸を得られることが明らかになった。また、DHpDH による L-グルロン酸酸化で D-グルカル酸を得られることが明らかとなった。PQQ-GDH/PMG/PFC 電極を用い て p-ガラクツロン酸溶液中で CV 測定を行ったところ触媒電流を得ることができた。そこで、この電極をア ノード、BOD 電極をカソードとして電池を構築し、分極曲線を作成したところ、最大電圧が 0.64 V、最大電 流密度が 24 uA/cm²、最大出力密度が 7.8 uW/cm² となることが明らかとなった。

(1) G. P. M. A. Hardy, M. J. T. de Mattos, and O. M. Neijssel, FEMS Microbiol. Lett. 107, 107 (1993).

印刷型多孔質炭素電極を用いた乳酸バイオ燃料電池の開発

O四反田 功^{1,2}, 岩下 梨沙¹, 森ヶ山 幸也¹, 辻村 清也³, 美川 務⁴, 星 芳直¹, 板垣 昌幸^{1,2} (東理大理工¹, 東理大総研院², 筑波大³, 理化学研究所⁴)

Development of Screen-printed Paper-based Lactic Acid Biofuel Cell

Isao Shitanda,^{1,2}, Risa Iwashita,¹ Yukiya Morigayama,¹ Seiya Tsujimura,³ Tsutomu Mikawa,⁴ Yoshinao Hoshi,¹ and Masayuki Itagaki^{1,2}(Tokyo University of Science,¹ RIST TUS.,²University of Tsukuba,³ RIKEN.⁴)

1. 目的

著者らは、ウェアラブル電源として利用することを想定し、糖を燃料として発電可能な高出力薄膜型バイオ燃料電池(BFC)の開発を行ってきた¹⁻⁵⁾.本研究では、体液中の成分から生体情報をモニタリングする用途を想定し、肌に貼り付けた状態で汗から発電可能な、乳酸を燃料とした薄膜型バイオ燃料電池の開発を行った.

2. 実験

図1に作製した薄膜型乳酸 BFC の模式図を示す. 肌に貼り付けた 使用を想定し, アノードに乳酸を含む溶液, カソードに基板のサー ジカルテープおよび撥水加工を施した和紙から空気中の酸素が供給 されることで発電する. 電極の基板には空気を含むことのできる和 紙に撥水処理を施したものを用いた. 基板にリード部としてカーボ ンインクを印刷し, 燃料の反応部となる多孔質炭素を印刷した. 多 孔質炭素はメソ孔およびマクロ孔をもつ MgO 鋳型炭素 (MgOC)を 用いて, それぞれ評価を行った. アノードにはメディエーターと乳 酸オキシダーゼ(LOx)を滴下, カソードにはメディエーターとビリル ビンオキシダーゼを滴下した後, 減圧乾燥を 1.5 h 行い酵素修飾電 極とした. アノードは-0.3 V~0.6 V, カソードは-0.2 V~0.7 V の範 囲にて, サイクリックボルタンメトリーにより単極評価を行った.

3. 結果と考察

本研究では炭素への吸着力の高い His タグを有する LOx を用いた.酵素の中心部(C 末端)と、外側(N 末端)に His タグを有するもの比較した CV を図 2 に示す.その結果 N 末端に His タグを有するものが 7.65 mAcm⁻²と、C 末端に有するものと比較して約 1.21 倍高い電流値が得られた.また、電池の開回路電圧約 2.6 V は、出力は最大で 2.7 mW となった.詳細は当日報告する.

4. 参考文献

- (1) 四反田功, 表面技術, 67(7), 357-361 (2016).
- (2) 四反田功, 色材協会誌, 90,238 (2017).
- (1) I.Shitanda et al., Chem.Lett., 46, 726 (2017).
- (2) I.Shitanda et al., J. Power Sources, 360, 516 (2017).
- (3) I.Shitanda et al., ChemElectroChem., in press.

5. 謝辞

本研究は JST-ASTEP AS272S004a および JSPS 科研費 17H02162 の助成を受けたものです.



LOxアノードのCV

印刷型乳酸バイオ燃料電池の出力に及ぼす各種パラメータの評価

O森ヶ山 幸也¹,四反田 功^{1,2},辻村 清也³,美川 務⁴,星 芳直¹,板垣 昌幸^{1,2} (東理大理工¹,東理大総研院²,筑波大³,理化学研究所⁴)

Evaluation of Various Parameters for Output Power of Screen-printed Paper-based Lactic Acid Biofuel Cell

<u>Yukiya Morigayama</u>,¹ Isao Shitanda,^{1,2} Seiya Tsujimura,³ Tsutomu Mikawa,⁴ Yoshinao Hoshi,¹ and Masayuki Itagaki^{1,2}(Tokyo University of Science,¹ RIST TUS.,²University of Tsukuba,³ RIKEN.⁴)

1. 目的

我々はこれまでに、グルコースを燃料とした印刷アレイ型の折り紙バイオ燃料電池や円盤型バイオ燃料電 池、ウェアラブルデバイスに搭載することを想定したバイオ燃料電池の開発をおこなってきた¹⁻³⁾.本研究で は燃料として乳酸に着目し、乳酸オキシダーゼ(LOx)を用いた印刷型アレイバイオ燃料電池を開発した.バイ オ燃料電池の出力に及ぼす酵素固定化量、温度などのパラメータについて詳細に検討した.本要旨では、バ イオ燃料電池アノードのメディエーターの検討及びLOxの固定化量の評価結果について述べる.

2. 実験

バイオ燃料電池の作製には、通気性の良い和紙に撥水加工を施したものを基板として用いた.リード部に はカーボンインクを印刷した.さらに、MgO 鋳型炭素、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン、溶媒とし て N-メチル-2-ピロリドンを混合したインクを印刷した.作製した電極にメディエーターとしてテトラチア フルバレン(TTF)もしくは1,2-ナフトキノン (1,2-NQ) 溶液を滴下し 15 分乾燥させた. LOx 溶液を滴下し 1 時間乾燥させ、バイオアノード電極とした.燃料には乳酸を用いた.測定の際はリン酸緩衝液に乳酸の濃度 が 100 mmol dm⁻³ になるように調製した溶液を用いた.単極評価は走査速度 0.01 V s⁻¹でサイクリックボル タンメトリー(CV)により行った.

3. 結果および考察

図1 に TTF および 1,2-NQ をメディエーターとして用いた LOx 修飾バイオアノードのサイクリックボルタモグラムを 示す. TTF を用いた場合には,酵素による乳酸の触媒酸化 電流値の増加が 0.1 V (vs. Ag / AgCl) 付近から観測され,最 大電流密度約6.9 mA cm⁻²(at 0.6 V vs. Ag / AgCl) が得られ た. 1,2-NQ を用いた場合には,-0.1 V (vs. Ag / AgCl) 付近か ら触媒酸化電流値が増加し,最大電流密度約 5.4 mA cm⁻²(0.32 V vs. Ag / AgCl)が得られた.

図 2 に LOx の酵素修飾量と最大電流密度の関係をプロ ットしたグラフを示す. 酵素量 5 U cm⁻², 10 U cm⁻², 20 U cm⁻², 30 U cm⁻² では酵素量の増加とともに電流値の増加が見られ た. 酵素量 30 U cm⁻² では最大電流密度 約 4.41 mA cm⁻²(at 0.29 V vs. Ag / AgCl) が得られた. 一方, 40 U cm⁻², 60 U cm⁻², 100 U cm⁻²においては,電流値に減少が見られたが,これは過 剰に修飾された酵素が電極表面に吸着したことで電子伝達が 阻害され,電流値が減少したと考えられた.

4. 参考文献

1) I.Shitanda et al., Chem.Lett., 46, 726 (2017).

2) I.Shitanda et al., Journal of Power Sources, 360, 516 (2017).

3) I.Shitanda et al., Chem. Electro. Chem., in press.

5. 謝辞

本研究は JST-ASTEP AS272S004a および JSPS 科研費 17H02162の助成を受けたものです.



図1 TTF および 1,2-NQ をメディエーターに用 いた LOx 修飾バイオアノードの 100 mmol dm-3 乳酸中におけるサイクリックボルタモグラム



図2 酵素修飾量に対する最大電流密度 のプロット

金ナノ粒子修飾電極上の酵素電極反応に関する一考察

○阪井研人¹, 高橋優依¹, 北隅優希¹, 白井 理¹, 高木一好², 加納健司¹(京都大¹, 立命館大²)

Analysis of a bioelectrocatalysis on gold nanoparticles-modified electrodes <u>Kento Sakai</u>,¹ Yui Takahashi,¹ Yuki Kitazumi,¹ Osamu Shirai,¹ Kazuyoshi Takagi,² and Kenji Kano¹ (Kyoto Univ.,¹ Ritsumeikan Univ.²)

1. 目的

酸化還元酵素を電極触媒として用い,酵素反応と電極反応を共役させた反応を酵素機能電極反応とよぶ. 本反応のうち,直接電子移動(DET)型反応は、2基質の一方を電極に置き換え,酵素と電極間で直接電子 移動させるものである.DET型反応は、シンプルな系を構築でき,酵素特性を多く反映する電流-電圧曲線 が得られる点で注目されているが、実現できる酵素の種類は限られている.DET型反応できる酵素には、溶 液中の基質との触媒的酸化還元部位とは別に、電極と電子授受できる酸化還元部位が必要となる.近年では、 電極形状や、電極表面電荷が、電極に吸着した酵素の配向に大きく影響することが知られている^{1,2}.例えば、 酵素程度の大きさの細孔を持つ多孔性電極が、DET反応を観測する場として優れている可能性がある¹.

本研究では、従来の多孔性電極に加えて、金ナノ粒子(AuNP)を修飾した電極を用いることで、DET 型 反応の新規プラットフォームを構築することを目指した. AuNP は、形状や大きさ(数 nm ~数 10 nm)、お よび構成原子数などにより異なった特性を示す粒子である.また、チオール基を有する化合物により自己組 織化単分子膜(SAM)を形成することで、粒子表面を機能修飾することが可能である.この AuNP を、多孔 性電極に修飾することで、より柔軟に電極表面機能を変化させることができると考え、実験を行った.DET 型酵素として、タングステン含有ギ酸脱水素酵素(FoDH1)を用いた.本酵素は、ギ酸イオン(HCOO⁻)/ 二酸化炭素(CO₂)対と NADH/NAD⁺対の 2 つの酸化還元対に対して両方向で DET 型反応を示す酵素である. 具体的には、AuNP による電極修飾が、FoDH1の DET 型触媒活性に及ぼす効果を検討した.

2. 実験

グラッシーカーボン電極(GCE)上に、多孔性炭素材料であるケッチェンブラック(KB)を塗布して、多 孔性炭素電極(KB/GCE)を作製した.そして、KB/GCEに金ナノ粒子分散液(OD=1,クエン酸緩衝液)を 滴下、乾燥させて、金ナノ粒子修飾電極(AuNP/KB/GCE)を作製した.AuNP/KB/GCE をチオール化合物の 蒸気中に、1分間置くことで SAM を形成した.最後に、作製した電極を FoDH1 溶液に 10 分間浸漬し、FoDH1 修飾電極を作製した.電気化学測定は、1.0 M リン酸緩衝液中で行った.

3. 結果および考察

KB/GCE における FoDH1 の DET 型反応に起因する酵素触媒電流 値は,非常に小さい³. 粒子径 3 nm の金ナノ粒子を修飾した AuNP/KB/GCE では,有意な触媒電流値の上昇は見られなかった(図 1,灰色実線).この結果は,AuNP の粒子径に依存しなかった.一 方,AuNP/KB/GCE に 4-mercaptopyridine を用いてピリジン基を修飾 した電極(MPy/AuNP/KB/GCE)を用いると,大きな触媒電流値の 上昇が見られた(図1,黒色実線).しかし,4-aminopyridineの電解 修飾²によりピリジン基を修飾した KB/GCE を用いても,触媒電流 の上昇は見られなかった.そのため,金ナノ粒子とピリジン基の両 方が,本実験での触媒電流値の上昇に必要であると結論づけた.触 媒電流値の上昇は,NADH/NAD⁺対を基質とした際も同様に確認で きた.このようなピリジン基と AuNP を修飾した多孔性電極が, FoDH1 の DET 触媒活性に及ぼす影響に関する考察を発表する予定 である.

- (1) Y. Sugimoto, et al., *Electrochemistry*, **85**, 82 (2017).
- (2) H. Xia, et al., J. Electroanal. Chem., 763, 104 (2016).
- (3) K. Sakai, et al., *Electrochim. Acta*, 228, 537 (2017).



図 1. DET 型 HCOO-酸化触媒ボルタモグラム 1.0 M リン酸緩衝液 (pH 8.0) 100 mM HCOONa, 25 °C, Ar 雰囲気下 黒色実線: MPy/AuNP/KB/GCE 灰色実線: AuNP/KB/GCE 点線: BG

脱水素酵素化した改良型乳酸酸化酵素の構築と乳酸センサーへの応用

○平賀 健太郎¹, 小嶋 勝博², Chi Lin³, 津川 若子¹, 浅野 竜太郎¹, Jeffrey LaBelle³, 早出 広司^{1,2} (東京農工大¹, 有限会社アルティザイム・インターナショナル², Arizona State University³) Development of L-Lactate Biosensor Employing Engineered Lactate Oxidase turned into Dehydrogenase <u>Kentaro Hiraka¹</u>, Katsuhiro Kojima², Chi Lin³, Wakako Tsugawa¹, Ryutaro Asano¹, Jeffrey LaBelle³, Koji Sode^{1,2} (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.¹, Ultizyme International Ltd.², Arizona State University³)

1. 目的

L-乳酸は乳酸アシドーシスをはじめとする疾患や、アスリートの科学的トレーニングの効果、食品の品質 管理における重要な指標である。現在、L-乳酸を迅速かつ簡便に測定するため、乳酸酸化酵素(Lactate Oxidase; LOx)と人工電子受容体を組み合わせた電気化学センサーが市販されている。LOx は補酵素であるフラビン モノヌクレオチド(Flavin mononucleotide; FMN)を介してL-乳酸を脱水素化し、電子受容体である酸素あるい は人工電子受容体(電子メディエータ)に電子を受け渡す酸化酵素である。LOx と電子メディエータを用い て測定を行うにはLOx から量論的に電子メディエータに電子を渡すことが理想である。しかしLOx の天然の 電子受容体が酸素であることから、試料中の溶存酸素と電子メディエータが競合することで測定値にバイア スがかかる^{1,2,3,4}。本研究ではこの問題を解決するため、LOx への部位特異的変異導入を行い電子メディエ ータに対する反応性を維持し、かつ酸素との反応性のみを低減させた「脱水素酵素化」した改良型LOx の構 築を行った。さらに、脱水素酵素化した改良型LOx をスクリーン印刷カーボン電極に固定し、簡易な乳酸セ ンサーを作製した。作製したセンサーに対して溶存酸素の有無による応答電流値の違いを評価した。

2. 実験

まずLOxの脱水素酵素化にあたって酵素表面から活性中心に至る酸素の移動経路を構造モデルから予測した。予測された酸素の移動経路について、部位特異的変異導入を行うことで酸素の移動経路を塞ぐことを試みた。構築した変異体について、酸素を電子受容体として用いる酸化酵素活性と、人工電子受容体を電子受容体として用いる脱水素酵素活性を評価した。酸化酵素活性を減少させ、脱水素酵素活性を維持させた改良型酵素について、スクリーン印刷カーボン電極の作用極上に吸着させたのちグルタルアルデヒドによる架橋を行った。作製した電極(参照極: Ag/AgCl,対極: カーボン)を10 mM リン酸緩衝生理食塩水 (pH7.4)7mLのセルに浸漬し、+400 mV vs. Ag/AgCl の電位を印加しながらL-乳酸を添加していくことで観察される応答電流値を測定した。同様の実験を大気環境下(溶存酸素有)とアルゴン雰囲気下(溶存酸素無)で行い、溶存酸素の有無による応答電流値の違いを評価した。

3. 結果および考察

脱水素酵素化した LOx の酸化酵素活性の V_{max} 値は野生型の 3%程度にまで減少した。一方で、脱水素酵素 活性の V_{max} 値は野生型の 110%を示した。また、L-乳酸に対する高い基質特異性を維持した。これらのことか ら構築した改良型 LOx において導入された変異が酸素の移動経路を遮断した一方で、還元的半反応に大きな 変化をもたらさなかったことが分かった。構築した酵素電極において、野生型 LOx を用いた場合、0.05-0.5 mM の L-乳酸に対して大気環境下ではアルゴン雰囲気下の 10%まで応答電流値が低下した。これに対して改良型 LOx を用いた電極では 60%の電流値を維持した。これらのことから野生型 LOx を用いた場合には溶存酸素の 影響を顕著に受けるが改良型 LOx を用いることでその影響を低減させたことが示された。

- (1) G. Palleschi and A.P.F. Turner, Anal. Chim. Acta 234, 459-463 (1990).
- (2) G Kenausis, C. Taylor, I. Katakis and Adam Heller, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92, 4131-4136 (1996).
- (3) S. Kim, E. Nibe, W. Tsugawa, K. Kojima, S. Ferri, K. Sode, Biotechnol. Lett. 34, 491-497 (2012).
- (4) Y. Horaguchi, S. Saito, K. Kojima, W. Tsugawa, S. Ferri, K. Sode, Electrochimica Acta 126, 158-161 (2014).

ピロロキノリンキノン依存性アルコール脱水素酵素の 固定電極の電気化学的触媒反応

O櫻田雄希¹, 武田 康太¹, 大野 弘幸¹, 中村 暢文¹ (東京農工大院工¹)

Immobilization of the pyrroloquinoline quinone dependent alcohol dehydrogenase with redox polymer <u>Yuki Sakurada</u>,¹ Kouta Takeda,¹ Hiroyuki Ohno,¹ and Nobuhumi Nakamura¹ (Tokyo Univ. Agri. and Technol.¹)

1. 目的

本研究室では、Pseudomonas putida KT2440 由来ピロロキノリンキノン(PQQ)依存性アルコール脱水素酵素 (PpADH)が、エタノールから酢酸までの 2 段階酸化反応を触媒可能であることを見出し、単一酵素によるア ルコールの多段階酸化反応が可能な酵素電極反応系を報告している⁽¹⁾.本酵素をアルコール型バイオ燃料電 池のアノード電極触媒として利用することで、効率的なエネルギー抽出が期待される.これまでに我々は、 ポリカチオンとポリアニオンからなるポリイオンコンプレックス(PIC)を用い、PpADH の電極上へ固定を試 みており、Poly lysine (PLL)と Poly glutamic acid (PGA)の組み合わせが酵素の固定化に適していることを見出 した.しかしながら、酵素と共にメディエータを電極上に包括固定すると、メディエータが溶液中に拡散し、 経時的安定性が著しく低くなる問題があった.本研究では、酵素とメディエータを固定した電極の作製と電 極の長期安定性の向上を目的とし、アミド結合を介して、メディエータであるアミノフェロセン(AmFc)のア ミノ基と PGA のカルボキシル基を結合させたレドックスポリマー(PGA-AmFc)を作製した.その後、PIC と組 み合わせ、PpADH と PGA-AmFc を電極上に固定し、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により、適切な 固定化法を検討した.

2. 実験

*Pp*ADH は酵母菌で組換え発現,精製したものを用いた. PGA-AmFc は,AmFc と PGA の混合溶液に, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride と N-hydroxysuccinimide を添加しアミノ基とカルボ キシル基とのアミド結合を形成することで作製した. Glassy Carbon(GC)電極と 3-mercaptopropionic acid による 自己組織化単分子膜を形成した金ナノ粒子(AuNPs)電極(キャスト回数 3)上に PGA-AmFc, *Pp*ADH の溶液を キャスト,風乾後, 50 mM PLL, 50 mM PGA の溶液をキャスト,風乾することで *Pp*ADH 固定電極を作製した (GCE 1, AuNPsE 1). 作製した電極を作用極とし, Ag/AgCl 電極を参照極、Pt 線を対極として CV 測定を行った.

3. 結果および考察

PGA-AmFc, *Pp*ADH, PLL を電極上にキャスト風乾することで 作製した電極を用いて CV 測定を行ったところ, PGA-AmFc の酸化 還元応答が確認され, 基質存在下では, PGA-AmFc の酸化還元電位 付近から触媒電流が確認された. +0.5 V vs. AgAgCl での5回目の掃 引における触媒電流値は, 1回目の掃引における電流値の22%に低 下した. これに対し, PGA と PLL からなる PIC と PGA-AmFc を組 み合わせることで作製した GCE 1 を用いて CV 測定を行ったとこ ろ, +0.5 V vs. AgAgCl の電位での5回目の掃引における触媒電流値 は, 1回目の掃引における電流値の73% (34.5 μ A cm⁻²)であり (Fig. 1)、 酵素とメディエータの脱離を抑えられることがわかった.

AuNPsE1では、1回目の掃引と比較して2回目の掃引の電流値が 増加していた(Fig. 1). これはPICが膨潤し、基質が拡散するのに時



間を要したためだと考えられる. +0.5 V vs AgAgCl の電位での 10 回目の掃引における触媒電流値は, 2 回目の 掃引における電流値の 84 % (113.7 μA cm⁻²)であった(Fig 1). GCE 1 と比較して AuNPsE 1 では, 電極の経時安 定性が向上することがわかった. これは, AuNPs の 3 次元構造中に *Pp*ADH と PGA-AmFc が入り込み、溶出が 抑えられたことが原因であると考えられる.

(1) K. Takeda et al., Bioelectrochemistry 94 (2013) 75-78

ラッカーゼの酸素触媒還元電流に及ぼすナノカーボンのコンポジット効果

〇鷹取拓弥¹, 桑原和史², 仁科勇太³, 冨永昌人^{1,2*}(佐賀大院工¹, 佐賀大理工², 岡山大先端コア³)

Nanocarbon composite effect on laccase bioelectrocatalysis <u>Takuya Takatori¹</u>, Kazufumi Kuwahara², Yuta Nishina³, Masato Tominaga^{1,2}* (Saga Univ.^{1,2}, Okayama Univ.³)

1. 目的

カーボンナノチューブは、優れた電気的特性や大きな比表面 積から、バイオ燃料電池の電極材など様々な電気デバイスへの 応用が期待されている。本研究では、比表面積の増大を期待し て、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)とナノカーボンとの コンポジット電極を用いたラッカーゼ(Lac)の酸素触媒還元電 流を検討した。

2. 実験

ナノカーボンには、SWCNT、ケッチェンブラック(KB)、酸 化グラフェン(GO)、カーボンブラック(CB)を用いた。SWCNT とナノカーボンを質量比 0.5:0.5 で混合して分散液を作製した。 この分散液をグラッシーカーボン電極上にキャストして、 SWCNT コンポジット電極(電極上の全炭素量 10 μg)を作製し た。コール酸ナトリウム(SC)水溶液に続いて、Lac溶液にSWCNT コンポジット電極を浸漬することで、Lac/SC/SWCNT コンポジ ット電極を作製した。O₂を飽和した酢酸緩衝液(pH 5.0)中で溶 液撹拌を行いながら、サイクリックボルタンメトリー測定を行 った。

3. 結果および考察

全てのナノカーボンコンポジット電極において、0.650 V (vs. Ag|AgCl)付近から、Lac と電極との直接的な電子移動反応に基づく酸素触媒還元電流が観測された (Fig. 1)。SWCNT-KB 電極で 観測された Lac の酸素触媒還元電流は、SWCNT 電極もしくは、 SWCNT -CB, -GO 電極の場合に比べて、2.5~4 倍の高い値を示 した。SWCNT-KB 電極の場合、KB のコンポジット化によって SWCNT 同士の凝集を防ぐことができるため、比面積が増加して、 Lac の吸着量 (5.05 pmol / cm²)の増加による触媒電流値の増大 が考えられた (Fig. 2)。一方、SWCNT-GO ならびに SWCNT-CB 電極の場合では、シート状の GO や 2 次粒子サイズが小さい CB では、SWCNT 同士の凝集を防ぐことができなかったと考えられ た。Lac の吸着量は、SWCNT-GO と SWCNT-CB ではそれぞれ 1.25 と 1.35 pmol / cm² と評価され、SWCNT-KB の 1/4 程度に留 まった。以上の結果から、SWCNT と KB からなる電極は、他の ナノカーボンと比べてコンポジット効果が大きいことが解った。

高い酸素触媒還元電流を示した SWCNT-KB 電極について、そのコンポジット比を変えたところ(Fig. 3)、コンポジット比が0.5:0.5 付近で最も高い Lac 吸着量を得た。酵素反応解析シミュレーションの結果、k^oはコンポジット比に依らずほぼ一定の速い電子移動速度(k^o' = 5000 s⁻¹)を示したことから、酸素触媒還元電流値の違いは、電子移動速度の相違ではなく、Lac の吸着量に依存したことが解った。







Fig. 2 Schematic illustration of the surfaces of Lac-immobilized (a) SWCNT, (b) SWCNT-KB, (c) SWCNT-GO and (d) SWCNT-CB electrodes.



Fig. 3 Cathodic current vs. carbon composite ratio of SWCNT and KB.

カーボンナノチューブ表面へ Multi-copper oxidase を配向固定化した 複合材料の電気化学特性

〇松崎祥平,高村映一郎,坂元博昭,里村武範,末信一朗(福井大)

Electrochemical properties of complex material with Multi-copper oxidase immobilized on carbon nanotube surface <u>Shohei Matsuzaki</u>, Eiichiro Takamura, Hiroaki Sakamoto, Takenori Satomura and Shin-ichiro Suye (Univ. of Fukui)

1. 目的

本研究では、高効率なバイオデバイス開発を達成するために、カーボンナ ノチューブ(Carbon nanotube, CNT)に着目した。CNT は、優れた導電性、大 きな比表面積を持つため、バイオデバイス開発において電極と酵素の間に介 入させることで、酵素と電極間の電子移動効率を向上、単位体積当たりの酵 素の固定化量の増加が期待される。

これまでに、我々は固定化された酵素の配向を制御することによって、その得られる電流が 90 倍向上することを見出した⁽¹⁾。

そこで本研究では、酵素のN末端へ遺伝子工学的手法によりHis-tagを付加し、CNT表面にNi²⁺-NTA 錯体を形成させ酵素を固定化することで、酵素が電極側に酸化還元部位を向け、触媒部位を電解溶液バルク側に向けて一定方向に固定化された複合材料の開発を目的とする。その複合体を電極に修飾させることで、その電気化学的性質について評価した。本研究における固定化酵素は、優れた耐熱性、pH 安定性および長期安定性を有した超好熱菌性アーキア由来のマルチ銅酸化酵素(Multi copper oxidase from *Pyrobaculum aerophilum*, McoP⁽²⁾)を用いた。



Fig. 1 CNT-McoP complex

2. 実験

複層カーボンナノチューブ(MWCNT)を水系で分散させるために、50 mM HEPES-NaOH 緩衝液(pH 7.5)に2 mg の MWCNT および 2.4 mg のピレン酪酸 N-ヒドロキシスクシンイミドエステル(Pyr(NHS))を添加し超音波 処理を 3 時間行うことで MWCNT の分散液を調製した。MWCNT 分散液に N-(5-Amino-1-carboxypentyl) iminodiacetic acid(AB-NTA)を添加し、NiCl₂水溶液を加えてそれぞれインキュベートし、MWCNT 表面に酵素 固定化を行うための NTA-Ni リンカーを修飾した。さらに酵素溶液を加えることで、酵素を配向固定化した 2 mg/ml の CNT-酵素複合体(Fig. 1)を作製した。

作製した CNT-酵素複合体を金(Au)電極上に 10 µl 滴下し風乾させ、0.5%ナフィオン溶液を 10 µl 滴下し固定 化させたものを CNT-酵素複合体修飾電極とした。この電極を用いて電気化学評価を行った。

3. 結果および考察

CNT 表面に Pyr(NHS)を吸着させることによって、緩衝液中で CNT が分散されていることを目視にて観察 した。また、フーリエ変換型赤外分光法によって Pyr(NHS)特有のピークが確認されたため、CNT 表面が Pyr(NHS)によって改変されたと考えられる。作製した CNT-酵素複合体の酵素活性評価を行った結果、酵素を 固定化することによって酵素活性を確認することができた。このことから、CNT-酵素複合体は、CNT 表面に 酵素が活性を保持されたまま固定化されていると考えられる。

CNT-酵素複合体を用いた電気化学測定では、McoP による酸素の還元に基づく電流を確認することができた。また、CNT 表面へ酵素を無配向に固定化した電極と比較すると、配向固定化した電極の方が電流値も大きいことが分かった。また酵素固定化電極のインピーダンス測定を行ったところ、未修飾電極との電荷移動抵抗の差は見られず、CNT を電極表面に修飾することによって電荷移動抵抗の増加を抑制することができると示唆された。

(1) A. Koto, et al., J. Biosens. Bioelectron., 5 (2014) 1

(2) Y. Amano, et al., Materials Letters, 174 (2016) 184

グルコースモニタリング用低侵襲型アンペロメトリックセンサの作製と評価

O中瀧晋作¹, 高岡宏樹¹, 渕脇雄介², 原田 俊彦³, 倉科 昌⁴, 安澤幹人⁴ (徳島大工¹, 産総研², 近藤化学工業³, 徳島大理工⁴)

Fabrication and evaluation of low invasive amperometric sensor for glucose monitoring <u>Shinsaku Nakataki</u>,¹ Hiroki Takaoka,¹ Yusuke Fuchiwaki,² Toshihiko Harada³ Masashi Kurashina⁴ and Mikito Yasuzawa⁴ (Tokushima Univ,^{1, 4} AIST², Kondo Chemical Industry³)

1. 目的

糖尿病患者数の診断と治療のため、血糖値の把握は非常に重要である。血糖値の測定は、主に自己血糖測 定が行われるが、センサを体内に留置する持続血糖測定(CGM)が注目されている。現在市販されている CGM用体内埋め込み式グルコースセンサは体内に1cm以上挿入、留置する必要があることから、患者の肉 体的・精神的負担を減らす、より微小化したセンサの開発が望まれている。我々の研究室では以前に体内へ の挿入長さを1mmに制限した低侵襲型CGM用センサの開発を行っており、従来の約1cm体内に留置した CGM用センサと同様に、体内グルコース濃度変化に連動したセンサ応答が得られた。しかし、今後は更なる センサの低侵襲化が進むと思われ、それに伴うセンシング部位の微小化が生じるため、見かけ面積当たりの 感度を向上させるセンサ作製技術が必要となる。センサ感度を向上させる有用な手法としてカーボンナノチ ューブやナノポーラスゴールドの導入等が報告されているが、本研究では簡易的な手法である白金イリジウ ム電極の電解研磨を行い、センシング部位表面の多孔質化(実表面積増)による高感度化を試みた。種々の 条件で電解研磨処理を行い、センサ作製条件の最適化を検討した。

2. 実験

電極の作製は直径 0.17 mmの白金イリジウム線を内径 0.2 mmの PEEK チューブに挿入して加熱処理を行い電気炉で焼成した。次に先端部を水平にカットし、切断面を粒径 1 μ m ダイヤモンド研磨剤と0.05 μ m のアルミナ研磨剤を用いて研磨した。電解研磨は 2 M 塩化ナトリウム溶液中に電極を挿入し、走査範囲 -2.75 ~2.75 V、走査速度 10.0 V/s で一定時間走査した。酵素膜の作製は、10 mg/mL グルコースオキシダーゼ (GOx)、0.8 mM トリトン X-100 を含む pH 7.0 のリン酸緩衝液 (PBS)を 20 分間攪拌しながら窒素で脱気を行った後、電極を挿入し、1.3 V (vs. Ag/AgCl)の定電位で 1 時間印加して電極表面に GOx を析出させた。その後、50 mM o-フェニレンジアミンを含む pH 7.4 の PBS を 20 分間窒素で脱気した後、電極を挿入し、0.7 V (vs. Ag/AgCl)の定電位で 15 分間印加し、重合膜を形成した。電極の応答電流測定は 40°C の PBS (含 NaCl) 中で 0.6 V (vs. Ag/AgCl)の電位を印加し、電流値が安定した状態で過酸化水素あるいはグルコースを添加し、応答電流測定 を行った。

3. 結果および考察

電解研磨前後の電極表面の SEM 画像を Fig. 1 に示す。45 秒間電解研磨することにより、電極表面の多孔 質化が確認された。電解研磨処理を行って作製した酵素固定電極は、電解研磨処理を行っていない電極に比 べてグルコースに対する感度の向上が確認された(Fig. 2)。しかし、得られる電極の感度にバラツキが大き く、作製再現性が著しく低下した。



Fig. 1. SEM image of electrode surface before(a) and after electroetching (b)



Fig. 2. Relationships between response current and glucose concentration on the sensors prepared without electroetching (closed circle) and with electroetching for 45 s (asterisk). Applied potential is 0.6 V (vs. Ag/AgCl) in 0.1 M PBS (pH 7.4) at 40°C.

ε-ポリリジン-グルコースオキシダーゼ複合体固定化電極の特性評価

〇上野隆晃, 片野肇, 植松宏平(福井県大)

Evaluation of Immobilized ε-Poly-L-lysine-Glucose Oxidase Complex Electrode <u>Takaaki Ueno</u>, Hajime Katano, and Kohei Uematsu (Fukui Prefectural Univ.)

1. 目的

フェリシアン化物イオン([Fe(CN)₆]³⁻)を酸化剤とするグルコースオキシダーゼ(GOD)酵素反応は、中性付近 の pH においては、通常の酵素反応条件下では実質的に反応の進行は認められない。当研究室では同酵素反 応系において、1 級アミノ基を持つアミノ酸ホモポリマー ε-poly-L-lysine(εPL)が、その反応速度を大幅に増大 させることを見出した。¹この速度増大効果は所定の pH 条件下で正電荷を帯びる εPL と負電荷を帯びる GOD とがポリイオン複合体を形成することによると考えられる。GOD はグルコースセンサーに用いられる酵素の 一つであり、上記 εPL 効果を利用したグルコースセンサーの構築には興味がもたれる。そこでアミノ基の架 橋剤として働くグルタルアルデヒドを用いて εPL-GOD 複合体固定化電極を作製し、その特性評価を行った。

酵素固定化電極の作製: グラッシーカーボン電極を研磨・洗浄後, 1% εPL 3.4 μL, 2% GOD 2.5 μL, 0.5% glutaraldehyde 2 μL を電極上にキャストした。2 時間放置した後, 蒸留水で 30 分洗浄し作製した。また比較の ために, εPL の代わりに牛血清アルブミン(BSA), ポリアリルアミン(PAA), α-ポリリジン(αPL), グリコー ルキトサン(GC)を用いて GOD を固定化した電極も作製した。

電気化学測定:測定は3電極式セルを用い,試験溶液を30℃に保ち行った。グルコース濃度依存性の実験では,酵素固定化電極に透析膜(分画分子量 12000-14000)とナイロンメッシュを被せ,溶液を攪拌しながら測定した。

3. 結果および考察

各種電極の評価のために, 試験溶液に 1 mM K₄[Fe(CN)₆], 200 mM 酢酸緩衝液(pH 5.0)を用いて、グルコース非存在下、存在下における サイクリックボルタモグラム測定を行った。図1に, EPL-GOD 複合 体固定化電極を用いた時の結果を示す。グルコース非存在下におい ては(curve A), [Fe(CN)₆]^{3-/4-}の酸化還元による応答が確認されたが, その波形は通常の溶存種の応答とは異なり、[Fe(CN)₆]^{3-/4-}が正電荷 を帯びた EPL に吸着・濃縮された波形として確認された。この溶液 にグルコースを添加すると(curve B), 電流値の大幅な増大が確認さ れ,酵素反応共役時に特徴的な限界電流を持つS字型の波形が得ら れた。一方,他の電極においても、[Fe(CN)₆]^{3-/4-}の濃縮をともなう 酸化還元応答は確認されたが,酵素反応共役による大幅な電流値の 増大は確認されなかった。電極への酵素固定化量を GOD の良好な メディエーターとして機能するハイドロキノンを用いて評価した ところ,全ての電極で同程度の酵素触媒電流が確認され,酵素固定 化量に大差はないことが確認された。よって上記の電極応答の違い は、 εPL の速度増大効果に起因すると結論づけられ、 [Fe(CN)。]^{3-/4-} をメディエーターとする GOD のグルコースセンサー構築には, EPL が極めて有効であることが確認できた。実際に、各種電極において グルコース濃度依存性の検討を行ったところ(図 2)、εPL-GOD 複合 体固定化電極においては、グルコース濃度に応じた電流値の直線的 な増加が高濃度領域(50 mM)まで確認され、低濃度の K₃[Fe(CN)₆]で グルコース定量が可能となることが確認できた。

参考文献

(1) K. Uematsu et al., Anal. Sci., 28, 657 (2012).



図 1.200 mM グルコース非存在下(A), 存在下(B)における ϵ PL-GOD 固定化電 極のサイクリックボルタモグラム。試 験溶液は 1 mM K₄[Fe(CN)₆], 200 mM 酢 酸緩衝液(pH 5.0)。 $\nu = 5$ mv s⁻¹。



図 2. 各種 GOD 固定化電極を用いた時 の限界電流のグルコース濃度依存性。 試験溶液は1 mM K₃[Fe(CN)₆], 200 mM 酢酸緩衝液(pH 5.0)。

FAD 依存性グルコースデヒドロゲナーゼの安定性に対する電解質効果

〇根本美貴, 安立翼, 椙原和法, 辻村清也(筑波大)

Electrolyte effect on stability of FAD-dependent glucose dehydrogenase <u>Miki Nemoto</u>, Tsubasa Adachi, Kazunori Sugihara and Seiya Tsujimura (Univ. Tsukuba)

1. 目的

FAD 依存性グルコースデヒドロゲナーゼ(FAD-GDH)は高い基質特異性と触媒活性をあわせもつ酵素であり、 かつ酸素を電子受容体としない.そのため、バイオ燃料電池のアノードやグルコースセンサーとしての応用 が期待されている⁽¹⁾.しかし、高温での失活や長期使用での安定性が課題となっている.この問題を解決す るため、これまで多孔質炭素材料へのハイドロゲル修飾による安定化に関する研究が報告されてきたが⁽²⁾、 電解質も安定性向上に寄与していることが示唆された⁽³⁾.本研究では FAD-GDH の安定化に対する電解質の効 果を調査した.さらに安定性に対する電解質濃度の依存性についても検討した.

2. 実験

添加する電解質として、カチオンはナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、テトラメ チルアンモニウムイオンを選択した.アニオンは硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン、酢酸イオンを選 択し、硝酸テトラメチルアンモニウムを除く合計 15 種類の電解質溶液について検討した.まず、各電解質 500 mM とグルコース 200 mM を含むリン酸緩衝液(100 mM、pH 7.0)を調製した.この緩衝液に FAD-GDH(池田糖 化工業、Aspergillus terreus 由来)を 6 µM になるように加えた酵素溶液を、50℃または 60℃で 60 分間加熱処理 を行った.加熱前後の酵素溶液それぞれにヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムを 100 µM となるように加え、3 電極式で 0.6 V vs. Ag|AgCl でクロノアンペロメトリーを行った.得られた触媒電流値から残存活性を算出し た.さらに硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムについては電解質濃度 を 100、500、1000 mM と変化させ、60℃で 60 分間加熱して同様の実験を行った.

3. 結果および考察

各電解質を加えたときの酵素の安定性は、アニオンに おいては、安定化効果の高い順に硫酸イオン、酢酸イオ ン、塩化物イオン、硝酸イオンであった.ホフマイスタ ー系列に一致してコスモトロピックアニオンが安定化 に寄与することが分かった.これはコスモトロピックア ニオンが水と水素結合を形成することで酵素の表面張 力が低下し、酵素がより小さな構造をとるために変性を 防ぐことができ、安定性が向上したと考えられる⁽⁴⁾.一 方、カチオンはホフマイスター系列に対してベル型の挙 動を示した.

Figure 1 は FAD-GDH の 60℃での加熱処理後の残存活性の各種電解質濃度依存性を示したものである. なお, 500 mM の電解質を含まない溶液では残存活性は確認できなかった. 硫酸塩では 1000 mM の高濃度において安定性が著しく向上することが明らかとなった. FAD-GDH の安定化剤としての利用が期待できる.



Fig.1 酵素安定性の電解質濃度依存性

【参考文献】

- (1) S. Tsujimura et al., Biosci. Biotechnol. Biochem., 70, 654 (2006)
- (2) S. Tsujimura et al., J. Am. Chem. Soc., 136, 14432 (2014)
- (3) A. Suzuki and S. Tsujimura, Chem. Lett., 45, 484 (2016)
- (4) Z. Yang, J Biotechnol, 144, 12 (2009)

表面増強赤外吸収分光法による電極表面上一酸化窒素還元酵素の反応追跡

〇加藤 優¹, 中川 省吾¹, 當舍 武彦², 中田 耕¹, 八木 一三¹ (北大¹, 理研²)

Reaction Tracking of Nitric Oxide Reductase Immobilized on Electrodes by Using Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy <u>Masaru Kato</u>,¹ Shogo Nakagawa,¹ Takehiko Tosha,² Kou Nakata,¹ and Ichizo Yagi¹ (Hokkaido Univ.,¹ RIKEN²)

1. 目的

ー酸化窒素還元酵素(nitric oxide reductase, NOR)は、一酸化窒素(NO)から亜酸化窒素(N₂O)への還元反応を触 媒する金属酵素である。N₂O は CO₂の約 300 倍もの地球温暖化係数を有し、また、オゾン層破壊物質の一つ である。大気中の N₂O の約 7 割が NOR によって生成されていると言われており¹、環境変動の抑制や NOR に特異的な阻害剤の開発などの観点で、NOR による N₂O 生成機構の解明が望まれている。NOR による N₂O 生成機構は電子常磁性共鳴²、モデル化合物の合成³、NOR の電気化学測定⁴や量子化学計算⁵などの様々な 手法を用いて検討されているが、未だに結論は得られていない。

そこで我々は酵素電気化学と表面増強赤外吸収分光 (Surface enhanced infrared absorption spectroscopy, SEIRAS) の融合による、電気化学的触媒活性条件下での NOR のその場観察に着目した (Fig. 1)。本研究では、Au 電極上に NOR を固定化し、電気化学的に活性化した NOR の反応追跡を実施したので報告する。

2. 実験

無電解メッキ法⁶により、半円筒 Si prism上に Au メッキすること で NOR 修飾用 Au 基板を調製した。緑膿菌 *Pseudomonas aeruginosa* から単離精製した NOR を用いた。NOR は bare Au 基板上に直接修 飾、または、Au 表面をカルボキシ基またはアミノ基を末端に有す る分子による修飾をした後にアミド結合形成試薬を用いた修飾を 検討した。SEIRAS 測定は、Kretschmann 配置、入射角度 70°で測定 した。電極構成は 3 電極式を採用し、作用極に NOR 修飾 Au 電極、 対極に Pt-flag、参照極に Ag|AgCl (sat. KCl)を用いた。

3. 結果および考察

NOR 修飾 Au 電極を作製し、それらの電気化学的 NO 還元挙動を 調べた結果、いずれの電極も NO 還元に伴う還元電流を観測するこ



Fig. 1 Schematic representation of SEIRAS of NOR that is electrochemically activated catalyzed on a Au/Si prism electrode.

とができた。また、NORの固定化前後における電極の SEIRAS を測定した結果、アミド I、II、III 由来のピークを確認することができた。これらの結果は、電極表面に固定化された NOR は電気化学的に触媒活性を保持していることを示している。

NOR 修飾 Au 電極を用いて NO ガス雰囲気下において SEIRAS 測定を行なったところ、Fe-NO に帰属可能 なバンドを確認することができた。このことは SEIRAS が NOR の N₂O 生成反応機構の解明に最適な手法で あることを示唆している。

4. 参考文献

(1) A.R. Ravishankara, J.S. Daniel, R.W. Portmann, *Science* **326**, 123 (2009); D.J. Wuebbles, *Science* **326**, 56 (2009). (2) H. Kumita *et al.*, *J. Biol. Chem.* **279**, 55247 (2004).

(3) J.P. Collman et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 16498 (2008).

(4) C.M. Cordas et al., ChemBioChem 7, 1878 (2006); C.M. Cordas, A.G. Duarte, J.J.G. Moura, I. Moura, Biochim. Biophys. Acta 1827, 233 (2013).

(5) M.R. Blombert, P.E. Siegbahn, Biochemistry 51, 5173 (2012).

(6) M. Yaguchi et al., J. Phys. Chem. Lett. 7, 3097 (2016).

人工電子受容体修飾型酸化還元酵素を用いる第2.5世代型バイオセンサの開発

畑田 実香¹、OLoew Noya¹、津川 若子¹、早出 広司^{1,2} (東京農工大学・院・工・生命工¹,有限会社アルティザイム・インターナショナル²)

Development of 2.5th generation biosensors using redox enzymes modified with artificial electron acceptors Mika Hatada,¹ <u>Noya Loew</u>,¹ Wakako Tsugawa,¹ and Koji Sode^{1,2}

(Dep. Biotechnol. Life Sci., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.¹, Ultizyme International Ltd.²)

1. Objectives

Electrochemical enzyme based biosensors can be divided into three generations according to the manner of electron transfer from enzyme to electrode. In first-generation biosensors, oxygen is the primary electron acceptor and oxygen depletion or hydrogen peroxide production is measured electrochemically. In second-generation biosensors, free artificial electron acceptors (mediators) are used to shuttle electrons from the enzyme to the electrode. The second-generation type is the most commonly used. In third-generation biosensors, electrons are transferred directly from the enzyme to the electrode. Third-generation systems are only possible for a limited number of enzymes. Here, we propose "2.5th"-generation biosensors, in which mediator-modified enzymes are employed to enable a quasi-direct electron transfer. We prepared different types of mediator-modified enzymes, including a flavin adenine dinucleotide (FAD)-dependent glucose dehydrogenase (FADGDH). We also immobilized mediator-modified FADGDH on electrodes and electrochemical measurements.

2. Methods

Amine coupling was used to bind a mediator to amine residues of different types of enzymes. Two assays were used to evaluate the enzyme activity and the improved electron transfer ability, respectively. In the assay for the enzyme activity, phenazine methosulfate (PMS) was used as primary electron acceptor and 3-(4,5-Dimethyl-2-thiazolyl)-2,5-diphenyl-2H-tetrazolium bromide (MTT) as secondary electron acceptor. In the assay for the improved electron transfer ability, only MTT was used as electron acceptor. For the electrochemical measurements, mediator-modified FADGDH was immobilized on electrodes and the dependency of the current on the glucose concentration was observed after applying a potential.

3. Results and Discussion

Various oxidoreductases, including the enzymes used in this study, cannot utilize MTT directly as electron acceptor. Therefore, they only show activities in the presence of an additional primary electron acceptor, such as PMS. The mediator-modified enzymes, however, did show significant activity with MTT as sole electron acceptor. This indicates an improved ability to transfer electrons to electron acceptors.

Electrochemical measurements with electrodes with immobilized mediator-modified FADGDH showed catalytic currents upon addition of glucose without the addition of any free mediators. Because FADGDH does not utilize oxygen as electron acceptor, the mediator-modified FADGDH showed a quasi-direct electron transfer. As is the case with third-generation biosensors, this system does not require the addition of any free mediators. The mediator bound to the enzyme is sufficient to shuttle electrons from the active center of the enzyme to the electrode. The manner of electron transfer, therefore, is between those of second- and third-generation systems, and we hereby propose this system as "2.5th"-generation.

This system is not limited to specific enzymes and thus can be applied for the measurement of a variety of target molecules.

レドックスハイドロゲル修飾酸化マグネシウム鋳型炭素電極応答の炭素細孔構造の影響

〇竹内聖詞, 辻村清也(筑波大)

Effect of Carbon Pore Structure on Response of Redox Hydrogel Modified Magnesium Oxide-Templated Carbon Electrode <u>Satoshi Takeuchi</u> and Seiya Tsujimura (Univ. Tsukuba)

1. 目的

酸化マグネシウム鋳型炭素(MgOC)をグラッシーカーボン(GC)電極上に泳動電着することで形成された多 孔質炭素電極にレドックスハイドロゲルを修飾することで高いグルコース酸化触媒電流が達成され、その安 定性に関しても平板電極よりも向上していた。⁽¹⁾レドックスハイドロゲル薄膜を高密度に多孔質電極表面に 広く修飾することができ、幾何面積あたりのグルコース酸化触媒電流の増加につながった。しかし、先行研 究では炭素インクを塗布することで MgOC を修飾した場合では、泳動電着によって MgOC を修飾した場合と 比べて電流値は低かった。また、平均細孔直径が 40 nm の MgOC しか用いられておらず、レドックスハイド ロゲル修飾に適した電極構造は明らかにはなっていない。そこで本研究では、炭素インクを塗布することで MgOC を修飾した場合においての MgOC の細孔構造に着目し、細孔構造がグルコース酸化触媒電流とその安 定性にどのような影響を与えるのかを検討した。

2. 実験

鋳型となる MgO 結晶子の大きさを変えることで平均細孔直径がそれぞれ 10、20、40、100、150 nm の MgOC (東洋炭素)を用いた(Fig.1)。直径 3 mm の GC 電極に MgOC、ポリフッ化ビニルデン、1-メチル-2-ピロリ ドンを超音波分散させインク状にしたものを塗布し乾燥させた。その後、酵素として糖鎖除去したフラビン アデニンジヌクレオチド依存性グルコースデヒドロゲナーゼ(FAD-GDH,池田糖化工業)、レドックスポリマ ーとして Polyvinilimidazole-Os(bipyridine)2Cl、架橋剤として poly(ethylene glycol) diglycidyl ether を重量比が 45:45:10となるよう調整し、これを MgOC 電極上に滴下し乾燥させた。⁽¹⁾0.5 M グルコースを含む 1 M リ ン酸緩衝液(pH7.0)を測定溶液とし、ポテンショスタットによる 3 電極系の電気化学測定を行った。溶液温度 25℃で電極を回転させてグルコース酸化触媒電流を測定した。また、溶液温度 37℃で、0.6 V(vs. Ag | AgCl) の電圧を印加し続けることで安定性を評価した。



平均細孔直径 10 nm 20 nm Fig.1 SEM images of Magnesium Oxide-Templated Carbon.

3. 結果および考察

幾何面積当たりのレドックスハイドロゲル担持量を 200~1000 μg cm⁻²と増やしていくことで、触媒電流密 度の上昇が観察され、いずれの細孔を有する炭素でも 100 mA cm⁻²に近い触媒電流密度を達成した。細孔サイ ズごとに触媒電流の上昇の仕方を比較したとき、150 nm において最も大きく触媒電流が上昇し、触媒電流密 度は GC 電極上に修飾した MgOC 量にも依存した。また、触媒電流の電極回転数依存性にも細孔サイズによ って差が見られ、細孔サイズが大きいほど基質であるグルコースの細孔内への供給がしやすくなっているこ とが示唆された。安定性についても細孔構造による影響がみられた。詳細は当日報告する予定である。

(1) S. Tsujimura, K. Murata, and W. Akatsuka, J. Am. Chem. Soc. 136, 14432-14437 (2014).

真菌由来 FAD 依存型グルコース酸化還元酵素の人工電子受容体選択性の改良

〇鈴木ななみ¹, 大栗田円香¹, 吉田裕美², 森一茂³, 小嶋勝博³, 早出広司^{1,3} (東京農工大学¹, 香川大学 総合生命科学研究センター², 有限会社アルティザイム・インターナショナル³)

Improvement of artificial electron acceptor selectivity of fungus-derived FAD dependent glucose oxidoreductase <u>Nanami Suzuki</u>,¹ Madoka Okurita,¹ Hiromi Yoshida,² Kazushige Mori,³ Katsuhiro Kojima,³ and Koji Sode^{1,3} (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,¹ Life Science Research Center, Kagawa Univ.,² Ultizyme international Ltd.³)

1. 目的

真菌由来の FAD を補因子とするグルコース脱水素酵素(FADGDH)及びグルコース酸化酵素(GOx)はいずれ もグルコースの酸化反応を触媒する酵素であり、血糖自己測定機器のセンサー素子として応用されている。 これまでに当研究グループでは、グルコースの電気化学的測定において安定で基質特異性に優れ、センサー に搭載した際に夾雑物の影響を受けない酵素の開発を進めてきた¹⁻³。酵素内の FAD を再酸化する酸化的半反 応の際、両酵素の電子受容体の特異性が異なる。例えば Hexaammineruthenium(III) chloride (Ru 錯体)は、比較 的安定で低電位での測定が可能な人工電子受容体である。GOx は Ru 錯体を電子受容体として利用できる一 方で FADGDH は Ru 錯体との反応性は非常に低い。本研究では FADGDH 及び GOx の X 線結晶構造をもとに 人工電子受容体の選択性に関与すると予想される部位に着目し、部位特異的変異導入することで人工電子受 容体に対する選択性の改変を目指した。

2. 実験

FADGDH 及び GOx の結晶構造の比較を行い、基質入口付近に位置し電荷が保存されていないアミノ酸残 基を選出した。FADGDH の構造遺伝子に対し、選出した残基に変異導入し、大腸菌による組換え生産を行っ た。菌体破砕液の水溶性画分を調製し、陰イオン交換クロマトグラフィーを用いて精製酵素を獲得した。調 製した酵素試料に関して、人工電子受容体として FADGDH と GOx いずれに対しても反応性を示す Phenazine Methyl Sulfate (PMS)あるいは Ru 錯体を用いた脱水素酵素活性を測定した。さらに GOx に関しても同様に、 選出した残基に変異導入した変異体の評価を行った。

3. 結果および考察

FADGDHの変異体は PMS との反応性が変化しなかった一方で、Ru 錯体との反応性が大幅に上昇した。また GOx において FADGDH の変異体に相当するアミノ酸残基に変異を導入した ところ、Ru 錯体との反応性が著しく低下した。以上の結果から、当該アミノ酸残基は人工電子受容体の選択性に関与することが示唆された。電子受容体の選択性を決定づける要因として、電子受容体が近接する部位のアミノ酸残基の電荷が影響する可能性が考えられた。

(1) G.Sakai, K.Kojima, K.Mori, Y.Oonishi and K.Sode, Biotechnol. Lett. 37, 1091-1099 (2015).

(2) Y.Horaguchi, S.Saito, K.Kojima, W.Tsugawa, S.Ferri, K.Sode, *International Journal of Molecular Sciences*. 13, 14149-14157 (2012).

(3) Y.Horaguchi, S.Saito, K.Kojima, W.Tsugawa, S.Ferri, K.Sode, *Electrochimica Acta*, 126, 158-161 (2013).

酵素電気化学インピーダンス計測法に基づく新規バイオセンシング技術の開発

〇伊藤 有花¹, Noya Loew¹, 奥田順子²、津川 若子¹, 早出 広司^{1, 2}
(¹東京農工大学, ²有限会社アルティザイム・インターナショナル)

Development of a novel biosensing technology using enzyme electrochemical impedance measurement <u>Yuka. Ito</u>¹, Noya. Loew, ¹, Junko. Okuda-Shimazaki², Wakako. Tsugawa ¹, and Koji Sode^{1, 2} (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.¹, Ultizyme International Ltd.²)

1. 目的

バイオセンシングに用いられている測定原理の一つとして電気化学インピーダンス (EIS) 測定が挙げられ る。EIS 測定は Faradaic EIS 測定と Non-Faradaic EIS 測定に分類することができる。その中でも Faradaic EIS 測定では酵素による酸化還元反応に基づく電極への電子伝達を観測するのに利用することができ、酵素反応 の測定に有用な手法である。しかし、レッドクスプローブあるいは酸素などの電子受容体の非存在下での Faradaic EIS 測定は困難であった。

当研究室では電極に対する直接電子伝達能を有する Burkholderia cepacia 由来の FAD 依存型グルコース脱 水素酵素(FADGDH)を単離し、その遺伝子のクローニングおよび組み換え発現に関して報告してきた^{1,2}。本 研究では本酵素を応用し、レッドクスプローブ非存在下での Faradaic EIS 測定を組み合わせることにより新 規バイオセンシング技術を確立することを目指した。すなわち、本酵素を自己組織化単分子膜(Self-assembly monolayer: SAM)を介して固定化した金電極を作製し、種々のグルコース濃度における電気化学インピーダン スの挙動に着目し研究を行った。

2. 実験

Dithiobis(succinimidylhexanoate)(DSH)を SAM 化試薬として用いることで FADGDH 固定化金電極を作製した。まず、金表面の洗浄を行い、洗浄後の金電極を SAM 溶液に浸漬することで SAM を金表面に修飾した。次に SAM を修飾した金電極を FADGDH 溶液に浸漬することで SAM 上に FADGDH を固定化した金電極を 作製した。コントロール電極として電極に対する直接電子伝達能を有さない Aspergillus. flavus 由来 FADGDH 二重変異体 (安定性が向上した変異体)³を固定化した金電極を作製した。作製した FADGDH 固定化電極を 作用極、Ag/AgCl を参照極、白金線を対極とし、100 mM リン酸カリウム緩衝液 (pH 7.0) 15 mL のセルに浸漬し、周波数範囲 50 mHz~100 kHz、振幅 10 mV、バイアス電位 300 mV vs. Ag/AgCl の条件で EIS 測定を行うことで種々のグルコース濃度における電気化学インピーダンスの変化を観測した。得られた測定結果をZview (Scribner Associates, Inc)を用いて解析した。

3. 結果および考察

作製した FADGDH 固定化電極に対して種々のグルコース濃度における EIS 測定を行った結果、電荷移動 抵抗値(R_{et}値)を表す Nyquist plot の半円がグルコース濃度依存的に小さくなる挙動が観測された。この理 由として、グルコースが高濃度になると酵素反応によって生じる電流値が増加するため、グルコース濃度依 存的に R_{et}値が減少したと考えられる。電極に対する直接電子移動能を有さない FADGDH を固定化したコン トロール電極を用いて同様の測定を行った結果、グルコース濃度依存性は見られなかった。以上のことから、 レッドクスプローブ非存在下での Faradaic EIS 測定によって酵素反応に基づく電極に対する直接電子移動が 観測可能であることが示唆された。

K. Inose, M. Fujikawa, T. Yamazaki, K. Kojima and K. Sode, *Biochimica et Biophysica Acta* 1645, 133-138 (2003)
T. Tsuya, S. Ferri, M. Fujikawa, H. Yamaoka and K. Sode, *J Biotechnol* 123(2), 127-36 (2006)
G. Sakai, K. Kojima, K. Mori, Y. Oonishi, K. Sode, *Biotechnol Lett.* 37, 1091-1099 (2015)

電子伝達サブユニットの改良と FAD グルコース脱水素酵素複合体の直接電子移動能の改変

○津川 若子¹, 奥田 順子², 森 一茂², 小嶋 勝博², 浅野 竜太郎¹, 早出 広司^{1,2} (東京農工大学¹,有限会社アルティザイム・インターナショナル²)

Engineering of direct electron transfer capability of FAD dependent glucose dehydrogenase complex by constructing truncated electron transfer subunit <u>Wakako Tsugawa¹</u> Junko Okuda-Shimazaki², Kazushige Mori², Katsuhiro Kojima² and Koji Sode^{1,2} (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.¹, Ultizyme International Ltd²)

1. 目的

Burkholderia cepacia 由来 FAD グルコース脱水素酵素複合体は、FAD を補酵素として結合する触媒サブユ ニット、ヒッチハイカープロテインである小サブユニット、3つのヘムを有し触媒サブユニットから外部電 子受容体へ電子を受け渡す電子伝達サブユニットからなり、電子メディエータを介さず直接電子を電極へ授 受できる直接電子移動能を持っている。発表者らはこれまでに本酵素のクローニング、組換え生産を行い埋 め込み式の連続計測型グルコースセンサや、グルコースを電気エネルギー源として利用するシステムについ て報告している¹⁴。近年、触媒サブユニットが 3Fe-4S 型鉄硫黄クラスタを有し、補酵素である FAD から電 子-を受取り、電子伝達サブユニットへ伝達する、分子間の電子授受に関与することを明らかにした⁵。また 電子伝達サブユニット内の 3 つのヘムの配位子に変異を導入することにより触媒サブユニット分子内の電子 伝達経路について検討を進めている。

一方、電子伝達サブユニットは最小限上流側のヘムがあれば触媒サブユニットから電子を受取ることがで きるはずである。また、電子は酸化還元電位が卑側のヘムから貴側のヘムへと移動することから、最上流の ヘムが電極へ直接電子を伝達できれば、直接電子移動に必要な印加電位を低くすることができ、夾雑物の影 響を低減できることが期待される。

そこで本研究では、電子伝達サブユニットをミニチュア化し、最上流のヘムを1つだけ含む truncated 電子 伝達サブユニットを構築し、より低い印加電位での直接電子移動の可能性を評価した。

2. 実験

これまでに得られた本酵素複合体の構造情報をもとに、最上流のヘムを1つだけ含む truncated 電子伝達 サブユニットをデザインした。これを触媒サブユニット、小サブユニットと共発現させ、酵素活性を種々の メディエータをもちいて評価した。また酵素固定化電極を作成し直接電子移動能を評価した。

3. 結果および考察

truncated 電子伝達サブユニットを触媒サブユニット、小サブユニットと共発現させた本酵素は、水溶性タンパク質であり複合体を形成していること、および種々の電子受容体を用いて酵素活性が確認できた。また 電極への直接電子移動も確認され、野生型より卑側の印加電位で直接電子移動できることが示された。 本研究の結果、truncated 電子伝達サブユニットを用いたグルコース脱水素酵素複合体はより低い印加電位で 電極への電子授受を行えることから、夾雑物の影響を受けにくく、正確な計測ができる持続血糖測定器 (Continuous glucose monitoring: CGM)に役立つことが期待される。

References

(1) K. Sode, W. Tsugawa, & M. Tanaka, Enz. Microbiol. Technol. 19, 82-85 (1996).

- (2) K. Inose, M. Fujikawa, T. Yamazaki, K. Kojima & K Sode, Biochim. Biophys. Acta 1645, 133-138 (2003).
- (3) H. Yamaoka, S. Ferri, M. Fujikawa and K. Sode, Biotechnol Lett. 26, 1757-1761 (2004).

(4) T. Tsuya, S. Ferri, M. Fujikawa, H. Yamaoka & K. Sode, J Biotechnol. 123, 127-136 (2006).

(5) M. Shiota, T. Yamazaki, K. Yoshimatsu, K. Kojima, W. Tsugawa & Koji Sode, Bioelectrochem. 112, 178-183 (2016)

直接電子移動型グルコースセンサーにおける 酵素固定化自己組織化単分子膜の最適化

O李 仁榮¹, Noya Loew¹, 津川 若子¹, 早出 広司^{1,2} (東京農工大¹, 有限会社アルティザイム・インターナショナル²) Preparation of optimized self-assembly monolayer (SAM) immobilized FAD dependent glucose dehydrogenase for direct electron transfer type glucose sensor construction <u>Inyoung Lee</u>,¹ Noya Loew,¹ Wakako Tsugawa,¹ and Koji Sode² (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.¹, Ultizyme International Ltd.²)

1. 目的

糖尿病患者の血糖値管理において、連続的な血糖値のコントロールが極めて重要である。糖尿病患者の QOL(Quality of Life)の向上を目指し、皮下にセンサーチップを装着し、細胞間質液を対象として体内のグル コース濃度の変化を連続的に記録する持続血糖測定器(Continuous glucose monitoring: CGM)の開発が行われて きた。しかし、従来の CGM のセンサー素子として広く用いられているグルコース酸化酵素(GOX)は電極との 直接電子授受ができないため、電気化学的なシグナルを検出するためには酸素または酸化還元色素等の電子 受容体をメディエータとして用いる必要がある。当研究室では電極との直接電子授受が可能な Burkholderia cepacia 由来の FAD 依存型グルコース脱水素酵素(FADGDH)を単離し、その遺伝子のクローニングおよび組 み換え発現に関して報告してきた^{1,2}。またこれまでに、本酵素を用いる直接電子移動型酵素センサーの原理 に基づく CGM 開発について報告してきた^{3,4}。本研究では、本酵素を用いる直接電子移動型酵素センサーに おける酵素固定方法について検討。すなわち、本酵素を金電極表面上に自己組織化単分子膜(Self-assembly monolayer: SAM)を修飾した FADGDH 固定化グルコースセンサーを作製し本酵素の金電極表面上での電気化 学的な挙動の検討、さらにグルコースセンサーの代表的な夾雑物であるアスコルビン酸及びアセトアミノフ ェンの影響を調べた。

2. 実験

SAM は Dithiobis(succinimidylundecanoate)(DSU), Dithiobis(succinimidyloctanoate)(DSO)、Dithiobis(succinimidyl hexanoate)(DSH)の長さの異なる 3 種類の SAM 化試薬を用いて作製した。金表面の洗浄を行い、洗浄後の金 電極を SAM 溶液に浸漬することで SAM を金表面に修飾した。次に SAM を修飾した金電極を FADGDH 溶液 に浸漬することで SAM 上に FADGDH を固定化した電極を作製した。作製した酵素電極を作用極、Ag/AgCl を参照極、白金線を対極とし、100 mM リン酸カリウム緩衝液(pH 7.0) 10 mL のセルに浸漬し、クロノアンペ ロメトリー測定によりグルコースに対する応答電流値の変化を観測した。また、反応溶液中にアスコルビン 酸及びアセトアミノフェンを加えグルコースに対する応用電流値の変化を観測した。

3. 結果および考察

SAM を介して直接電子移動型 FADGDH を金表面上に固定化したグルコースセンサーはアスコルビン酸や アセトアミノフェンの影響を受けずにグルコース濃度が計測できた。またグルコースに対する応答電流値は SAM の長さに依存して変化した。この理由は SAM の長さに依存して酵素と電極との距離が変化するためで あると考えられ、FADGDH と電極間での電子授受はその距離に大きく依存することが示唆された。さらに、 本センサーから得られる電流値が長時間安定であったことから、CGM センサーへの応用可能性が示された。

⁽¹⁾ K. Inose, M. Fujikawa, T. Yamazaki, K. Kojima and K. Sode, Biochimica et Biophysica Acta 1645, 133-138 (2003)

⁽²⁾ T. Tsuya, S. Ferri, M. Fujikawa, H. Yamaoka and K. Sode, J Biotechnol 123(2), 127-36 (2006)

⁽³⁾ N. Kakehi, T. Yamazaki, W. Tsugawa and K. Sode, Biosens Bioelectron 22(9-10), 2250-2255 (2007)

⁽⁴⁾ T. Yamazaki, J. Okuda-Shimazaki, C. Sakata, T. Tsuya and K. Sode, Anal Lett 41, 1-11 (2008)

ペルオキシダーゼの直接電子移動型酵素電極反応及び基質拡散律速型バイオセンシングへ の応用

O夏 洪斉,北隅 優希,白井 理,加納 健司(京大院農)

Direct electron transfer-type bioelectrocatalysis of peroxidase and its application for diffusion-controlled biosensing based on bienzyme system

Hong-qi Xia, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, and Kenji Kano (Graduate School of Agriculture, Kyoto University)

1. 目的

Development of a rapid, simple, sensitive and selective electrochemical biosensor is continued to be an important issue in a variety of area including clinical diagnose. Cascade reaction coupling of the H_2O_2 generation and the H_2O_2 reduction in an oxidase/peroxidase (POD) bienzyme system is frequently used for determination of several analytes [1]. Such bienzyme system requires a suitable mediator, however, which often causes a cross reaction in which the oxidized form of the mediator may work as an electron acceptor for the oxidase reaction, leading to disturbance of the quantitative analysis [2]. Therefore, direct electron transfer (DET) from electrode to POD is expected to avoid such cross reaction [3]. In the work, we reported the DET-type bioelectrocatalysis of POD at mesoporous carbon electrodes and its application to bienzyme system. In addition, such a bienzyme system was applied to microelectrode to obtain spherical diffusion-controlled (pseudo) steady-state currents under quiescent conditions.

2. 実験

Kejten Black (KB) was utilized to construct a mesoporous carbon platform for physical co-immobilization of enzymes. For preparation of a bienzyme mesoporous microelectrode, KB was applied onto an etched gold microdisk electrode ($\varphi = 100 \mu m$) (KB/AuMDE), and the enzyme solution was dropped onto KB/AuMDE and dried under 4 °C for 2 h. All electrochemical measurements were performed on an electrochemical analyzer with enzyme-adsorbed electrode as the working electrode, a Pt wire and Ag|AgCl|sat. KCl being used as the counter electrode and reference electrode, respectively. All potentials were referenced against this reference electrode.

3. 結果および考察

Fig. 1 shows cyclic voltammograms (CVs) of putrescine oxidase (PuOD) and POD-adsorbed KB/AuMDE in the absence and presence of putrescine. A clear reductive wave was detected after the addition of putrescine, even in an unstirred solution. The onset potential was ca. 0.60 V, and the steady-state reduction current reached a limiting value at potentials more negative than ca. 0.3 V. Such catalytic wave cannot be observed at PuOD-adsorbed KB/AuMDE or POD-adsorbed KB/AuMDE even in the presence of putrescine. Therefore, the reduction wave at the PuOD/POD/AuMDE should be ascribed to the DET-type bioelectrocatalytic reduction of H₂O₂ generated during the PuOD-catalyzed two-electron reduction of O₂ with putrescine electron as donor. an The prepared PuOD/POD/KB/AuMDE was suitable for in vivo putrescine detection without any redox mediator and under quiescent conditions. As a result, the proposed bienzyme microelectrode exhibited a linear range from 17 µM to 500 µM with a



Fig. 1 CVs of PuOD/POD/KB/AuMDE in the absence (dotted line) and presence (solid line) of 0.5 mM putrescine in 0.1 M phosphate buffer (25 °C, pH 7.0, air-saturated) at v = 5 mV s⁻¹ under quiescent conditions.

sensitivity of 0.33 ± 0.01 mA mM⁻¹ cm⁻² and a lower detection limit of 5 μ M (*S*/*N* > 3). Furthermore, the proposed bienzyme mesoporous microelectrode can be applied to the detection of substrates of other H₂O₂-generating oxidases by just replacing PuOD with the corresponding H₂O₂-generating oxidase.

- [1] C. Nieh, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, Biosens. Bioelectron., 47, 350-355 (2013)
- [2] R. Matsumoto, M. Mochizuki, K. Kano, T. Ikeda, Anal. Chem., 74, 3297-3303 (2002)
- [3] H.Q. Xia, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, Anal. Sci., 33, 839-844 (2017)

バイオ電池に用いる果糖酸化アノード酵素のタンパク質工学的手法による高性能化

○日比野佑哉,河井翔太,北隅優希,白井理,加納健司(京都大)

Improvement of bioelectrocatalytic fructose oxidation by protein engineering methods. Yuya Hibino, Shota Kawai, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

1. 目的

酸化還元酵素反応は電極反応と共役させることが可能であり、これをバイオエレクトロカタリシスとよぶ. これを利用して、糖やアルコールから発電するバイオ電池は次世代エネルギーデバイスとして注目されている. バイオエレクトロカタリシスは反応様式から2種類に分類される.メディエーター型(MET)では酵素-電 極間の電子授受を低分子酸化還元種が仲介するのに対し、直接電子移動型(DET)では酵素と電極が直接電子授 受する.DET型バイオ電池は最もシンプルな系であり、熱力学的エネルギーロスを最小限にできる.一方で、 一般にMET型に比べ出力が低く、またDET型反応が可能な酵素の報告例も限られている.

DET 型触媒活性を持つ酵素として,酢酸菌由来の膜結合型酵素であるフルクトース脱水素酵素(FDH)に着目した.FDH は触媒電流密度が非常に高いため、バイオ電池のアノード酵素として期待されている.そこで本研究ではFDH をモデルとし、DET 型バイオ電池の高出力化の基盤研究として、タンパク質工学的手法を用いたアノード酵素の高性能化を目指した.具体的には、より低電位でのフルクトースの酸化と触媒電流密度の増加を目指した.

先行研究より, FDH は触媒活性中心としてヘム c を 3 つ有しており, その一部と電極とが直接的に電子授 受することが明らかとなった¹. そこでこのヘム c の酸化還元電位をより低電位側にすることで,より低電位 での酵素-電極間の電子授受の実現を試みた. また, 3 つのヘム c のうち 1 つが触媒サイクルに関与しないと 示唆された¹. そこで,このヘム c を含む領域を欠損することで酵素を小さくし,単位面積当たりの酵素の吸 着量の上昇による電流密度の増加を試みた.

2. 実験

構築済みの FDH 発現プラスミドを改変し,変異体を作製した.電極と直接電子授受を行うヘム *c* の軸配位 子となるアミノ酸残基であるメチオニンを,より電子供与性の高いグルタミンに置換した変異体(M450Q)と, 酵素内部の電子伝達に関与しないとされるヘム *c* を含む領域を欠損した変異体(Δ1*c*)を作製した.電気化学測 定は, pH4.5 マッケルバイン緩衝液中,25 ℃ で行った.緩衝液に酵素溶液を加え,金電極を浸した状態で撹 拌し,金電極に酵素を吸着させサイクリックボルタンメトリーを行った.

3. 結果および考察

M450Qの電流-電圧曲線はFDHと比べて負電位側にシフトし、 電流値が限界電流値(500 mV での電流値とした)の半分となる電 位がおよそ 0.2 V 低くなった. これは軸配位子の置換による酸 化体ヘム c の安定化に伴い,ヘム c の酸化還元電位が低下した ことに起因すると考えられる. この結果は,アノードによるフ ルクトース酸化の過電圧低減に成功したことを意味する.

またΔ1cの場合は、限界電流値が FDH のおよそ 1.5 倍に上昇 した.一方で、溶液中でのフルクトース酸化活性は FDH と同程 度であった.このことから、この電流密度の上昇は、欠損によ り小さくなった酵素の単位面積あたりの吸着量が上昇したこと に起因すると考えられる.

現在,この2つの変異を複合させた変異体を構築しており, その結果についても発表する予定である.



(1) S. Kawai, T. Yakushi, K. Matsushita, Y. Kitazumi, O. Shirai and K. Kano, *Electrochem Commun.* 38, 28 (2014).

アプタマーを用いたトロンビン・アンチトロンビン複合体の検出

李鎭熙¹, 〇紺田馨¹, 塚越かおり¹, 池袋一典¹ (東農工大院¹)

Detection of Thrombin-Antithrombin complex using an Aptamer

Jinhee Lee,¹ Kaoru Konda,¹ Kaori Tsukakoshi¹ and Kazunori Ikebukuro¹ (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.¹)

1. 目的

近年、手術中の血液凝固活性を評価するために血液中のトロンビン・アンチトロンビン複合体 (TAT) 濃度 が注目されている。TAT は血液凝固因子であるトロンビンとそのインヒビターであるアンチトロンビンが 1 対 1 で結合した複合体である。これを測定することで、血管内が凝固活性化状態であるかどうかを診断でき るため、術中の血液製剤の投薬において TAT を検出することは必要である。しかし、既存の TAT 検出手法は 抗トロンビン抗体と抗アンチトロンビン抗体を用いたサンドイッチ ELISA 法であり、術中診断に用いるため には迅速化が必要である。そこで本研究では、簡便な TAT の検出を行うために核酸リガンドであるアプタマ ーに着目した。アプタマーとは、特定のタンパク質に対して結合能を有する核酸分子である。当研究室では これまでに標的分子存在下でのアプタマーの構造変化を利用した簡便な検出系を報告している¹。今回はトロ ンビンに結合するアプタマー(TBA) に着目し、TBA を用いた新たな TAT 検出手法の開発を目指す。

2. 実験

TBA を用いた TAT の検出を行うためにまず、トロンビンとアンチトロンビンの複合体である TAT に対し て TBA が結合するかをドットブロットで評価した。TBA として、トロンビンのフィブリノーゲン結合部位 に結合する 15 塩基の TBA (15TBA) とトロンビンのヘパリン結合部位に結合する 29 塩基の TBA (29TBA) を 用いた。また、 当研究室で結合能が向上することを見出した 15TBA-29TBA 二量体も用いた。なお、今回は 15TBA と 29TBA を 20 塩基のチミンリンカーで連結したもの (15-T20-29TBA) を用いた。

まず、TBS で希釈したトロンビン (f.c. 5 μM) とアンチトロンビン (f.c. 5 μM) を混合し、インキュベート することで TAT とした。調製した 5 pmol の TAT をニトロセルロース膜上に吸着固定し、その後 2%の BSA でブロッキングを行った。その後、5'末端にビオチンを修飾した 15TBA と 29TBA、または 3'末端に FAM を 修飾した 15-T20-29TBA を加え、インキュベートした。その後洗浄し、HRP 標識したアビジンまたは抗 FITC 抗体を加えた。最後に HRP の化学発光基質を加え、発光強度を観察することで、TAT のアプタマーに対する 結合を評価した。コントロールとしてアプタマーの代わりに抗トロンビン抗体を加え、抗 FITC 抗体の代わり に HRP 標識した抗 IgG 抗体を用いて同様に化学発光を観察した。

3. 結果および考察

化学発光を観察した結果、15TBA、29TBAのみを用いた場合に は化学発光が観察されなかった。一方で、チミンリンカーで連結 し二量体化した15-T20-29TBAの場合は強い化学発光強度が観察 された。また、この化学発光強度は抗トロンビン抗体を用いたポ ジティブコントロールのものよりも高いシグナルが観察された (Fig.)。以上の結果より、15TBAまたは29TBA単体よりも、二 量体化した15-T20-29TBAの方がTATに対する高い結合能を有す ることが分かった。

これらの結果より、TAT 検出系の開発を行うにあたっては、 リンカーを用いて二量体化した TBA をもとにアプタマーのデ



Fig. The binging ability of 15TBA, 29TBA, 15-T20-29TBA and antibody.

ザインを行うこととした。Aptamer beacon や当研究室で開発した Aptameric enzyme subunit などのデザインを 試し、これらによる TAT の検出を行う。

(1) W. Yoshida, K. Sode, and K. Ikebukuro, Anal. Chem. 78, 3296 (2006).

オキシダーゼ反応と共役した使い捨て型バイオセンサ

O内田真世¹,松井暁子¹,兼田悠²,多島真由美²,辻村清也¹(筑波大¹,アークレイ株式会社²)

Development of disposable biosensors conjugated with oxidase reactions Mayo Uchida,¹ Akiko Matsui,¹ Hisashi Kaneda,² Mayumi Tajima,² Seiya Tsujimura¹(Univ.Tsukuba¹ ARKRAY Inc.²)

1. 目的

現在、オキシダーゼを用いた電気化学測定酵素バイオセンサは過酸化水素を白金によって酸化して検出するものが一般的であるが、白金は高価であるため使い捨てで利用することが困難である。そこで本研究では、ペルオキシダーゼ(POD)と pentacyanoferrate-bound poly(1-vinylimidazole) (PVI[Fe(CN)₅])をメディエータとしたオキシダーゼ反応共役系⁽¹⁾をベースとしたアンペロメトリック酵素バイオセンサストリップを polyethylene terephthalate 基板に炭素電極を印刷したチップを用いて開発した。本研究ではサルコシンオキシダーゼ(SOD)を用いたクレアチニンセンサ(Fig.1)を試作、評価した。過酸化水素を生成物とするオキシダーゼはすでに多くの種類が発見されているため、様々な基質を対象としたバイオセンサへの応用が可能となる。



Fig.1 Reaction scheme of creatinine biosensor CNH:Creatinine amidohydrolase, CRH:Creatine amidinohydrolase SOD:Sarcosine oxidase, POD:Peroxidase

2. 実験

PVI[Fe(CN)₅]は文献⁽¹⁾を参考に研究室にて合成した。過酸化水素検出に POD、サルコシン検出に SOD、クレアチン検出にクレアチンアミジノヒドロラーゼ (CRH)、クレアチニン検出にクレアチニンアミドヒドロラーゼ (CNH) を必要に応じて組み合わせた。酵素とメディエータ PVI[Fe(CN)₅]、架橋剤 Poly(ethylene glycol)diglycidyl ether を加えた混合液を電極上に塗布し、乾燥させ架橋した。それぞれの酵素の基質をリン酸 生理食塩水に 0、0.5、1.0、2.0 mM となるように溶かしたものを測定溶液として用いた。

3. 結果および考察

チップ上での反応系を確認するために Fig.1 に示した反応系の下流 の酵素反応から調べた。まず PVI[Fe(CN)₅]、PEGDGE の他に POD の みを加えた過酸化水素センサ、POD と SOD を加えたサルコシンセン サを作製し、それぞれ過酸化水素、サルコシン濃度に依存する電流 応答について調べた。その結果、過酸化水素センサでは応答電流値 の過酸化水素濃度依存性が確認できたが、サルコシンセンサではサ ルコシンが 1 mM 以上では応答電流値にサルコシン濃度依存性がみ られず、溶存酸素濃度に影響を受けることがわかった。このことよ り酸素濃度の影響を受けないサルコシン濃度範囲を考慮し、さらに ①酵素反応速度論(=酵素の基質に対するミカエリス定数)と②化 学平衡論(=酵素の逆反応の影響の抑制)を考慮した上流の酵素反 応系(各酵素の活性比率)を検討した。その結果、Fig.2 に示したよ うにクレアチニン濃度に依存した応答電流を得ることができた。こ のように、酵素反応速度を制御することでチップを用いた過酸化水 素検出型センサの可能性を見出した。この原理を応用したグルコー スオキシダーゼを用いたグルコースセンサなども併せて報告する予 定である。



Fig.2 Detectation of Creatinine with creatinine sensor

(1) C.-H. Nieh, S. Tsujimura, O. Shirai, and K. Kano, Anal. Chim. Acta. 767, 128-133(2013)

A 会 場

第 2 日 2A01-2A27

マイクロウェル内での3次元細胞培養による球状スフェロイドの作製とその評価

〇嶽間沢茉依, 伊野浩介, 珠玖仁 (東北大)

Fabrication and evaluation of three dimensionally cell cultured spheroids in microwells <u>Mai GAKUMASAWA</u>, Kosuke INO, and Hitoshi SHIKU (Tohoku Univ.)

1. 目的

細胞培養により得られるスフェロイドの知見は医療分野に幅広 く応用される.今まで行われていた二次元的な細胞培養では,薬 物浸透性などの調査結果が動物体内のスフェロイドと異なる挙動 を示すことが問題であった.そのため,より生体内を模した構造 をしている三次元培養による細胞スフェロイドに注目が集まって いる.しかし,このスフェロイドは,サイズが大きすぎると(mm オーダー),内部に酸素や栄養分が届かないため細胞死を招いてし まうという問題点がある.そこで本研究では,µm サイズのウェル を作製し,その中で細胞を培養することでµm サイズの小さな球 状のスフェロイドを得た.このスフェロイドの作製法及びその評 価を報告する.

2. 実験

マイクロウェルの作製法および球状スフェロイド作製手順を Fig. 1 に示す. SU-8 (ネガ型レジスト)を用いて,フォトリソグラフィによ りマイクロウェルの鋳型を作製した.この鋳型にPDMSを流し込み, 70 ℃で1時間置くことでマイクロウェルを作製した(ウェル径:100 μm, 200 μm, ディッシュ面積: 6 cm², 培地量: 4 mL). その後作製し たマイクロウェル内に反応液が入り込むように PBS を加えて脱気し た. そこに, MCF-7(ヒト乳腺癌細胞)の細胞懸濁液を異なる濃度 で播種した.その後、位相差顕微鏡を用いて細胞スフェロイドの像 を取得して,最適細胞数の検討,形態観察を行った. さらに,酸素 還元量を電気化学的に測定することによって、作製した細胞スフェ ロイドの呼吸活性を測定した.呼吸活性測定原理を Fig.2 に示す.こ の測定には、直径 40 µm の電極を 400 点配置した多点電極デバイス Bio-LSI¹を用いた. 牛受精卵呼吸量測定液(機能性ペプチド研究所) で電極を満たし、細胞スフェロイドはマイクロピペットを用いて Bio-LSI上に移動させた.この電極に-0.5 Vを印加して呼吸活性を測 定した.

3. 結果および考察

まず,はじめに細胞数の検討を行った.1 ディッシュ(6 cm²) あたりに 1.0×10⁶ cells 播種した際に最適な様子で観察され,細胞 スフェロイドの作製に成功した(Fig. 3a).細胞が入っていない部



Fig. 1 Fabrication procedure of spheroids.



Fig. 2 Measurement principle of respiratory activity.

לידע לידע ידע איזעי ידע איזעי: איזעי ידע איזעי: איזע: איזעי: איזעי: איזעי: איזע: איזעי: איזע: איזעי: איזעי: איזע: איזעאַ אי

分は、PBS を加えて脱気する過程でウェル内の空気を抜け切れていなかったと考える.また、この細胞スフェロイドを日ごとに観察すると、スフェロイドの色が濃くなり密度が増していることが分かった(Fig. 3b).この色の変化を今後定量的に解析する予定である.また、呼吸活性測定に関しては、細胞スフェロイドを乗せると、その部分に酸素還元量の減少が確認され、呼吸活性を測定することができた.この結果に関しては、当日発表する.

(1) K. Y. Inoue et al., Lab on a Chip, 48, 12-18 (2012).

電界配向時の透過率測定による分裂酵母の高精度生存率評価法の開発

〇稲葉龍太郎, 須加 実, 篠原寛明(富山大院理工)

High accurate viability assay in cell suspension of fission yeast by measuring the transmittance change in electro-orientation Ryutaro Inaba, Minoru Suga, and Hiroaki Shinohara (Univ. of Toyama)

1. 目的

分裂酵母は高等生物のタンパク質を発現でき、医薬品分野での応用が期待されている.効率的なタンパク 質生産には細胞の生存率を迅速かつ精度良く測定する必要がある.当研究室では交流電界中の非球形細胞の 配向方向の違いで生死判定を可能とし、この電界配向時の透過率測定により簡易的に生存率評価するシステ ムを開発してきた¹⁾.しかし、交流印加条件を一定にしても再現性や精度が低い問題があった.本研究では 浸透圧や電極間を最適化することで、高い精度での生存率の算出が可能となったので報告する.

2. 実験

ここでは Schizosaccharomyces pombe ATCC38399 株(長軸 14±6µm,短軸4µm)を用いた.この細胞をYE 培地で対数 増殖期後半まで振盪培養した.この培養液を遠心分離し1 M ソルビトール溶液で置換しサンプルとした.死細胞は熱処理 (70°,10 min)で調製した.生存率の異なるサンプルは生 細胞と死細胞を混合し調製した.細胞懸濁液をシリコーン樹 脂で被覆した ITO 電極で挟み、 8×10^4 cells/cm²の面密度とし た上で、電極上方から光ファイバを通して波長 617 nm の LED 光を照射し、下方の光ファイバを通して分光器(USB4000, Ocean Optics)で透過光を検出した¹⁾.また測定開始 10 秒後に 発振器で 500 kHz,2 V を 30 秒間印加し、次に 10 MHz,2 V を 30 秒間印加して経時的に透過率測定を行った.

3. 結果および考察

今回,高張液である1M ソルビトール溶液で浸透圧調整す ることで生細胞の膨張を防ぎ,死細胞との体積差が小さくな った.そのため透過率差も小さくできた.さらに,電極間を 25 µmにすることで,上方への細胞凝集(パールチェーン形 成)を防ぐことができ,配向変化のみを透過率の変化として 測定可能となった.図1に電界配向時における透過率の経時 変化を示す.500 kHz 印加後に透過率は急激に上昇し,すぐ に定常状態となった.10 MHz に切り換え後は細胞懸濁液中の 死細胞の割合に依存して透過率は減少した.このとき顕微鏡 で観察すると,500 kHz では全ての細胞が直立し,10 MHz で は死細胞のみ転倒していった.

そこで、これらの透過率変化量から生存率を算出するため、 交流印加前と、 500 kHz, 10 MHz 印加 20 秒後のそれぞれの 10 秒間の平均透過率を *T*₀, *T*₁, *T*₂ とし、(1)式より推定生存率 *S* を算出した.

推定生存率
$$S = \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0} \times 100$$
 (1)

図 2 に調製した細胞懸濁液中の生存率と(1)式により算出した推定生存率 Sの関係を示す.高い相関係数 (r² = 0.99) が得られ,本 測定法により高精度な生存率測定が可能であることが示された.



参考文献 1) 須加,大上,稲葉,篠原,電気 化学秋季大会 1E08(2015)

2次元表面プラズモン共鳴観察法を用いたモデル神経前駆細胞の分化評価法の検討

〇屋敷尚汰, 篠原寛明, 須加 実(富山大院理工)

Evaluation of the differentiation of a model neural progenitor cell by surface plasmon resonance imaging method <u>Shota Yashiki</u>, Hiroaki Shinohara and Minoru Suga (Univ. of Toyama)

1. 目的

分化評価は生物・医学的研究を行う上で重要な役割を担っている。現在一般的に用いられている分化評価 法の一例として蛍光免疫染色法がある。これは抗体を用いた分化評価法であり、その性質から高い精度で評 価できる一方、費用がかかり操作も難しいという欠点がある。加えて、細胞膜を破壊しなければ分化評価を 行えないため、評価後の細胞を引き続き培養し利用することができない。2次元表面プラズモン共鳴(2D-SPR) 観察法は細胞底部の屈折率変化を反射光強度の変化として、非標識で観察できる。当研究室では先に神経前 駆細胞および幹細胞の神経分化において、分化後に細胞膜に発現する受容体へのアゴニスト刺激応答の2次 元 SPR 観察により、その分化評価を行ってきた。この研究過程において、未分化および分化した細胞の2次 元 SPR 観察を行うとその反射光強度の経時変化の様子に違いが確認でき、異なる振動パターンを示すことを

見出した。本報では、この反射光強度の振動パターンの変化が神経 突起伸長に伴う微小管の発達に関係するものであると推察し、振動 パターンの解析によって非破壊的な分化評価が可能か検討した。

2. 実験

2D-SPR 測定用の金チップにフレキシパームを接着固定し細胞培養 用チャンバーとした。この中に PC12 細胞を播種し、金チップ上で1 日培養して接着させた。次いで、終濃度 100 ng/ml の NGF を含有す る培地に置換し分化誘導を行った。2D-SPR 観察は、観察直前にチャ ンバー内の溶液を HBSS に置換し、1 sec 間隔で 300 sec 間観察した。

3. 結果および考察

図 1 に NGF 投与前(Day 0)と NGF 投与 2 日目(Day 2)の PC12 細胞の位相差画像を示す。金チップ表面はコラーゲンなどによ るコートはしなかった。Day 0 から Day 2 にかけて神経突起の伸 長が観察でき、分化の進行は明らかである。図2に2D-SPR 観察 した Day 0 と Day 2 における 複数の PC12 細胞領域の反射光強度 の経時変化を示す。金領域では反射光強度はほぼ一定の値を示 した。それと比較して、細胞領域では反射光強度の経時的な増 減変化が観察され、特に分化後には増減変化が大きくなった。 我々はこの反射光強度の変化は周期性を持っているものと仮定 し、振動現象として捉えることとした。反射光強度の変化は細 胞底部の屈折率変化を表している。したがって、この振動現象 は細胞底部におけるタンパク質の動態を反映していると考えら れる。次いで、反射光強度の変化を振幅とし各細胞領域のデータ に対してフーリエ解析を行った。Day 0 と Day 2 では 4~7 回/分 の振動数帯において振幅に差がみられた。NGF 投与による神経 様細胞への分化に伴って、PC12 細胞の神経突起伸長が活発にな っており、これには細胞内骨格の重合、解重合等が関与している ことが多数報告されている。特定の振動数帯において振幅が大き くなる反射光強度の振動現象は、このような神経分化に伴う細胞 内骨格の変化を示すのではと推察している。



図 1 PC12 細胞の位相差画像 (左: Day 0 右: Day 2)



図2 分化前後の2D-SPR 観察における細胞領域の反射光強度の経時変化

電子メディエータを用いた電気化学法による細胞内 NADH の酸化還元状態の制御

〇久次柾人, 篠原寛明, 須加実(富山大院理工)

Redox regulation of intracellular NADH by electrochemical method using an electron mediator <u>Masato Kyuji</u>, Hiroaki Shinohara, and Minoru Suga (Univ. of Toyama)

1. 目的

細胞内ではエネルギー物質である ATP の生成過程で様々な酸化還元反応が行われており、特に NADH が関 与していることが分かっている。この細胞内 NADH の酸化還元状態は細胞活性に大きな影響を及ぼす。当研 究では先に細胞膜透過性の電子メディエータである 1-Methoxy-5-methylphenazinium methylsulfate(以下 1-m-PMS)を用いて細胞内 NADH の電気化学酸化測定を行った。本研究では、1-m-PMS を用いた電気化学法 により細胞内 NADH の酸化還元状態の制御を行い、間接的に細胞活性をコントロールすることを目的とした。 1-m-PMS は細胞内へ入って NADH から電子を奪い、酸化体から還元体になって再び細胞外へ出ることが知ら れている。そこで、電極上で細胞を接着培養し、平衡塩溶液中に 1-m-PMS を添加し、十分酸化できる電圧を 長時間印加し続けることにより細胞近傍の 1-m-PMS のほとんどを酸化体とし、細胞内 NADH から電子を奪 い続ければ、細胞内のエネルギー代謝に影響を及ぼすことができるものと期待した。

2. 実験

細胞は腫瘍モデル細胞としてラット副腎髄質褐色細胞腫瘍由来の PC12 細胞を用いた。本研究で用いた電気化学システムを図1に示す。作用極に ITO 電極を、対極および基準電極には一本の白金電極を共通で用いた。また細胞膜の破壊を確認できる PI (Propidium Iodide)を用いて細胞毒性試験を行った。コラーゲン処理した ITO 電極上に PC12 細胞を播き、一晩接着培養した。翌日、培地を吸引し、各濃度(100、200、300、400 µM)の 1-m-PMS を含んだ平衡塩溶液中で一時間、0.3 V の電圧印加を行った。電圧印加終了後、PI 溶液を添加し 15 分インキュベートした。ついで PI 溶液を吸引し PBS 溶液で洗浄した後、蛍光顕微鏡を用いて観察し PI 染色率を算出した。

3. 結果および考察

種々の濃度の1-m-PMSを添加して一時間、0.3 Vの電圧印加した後のPI染色率の結果を図2に示す。また、 図中の表は電圧印加の有無によるPI染色率の差を表す。表より、100、200 μMの1-m-PMSを用いた場合で は印加時と非印加時の細胞生存率に1%前後の小さな差しか見られなかった。しかし300 μMの場合では約3%、 400 μMの場合では約15%の生存率の差が確認できた。この結果より400 μMの1-m-PMS濃度で一時間、0.3 V の電圧を印加した場合には、常に細胞近傍で電子メディエータの酸化体が生成し細胞内NADHを十分酸化す ることができ、細胞生存率が減少したものと考察した。今回の結果より、細胞膜透過性の電子メディエータ を用いた電気化学法によって細胞内NADHを酸化体に制御することで細胞生存率を低下させることができる ことが示せた。



ハイドロゲルの電解析出を用いた電極修飾とバイオセンシングへの応用

〇寺内万由子¹, 伊野浩介¹, 須田篤史², 國方亮太², 珠玖仁¹, 末永智一¹ (東北大¹, 日本航空電子工業²)

Electrodeposition of hydrogels for modification of biosensing devices <u>Mayuko Terauchi</u>,¹ Kosuke Ino,¹ Atsushi Suda,² Ryota Kunikata,² Hitoshi Shiku,¹ and Tomokazu Matsue¹ (Tohoku Univ.,¹ Japan Aviation Electronics Industry, Ltd.²)

1. 目的

電気化学測定では非侵襲的に細胞の活動を測定することができる.アレイ電極を用いた測定では,多数の 電極でシグナルを瞬時に取得するため、リアルタイムでの測定が可能である.我々は以前,直径 400 μm の電 極を 400 点集積化した電気化学デバイス,Bio-LSI を開発した(Fig.1)¹.このデバイスは各測定点で,任意の2 種類の電位から印加電位を選択することができる¹.本研究では Bio-LSI を使用した多項目同時測定を目指 し,任意の電極に局所的に酵素を修飾する手法の検討を行った.今回はハイドロゲルの電解析出を利用し, ゲル内に酵素を内包する電極修飾法を用いた.これにより Bio-LSI 中の狙った電極にのみ電位を印加してゲ ルを析出させることで,局所的な電極修飾が可能となった.さらに修飾を行った電極のみで目的の酵素反応 が検出できているかを検証した.

2. 実験

1w/v% キトサン, 0.15 M NaCl 溶液を調整し, 680 units/mL となるようにグルコースオキシダーゼ (GOx)を混合した. 調整した溶液を Bio-LSI 上に滴 下し, 選択した電極に 0.95 V を 20 s 印加した. 電 位を印加すると HCIO が発生し,キトサンの架橋反 応が起こることでハイドロゲルが電解析出する (Fig. 2)². デバイスを水で洗浄後, 1 mM フェロセ ンメタノールを含む PBS 900 μL をデバイス上に満 たし, 電極全点に 0.35 V を 200 s 印加してクロノア ンペロメトリーを行った. 測定開始後 60 s に 20 mM グルコースを 100 μL 滴下した.

3. 結果および考察

市松模様となるように電極を選択して, GOx 修飾 を行った(Fig. 3). 電位を印加した電極のパターンと 同様のゲルが析出していることを確認した.

ゲルを作製し GOx を修飾した電極と, ゲルを作 製していない電極1点あたりのクロノアンペロメト リーを行った. ゲルを作製し GOx を修飾した電極 ではグルコース滴下後に電流値が上昇した. このこ とからゲルを電解析出させることで電極に GOx を 修飾できていると考えられる. またゲルを作製して いない電極では電流値に変化がなかったことから, 電位を印加してゲルを作製した電極上に, 局所的 に GOx を修飾できたと考えられる. この手法を利 用することで, 同一基板上に複数の修飾電極の作





Fig. 2 Principle of hydrogel electrodeposition.





製が可能となり、多項目同時測定が可能なデバイス作製への応用が期待される.

(1) K. Y. Inoue et al., Lab Chip, 15, 848-856 (2015)

(2) K. M. Gray et al., Biomacromolecules, 13, 1181-1189 (2012)

組織工学的応用に向けた支持槽内での細胞足場の3次元プリント

○横川 裕紀,伊野 浩介,珠玖 仁,末永 智一(東北大)

Three dimensional printing of scaffolds in supporting bath for tissue engineering applications <u>Yuki Yokokawa</u>, Kosuke Ino, Hitoshi Shiku, Tomokazu Matsue, (Tohoku Univ.)

1. 目的

細胞を用いて組織や臓器を再現するためには細胞を 正確に配置すること、その細胞を生体内と同様な環境 図で培養することが必要となる.そのために 3D プリ ンタを用いて細胞包埋ハイドロゲルを排出、積層して 立体構造物を作製する手法が多く用いられている.ゲ ルの積層による造形では高さや形状に制限があるが、 ゼラチンゲル槽の中でプリントを行うことで周囲のゲ ルが印刷物を保持することで、より高い自由度で立体 的な細胞包埋ハイドロゲルのプリントが可能になると 考えられる.そこで本研究ではゼラチンゲル槽内でア ルギン酸と細胞培養に適したゼラチンメタクリレート (GelMA)ゲルをインクとして用いてプリントを行っ た.また、3次元細胞組織の機能評価を目指し、400

点の測定点を組み込んだデバイス(バイオ LSI)を用いて電気化学的にゲル内胚性幹(ES)細胞のアルカリホスファターゼ(ALP)活性を評価した(Fig.1)¹.

2. 実験

CaCl₂溶液を混合したゼラチン溶液を 6 ウェルプレ ートに入れ,室温で放置しゲル化させた.そのゲル内 で GelMA,アルギン酸ナトリウム,細胞の混合インク を用いてプリントを行った(Fig. 2).アルギン酸ナト リウムは 2 価のカチオンにより架橋構造をとるので, ゲル槽の CaCl₂溶液に触れると瞬時にゲル化する.印 刷後に GelMA 溶液をゲル化させた後,加熱によりゼラ チンゲルを溶かして印刷物を取り出した.ゲル内細胞 の電気化学的評価では,Polycaprolactone(PCL)を用 いて格子状の枠組をプリントし,格子内部にマウス由 来 ES 細胞を含む GelMA ゲルを作製した.この格子状



Fig. 1 Bio-LSI. (A) Overall view, (B) Enlarged view.







Fig. 3 Mesurement scheme of cells in hydrogels.

ゲルをバイオ LSI 上の *p*-aminophenyl phosphate (PAPP) を含む Tris-buffer 中へ導入すると PAPP が加水分解 され *p*-aminophenol (PAP) が生成される.ここに 0.3 V の電圧を印加すると PAP が酸化され *p*-quineimine (QI) が生成する.この時の酸化電流値を測定することによりゲル内細胞の ALP 活性を評価した (Fig. 3).

3. 結果および考察

細胞を含む直径約10mmのチューブ状構造物をプリントすることに成功した.また、プリントしたゲルからアルギン酸のみを溶解させることで印刷物内部でのGelMAのゲル化も確認することができた.今後はプリント後に培養を行い、細胞生存率の評価などを行う.

また,LSI上での測定ではゲル内細胞の ALP 活性を測定することができた.今後は分化による ALP 活性の変化を観察すると共に,格子の積み上げによる立体構造物の作製などを行う.

(1) M. Sen, et al., Biosens. Bioelectron., 48, 12, 2013

フェムトインジェクション法による昆虫卵への最適 DNA 導入条件の検討

〇斉藤美佳子¹,島田祐嗣¹,辻野悠陽²,仲井まどか²(東農工大・生命工学¹,東農工大・生物制御科学²)

Investigation of Suitable DNA Introduction Condition to Insect Egg by Femtoinjection <u>Mikako Saito</u>,¹ Yuji Shimada,¹ Yuhi Tsujino,² and Madoka Nakai² (Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

1. 目的

バキィロウイルスは、生物農薬やタンパク質発現などのベクターとして利用されている。これまで、組換 えウイルスの作製には培養細胞が必須であり、また、培養細胞で増殖可能なものに限られていた。バキュロ ウイルスのゲノムは約 100 個の遺伝子により構成されているが、機能がわかっている遺伝子はカイコ等でよ く研究されているウイルス種でもその半数程度である。一方、約 600 種あるバキュロウイルスのうち、その 大部分は感染可能な培養細胞がないため、それらのウイルス種の遺伝子機能は全く明らかにされていない。 培養細胞を用いない組換えバキュロウイルスの構築系が開発されれば、特定の遺伝子をノックアウトした組 換えウイルスを作製することができるため、多様なバキュロウイルスの遺伝子機能の解明が可能となる。そ こでフェムトインジェクション法を用いることで、培養細胞を用いずに組換えバキュロウイルス構築系を開 発することを究極の目的とし、本研究では、まず、昆虫卵への最適 DNA 導入条件を検討することとした。

2. 実験

インジェクションに用いるキャピラリーをレーザープラーを用いて作製した後、研磨機でキャピラリーの 先端を 25 度の角度で研磨した。終濃度が 1 µg/µL となるように蛍光色素である Lucifer Yellow (LY)を PBS で 調製した。作製したキャピラリーに LY を充填し、産卵後 1 週間以内のチャノコカクモンハマキ (チョウ目、 ハマキガ科)の卵に対して、15 psi x 30 msec の条件で単一の卵にインジェクションした。

産卵して0日もしくは1日目のチャノコカクモンハマキの卵に対して、種々の導入条件で PBS をインジェ クションし、導入量と孵化との関係を調べた。

3. 結果および考察

チャノコカクモンハマキの卵にガラスキャピラリーの刺入が可能か どうか試みたところ、卵にキャピラリーを刺すことに成功した。また、 コントロールとして LY の溶媒である PBS をインジェクションしたと ころ、チャノコカクモンハマキ卵内へ PBS が導入された様子が観察され た。次に卵に対し LY のインジェクションを行った結果、Fig. 1 に示す ように、卵内に色素を導入することができた。しかし、色素を導入した 卵を1週間経過観察を行ったところ、昆虫の発生は途中で止まってし まい、胚発生に至らず孵化することはなかった。LY が卵の発生を止め てしまったと判断した。



Fig. 1 LYをインジェクションした チャノコカクモンハマキ卵の蛍光像

そこでインジェクション後に孵化する条件を検討するために、再度 PBS

を導入条件を変えてインジェクションした。導入時の圧力印加時間は 30 msec で一定とし、圧力の強さを 7.5 psi、15 psi、30 psi、41.4 psi と変化させたところ、圧力の強さに応じて導入量が増加することが確認できた。 一方、15 psi と 41.4 psi で導入したときには孵化する卵は確認できなかったが、7.5 psi で導入したときには 10 個の卵にインジェクションしたうち 9 個の卵で卵漿内に幼虫が観察されたため胚発生が確認された。その うち、4 個の卵が孵化した。30 psi で導入したときには 10 個中すべての卵で胚発生が確認され、そのうち 8 個の卵が孵化した。以上のことから、チャノコカクモンハマキ卵にインジェクションする場合には、30 psi x 30 msec の条件が良好であると判断した。

細胞親和性を有するレドックスリン脂質ポリマーを用いた微生物生細胞への電子注入

O金子真大¹,石川聖人^{2,3},加藤創一郎^{3,4},石原一彦¹,中西周次³(東大¹,名大²,阪大³,産総研⁴)

Supply of electrons to living microbial cells via cytocompatible and redox-active phospholipid polymers

Masahiro Kaneko¹, Masahito Ishikawa^{2,3}, Souichiro Kato^{3,4}, Kazuhiko Ishihara¹, and Shuji Nakanishi³ (Univ. of Tokyo,¹ Nagoya Univ.², Osaka Univ.³, AIST⁴)

1. 目的

微生物に対して電気化学的に還元力を供給し、微生物による有用物質の生産能を向上させる microbial electrosynthesis (MES) は、余剰な電力を化学エネルギーへ固定化する効果的な方法であり、近年の再生可能 エネルギーの急速な需要増加に伴い大きな注目を集めている。MES の発展には、微生物に対して還元力を供 給する手法の開発が極めて重要である。従来、細胞膜透過性を有する脂溶性低分子化合物を電子メディエー タとして用いることで細胞外電子移動経路を構築し、微生物に対して電気化学的に電子注入を行う研究がな されてきた¹。しかしながら、これらの電子メディエータは細胞毒性を示し²、細胞活性の低下などを招くと いう問題を抱えていた。本研究では、高い細胞親和性を有する MPC ポリマー³を応用することで、細胞毒性 なく微生物細胞内への電子注入を実現するレドックスポリマーの開発を目指した。

2. 実験

細胞親和性レドックスポリマー (pMBVi)は 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC)、*n*-butyl methacrylate (BMA)、1-methyl-1'-(4-vinylbenzyl)-4,4'-bipyridium chloride iodide (Vi-monomer)をモノマーとして、2,2'-azobis (isobutyronitrile) (AIBN)を開始剤とするフリーラジカル重合により合成した。モデル生細胞として 用いた大腸菌 (*E. coli* K-12)と LB 培地中 37 ℃で振とう培養を行い、その細胞懸濁駅液を用意した。波長 600nm における光学密度 (OD) で細胞濃度を OD = 1.0 に調整し、電極電位を-0.40 V (vs. SHE) に固定した嫌 気条件の電気化学セル内の最小培地 (大腸菌電子受容体として硝酸カリウム 10 mM を含有) に添加した。電 気化学測定は、作用極としてグラッシーカーボン電極を底面に設置し、対極と参照極をそれぞれ Pt 線と Ag/AgCl (KCl sat.) 電極とする 3 極系電気化学セルを用い て実施した。

3. 結果および考察

細胞親和性 MPC ユニット、酸化還元活性を有するビオ ロゲン (Vi) ユニット、疎水性の BMA ユニット (細胞膜透 過性を付与するため) により構成される pMBVi (*E* = -0.28 V) を新規合成した。pMBVi の細胞親和性を評価するため、 pMBVi と Vi-monomer を含む培地中で大腸菌を嫌気培養し たところ、無添加の系に比較して Vi-monomer 共存下では 菌体の生育が有意に抑制されたのに対し、pMBVi 共存下で はこの抑制効果は見られなかった。これは、MPC との共重 合により Vi ユニットの細胞毒性が消失したことを示して いる。さらに、pMBVi を介した電子注入の実現可否を検討 するため、-0.40 V の電位を印加した pMBVi と硝酸塩を含



Fig. 1. 0.40 V の電位を印加している系中に 大腸菌を導入した際の電流値変化。矢印は大 腸菌導入のタイミングを示している。

む培地に、大腸菌を導入したところ、大きな還元電流の向上が確認された (Fig. 1)。この電流は、大腸菌、pMBVi、 硝酸のどれか一つでも欠けた場合には観測されなかった。これらの結果は、pMBVi を介して大腸菌細胞内へ 電極から電子が注入されたことを明確に示している。このように本研究では、微生物への還元力供給能と、 細胞親和性を兼ね備えたレドックスポリマーを開発に成功した⁴。本研究で得られた知見は、MES を基盤と した技術の発展に大きく貢献することが期待される。

(1) O. Choi et al., Biotechnol. Biofuels, **2016**, 9, 11. (2) J. Sikkema et al., Microbiol. Rev., 1995, 59, 201. (3) K. Ishihara et al., J Biomater Sci Polym. Ed., **2017**, 28, 884. (4) M. Kaneko et al., Electrochem. Commun., **2017**, 75, 17.

透明平板電極上に培養した細胞へのナノ秒高電界パルスの印加による 細胞内 Ca²⁺濃度制御

〇飯山絵里子, 篠原寛明, 河合敦史, 須加 実(富山大院理工)

Regulation of intracellular Ca²⁺ concentration by application of nanosecond high electric field pulse to cells cultured on a transparent plate electrode <u>Eriko Iiyama</u>, Hiroaki Shinohara, Atsushi Kawai, and Minoru Suga (Univ. of Toyama)

1. 目的

電気穿孔法はミリ秒やマイクロ秒の高電界パルスの印加による細胞膜の絶縁破壊現象を利用し、遺伝子を 細胞内に導入する方法として知られている。さらに最近では、ナノ秒高電界パルスの印加により細胞内 Ca²⁺ 濃度の上昇を誘起できることが報告されている。細胞内 Ca²⁺はセカンドメッセンジャーとして様々なシグナ ル伝達に関与することが知られており、電気刺激により細胞機能を制御することが期待されている。一方、 Yellow Cameleon は、そのカルモジュリン部位に Ca²⁺が結合すると構造が変化し、M13 部位が結合し、両端の CFP(cyan fluorescent protein)と YFP(yellow fluorescent protein)の2 つの蛍光タンパク質の間で FRET (fluorescent resonance energy transfer)が起きるようになるため、その蛍光比から Ca²⁺濃度変化を観測することができる。こ のような背景の中、当研究室では、Yellow Cameleon を発現させた神経モデル細胞を用いて、2 本の線電極間 に存在する少数の細胞へのナノ秒高電界パルスの印加により、その細胞内 Ca²⁺濃度を上昇させる条件を明ら かにしてきた。本報では、透明平板電極上で細胞を培養し、ナノ秒高電界パルス印加時の FRET 観察により、 多数の細胞の細胞内 Ca²⁺濃度を同時に制御できる条件を検討した。

2. 実験

Yellow Cameleon を発現した PC12 細胞(ラット副腎皮質褐色細胞腫瘍株由来)を ITO 蒸着ガラス電極上に播き、約24時間培養した。培地を BSS(Balanced Salt Solution)に置き換え、倒立型蛍光顕微鏡にセットした。図1に実験システムの模式図を示す。電極間が30 µm となるようにスペーサーを挟み、上部から対極となるアルミ板をセットした。435 nm で励起し、480 nm と535 nm の蛍光を測定し、その蛍光比より、細胞内の Ca²⁺ 濃度の変化を観測した。今回、ナノ秒高電界直流パルスのパルス幅は140 ns とした。出力電圧値は直流安定 化電源で調節した。また、パルス印加による細胞膜の破壊状態は PI(Propidium Iodide)染色で検討した。

3. 結果および考察

出力電圧 500 V、電界強度 85 kV/cm でパルス幅 140 ns の直流高電界パルスを印加した際のいくつかの細胞 領域の蛍光強度比の変化を図 2 に示す。測定開始 3 分後のパルス印加により、どの細胞でも即座に蛍光比が 増加し、5 分後にはほぼ定常値に戻った。この結果から、平板電極上の細胞へのナノ秒高電界パルス印加に より同時に多数の細胞の細胞内 Ca²⁺濃度の一過的な上昇を誘起できることが示された。これは、細胞膜の部 分的かつ一過的破壊により細胞外に存在している Ca²⁺が細胞内に流入したと考えている。今回、ナノ秒パル スの印加後 83%の細胞が PI 染色された。今後は、PI が入り込むような細胞膜の大きな破壊は起こらないが Ca²⁺は流入できるようなナノ秒パルスの印加条件の検討を行う予定である。







三重極マイクロバンド電極による誘電泳動現象を利用した異種類の細胞パターニング

O菅野尊公,水谷文雄,安川智之(兵庫県立大学大学院物質理学研究科)

Patterning with different types of cells based on dielectrophoretic manipulation by microband electrodes

Takatomo Sugano, Fumio Mizutani, Tomoyuki Yasukawa (Graduate School of Material Science, University of Hyogo)

1. 目的

生体内の細胞周辺の微小環境を生体外で再現することが、隣接する細胞、細胞外マトリックス、液性因子 との複雑な相互作用に支配されている遊走、分化のような細胞機能の解明を加速すると期待できるため、基 板上での異種類の細胞を配列した共培養系が必要とされている。誘電泳動(DEP)は、大量の粒子を一括で迅速 および簡便に操作できる非接触な外部力であり、微粒子や細胞のパターン作製法として利用されている。こ れまで、我々は、4 極のマイクロバンド電極で構成された平板電極を用いて、誘電泳動による異種類細胞の 交互繰り返しライン配列体を作製した。しかし、これら平板上の4 電極を外部接続するためには、リード線 を立体的に交差させる必要があり作製が困難であった。本研究では、シングルステップのリソグラフィーで 作製可能な三重極マイクロバンド電極を用いた異種類細胞の交互繰り返しパターン作製法の開発を目的とし、 誘電泳動による迅速な粒子(ポリスチレン微粒子、Huh7 細胞)の配列体の作製を行った。

2. 実験

交互くし型マイクロバンドアレイ電極のバンド電極 A および B 間にバンド電極 C を組み込み、バンド配列 がバンド電極 A(右半分), C, B, C, A(左半分)を 1 ユニットとして繰り返されている三重極マイクロバンド 電極(電極幅:50 µm, 電極間ギャップ:50 µm)を作製した(図 1)。この電極にガラス、またはポリジメチルシ ロキサン(PDMS)製の流路構造を持つ基板を対向させ、マイクロ流路構造を持つ DEP デバイスを作製した。 DEP により配列化した粒子を固定化するため、対向させた基板の表面に化学処理を行った。懸濁液を導入後、

交流電圧を印加し DEP による粒子の配列を行った。各電極に印加する 電圧を制御することにより、粒子の配列化位置の制御を行った。さら に、電圧印加時間に対する固定化率を調べた。固定化率は配列粒子数 に対する電圧印加停止後の残存粒子数とした。その後、粒子が固定化 されているデバイス内に異なる種類の粒子を導入し、配列を行った。



図1. 三重極マイクロバンド電極の模式図

3. 結果および考察

DEP デバイスに粒子の懸濁液を導入後、バンド電極 B, C に対してバンド電極 A に交流電圧を印加すると、 粒子はバンド電極 A の上方およびバンド電極 C-B-C 間に移動した。これは、粒子に負の DEP による斥力が作 用し、相対的に電場強度の弱い位置に移動するためである。次に、バンド電極 A, C に対してバンド電極 B に 交流電圧を印加すると、粒子はバンド電極 B の上方およびバンド電極 C-B-C 間に移動した。その後、バンド 電極 A に交流電圧を印加し、粒子を配列させた後、インキュベートにより粒子を基板上に固定させた。バン ド電極 A の上方の粒子はガラスおよび、PDMS 基板に固定化され、バンド電極 C-B-C 間の粒子は電極基板に接 着した。これは、バンド電極 A の近傍にはバンド電極 C-B-C 間と比較して、強い電場が形成されるためバン ド電極 A に配列化した粒子のみ対向する基板に到達するためである。固定化率は印加時間の増加で増加した。



図2. 三重極マイクロバンド電極を用いた誘電泳動による異種類の粒子配列の模式図
棟安研介¹, 南井一志¹, 福山真央², 吉田裕美¹, 〇前田耕治¹ (京工繊大¹, 東北大²)

Electrochemical consideration on the Mechanism of Spontaneous Charge Transport Process through an Artificial Membrane Kensuke Muneyasu¹, Kazushi Minai¹, Mao Fukuyama², Yumi Yoshida¹ and Kohji Maeda¹ (Kyoto Inst. Tech.¹, Tohoku Univ.²)

1. 目的

エネルギー変換を司る生体膜では、膜の内外の電気的中性を満足させるように、複数のイオンの膜透過同 士が、あるいは、イオンの膜透過と電子の膜透過が互いに促進または制御し合いながらエネルギー変換を実 現する。この共役機構について、これまでに、Scheme 1 のような、水相 | 有機液膜 | 水相の膜系によるモデ ル的研究が行われてきた¹⁾。この液膜系では、膜相を含めて各相の電気的中性が維持されるように、W1/O 界 面および O/W2 界面のそれぞれにおいて、イオンと電子の移動速度が一致する界面電位差でイオン移動と電 子移動の共役が生じる。したがって、2 つの界面での電荷透過速度は必ずしも一致するとは限らない。しか し、実際の生体膜では、Scheme 2 のように、イオン透過部位と電子透

過部位が同一膜内で分離しており、イオン と電子が W1-W2 間を同時にかつ同じ速 度で透過することで電気的中性が保たれ ると予想される。そのような膜系において は、4つの界面での電荷移動反応は互いに 強く制御し合うので、通常の液膜系には見 られない特異的な共役関係が現れる。本研 究では、その特異的共役関係を実証し、そ の機構をボルタンメトリーにもとづいて 明らかにする。



っとついて transfer and electron transfer at each W|O interface

Scheme 2 Coupling of ion transport and electron transport through two liquid membranes

2. 実験

Scheme 2 を模擬したセルにおいて、イオン透過系の移動イオンとして tetraethylammonium ion あるいは K⁺ を W1 と O1 に、電子透過系の酸化還元物質として W1'、W2 にそれぞれ K₄[Fe(CN)₆]、K₃[Fe(CN)₆]を、O2 に 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) と TCNQ⁻⁻ を加えた。K⁺ 透過系の場合は、イオノフォアとして O1 に dibenzo-18-crown-6 を加えた。W1 と W1'を短絡した後、放電による共役電流 I_c およびイオン透過系、電 子透過系での膜電位 E_i 、 E_e の時間変化を記録し、共役電位 E_c を定めた。また、両透過系を分離したうえで、 それぞれに対して、膜電位と膜電流の関係を記録して膜ボルタモグラムを得た。

Scheme 1 Coupling of ion

3. 結果および考察

両透過系の膜ボルタモグラムから予測した共役電位が、短絡実験の E_i 、 E_e から実測された E_c と一致し、電気的中性則を基礎とした共役機構、すなわち、4 つの界面での電荷移動速度が一致する膜電位が共役条件となることが証明された。さらに、共役速度 I_c を決める要因について、次のような結果を得た。(1) W1 相のイオンの濃度を希薄濃度から増加させると、 I_c は増大しやがて一定となった。膜ボルタモグラムを参照すると、濃度変化にともなって I_c を律速する界面はW1/O1→O1/W2→O2/W2と変遷し、イオン透過律速から電子透過律速に移行した。(2) O1/W2 界面がイオン透過を律速する条件で、反対界面のW1のイオン濃度を高めていくと、 I_c が増大するという特異性を確認した。それは、膜ボルタモグラムの限界電流が不変のまま、移動電位が移行することによる。(3) K⁺の透過系において、O1 に K⁺と合わせて Na⁺を加えると、W2 の[Fe(CN)₆]³⁻濃度に応じて O1/W2 界面での移動イオンの選択性が変化した。すなわち、[Fe(CN)₆]³⁻濃度が高いときは Na⁺通し、低いときは K⁺が通過した。(4) W2 に W1 と同じイオンを添加すると、その濃度に応じて共役反応が阻害された。これは、膜ボルタモグラムにおけるイオン移動電位が W2 へのイオン添加にともなって移行することによる。

1) H. Ohde, K. Maeda, O. Shirai, Y. Yoshida, S. Kihara., J. Electroanal. Chem. 438 (1997) 139-145.

ホモジニアスアッセイ型タンパク質プローブを用いた インスリン分泌応答の自己フィードバック効果解析法

舟橋久景¹, 重藤元^{1,2}, 小野拓人¹, 石田丈典¹, 池田丈¹, 廣田隆一¹, 黒田章夫¹ (広島大院¹, 産総研²)

Analysis of autocrine-feedback effect on insulin secretion response with a homogeneous-assay-based protein probe <u>Hisakage Funabashi</u>¹, Hajime Shigeto^{1,2}, Takuto Ono¹, Takenori Ishida¹, Takeshi Ikeda¹, Ryuichi Hirota¹, Akio Kurda¹ (Hiroshima Univ.¹, AIST²)

1.目的

膵β細胞はグルコース刺激に応答してインスリンを細胞間シグナル分子として分泌し、肝臓細胞や筋肉細胞のグルコース取り込み機能を制御する。この時、膵β細胞もインスリン受容体を発現していることから、 自身もインスリンによって何らかの機能制御を受けていることが考えられる。しかしながら、膵β細胞がイ ンスリンから受ける機能制御については様々な報告が混在しており、未だに最終的な結論は出ていない。 本研究では、膵β細胞が分泌したインスリンが、インスリン分泌応答自体に与える影響(自己フィードバック効果)に着目し、その解析方法の開発を目的とした。

細胞外にインスリンが存在する環境下におけるインスリン 分泌応答を解析するためには、細胞環境に影響を与え易いサ ンプリングや洗浄操作を行わないホモジニアスアッセイを利 用することが望ましい。当研究室では、標的を検出した場合 のみ生物発光共鳴エネルギー移動(BRET)応答を示す、洗浄 操作が不要なホモジニアスアッセイ型インスリン検出用タン パク質プローブ(NaLY)を開発してきている¹。このタンパ ク質は、発光タンパク質 NanoLuc (Nluc)、インスリン受容体 の標的認識部位である α CT セグメントとL1ドメイン、蛍光タ ンパク質である Yellow Fluorescent Protein (YPet)を遺伝子工 学的手法により1つに融合したタンパク質である(Fig. 1(A))。 そこで本研究では、このタンパク質プロープを利用したイン スリン分泌応答のバッチ式オンライン計測法を開発し、培養膵 海胞におけるインスリンの自己フィードバック効果解析法 へ適用した(Fig.1(B))。



Fig. 1 (A) ホモジニアスアッセイ型インスリン検 出用タンパク質プローブ NαLY (B) インスリン 分泌応答のオンライン計測を利用したインスリン 自己フィードバック効果解析法

2.実験

膵β細胞株(MIN6細胞)を培養し、NαLYと発光基質を添加し、さらにグルコースまたはインスリン分泌 誘導薬(Tolbutamide)によって細胞に刺激を与えた。その後速やかに培養プレートごと発光測定を行い BRET 効率の経時変化を算出することにより、インスリン分泌応答のオンライン計測を行った。インスリンの自己 フィードバック効果解析時には、あらかじめインスリンを培地に添加してから各種刺激を与え、その後のイ ンスリン分泌応答を評価した。

3.結果および考察

あらかじめインスリンを培地に添加してからグルコースによって刺激を与えた場合、インスリン分泌応答 が観察されなかった。この結果から、本法によって培地中のインスリンがインスリン分泌を阻害する、フィ ードバック阻害効果の解析が可能であることが示された。ところが、インスリン分泌誘導薬によって刺激を 与えた場合、グルコース刺激に対するフィードバック阻害効果が確認される条件においても、細胞はインス リン分泌応答を示した。その分泌量は、細胞の培養ラインによって大きく異なった。膵β細胞は培養継代数 によって、インスリン分泌能や遺伝子発現状態が変化することが報告されている。本研究においても、培養 ラインが異なる細胞間では遺伝子発現状態が異なり、薬剤刺激に対するインスリンの自己フィードバック効 果が変化している可能性があると考えている。

以上のことから、インスリン分泌応答のオンライン計測を利用することによって、インスリンの自己フィ ードバック効果解析が可能であることが示唆された。

(1) H.Shigeto, T. Ikeda, A. Kuroda, H. Funabashi, Anal. Chem., 87 (5), 2764-2770 (2015).

金属錯体プローブを用いたカーボン電極界面における ステロイド系界面活性剤の吸着平衡挙動

〇筒井源文¹, 宮田靖悟², 冨永昌人^{1,2,*} (佐賀大院¹, 佐賀大理工²)

Adsorption analysis of steroid type surfactants at a carbon electrode interface using a metal complex

Motofumi Tsutsui, Seigo Miyata, and Masato Tominaga* (Saga Univ.)

1. 目的

高配向パイロリティックグラファイト (HOPG) 上で のラッカーゼ (Lac) の直接的な不均一電子移動速度定 数 (k^o) は、電極界面へのコール酸ナトリウム (SC, Fig. 1) 修飾によって飛躍的に向上する (Fig. 2a)。¹一方、 プラスチックフォームドカーボン (PFC) の場合、その k^o' は SC 修飾の前後で変化がない (Fig. 2b)。本研究で は、カーボン電極界面上の SC 吸着について、金属錯体 をプローブとして解析を行った。

2. 実験

HOPG および PFC をカーボン電極として用いた。金 属錯体プローブには[Fe(CN)₆]³⁻を用い、SC 共存下でサ イクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。

3. 結果および考察

HOPG 電極での CV 測定の結果を Fig. 3a に示した。 SC 濃度の増加に伴い、ピーク電位分離幅は増加した。 シミュレーション解析によるピークフィッティングの 結果、 k° 'は 1×10⁻⁵ cms⁻¹ (0 M SC)から 3×10⁻⁹ cms⁻¹ (1 mM SC) に著しく減少したことが解った。こ れは主に、電極界面に吸着した SC の-COO⁻基と [Fe(CN)₆]³⁻との静電的反発によるものと考えられた。一 方、PFC 電極における k° 'の減少は HOPG 電極ほど顕著 ではなかった。

SC 添加前後の k° の減少率が電極界面の SC 分子被覆率(θ)に相当すると仮定して、 θ をフルムキン吸着等温式にフィッティングしたところ、相互作用係数(a)は、HOPG と PFC 電極でそれぞれ $a = 1 \ge 0$ が得られた

(Fig. 3b)。すなわち、HOPG 電極界面では吸着 SC と溶 液中の SC との間での分子間引力が働き、一方で PFC 電 極の場合にはそのような相互作用がないことが予想さ れた。このことは、両電極界面での SC 分子配向の違い を反映したものと考えられる。

以上のことは、カーボン電極上の SC の吸着配向は、 Lac の電子移動反応速度に大きな影響を及ぼすことを 示すもので極めて興味深い。デオキシコール酸ナトリウ ムの結果についても合わせて報告する。

1. M. Tominaga, A. Sasaki, M. Togami, Anal. Chem. 2015, 87, 5417-5421.



Fig. 1 Sodium cholate (SC).



Fig. 2 Cyclic voltammograms of Lac modified (a) HOPG and SC/HOPG, and (b) PFC and SC/PFC electrodes under O_2 saturated condition in 0.1 M acetate buffer solution (pH 5.0). Potential sweep rate: 20 mVs⁻¹.



Fig. 3 (a) Cyclic voltammograms of 2 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$ at HOPG electrode in phosphate buffer solution (pH 7.0) in the presence of SC at potential sweep rate of 20 mVs⁻¹. (b) Frumkin isotherm equation analysis of SC at HOPG and PFC electrodes.

イオンと電子の膜透過共役の初期過程を律する電気化学的要因

O南井一志¹, 棟安研介¹, 福山真央², 吉田裕美¹, 前田耕治¹(京工繊大¹, 東北大²)

Electrochemical Analysis of Transient Period of Coupling Reaction between Ion Transport and Electron Transport through a Liquid Membrane Kazushi Minai,¹ Kensuke Munevasu,¹ Mao Fukuvama,² Yumi Yoshida¹ and Kohji Maeda,¹

(Kyoto Inst Tech.,¹ Tohoku Univ.²)

1. 目的

一般に、異相界面で生じるイオン移動と電子移動の共役を電気化学的に考え る場合には、各相の電気的中性を前提とする。Mitchell の化学浸透圧説におい ては、電子伝達系により膜内外のプロトン勾配が形成され、それによって、プ ロトンの膜透過による ATP 合成系が駆動するといわれている[1]。この一連の 過程では、電子伝達とプロトン膜透過の同時性、および、各相の電気的中性の 成立は確認されていない。本研究では、イオンと電子の膜透過共役を調査する ため、Fig. 1 のように二つの水相 (W) で挟まれた有機相 (O) からなる、イオ ン透過と電子透過の二つの液膜系を共通の水相 W2 で連結させた。W1 と W1' を短絡させれば、各膜電位は両系の電荷透過量が等しくなる膜電位で一致し、 イオン透過と電子透過の共役が生じる。つまり、定常状態ではイオンと電子の



Fig.1 測定系

膜透過共役はファラデー電流間での電気的中性則に律せられている。しかし、共役初期においては、各膜電 位は一致せず、徐々に共通の膜電位に漸近していくと同時に共役電流は増大する。このとき、必ずしも電気 的中性が成り立つとは限らない。本研究では、共役初期の電流には容量電流が含まれることを考慮しながら 共役速度を決める要因について考察し、電気的中性の破れについても検討する。

2. 実験

イオン透過系の移動イオンとして tetraethylammonium ion を W1 と O1 に、電子透過系の酸化還元物質とし て W1'、W2 にそれぞれ K₄[Fe(CN)₆]、K₃[Fe(CN)₆] を、O2 に 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) と TCNQ⁻⁻ を加えた。W1 (W1')、W2 の支持電解質として Li₂SO₄ を、有機相の支持電解質として tetrapentylammonium tetrakis[3,5-bis-(trifluoromethyl)phenyl]borate を用いた。W1 と W1'を短絡した後、放電に よる電流 I_c および両透過系での膜電位 E_i 、 E_e の経時変化を記録した。次に、イオン透過系、電子透過系を分 離して、それぞれに対して、共役時の共通膜電位を印加して、電解電流 I_i 、 I_e の経時変化を記録した。 I_c 、 I_i 、 I_e の経時変化において、電流の立ちあがる初期過程での電流値を比較し、W1、W1'の支持電解質の濃度 (S_i, S_e) および W2 の支持電解質濃度 Sw2 の影響も調べた。

3. 結果および考察

ー例として、Fig. 2 に (S_i, S_e) = (0 mol dm⁻³, 1 mol dm⁻³) での I_c 、 I_i 、 I_e の経時変化を示す。共役初期では 電子透過系の電流値が他を上回っており、各系の電流値は一致していない。この不一致は、支持塩濃度の高 い電子透過系の電流が界面を充電する容量電流を含むためであると考えられる。そこで、イオン透過系の支 持塩濃度を増加させていくと、両系での電流値のずれは小さくなった。これより、共役初期における電流値 のずれは、支持塩濃度により変化する界面の容量電流によるものと考えられ、初期過程では、電荷透過によ

る電流成分すなわちファラデー成分だけでなく 容量成分も共役速度を決める要因であることが 示唆される。共役時にはどちらの系にも同じだけ の電流が流れるはずであるが、共役初期過程では その電流に占める容量電流の寄与が両透過系で 異なるために、ファラデー成分の間で電気的中性 は破れていると考えられる。

[1] P. Mitchell, *Nature*, **191**, 144 (1961).



Fig. 2 (S_i, S_e) = (0 mol dm⁻³, 1 mol dm⁻³)での 膜電位の時間変化(左)と各系の電流応答の比較(右)

金ナノ粒子による活性酸素種の生成制御と電気化学発光解析 の東祐衣、マズムダル ジョイオツ、吉川裕之、齋藤真人、民谷栄一(阪大院工) Quantitative analysis of ROS generated by AuNP using Electrochemiluminescence <u>Yui Higashi</u>, Joyotu Mazumder, Hiroyuki Yoshikawa, Masato Sato and Eiichi Tamiya (Osaka Univ. Graduate School of Engineering)

1. 目的

金ナノ粒子は、プラズモン共鳴吸収に伴う発色変化を利用したセンサー材料として多く用いられている。 一方、金ナノ構造が有する触媒機能についてもよく知られており、本研究では、金ナノ粒子の有する活性酸 素種の生成を化学制御することを検討するとともに、Fig.1 に示すようなバイオセンサーへの応用を志向し た電気化学発光センサーとしての評価を行った。

2. 実験

金ナノ粒子をクエン酸還元法で作成した。その後、作製した金ナノ粒子を各種溶液に懸濁し、時間経過に 伴う活性酸素種の発生量を、ルミノールを用いた電気化学発光法で測定した。この電気化学発光法により過 酸化水素が定量できることは演者らのグループですでに明らかにしている。金ナノ粒子から活性酸素種が生 成する条件を6種類の溶液(Tris, Tricine, TAPS, PBS, KC1, Borate)を用いて検討した。さらに金ナノ粒子を 懸濁する溶媒のpH(pH6, pH7, pH8, pH9, pH10, pH11, pH12のTris)や金ナノ粒子のサイズ(5nm, 15nm, 30nm, 50nm, 80nm, 100nm)による活性酸素種生成量の相違についても検討した。上記で検討した際の発光量 の最適な条件を用いて、IgA 抗原を金ナノ粒子の触媒活性を用いた電気化学発光法で測定した。

3. 結果および考察

以前の結果で、クエン酸還元法で作成した金ナノ粒子を種々の濃度のTris-HCl 緩衝液を用いて電気化学発 光測定したところ、濃度に応じて発光量が増大することが示された。次に6種類の異なる組成の溶液で測定 したところ、Tris, Tricine, TAPS 溶液が高い発光活性を示した。このことは、アミノ基とヒドロキシ基の両方 の構造を持つ溶液組成において金ナノ粒子から活性酸素種の生成が高まることを示唆すると考えられた。ま た、金ナノ粒子を懸濁する溶媒の pH を検討した結果、pH の高い条件下でより高い活性を示す傾向が得られ た。さらに、金ナノ粒子の粒径が活性酸素種の生成に及ぼす影響を検討した結果、粒子径の小さい金ナノ粒 子の方が高い活性を示す傾向が得られた。これらの結果から活性酸素種の生成が金ナノ粒子の表面化学種の 状態によって制御できることが示された。この結果を元に、金ナノ粒子を触媒プローブとして用いたイムノ アッセイで IgA 抗原を測定したところ、Ing/mL の濃度の IgA 抗原まで測定することができた。(Fig. 2)しか し、バックグラウンドも高い値を示しているため、今後はさらにイムノアッセイの測定条件の最適化を行う 予定である。



Fig.1 金ナノ粒子と磁性粒子を用いた抗原抗体反応 のイメージ図



集積マイクロチャンバー印刷電極を用いた電気化学発光デジタル増幅の検討

Oマズムダル ジョイオツ¹,東 祐衣¹,葛西 紫¹,吉川 裕之¹,斎藤 真人¹,民谷 栄一¹(大阪大¹)

Digital amplification of electrochemiluminescence using integrated microchamber screen-printed electrodes Joyotu Mazumder,¹ Yui Higashi,¹ Murasaki Kasai,¹ Hiroyuki Yoshikawa,¹ Masato Saito,¹ and Eiichi Tamiya¹ (Osaka Univ.¹)

1. 目的

電気化学発光(ECL)は、電極上での発光化学種への電圧印加により化学発光を時間・空間的に制御する 手法であり、高い感度や広い定量範囲などの特長を有する分析手法として近年注目されている. ECL 法では 反応により放出される光子を検出するため、理論的には1光子、即ち反応する1分子からの検出が可能であ ると考えられる.しかし1分子測定を実現するためには、反応種を電極表面近傍の微小空間に閉じ込めるな ど、種々の方法で検出する発光量を増幅する必要がある.そこで本研究では、直径数+μm 程度のマイクロ チャンバーを有する印刷電極(SPE)に着目し、チャンバー内での発光を増幅させる条件を検討した.

2. 実験

ルミノールの ECL における共反応体である活性酸素種(ROS)を, AuNP がど のような条件下で効率よく生成するかについて調べた.まず,粒径約5 nm の AuNP の水分散溶液(0.039 mg/mL)を, Tris (pH 8, 100 mM)や HEPES (pH 7.4, 100 mM)な どといったバッファーと 1:1 の割合で混合した.次に,混合溶液の一定量をルミノ ール(pH 9, 200 µM)と 1:1 の割合で混合し,その内 20µL を印刷電極上に滴下した. 0~+700mV (vs. Ag/AgCl)の範囲で電位を走査し,光電子増倍管を用いて生じた発 光量を測定した.また,AuNPとバッファーを混合した 10分後および 20分後にも, ルミノール溶液と混合し上記と同様の測定を行い,発光量の経時変化について調 べた.また,混合溶液を上記のようなマイクロチャンバーSPE(Fig. 1)上に局所 的に滴下し,同様に電位走査を行い,生じた発光を CCD カメラで観察した.



Fig. 1. Micro-chambered SPE.

3. 結果および考察

AuNP を 100 mM の Tris および HEPES と混合した 0,10,20 分後にルミ ノール溶液と混合した際の発光量を Fig. 2 に示す. AuNP をどちらのバ ッファーと混合した場合においても,混合後 0 分から 20 分にかけて発 光量が増加していることから, AuNP とバッファー中の分子が相互作用 することによって ROS が経時的に生成されていることが示唆される. また,混合 0 分後の発光量において,バッファーによる差はあまり見 られないものの,混合 20 分後における発光量との比を取ると,Tris の 場合は20 分間で約 3.6 倍の発光量の増加が見られたのに対して, HEPES の場合は約 11.8 倍と、Tris と比べて大幅な増加が見られた. この結果 について,以前は Tris などのアミノ基およびヒドロキシ基の両方を有 する分子と金ナノ粒子が相互作用することが活性酸素種の生成に関わ っているのではないかという考察が報告された¹. 一方で HEPES はヒ ドロキシ基の他にスルホン酸基と,環状アミンであるピペラジン環を 有する. これらの異なる官能基が,Tris の持つそれに比べてより有効に 発光量の増加に寄与している可能性が示唆される².



Fig. 2. ECL intensities of luminol in presence of AuNPs dispersed in 100 mM Tris ad HEPES.

(1) Higashi, Y. et al. Presentation at Eurosensors 2017 (Paris, France, accepted).
 (2) Habib, A., Tabata, M. & Wu, Y. G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 269, 262–269 (2005).

転写印刷によって繊維基板上に形成したナトリウムセンサの応答評価

〇渡邊 和紀¹, 星 芳直¹, 四反田 功^{1,2}, 板垣 昌幸^{1,2} (東理大理工¹, 東理大総研院²)

Evaluation of the Sodium Ion Sensor Formed on a Fabric Substrate by Transfer Printing Technique Kazuki WATANABE¹, Yoshinao HOSHI¹, Isao SHITANDA^{1,2}, Masayuki ITAGAKI^{1,2} (Tokyo University of Science¹, RIST TUS²)

1. 目的

汗は様々な生体情報を含んでおり、汗中のナトリウム濃度は、体内の電解質バランス評価や嚢胞性線維症の診断の優れた指標となる.これまでに Bandodkar らによって、タトゥーペーパーを基板としたウェアラブルナトリウムセンサが報告されている¹⁾.以前にスクリーン印刷により作製したセンサが繊維基板上に熱転写可能であることを報告した²⁾.本研究では、熱転写印刷により繊維基板上に形成したナトリウムセンサの特性評価を行った.

2. 実験

センサは離型剤処理された PET 基板上にスクリーン印刷により作製 した. 模式図を Fig.1 に示す. オーバーコートインク, カーボンインク, Ag/AgCl インクおよびレジストインクを図のように印刷し, 積層した. 作用極(WE)上に, ナトリウムイオノフォア X 2mg, Na-TFPB 1mg, PVC 33mg, DOS 65mg を THF 660 μ L 中に溶解した溶液を 8 μ L 滴下し, 参照極上には, PVB 78mg, NaCl 50mg をメタノール 1mL 中に溶解させ た溶液を 8 μ L 滴下して一晩室温で乾燥した. センサを熱転写により繊維 基板上に形成し, 0.1~100mM の塩化ナトリウム水溶液中で開回路電位 を測定した.

3. 結果および考察

センサの作用極と市販の Ag/AgCl 参照電極を用いて, 塩化ナトリウム 溶液中で開回路電位を測定した結果, 電位は測定直後に安定した.

Fig.2 に転写前にナトリウムイオン濃度の対数に対して開回路電位を プロットした結果を示す. 良好な直線関係が得られ,検量線の傾きは約



57mV/log₁₀[Na⁺]となった.また,熱転写後のセンサにおいても同様の実験を行ったところ Fig.3 に示したよう に転写前と同様の結果が得られたため,熱転写後もセンサは性能が変化しないことを確認した.



4. 参考文献

(1)Amay J. Bandodkar, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 54, 603 (2014).
(2)Chemical Sensors Vol.33, Supplement A, P.67-69, (2017)

5. 謝辞

本研究は JST-ASTEP AS272S004a および JSPS 科研費 17H02162 の助成を受けたものです.

2A22

GMA のグラフト重合による MgOC 表面へのアズール A の修飾固定化法の検討

O寶田達也¹,相川達男¹,星芳直¹,四反田功^{1,2},板垣昌幸^{1,2} (東理大理工¹,東理大総研院²)

Study on Immobilization Method of Azure A on MgOC surface by Graft Polymerization using GMA Tatsuya Takarada,¹ Tatsuo Aikawa,¹ Yoshinao Hoshi¹, Isao Shitanda¹², and Masayuki Itagaki¹² (Tokyo University of Science,¹ RIST TUS.²)

1. 目的

当研究室では、スクリーン印刷を用いた酵素型バイオ燃料電池の開 発が行われている¹⁾. これまでに、おむつに搭載することを想定した 紙基板グルコースバイオ燃料電池の開発2)およびウェアラブル電源と しての利用を想定した薄膜型乳酸バイオ燃料電池の開発³⁾が行われて きた. これらの電極ではメディエーター, 酵素は物理吸着によって固 定化されていた.一方で長期使用を考えたときには、酵素、メディエ ーターの溶出を抑制し安定性を向上させる必要がある.本研究では, 電子線照射による MgOC 鋳型炭素表面へのラジカルの導入により, メディエーターおよび酵素の修飾固定化方法について検討した.

2. 実験

電子線照射により, MgOC 表面にラジカルを修飾し, そこへメタク リル酸グリシジン(GMA)をグラフト重合させた.以後,グラフト炭 素とする. グラフト炭素およびポリフッ化ビニリデンを N-メチルピ ロリドン中に分散させ、多孔質炭素インクを作製した.調整した多孔 質炭素インクをグラッシーカーボン電極に塗布した. 50℃で 24h 乾燥後,メディエーターである Azure A 溶液に浸漬させた後に減 圧乾燥を行い, GDH 溶液に浸漬させた後に,減圧乾燥させること でバイオアノードを作製した. 電気化学測定は三電極法で行った. 作用極に作製した電極,対極に白金線,参照極に Ag/AgCl 電極を 用いた. 測定溶液には 100 mM のグルコースを含むリン酸緩衝液 を用いた.

3. 結果および考察

図1にGMAをグラフト重合した MgOCのIRを測定した結果を 示す. GMA のグラフト重合に起因する C-H 結合(3000cm⁻¹付近), C=O 結合(1800cm⁻¹付近)が現れたことから炭素表面に GMA が 結合したと確認された.図2にGMAを修飾したMgOCを用いた

電極のサイクリックボルタモグラムを示す.メディエーターのみ(点線)と比べて,酵素とメディエーター を修飾した電極では、約-0.3V付近からグルコースの触媒酸化電流が観測された.最大電流密度は約5mAcm⁻² となった.現在,重合条件の最適化や長期安定性評価を行っている.詳細は当日報告する.

4. 参考文献

- (1) Isao Shitanda et al., Chemistry Letters (2017) 726-728.
- (2) Isao Shitanda et al., Journal of Power Sources (2017)516-519.
- (3) Isao Shitanda et al., Chemelectrochem, in press

5. 謝辞

本研究は JST-ASTEP AS272S004a および JSPS 科研費 17H02162 の助成を受けたものです.



hydrocarbon

√,С-Н

1 √,**C=0** √,C-0-C √,C-0



のサイクリックボルタモグラム

表面弾性波と電気化学計測を一体化した微量サンプル検出システムの開発

〇坂元博昭¹, 北西裕紀¹, 天谷諭², 才木常正^{3,4}, 内海裕一⁴, 末信一朗¹ (福井大¹,理化学研究所²,兵庫県工業技術センター³,兵庫県立大学⁴)

Development of high sensitive electrochemical detector with micro-stirrer driven by surface acoustic waves Hiroaki Sakamoto¹, Hiroki Kitanishi¹, Satoshi Amaya², Tsunemasa Saiki^{3,4}, Yuichi Usami⁴ and Shin-ichiro Suye¹ (Univ. of Fukui¹, Riken², Hyogo Prefectural Ins.³, Univ. of Hyogo⁴)

1. 目的

近年、医療や環境測定の分野において、微量化学分析システム(µTAS: Micro Total Analysis System)が注 目されている。μTASとは半導体集積回路に用いられる加工技術を応用し、一枚のガラスチップ上で試料の混 合から検出までを行うシステムである。μTAS はサンプルが少量で測定可能、反応時間の短縮、前処理を含め た測定の自動化などの利点が挙げられる。μTAS における電気化学検出は応答性が速く、小型が容易であり、

拡散し、対象物と電極との電子授受に基づいた電流計 測がなされる。しかしながら、uTAS における電気化 学検出では、サンプルが微量であり、流路がマイクロ サイズであるために攪拌が難しく、検出物質の電極表 面への拡散が律速になりセンサ感度が低下するとい う問題がある。そこで、本研究では、上記の問題点を 解決するために、表面弾性波(SAW: Surface Acoustic Wave)を利用したアクチュエータの微量液体攪拌・ 操作技術(1)を応用して、再現性の高い、高感度な電気 化学的検出システムの構築を目指す(Fig.1)。



Fig. 1 Schematic illustration of liquid flow with SAW-stirring or without

2. 実験

微量サンプルを撹拌させる SAW の発生源である櫛歯電極と電気化学検出のための三電極系を一体化した システムをマスクレスリソグラフィーおよびリフトオフプロセスにより圧電(ニオブ酸リチウム)基板上に 作製した。ポリマーリング(i.d. 3 mm, thickness 2 mm)を設置することによって、電気化学反応セルとした。 カリウムリン酸緩衝液(50 mM, pH 7.0)に終濃度 25 μM~200 μM となるようにフェロセンを溶解し、50 μl

を測定サンプルとした。電気化学測定は、作用極、対極を金、参照電極を銀塩化銀とする三電極系で行い、 +250 mV vs. Ag/AgCl を定電位電解する事で行った。電位印加後 20 秒後から SAW を発生させることで溶液を 攪拌し、その10秒後にフェロセン溶液を滴下することで酸化電流を計測した。ちなみに、櫛歯電極の駆動周 波数は 19.2 MHz であり、これに供給する電力を 0 W~1.4 W と変化させることで SAW による攪拌速度を制 御した。

3. 結果および考察

基板に供給する電力を増やす、SAW による拡散速度に依存し てフェロセンの酸化電流が上昇することを確認した(Fig. 2)。また、 コットレルプロットから拡散係数を算出したところ、拡散係数が 最大で 12 倍増加した。SAW により溶液が高速に攪拌されること で、電極表面へのフェロセン分子の供給速度が高まり、電流値が 増加したと考えられる。以上の結果から、SAW による攪拌が電 気化学測定において有効である事が示唆された。µTAS へ SAW による攪拌工程を組み込むことで、検出感度を損なわない電気化 学検出が可能になることが期待される。



(1) T. Saiki, K. Okada and Y. Utsumi, *Microsystem Technologies* Vol. 16, pp. 1589-1594 (2010).

Fig. 2 Electrochemical response of ferrocene: typical chronoamperogram for 200 uM

糸状菌由来シトクロムbドメインのヘム近傍のアミノ酸残基への変異導入

O武田 康太¹, 吉田 誠², 五十嵐 圭日子³, 鮫島 正浩³, 大野 弘幸¹, 中村 暢文¹ (東京農工大院工¹, 東京農工大院農², 東大院農³)

Mutation analyses around Heme propionic acid of the Fungal Cytochrome *b* domain <u>Kouta Takeda</u>¹, Makoto Yoshida², Kiyohiko Igarashi³, Masahiro Samejima³, Hiroyuki Ohno¹, and Nobuhumi Nakamura¹ (Tokyo Univ. of Agric. and Technol., ¹ The Univ. of Tokyo²)

1. 目的

多くの糸状菌類による植物細胞壁分解において、溶解性多糖モノオキシゲナーゼ(LPMO)による酸化的低分 子化反応がセルラーゼの加水分解反応を相乗することが明らかとなり、分解プロセスでの酸化還元反応の重 要性が注目されている.糸状菌が菌体外に分泌する酸化還元酵素の一つに、シトクロムbドメインを有する セロビース脱水素酵素(CDH)が存在するが、CDH はシトクロムbドメインを介して LPMO への電子供与体と して機能することが最近報告された.我々は Coprinopsis cinerea から、CDH のシトクロムbドメインと配列 相同性のあるピロロキノリンキノン(PQQ)依存性ピラノース脱水素酵素(CcPDH)を発見した¹.本酵素は PQQ ドメイン、シトクロムbドメイン、糖質結合モジュールを有するキノヘモプロテインで、ピラノースの酸化 により得られた電子は PQQ からシトクロムbドメインへと移動する².弱酸性側から pH 8.5 の間で、ドメイ ン間電子移動反応が、酵素反応の律速段階となり pH に依存することが示唆された³.さらにこれまでの CDH の電子移動に関する知見と CcPDH 立体構造解析から、ヘムのプロピオン酸と相互作用する Arg181 が電子移 動に影響することが考えられた.本研究では、Arg181 を Glu、Gln、Phe に置換した変異体 R181E, R181Q, R181F をそれぞれ作製し、変異体の電気化学的及び酵素学的性質について調べた.

2. 実験

組換え発現系により野生型 *CcPDH* (WT),及び変異体を作製した.酵素活性測定は,1 μM PQQ,1 mM CaCl₂, 100 mM L-フコースと,電子受容体として 200 μM cyt *c* を含む各 pH 緩衝液中で測定し, cyt *c* の還元に伴う 550 nm の吸光度変化から算出した.酸化還元電位測定は,金ナノ粒子修飾多結晶金電極上に酵素を固定した 電極を作製し,サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により評価を行った.

3. 結果および考察

精製した各 CcPDH 変異体の UV-vis スペクトル測定の結果, WT と同様なスペクトルが得られ, Arg181 への変異導入はへ ムの分光学的性質に影響を与えないことが分かった.また, PQQ ドメインに選択的な人工電子受容体を用いて酵素活性を 調べた結果, Arg181 への変異導入が PQQ ドメインでの L-フ コースの酸化反応に影響を与えないことが確認された.cyt c の還元活性を算出し, pH 依存性を比較すると, pH 5.5 まで の各 CcPDH 変異体の活性は WT と同様に上昇した(Figure). 一方, pH 5.5 以上の各 CcPDH 変異体の活性は WT と比較し て低下した.R181Q, R181F は Gln, Phe への置換によりドメ イン間の相互作用が弱まったために活性が低下したと考えら れる.また, R181E は Glu への置換によりヘム周辺の表面電 荷が正から負へ変化し,ドメイン間の静電的な反発が起こり, 活性が大きく低下したものと考えられる.CV 測定から,各



Figure. pH profiles of the cyt *c* reduction activity: black, WT; blue, R181E; red, R181Q; green, R181F.

変異体のヘムの酸化還元電位を算出して WT と比較したところ,それぞれ負電位側へとシフトした.WT の X線構造解析の結果とあわせて考えると、ヘムのプロピオン酸と相互作用する Arg181 位への変異導入により、 プロピオン酸基の電離状態の変化が酸化還元電位に影響している可能性が考えられる.以上、中性から弱ア ルカリ性領域では、Arg181 が CcPDH のドメイン間電子移動に関与し、系全体の活性の至適 pH に影響を与え ていることが分かった.

- (1) H. Matsumura et al., PLoS ONE, 9, e104851 (2014).
- (2) K. Takeda et al., *PLoS ONE*, **10**, e0115722 (2015).
- (3) K. Takeda et al., Biochem. Biophys. Res. Commun., 4 77 369-373 (2016).

2A25

微小電極を用いた酵素−基質複合体における電子移動反応の測定

〇相川智洋, 早崎詩織, 朝倉則行 (東京工業大学)

Measurement of electron transfer in enzyme-substrate complex with microelectrodes <u>Tomohiro Aikawa</u>, Shiori Hayazaki, and Noriyuki Asakura (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

タンパク質間電子移動反応ではタンパク質同士が互いを認識することで決まった相手とのみ電子の授受 を行うことが知られている。しかし、この際の電子移動経路や電子移動速度については調べる手法がなく、 明らかにされていない。

本研究では、直径 10 µm の微小電極を用いて1分子同士を接近させ、電子移動反応を直接測定することを 目的とした。測定には電子伝達ペアであるシトクロム c とシトクロム c オキシダーゼを用いた。この酵素-基 質複合体では、還元型シトクロム c からシトクロム c オキシダーゼへの方向にのみ電子移動が進行する。し たがって、電子移動方向が分かっているこのペアを用いることで、本研究の測定法を用いて酵素-基質複合体 の電子移動反応を測定できることが明らかになると考えた。

2. 実験

基盤電極にはシトクロム c の単分子層固定化表面を形成した。微小電極にはシトクロム c オキシダーゼの 単分子層固定化表面を形成した。

走査型電気化学顕微鏡を用いて微小電極を基盤電極に近づけた。タンパク質同士が接近すると電極間に微小な抵抗が生まれ、電流シグナルが生じることを見出したので、これを指標としてシトクロム c オキシダー ゼがシトクロム c に接近したことを確認した。

シトクロム *c* オキシダーゼとシトクロム *c* が接近した状態でサイクリックボルタンメトリーを行ない、シトクロム *c* オキシダーゼとシトクロム *c* 間の電子移動反応を電流値として測定した。

3. 結果および考察

Fig.1(a)では基盤電極上のシトクロム c を還元 型に保持し、微小電極でサイクリックボルタン メトリーを行なった。+0.35 V 付近で電流値がほ ぼ垂直に増加している。一般的に、電極に固定 化された酵素と溶液中の基質との反応を測定す ると、基質の拡散によりシグモイド型の電流特 性となる。しかし、ここではそれぞれ電極に固 定化された酵素と基質が近接し、酵素-基質複合 体を形成しているため、直線的に電流が上昇した。

Fig.1(b)では基盤電極上のシトクロム c を酸化型に保持し、同様の測定を行なった。Fig.1(a)とは異なり、電



Fig.1 Cyclic voltammograms of probe electrode (a) at +0.094 V of substrate electrode potential and (b) at +0.394 V of substrate electrode potential.

流値の増大は見られなかった。この結果は、本来の酵素反応とは逆向きのシトクロム c オキシダーゼからシ トクロム c への電子移動は進行しないという事実と一致する。また、このデータから電極間に生じるトンネ ル電流も流れていないことが分かった。Fig.1(a)と Fig1(b)は、電位の方向が異なるだけで電極間の距離は等し いので、Fig.1(a)の電流はトンネル電流ではなく、シトクロム c とシトクロム c オキシダーゼを介して流れた ものであることがわかった。

以上の結果より、酵素-基質複合体における電子移動反応を直接測定することができた。

グルコシド 3-脱水素酵素の分子内および分子間電子伝達経路の解明

O宮崎 諒太¹, 津川 若子¹, 山崎 智彦², 浅野 竜太郎¹, 早出 広司^{1,2}
 (東京農工大¹, 国立研究開発法人 物質・材料研究機構²)

Elucidation of the intra- and inter-molecule electron transfer pathway of glucoside 3-dehydrogenase <u>Ryota Miyazaki</u>,¹ Wakako Tsugawa,¹ Tomohiko Yamazaki,² Ryutaro Asano,¹ and Koji Sode¹ (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.¹, National Institute for Materials Science²)

1. 目的

グルコシド3-脱水素酵素(Glucoside 3-dehydrogenase; G3DH)は、ピラノースの3位の水酸基を部位特異的 に酸化するフラビンアデニンジヌクレオチド(FAD)依存型の脱水素酵素であり、グルコースに代表される 単糖類、トレハロースのような二糖類をはじめ、様々な糖類を基質とする。現在報告されている糖類酸化還 元酵素の多くはピラノースの1位ないしは2位の水酸基を酸化する酵素であるため、G3DHはその3位への 反応性から血糖値管理指標である1,5-アンヒドロ-D-グルシトールの計測への応用が期待されている¹。加え て、本酵素はその広い基質特異性から酵素燃料電池のアノード触媒として応用できることが見込まれており、 トレハロースを電気酸化する *Rhizobium radiobacter*由来 G3DHを固定したアノードの作製も報告されている²。 本研究では、G3DHの酵素電極への応用に向けて、本酵素の触媒機能における酸化還元中心である FAD から 外部への電子伝達経路の解明を目指した。具体的には、*R. radiobacter*由来 G3DHにおいて FAD から外部への 電子伝達を担う補因子として機能する鉄硫黄クラスターを形成すると考えられる特徴的なアミノ酸配列を見 出し、本酵素における鉄硫黄クラスターの同定を行った。また *R. radiobacter*のゲノム上に G3DH の外部電子 受容体として機能するシトクロム c をコードすると考えられる構造遺伝子(ORF3)を見出し、この遺伝子に コードされる蛋白質の機能解析を行った。

2. 実験

G3DH、ならびに ORF3 にコードされる蛋白質は大腸菌を宿主とした遺伝子組換え発現により生産した。こ れらの組換え蛋白質に対してフェリシアン化カリウムを用いて酸化処理を行った。この処理により調製され た酸化型 G3DH に対して基質であるメチル-α-D-グルコシドを添加し、酵素触媒反応を進行させ酵素を還元 した。G3DH における鉄硫黄クラスターの同定を目的として、酸化型および還元型 G3DH に対して 6 K の温 度条件で電子常磁性共鳴分析を行った。さらに未酸化処理の G3DH に対して誘導結合プラズマ原子発光分光 分析を行い、G3DH 中の鉄原子数を測定した。また、ORF3 にコードされる蛋白質の機能解析、及びこの蛋白 質と G3DH との電子伝達の観察を目的として、酸化処理した 2 つの組換え蛋白質とメチル-α-D-グルコシド を混合し、紫外可視吸光スペクトル解析を行った。

3. 結果および考察

電子常磁性共鳴分析の結果、酸化型酵素において鉄硫黄クラスターに由来すると考えられるシグナルが観察された。またこのシグナルは還元型酵素において消失しており、G3DH中の鉄硫黄クラスターは酵素の触 媒反応に伴い還元されることが示され、分子内の鉄硫黄クラスターが酸化的半反応において FAD の電子受容体として機能していることが示された。また誘導結合プラズマ原子発光分光分析の結果、酵素1分子中約2.5 原子相当の重量を示す鉄が観察され、上述した鉄硫黄クラスターは3Fe-4S型であることが示された。紫外可 視吸光スペクトル解析の結果、ORF3にコードされる蛋白質はシトクロムcであり、酵素の触媒反応に伴い還 元されたことから、G3DHに対する外部の電子受容体として機能することが示された

(1) W. Tsugawa, N. Ogasawara and K. Sode, *Enzyme Microb Technol* **22**, 269-274 (1998) (2) A. Bothukushy, N. Mano, G. Gaorgiou and A. Haller, *Biogene Bioglastron* **22**, 678, 684 (200

(2) A. Pothukuchy, N. Mano, G. Georgiou and A. Heller, Biosens Bioelectron 22, 678-684 (2006)

2A27

分光電気化学による酵素ヒドロゲナーゼの分子内電子移動速度の測定

土屋 正隆, 西澤 翔, 〇朝倉 則行 (東京工業大)

Measurement of intramolecular electron transfer of Ni-Fe hydrogenase with spectroelectrochemistry Masataka Tsuchiya, Shaw Nishizawa, and <u>Noriyuki Asakura</u> (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

ヒドロゲナーゼは、分子内に3つの[Fe-S]クラスターと活性点の[Ni-Fe]クラスターを有する酵素である。こ れまでの研究から、遠位[4Fe-4S]クラスターで電子を授受すると考えられている。本研究では、ヒドロゲナー ゼの遠位[4Fe-4S]クラスターと[Ni-Fe]クラスター間の電子移動速度を測定することを目的とした。そこで、酸 化還元によってスペクトルが変化する分子をインジケーターに用いて、電子移動速度の測定を行なった。ITO 電極上でインジケーターをヒドロゲナーゼの遠位[4Fe-4S]クラスターと[Ni-Fe]クラスターに結合させ、スペク トルの変化から分子内電子移動速度を見積もった。

2. 実験

インジケーターにはマンガンポルフィリン(MnP)とビオロ ーゲンを用いた。MnP とビオローゲンは吸収スペクトルの区 別が容易である。MnP はヒドロゲナーゼの遠位[4Fe-4S]クラ スターに結合させ、ビオローゲンは[Ni-Fe]クラスターに結合 させた。Fig.1 に示す 2 種類のヒドロゲナーゼ固定化電極を 調製した。Fig.1 (a)と(b)は、酸化還元中心の並びは同じだが、 ヒドロゲナーゼの向きが 180 度異なる電極である。

3. 結果および考察

調製した電極は、サイクリックボルタンメトリーを行ない、 MnP、ヒドロゲナーゼ、ビオローゲンが単分子層で連結して 固定化されていることを確かめた。電極電位を変化させると 同時に吸収スペクトル変化を測定した結果、450 nm に Mn^{II}/ ^{III}P、600 nm にビオローゲン (V^{2+/+・})の酸化還元による特徴 的な吸光度変化がみられた。このことから、450 nm と 600 nm の吸光度変化から電子移動速度を測定できることがわかっ た。



Viologen-Hydrogenase-MnP-ITO electrode and (b) MnP-Hydrogenase-Viologen-ITO electrode.

調製した Viologen-Hydrogenase-MnP-ITO 電極を利用して遠位[4Fe-4S]クラスターと[Ni-Fe]クラスター間の 電子移動速度の測定を行なった。電極の電位を 0.1 V から-0.8 V にステップさせ、ITO 電極から MnP、ヒドロ ゲナーゼ、ビオローゲンの順に電子移動を進行させた。時間分解吸収スペクトルを同時測定し、MnP とビオ ローゲンの還元に伴なうスペクトル変化の速度を解析した。これにより、遠位[4Fe-4S]クラスターから[Ni-Fe] クラスターへの電子移動速度を算出した。解析した結果、遠位[4Fe-4S]クラスターから[Ni-Fe]クラスターへの 分子内電子移動速度は 13 s⁻¹だった。また、電極の電位を-0.8V から 0.1V にステップさせ、ビオローゲンから ヒドロゲナーゼ、MnP、ITO 電極の順に電子移動を進行させた結果、[Ni-Fe]クラスターから遠位[4Fe-4S]クラ スターへの分子内電子移動速度は 10 ~ 13 s⁻¹だった。

MnP-Hydrogenase-Viologen-ITO 電極においても同様に電子移動速度の測定を行なった。解析した結果、 [Ni-Fe]クラスターから遠位[4Fe-4S]クラスターへの分子内電子移動速度は 13 s⁻¹、遠位[4Fe-4S]クラスターから [Ni-Fe]クラスターへの分子内電子移動速度は 8~9 s⁻¹だった。

電子移動の方向が同じ場合、測定結果が等しいことから、本測定法は、酸化還元中心間の電子移動の反応 ギブズエネルギーに依存した電子移動速度を正確に測定できることがわかった。以上のことから、ヒドロゲ ナーゼの分子内電子移動速度が明らかになった。

В 場 会

第 1 日 1B01-特1B31

β-ヨードアルコキシスルホニウムイオンを中間体とする アルケンと芳香族化合物の C-H/C-H クロスカップリング

〇林竜太朗,清水章弘,吉田潤一(京大)

Alkenyl C–H/ Aromatic C–H Cross-Coupling via β-Iodoalkoxysulfonium Ions <u>Hayashi Ryutaro</u>, Akihiro Shimizu, and Jun-ichi Yoshida (Kyoto Univ.)

1. 目的

我々は近年スルホキシドの存在下ヨウ素を電解酸化した後、生成したヨードオキシスルホニウムイオンを アルケンと反応させ β-ヨードアルキコシスルホニウムイオンへと変換し、適切な塩基で処理してβ-ヨード ケトン、ヨードヒドリン、エポキシドを得る反応を開発している¹。今回β-ヨードアルコキシスルホニウム イオンと芳香族求核剤の炭素-炭素結合形成反応を行い、塩基で処理することにより、アルケンと芳香族化 合物の C-H/C-H クロスカップリングを開発したので報告する。



2. 実験

H 型ガラスフィルター付電解セル(陽極:カーボンフェルト、陰極:白金板)を用い、陽極側にヨウ素と スルホキシドの支持塩溶液、陰極側には TfOH の支持塩溶液を加え、-78 °C で電解反応を行った。通電終了 後、陽極側にスチレン誘導体を加え、β-ヨードアルコキシスルホニウムイオンへと変換した。続いて、電子 豊富な芳香族求核剤を加えた後昇温し 1,1-ジアリール-2-ヨードエタンへと変換した。さらに適切な塩基で処 理し C-H/C-H クロスカップリング体である 1,1-ジアリールエチレンを得た。

3. 結果および考察

スルホキシドとしてジフェニルスルホキシド、スチレン誘導体としてブロモスチレンを用い、重塩化メチ レン中でβ-ヨードアルコキシスルホニウムイオンを発生させた。この溶液のNMRを-78°Cで測定したとこ ろ、β-ヨードアルコキシスルホニウムイオンの生成が確認された。この溶液に1,2-ジメトキシベンゼンを加え 反応させると、1,1-ジアリール-2-ヨードエタンが得られた。1,2-ジメトキシベンゼンがβ-ヨードアルコキシス ルホニウムイオンのベンジル位の炭素を求核攻撃したと考えられる。この溶液に塩基として DBU²を加えた ところ、目的物である 1,1-ジアリールエチレンが得られた。本反応は種々のスチレン誘導体および芳香族求 核剤を用いても進行した。

(1) Y. Ashikari, A. Shimizu, T. Nokami, J. Yoshida, J. Am. Chem. Soc. 135, 16070 (2013); A. Shimizu, R. Hayashi, Y. Ashikari, T. Nokami, J. Yoshida, Beilstein J. Org. Chem. 11, 242 (2015).

(2) H. Yoshino, S. Matsubara, K. Oshima, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, J. Fluorine Chem. **125**, 455 (2004); H. Yoshino, S. Matsubara, K. Oshima, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, J. Fluorine Chem. **126**, 121 (2005).

有機電解反応を利用した炭化水素化合物のラジカルカチオン Diels-Alder 反応の開発

〇尾崎 惇史・山口 勇将・岡田 洋平・千葉 一裕(東農工大院) Radical Cation Diels-Alder Reaction of Hydrocarbons by Anodic Oxidation <u>Atsushi Ozaki</u>, Yusuke Yamaguchi, Yohei Okada, and Kazuhiro Chiba (Tokyo Univ. of Agri and Tech)

1. 目的

これまでに我々は、「電気化学に基づく新たな炭素-炭素結合形成反応の確立」を目指し、電解反応が有機 化学合成における炭素-炭素結合形成反応である Diels-Alder 反応(ラジカルカチオン Diels-Alder 反応)に適 応可能で極めて効果的であることを明らかにしてきた¹. その反応メカニズムは、電子豊富な二重結合を酸化 のターゲットとして、まず陽極での一電子酸化により一時的に求電子的なラジカルカチオンが発生する. こ れにより、ジエンとの電子的ミスマッチを解消でき、求核反応を引き起こす. そして電子豊富な芳香環(レ ドックスタグ)からの分子内電子移動によるラジカルカチオン中間体の安定化が起こり、最後に分子間また は陰極での還元により Diels-Alder 生成物を与えるものである (Scheme 1). また、反応の開始として電子豊富 なジエンを酸化のターゲットにしても反応が進行することを明らかにした². しかし、ラジカルカチオン Diels-Alder 反応において、以前より選択可能な出発原料は増えたが、未だに用いることができる出発原料が 限られている. この文脈において、反応開発の次の段階として、新たな限界突破が望まれる. そこで、今回、 レドックスタグの効果について検証したので報告する.



Scheme 1 Mechanism of Radical Cation Diels-Alder Reaction

2. 実験

分子内還元のターゲットになる部分と物理的距離が離れている場合のレドックスタグの効果を検証するため、レドックスタグと酸化のターゲットとなる二重結合の間にスペーサーを導入した化合物を用意し、ジェン存在下において電解反応を行った.また、比較としてレドックスタグを持たない化合物も用意し、ジェン存在下において電解反応を行った.本発表における有機電解反応は、すべて 1.0 M 過塩素酸リチウム/ニトロメタン溶液中で、カーボンフェルト

電極を用い,定電位,無隔膜条件で行った.

3. 結果および考察

各種反応の比較の結果,分子内の電 子豊富な芳香環は、ラジカルカチオン Diels-Alder 反応において必要不可欠の ものではないことが示唆された.発表 において,詳細なデータを示し、レド ックスタグの働きと電子移動プロセ スについて議論する.



Scheme 2 Comparison experiment of Radical Cation Diels-Alder Reaction

(1) Okada, Y.; Yamaguchi, Y.; Ozaki, A.;

Chiba, K. Chem. Sci. 2016, 7, 6387-6393.

(2) Ozaki, A.; Yamaguchi, Y.; Okada, Y.; Chiba, K. ChemElectroChem, DOI:10.1002/celc.201700286

エノールエーテルを用いた電解酸化で進行するディールス・アルダー反応の研究

〇清水涼,山口勇将,岡田洋平,北野克和,千葉一裕(東農工大院)

Study of Diels-Alder Reaction Proceeding by Electrooxidation with Enol Ether <u>Ryo Shimizu</u> Yusuke Yamaguchi, Yohei Okada, Yoshikazu Kitano, and Kazuhiro Chiba (Tokyo Univ of Agri and Tech.)

1. 目的

当研究室では、電子移動を引き起こす手法として電解を利用してきた.電解を用いた反応では、極性転換 が生じることにより電気的にミスマッチな基質同士での反応を引き起こすことが可能であり、そのほかにも、 金属触媒使用の削減・化学反応を容易に制御可能といった利点を有している.

我々は電解を用いることで、電子豊富なジエン・オレフィンを反応基質としたディールス・アルダー反応 について研究してきた.従来、環化反応は新規の C-C 結合を形成することで環化化合物が形成されることか ら合成戦略で有用な反応とされてきたが、その反応には基質間の電子的なマッチが重要で、電子的なミスマ ッチが存在する場合その反応には過酷な条件を必要とする.そこで、電解による極性転換を利用し温和な条 件下で電子豊富な基質同士の付加環化反応を引き起こす手法を開発した.

現状,電気的にミスマッチな環化反応において基質として用いられている電子豊富オレフィンの種類は少ないため,基質を拡張する余地が依然として残されている。そこで,[4+2]環化反応を引き起こす電子豊富オレフィンとして新たに芳香環を有したエノールエーテルの使用を検討し,[4+2]環化反応における基質の適用 範囲を広げることをその研究目的とした。

2. 実験

本研究においては、電子豊富オレフィンである 1-(Prop-1-en-1-yloxy)-4-propylbenzene (1)と共役ジエンである 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene (2)の電解反応をモデル反応に設定した.また、モデル反応はニトロメタン(NM)に対し1Mとなるよう過塩素酸リチウム(LPC)を加えた電解質溶液に、両極としてカーボンフェルトを用い、1.2 Vの定電圧、無隔膜条件下で行った.本反応においては、モデル反応の詳細な解明のため GC-MS によるモニタリングを行い反応の進行と各時点での収率について確認した.また、ジエン(2)以外の共役ジエンとエノールエーテル(1)の反応に関しても検討を行った.



Scheme.1 Model Reaction of [4+2] Cycloaddition Reaction

3. 結果および考察

モデル反応において 0.7 F/molの通電を行った結果[4+2]環化生成物である 化合物(3)が得られた(Scheme.1). 続いて, GC-MS を用いてモニタリングを 行ったところ反応途中で中間生成物が確認され,これが[2+2]環化生成物で ある化合物(4)であると判明した(Figure.1). これらの結果から,モデル反応 は[2+2]環化反応と[4+2]環化反応をそれぞれ含む二通りの反応経路が存在 することが示唆された.

以上の結果に加えて、本発表ではモデル反応における詳細な結果を提示 し、その反応機構についても議論する.



Figure.1 [2+2] cycloaddition product **4**

(1) Y. Okada, Y. Yamaguchi, A. Ozaki and K. Chiba, Chem. Sci. 11, 6387-6393(2016).

(2) M. Arata, T. Miura, and K. Chiba, Org. Lett. 9, 4347-4350(2007).

電解還元を用いるラジカル/アニオン連続反応を伴う二酸化炭素の固定化反応

O仙北久典^{1,2}, 押切恭平², 片山朝陽², 原 正治^{1,2} (北大院工¹, 北大院総合化学²)

Electroreductive fixation of carbon dioxide via radical/anion cascade reactions <u>Hisanori Senboku</u>,^{1,2} Kyohei Oshikiri,² Asahi Katayama,² and Shoji Hara^{1,2} (Faculty of Eng., Hokkaido Univ.,¹ Graduate School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.²)

1. 目的

有機スズ化合物を用いない環境調和的なラジカル種の発生法の一つとして、電子移動反応を利用する方法 が報告されている。電子移動反応を利用する還元的なラジカル反応の場合、停止反応はアニオン種の反応と なる場合がほとんどであるが、このアニオン種をさらなる分子変換反応に利用した例は少ない。一方、当研 究室ではこれまでに、新たな電子移動メディエーターとして 4-*t*-BuC₆H₄CO₂Me を用いると二酸化炭素存在下で も臭化アリールや臭化ビニルの電解還元により相当する炭素ラジカルが効率よく発生できることを見出し、 報告した。¹⁾ 今回、電解還元により発生した炭素ラジカルに関して、有機ラジカルの特長的な反応である環化 反応と 1,5-水素移動反応(分子内水素引き抜き反応)を経由する二酸化炭素の電解固定化反応に関して行っ た種々の検討結果について報告する。

2. 実験

陰極に白金板 (2×2 cm²)、陽極にマグネシウム棒 (3 mm ϕ)を備えた一室型電解セルに、支持電解質として 0.1 M Bu₄NBF₄を含む DMF、電子移動メディエーターとして 4-*t*-BuC₆H₄CO₂Me (0.5 mmol)、基質 (1 mmol)を加 え、二酸化炭素をバブリングしながら-20 ℃にて定電流電解を行った。電解終了後、反応溶液に1 M 塩酸を 注ぎ、酢酸エチルで抽出したのち、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で有機層からカルボン酸を抽出した。こ の水層に3 M 塩酸を加えて酸性としたのち酢酸エチルで抽出し、有機層を乾燥後、溶媒を留去して目的の生 成物を得た。

3. 結果および考察

1,5-水素移動反応を経由する二酸化炭素の電解固定化反応の結果の一部を下記に示す。臭化アリール1を 基質として反応を行ったところ、目的の分子内1,5-水素移動を経由したカルボン酸誘導体2を得ることに成 功した。電子移動メディエーターである4-t-BuCeH4CO2Meを添加しないで反応を行った場合、C-Br結合におけ る直接カルボキシル化が優先的に進行し、相当する安息香酸誘導体が主生成物として得られた。また、アミ ドの窒素上の置換基や環員数が収率に大きく影響することが判明した。例えば、ピロリジンアミドではピペ リジンアミドに比較して収率が大きく低下し、N, N-ジメチルアミドでは目的の生成物はほとんど得られなか った。1の構造異性体であるラクタムやカルボニル基を2つ有するイミドを用いた場合にも、目的の1,5-水 素移動を経由したカルボン酸は殆ど生成しなかった。得られたカルボン酸2は、少量の不純物を含んでいた ので二通りの方法を用いて相当するメチルエステル3、4へと変換し、単離・精製した。



その他の反応基質を用いた結果や電子移動メディエーターの役割等に等についても報告する。

(1) H. Senboku, J. Michinishi, and S. Hara, Synlett. 2011, 1567.

ホスホニウムイオン液体を用いた電解重合反応と微粒子複合導電膜の調製

 O綱島克彦¹, Ibadurrahman Ahmad Faiz¹, 伊藤大樹¹, 小野恭史², 山田裕久³, 片倉勝己³, 兼松秀行⁴, 平井信充⁴, 幸後 健⁴
 (和歌山工業高等専門学校¹, 富山大学², 奈良工業高等専門学校³, 鈴鹿工業高等専門学校⁴)

Electropolymerization and Preparation of Fine Particle/Conducting Polymer Composite Films Using Phosphonium Ionic Liquids

Katsuhiko Tsunashima,¹ Ibadurrahman Ahmad Faiz,¹ Daiki Ito,¹ Yasushi Ono,² Hirohisa Yamada,³ Katsumi Katakura,³ Hideyuki Kanematsu,⁴ Nobumitsu Hirai,⁴ and Takeshi Kogo⁴ (National Institute of Technology Wakayama College,¹ Toyama University,²

National Institute of Technology Nara College,³ National Institute of Technology Suzuka College⁴)

1. 目的

イオン液体は特異な溶解性,難揮発性,難燃性,高いイオン伝導性などの特徴を有することから,種々の 電気化学系の新たな電解質として注目されている.その応用の一つとして,π共役系導電性高分子の電解合 成反応の電解質として用いるという試みが挙げられる.これまでに我々は,高い導電性を有するイミダゾリ ウム型イオン液体をピロールの電解重合反応に適用したところ,高い電気伝導性を有する重合物が得られる ことを報告してきた¹.一方,高い導電性と熱安定性を有するホスホニウム型イオン液体を電解重合反応の電

解質に適用した報告例は稀少である.そこで本発表 では、種々のホスホニウムイオン液体(Fig.1)を芳 香族化合物(アニリン、ピロールおよびチオフェン 類)の電解重合反応の電解質に適用して得られる導 電性高分子膜の特性解析を行い、さらに当電解重合 法を用いた微粒子(カーボン微粒子等)との複合導 電膜の調製についても検証した結果を報告する.



Fig. 1 Ion components for ionic liquids used in this work.

2. 実験

ホスホニウムイオン液体については既報²に従って合成し,真空加熱脱水してから電解質として使用した. アニリンの電解酸化重合の場合には、プロトン源として H-TFSA(1.0 M)を添加して使用した.アニリン、 ピロールおよびチオフェン類の電解酸化重合については、白金または透明電極(ITO)を作用極、および Ag/Ag⁺ を参照極とする三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー(CV)により観測した(掃引速度:0.1 V s⁻¹). 微粒子複合膜の調製には、微粒子を懸濁させたイオン液体電解液を用いた.得られた電解重合膜および 微粒子複合膜については、CV 応答や SEM 観察により特性評価した.

3. 結果および考察

いずれの芳香族化合物の場合でも,酸化側への掃引において作用極 上に導電性を有する高分子膜の形成が確認された.特に,導電性の高 いホスホニウムイオン液体を電解質として用いた場合に有利である ことも分かった.

Fig. 2 に、ホスホニウムイオン液体 (P4441-TFSA) にカーボン微粒 子 (ケッチェンブラック EC) を分散させた電解液を用いてアニリン の電解重合反応の CV 挙動を示す. サイクルを重ねるごとに電流値の 増幅が明瞭に観測され、作用極上にはカーボン微粒子を取り込んだポ リアニリン重合膜の生長が観測された. 作用極表面に形成された導電 性被膜のモフォロジーや電気化学応答性についても議論する予定で ある.

(1) K. Tsunashima, et al, *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, G1 (2014).
(2) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007).



Fig. 2 Cyclic voltammograms (up to 60 cycles) for electropolymerization of aniline in P₄₄₄₁-TFSA containing carbon fine particles.

水系濃厚電解液の電気化学的特性と有機電極反応への応用

〇綱島友佳,田中栄作,跡部真人(横国大院環境情報)

Electrochemical characterization of highly concentrated aqueous electrolyte solutions and their application to organic electrochemical reactions

Yuka Tsunashima, Eisaku Tanaka, and Mahito Atobe (Yokohama national Univ.)

1. 目的

安価・安全・環境低負荷である水を溶媒とする電解液中での有機電解反応には環境調和型反応プロセスとして大きな期待が寄せられている.しかしながら、水の電位窓は熱力学に約1.23 V と狭く、水を溶媒とする 電解液中で電解反応を行うと、優先して水の電気分解が起こってしまう.一方ごく最近、Suo らは、大量の 支持電解質を添加した水系濃厚電解液の電位窓が約3.0 V にまで拡大することを報告している¹.

本研究では、通常は水の電位窓の外に酸化・還元電位を有する有機基質を用いて水系濃厚電解液中で電解 反応を試みた.更に、超音波照射下での電解反応を実施し、本反応システムの電流効率の向上を試みた.

2. 実験

本研究のモデル反応としてアセトンの還元反応を選定した. 電解反応には, 陰極にグラッシーカーボン板 (2.0×1.5 cm²),陽極に白金板 (2.0×2.0 cm²)を配したガラス隔膜付き電解セルを用いた. 陰極室溶液には 30 分間 Ar によるバブリングを行った 0.1 M 及び 3.4 M のテトラエチルアンモニウムパラトルエンスルホナート (Et₄NPTS)水溶液に基質であるアセトン (200 mM)を加えたものを用いた. 陽極室溶液には 0.1 M 及び 3.4 M の Et₄NPTS 水溶液を用いた. 電解反応は電流密度: 2 mA cm⁻²,通電量: 0.2 F mol⁻¹にて機械撹拌下 (1500 rpm) において実施した. なお,恒温槽を使用し,電解液の温度が 25℃となるように外部浴により調整した.反応 生成物の分析は,ガスクロマトグラフィーで行った. 超音波照射下での電解反応では,陰極室溶液中に超音 波振動子ホーンを挿入し,周波数: 20 kHz,出力: 353 W cm⁻²とした照射条件下で実施した.

3. 結果および考察

まずはじめに, 0.1, 1.0, 2.0, 3.4 M Et₄NPTS を支持電解 質として用いてサイクリックボルタンメトリー測定を実施 した (Figure 1). その結果, Et₄NPTS を高濃度にするにつ れて電位窓が拡大することが確認された.

次に、0.1 M、3.4 M Et4NPTS 電解液中においてアセトン の電解還元反応を実施した (Table 1, Entry 1-2).その結果、 3.4 M 電解液を用いた場合、電流効率が大きく向上するこ とが分かった.これは前述したように、高濃度溶液の電位 窓が極めて広いため、プロトンの還元反応よりも基質が優 先して還元されたためと考えられる.

また,更なる電流効率の向上を目指し,超音波照射下において電解反応を実施した (Table 1, Entry 3). その結果, 電流効率が大きく向上することが明らかとなった.



 Et_4NPTS/H_2O electrolytic solution.

Table 1. Electrochemical reduction of acetone in 0.1 M and 3.4 M Et₄NPTS/H₂O electrolytic solutions

Entry	Concentration of supporting	Current efficiency		
	electrolyte / mol L ⁻¹	(%) ^a		
1	0.1	19.4		
2	3.4	54.2		
3 ^b	3.4	75.2		

^aDetermined by GC. ^bWith ultrasonic irradiation. Ultrasonic frequency, 20 kHz. Ultrasonic power, 353 W cm⁻².

(1) Liumin Suo, et al., Scicence, **350**, 938-943, (2015).

高濃度モノマー溶液を利用する電解共重合法の開発

〇田中栄作¹, 舘野拓之², 松村吉将³, 中林康治⁴, 跡部真人¹ (横国大院環境情報¹, 産総研², 山形大³, 九州大⁴)

Development of electrochemical copolymerization using highly concentrated monomer solutions <u>Eisaku Tanaka</u>,¹ Hiroyuki Tateno,² Yoshimasa Matsumura,³ Koji Nakabayashi,⁴ and Mahito Atobe¹ (Yokohama National Univ.,¹ AIST,² Yamagata Univ.,³ Kyusyu Univ.⁴)

1. 目的

導電性高分子は電気伝導性を有し、軽量且つ安価であることから電気化学デバイス等に幅広く用いられる 有用な材料の一つである。近年、性能向上を目的に、異なるモノマー同士を共重合させた導電性高分子の共 重合体が開発されてきている。ところで、導電性高分子は電解重合法により簡便に得られることが知られて おり、この合成手法は電子を直接反応試薬として利用していることからクリーンな方法としても注目を集め ている。しかしながら、電解重合法を利用して共重合反応を実施する場合、共存させるモノマーの酸化電位 が離れていると酸化電位の低いモノマーだけが重合を受けてしまうといった問題がある。この問題を解決す るために、低い酸化電位をもつモノマーの濃度を低くすることによって重合の進行を抑制できることが報告 されている¹。そこで本研究では、これに高濃度モノマー溶液を組み合わせることによって、従来法では酸化 電位が離れていて困難であった共重合体の作成を試みた。

2. 実験

本研究では、共重合体のモノマーとして 3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) 及びベンゼンを用いた。 電解セルには作用極 (ITO)、対極 (Pt mesh) 、参照極 (Ag/Ag⁺) を配した円筒型のガラス容器を用いた。溶媒 としてアセトニトリルを用いて 1.0 M Bu4NBF4を支持電解質として含む EDOT 及びベンゼン溶液 (25°C) を電 解液とした。各モノマー濃度における電解液中でリニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定を実施するこ とによりそれぞれの電解液の評価を行った。また、定電位電解重合法 (0.3 C, 1.9 V vs. Ag/Ag⁺) により電解合 成を行い、得られた重合膜の評価をサイクリックボルタンメトリー (CV) により実施した。

3. 結果および考察

Figure 1 は定電位電解重合を実施後の重合膜被覆電極を 用いて 1.0 M Bu₄NBF₄を含むアセトニトリル溶液中で得ら れた CV 測定結果を示す。0.005 M EDOT 及び 5 M ベンゼ ン溶液中それぞれにおいて電解重合することにより PEDOT 及びポリパラフェニレン (PPP) と考えられる電解 重合膜が得られた。これらの重合膜と比較して、0.005 M EDOT / 5 M ベンゼンの混合モノマー溶液中で得られた重 合膜はいずれの電解液から得られた重合膜とも異なる電流 応答を示した。また、0.005 M EDOT / 5 M ベンゼン溶液中 で得られた電解重合膜は PEDOT 及び PPP から得られたピ ークの間に位置した。これらの結果から 0.005 M EDOT / 5 M ベンゼン溶液のように酸化電位の低いモノマーを低濃 度、酸化電位の高いモノマーを高濃度とすることによって従 来法では合成が困難であった PEDOT と PPP との共重合体の 形成が示唆された。

本発表では、重合膜の評価を紫外可視分光法等からも行ったので併せて報告する。



Figure 1. Cyclic voltammograms of homopolymer and copolymer films prepared in 0.005 M EDOT (solid line), 5 M benzene (broken line), and 0.005M EDOT / 5 M benzene solutions (dotted line).

参考文献

(1) S. Kuwabata, S. Ito, H. Yoneyama, J. Electrochem. Soc. 1988, 135, 1691.

金属調光沢膜の電解合成に及ぼす支持電解質の影響

〇高村檀¹,星野勝義¹(千葉大院・融合¹)

Electrolytic Synthesis and the Synthesis Conditions of Metal-like Lustrous Films Dan Takamura,¹ Katsuyoshi Hoshino,¹ (Chiba Univ.,¹)

1. 目的

金、銀、銅等の金属色は、時代を問わず高級感の象徴として人々に捉えられている。人々は金属の光沢感 を好み、金属光沢色塗料は自動車をはじめとした、偽造防止/エコロジーコーティング剤など様々な用途で 使用されている。しかし、商用の金属光沢塗料では、金属(アルミニウム、亜鉛等)の微粉末が分散されて おり、分散安定性が低い、塗料が重い、腐食を受ける等の問題点を有するため、金属微粉末分散塗料に代わ る光沢塗料の開発が日本の研究グループを中心として進められている。

このような中、近年、我々は、溶液塗布形成可能で金属調光沢を発現する、3-メトキシチオフェン(3MeOT) 重合体の合成に成功した¹。しかし、これまでに種々の検討を進めてきた結果、従来の塗布法では曲面や凹凸 面への製膜性や、短時間大面積塗装が困難であるなどの新たな課題が生じた。そこで、新たに電着技術特有 のつきまわり性に注目した、3MeOT の電解重合による新たな塗装方法を確立した²。しかし、これまで重合 膜作製時の詳細な電解条件の検討は行われていなかった。そこで今回は、主に支持電解質の種類が重合膜に 与える影響の検討を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験

原料の3MeOT、支持電解質及び界面活性剤を、純水と1-ブタノールの混合溶媒へ溶解させたものを電解液 として用いた。実験には3電極式の電解セルを用い、ITOを動作電極、飽和カロメル電極(SCE)を参照電 極に用いた。窒素雰囲気下で電位掃引法によって重合反応を進行させ、動作電極上に金属調光沢を有する 3MeOT 重合膜を得た。この際、前報で検討した過塩素酸リチウム(LiClO4)以外の支持電解質を検討し、得 られた膜の反射スペクトル及びX線構造回折などの測定を行うことで、支持電解質が光沢度、色調及び構造 に与える影響について調べた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、種々の支持塩を用い て得られた 3MeOT 重合膜の写真 を示す。前報の LiClO₄(a)と比較し、 テトラフルオロホウ酸テトラメチ ルアンモニウム (TMABF₄) (c 及 びd)では反射率及び平滑性の高い 膜が、硝酸ナトリウム (NaNO₃) では赤色光沢を持つ平滑性の高い 膜(b)がそれぞれ得られた。また、 Fig. 2 にはそれらの正反射スペク トルを示すが、外観を反映し、c 及び d では高い反射率を示す金色 調の特性、及び b では赤色光沢を 反映する反射スペクトルとなるこ とが示された。



Fig. 1. Photographs of metal-like lustrous electropolymerized films prepared by using various supporting electrolytes: a, $LiClO_4$ (0.1 M); b, $NaNO_3$ (0.1 M); c, $TMABF_4$ (0.1 M); d, $TMABF_4$ (0.15 M).



(1)R. Tagawa, H. Masu, T. Itoh, K. Hoshino, RSC Advances., 4, 24053-24058 (2014). (2)T. Tokuda, H. Hoshino *Polymer Journal*, **48**, 1141-1149 (2016).,

高分子電解反応によるポリ(3-ヘキシルチオフェン)のハロゲン化

O栗岡智行,西山寛樹, 冨田育義, 稲木信介 (東工大物質理工)

Halogenation of Poly(3-hexylthiophene) via Electrochemical Polymer Reactions <u>Tomoyuki Kurioka</u>, Hiroki Nishiyama, Ikuyoshi Tomita, and Shinsuke Inagi (Sch. Mater. & Chem. Tech., Tokyo Tech.)

1. 目的

ハロゲン化高分子は、導入したハロゲン基によって電気化学的・光学的性質の変化がもたらされるだけで なく、ハロゲン基を起点とする反応性高分子としても有用である¹。ハロゲン化高分子の合成方法としては、 高分子反応によって前駆体高分子にハロゲンを導入するポスト機能化法が有効である。

当研究室では、電気化学的手法による π 共役高分子のポスト機能化として、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)のチオフェン環 4 位への塩素の導入を既に報告している^{2,3}。本反応は、通電量によって導入できる 塩素の量を調節できるため、それに伴う電気化学的・光学的物性の制御も可能である。しかしながら本反応 は、支持電解質兼塩素源である塩化物イオンの酸化が P3HTの酸化と競合するため、反応の電流効率が低い という課題があった。また上記問題から、高分子電解反応による P3HT への塩素以外のハロゲン種の導入に ついても課題が残る。そこで本研究では、芳香族化合物の酸化電位を低下させることが知られている BF₃-Et₂O (BFEE)⁴を用いることで、優先的に P3HT を酸化させることにより、種々のハロゲンを高電流効率で導入す ることを目的とした。

2. 実験

白金板 (20 × 20 mm²) 上にドロップキャスト法で P3HT(5 mg)薄膜を作成し、これを作用極とした。また、 対極に白金板 (20 × 20 mm²)、参照電極に飽和カロメル電極(SCE)を使用した。電解反応は、無隔膜セル中、 1.4 V vs. SCE の定電位で、0.1 M Et₄NX/BFEE (1.3 vol%)/MeCN (X= Cl、Br)を電解液として行った (Scheme 1)。電解終了後、高分子薄膜を水、メタノールで洗浄し、0.1 M Et₄NBF₄/MeCN 中、-0.2 V vs. SCE で定電位 電解を行い、高分子薄膜の脱ドープを行った。脱ドープ後の高分子薄膜は水、メタノールで洗浄した後、真 空乾燥させた。得られた P3HT-X は、各種測定によって評価した。また、MeCN、BFEE 中での P3HT の高分 子電解反応についても同様に行った。



Scheme 1. Anodic halogenation of P3HT in 0.1 M Et₄NX/BFEE/MeCN.

3. 結果および考察

各種溶媒中で P3HT を 8 F/mol 通電させて得られた P3HT-Cl の塩素化率を Table 1 に示す。BFEE 中で最も優れ た電流効率で塩素化が進行することが分かった。しかしな がら、電解反応中に高分子膜の電極上からの剥離が観測さ れ、これ以上の通電が困難であった。また、混合溶媒中に おいては、高分子膜の剥離を伴わずに反応が進行し、電流 効率も従来の MeCN のみを溶媒として用いた場合よりも 高電流効率で反応が進行することが分かった。発表では、 電気化学測定および電解臭素化についての結果について も併せて報告する。

Table	1.	Chlorination	ratio	of	P3HT-C1	in
different solvents.						

Solvent	Degree of chlorination [%] ^{<i>a</i>}	Current efficiency [%]		
MeCN	25.2	6.3		
BFEE/MeCN	48.3	12.1		
BFEE	69.8^{b}	17.5		

^{*a*} Determined by ¹H NMR.

^b Partly peering off an electrode.

参考文献

(1) Y. Li, G. Vamvounis, S. Holdcroft, Macromolecules, 2002, 35, 6900.

(2) S. Hayashi, S. Inagi, K. Hosaka, T. Fuchigami, Synth. Met., 2009, 159, 1792.

- (3) N. Shida, D. Okazaki, T. Kurioka, H. Nishiyama, D. Seferos, I. Tomita, S. Inagi, ChemElectroChem, 2017, in press.
- (4) S. Jin, G. Xue, Macromolecules, 1997, 30, 5753.

水酸基活性化に基づく不斉非対称化の新展開

〇尾野村 治(長崎大学)

Novel Development of Asymmetric Symmetrization Based on Activation of Hydroxyl Groups Osamu Onomura (Nagasaki Univ.)

1. はじめに

酵素による不斉非対称化はキラル合成素子のプロセス研究に多用されているが、広範な基質を多様に変換 できる酵素は知られていない.一方、キラル銅触媒を用いればメソやプロキラルなジオールの特定の水酸基 をいくつかの官能基に変換できる¹.例えば、セリノール誘導体をスルホニル化すればオキサゾリン環やアジ リジン環が一挙に構築でき、酸化すれば置換セリンも合成できる.この不斉非対称化では、銅への配位によ り活性化された水酸基が後続反応を容易にしている.今回、近年のバイオディーゼル燃料の普及に伴う余剰 分の有効利用法が求められているグリセリンへの展開を試みた。



2. 水酸基活性化

酸化電位の測定結果はキレート環形成による水酸基活性化を示唆した(表). 即ち, *cis*-シクロヘキサン-1,2-ジオール(*cis*-1)はキラル銅触媒を加えることにより,その酸化電位が 2.10V から 1.80V にシフトした(Entries 4,5). 一方,比較的酸化されやすい(*R*,*R*)-Ph-BOX は Cu(OTf)₂に配位することにより,酸化電位は 2.07V から 3V 以上にシフトし,酸化条件下に安定であることがわかった(Entries 2,3).

表. Oxidation potent	ials		
Entry	Material	Oxidation potential (V) ^a	OH
1	Cu(OTf) ₂	>3.0	
2	(<i>R</i> , <i>R</i>)-Ph-BOX	2.07	ОН
3	Cu(OTf) ₂ -(R,R)-Ph-BOX complex	>3.0	cis-1
4	diol <i>cis</i> -1	2.10	
5	<i>cis</i> - 1 -Cu(OTf) ₂ -(<i>R</i> , <i>R</i>)-Ph-BOX complex	1.80	

^a V vs. Ag/AgNO₃

3. グリセリンへの展開

グリセリンを不斉モノスルホニル化し C3 キラル合成素子に変換できればたいへん有用であるが、高効率に 得られることがわかった。その詳細や応用についても紹介する。



Y. Matsumura, T. Maki, S. Murakami, and O. Onomura, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2052 (2003).
 Y. Tsuda, M. Kuriyama, and O. Onomura, *Chem. Eur. J.* 18, 2481 (2012).

Pd 触媒によるビニルノナフラートの還元的重水素化

〇森本哲朗, 栗山正巳, 山本耕介, 尾野村治(長崎大)

Pd-catalyzed Reductive Deuteration of Vinyl Nonaflates

Tetsuro Morimoto, Masami Kuriyama, Kosuke Yamamoto, and Osamu Onomura (Nagasaki Univ.)

Figure 1. Deuterated drugs

1. 目的

重水素標識化合物は古くから反応機構や薬物体内 動態の解析に用いられているだけでなく,薬物代謝や 薬物相互作用の制御を目的とした「重水素化医薬品」 が注目を集めている¹.最近,TevaPharmaceutical Industries によって重水素化医薬品として Austedo(deutetrabenazine)が開発され,FDAで初めて承 認された(Figure 1a).一方,アルケニル基は生物活性物 質によく見られる重要な部分構造であるが,ビニル位





CH3

への触媒的な重水素導入法は少なく,一般性と選択性に課題を残している.当研究室では,これまでに Pd-NHC 触媒による芳香族塩化物及びビニル型塩化物に対する Cl/D 交換の効率的手法を確立している(Scheme 1a)². これらの知見を基盤として,β-水素脱離を経由した触媒的還元法を用いることにより,ビニル型ノナフラート の高効率かつ選択的な重水素化が可能になるものと期待し,本反応の開発に着手した.

2. 実験

塩基存在下,配位子とパラジウム源を加熱撹拌 して錯体触媒を形成したのち,ビニル型ノナフラ ートとα-deuteriobenzhydrolを加えて反応を行った. まず,芳香族塩素化物の重水素化で良好な反応性 を示した NHC 配位子を検討したが目的の重水素 化体をほとんど与えなかった.そこで,様々なホス フィン配位子を検討したところ嵩高い P'Bu₃・ HBF₄を用いたとき優れた反応効率と重水素化率 を実現し,0.5 mol%の触媒量で本反応が進行する ことを見出した.



3. 結果および考察

電子豊富かつ立体的に嵩高いホスフィン配位子を適用することで収率を向上させることができた.また, 様々な基質を適用したところ,選択的な重水素の導入が可能であった反応条件の最適化及び基質一般性について報告する.



(1) K, Sanderson, Nature, 458, 269, (2009).

(2) M. Kuriyama, N. Hamaguchi, G. Yano, K, Tsukuda, K, Sato, O, Onomura, J. Org. Chem. 81, 8934, (2016).

酸化的光学分割による二置換アミノ酸合成を指向したキラル銅触媒の構造最適化

〇本山直樹,山本耕介,栗山正巳,尾野村治(長崎大学)

Structural Optimization of Chiral Cu Catalyst to Synthesize Disubstituted-Aminoacids by Oxidative Kinetic Resolution <u>Naoki Motoyama</u>, Kosuke Yamamoto, Masami Kuriyama, and Osamu Onomura (Nagasaki Univ.)

1. 目的

近年,非天然アミノ酸を用いた疑似ペプチド医薬の開発が盛んであるが,非天然アミノ酸の生化学的合成に は限界があるため,基質適用範囲が広く効率的な化学的合成法の開発が求められている.特に,二置換アミノ酸 を合成することは実用的見地から非常に重要である.当研究室ではこれまでに,アミノアルデヒドの酸化的光 学分割が NIS を用いた酸化¹や電極酸化²によって高効率的に進行することを報告した.ここでは,より原料合 成の容易なアミノアルコールの酸化的光学分割の確立を目指して研究に着手した.

2. 実験

ー置換アミノアルコールにおいては、MeOH溶媒中、酸化剤としてDBDMH、不斉配位子として(*R*,*R*)-PhBOX、 銅触媒としてCu(OTf)₂を用いることで、高エナンチオ選択的酸化に成功した(a).しかし、この条件を二置換ア ミノアルコールに適用したところ、エナンチオ選択性、転化率において満足のいく結果ではなかった(b).その ため、モデル基質としてα位にメチル基とイソプロピル基を持つアミノアルコールを用い、反応条件の検討を 行った.当初、溶媒、酸化剤、銅触媒、添加剤を種々検討したが、上記問題の解決には至らなかったため、不斉配 位子の検討を行った.不斉配位子構造最適化を進めるにあたり、銅触媒、不斉配位子ともに3 mol%用い検討し た.また、Cu(OTf)₂と結果が同等で、より安価であるCuBr₂を銅触媒として選択した.



3. 結果および考察

オキサゾリン環のC4位に性質が異なる置換基を導入することで嵩高さ・電子密度・配位能を,C5位ではメ チル基の数によって電子密度・配位角を調節した.このように様々な置換様式のBOX系配位子を検討すること でエナンチオ選択性と転化率の向上に成功した.これら詳細と他の基質への適用についても報告する.



(1) D. Minato, Y. Nagase, Y. Demizu, and O. Onomura, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 9458 (2008).

(2) D. Minato, H. Arimoto, Y. Nagase, Y. Demizu and O. Onomura, Tetrahedron 64, 6675 (2008).

レドックス活性を示すイオン液体の合成および電気化学特性評価

〇高増華菜子, 嶌越恒, 小野利和, 小出太郎, 久枝良雄(九州大)

Synthesis and Electrochemical Property of Redox Active Ionic Liquids Kanako Takamasu, Hisashi Shimakoshi, Toshikazu Ono, Taro Koide, and Yoshio Hisaeda(Kyushu Univ.)

1. 目的

イオン液体は高い熱安定性や難揮発性といった特性からクリーン な反応媒体として注目を集めている。電気化学の分野では、そのイオ ン伝導性の高さから電解質溶液としても利用されている。本研究では そのイオン液体に新たな機能としてレドックス活性を持たせ、電子を 自由にやり取りできる溶媒、すなわち電子ドナーあるいはアクセプタ ーとして機能するような電子メディエーター溶媒の創製を目的とし ている。電子メディエーターとは可逆な酸化還元挙動を示す分子であ り、電子の授受の仲介役を担うことができる。光化学系や電気化学系 など様々な系においてその電子移動効率を向上させることが知られ ている。



Fig. 1 Scheme of Bulk Electrolysis Mediated by Redox Active IL

本研究ではレドックス活性なイオン液体を電子メディエーター、支持電解質、溶媒として利用し、電解系へ応用する(Fig.1)。電子メディ

エーターをイオン液体とすることにより、電子メディエーターが過剰に存在し、電子移動効率が高くなおか つクリーンな系の構築が期待できる。

2. 実験

1-ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridinium iodide と lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide を水中で撹拌し対アニオン交換を行い、活性炭濾過により精製すること で新規イオン液体 1-ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (**IL1**)の合成に成功した(Fig. 2)。同定は¹H NMR、¹³C NMR、FT-IR によ り行った。次にイオン液体の電気化学特性を CV により評価した後、臭化フェネ チルを基質とした場合の触媒電流の観測を行い、イオン液体の電子ドナー性につ いて評価した。



Fig. 2 Chemical structure of IL1

3. 結果および考察

CV を測定し、合成した IL1 は狙い通りレドックス活性を示し、*E*_{1/2} = -0.65 V, -1.48 V vs. Ag/AgCl に酸化還 元電位を持つことを確認した。レドックス活性なイオン液体を電解系に応用するに際し、以下の 3 条件を検 討する。

- ① **IL1**, 支持電解質: [Bu₄N・PF₆], 溶媒: DMF
- ② IL1, 溶媒:DMF
- ③ IL1 ニート

IL1 は条件①では電子メディエーターとしてのみ、条件②では電子メディエーター兼支持電解質として、条件③では電子メディエーター兼支持電解質兼溶媒として機能することが考えられる。

前述の通り IL1 の 2 電子目の酸化還元電位は $E_{1/2} = -1.48$ V vs. Ag/AgCl である。一方臭化フェネチルの還元電位は $E_{red} = -2.5$ V vs. Ag/AgCl であり、IL1 の還元力の方が弱い。しかし条件①において IL1 の CV に臭化フェネチルを添加していくと触媒電流が観測された(Fig. 3)。このことから、イオン液体の 2 電子還元種が臭化フェネチルを還 元しており、電子ドナーとして働いていることが示唆された。

講演では **IL1**の基本物性並びに条件②、③における CV と触媒電流の観測、また実際の電解系への応用について報告する予定である。





PEM 型リアクターを利用するアルキンから Z-アルケンへの選択的電解水素化反応

O簑島樹里¹, 深澤篤¹, 跡部真人¹, 橋本康嗣², 小堀良浩², 佐藤康司² (横国大院環境情報¹, JXTG エネルギー(株)²)

Stereoselective Electrocatalytic Hydrogenation of Alkynes to Z-Alkenes Using a PEM Reactor Juri Minoshima,¹ Fukazawa Atsushi,¹ Mahito Atobe,¹ Yasushi Hashimoto,² Yoshihiro Kobori,² Yasushi Sato² (Yokohama National University,¹ JXTG Nippon Oil & Energy Corporation²)

1. 目的

1**B**20

アルキンから Z-アルケンへの水素化反応は有機合成において重要な反応である.しかし広く知られている Lindlar 触媒を用いた手法は,有毒な鉛が混入する危険があることから,より安全で効率的な手法の開発が求 められている.

本研究では電気化学的水素化反応に着目し、貴金属触媒の種類や印加電圧により吸着水素の活性を制御で きるのではないかと考えた.今回は種々の貴金属触媒を用いて電解水素化を行い、生成物選択性について検 討した。さらに、基質の汎用性の検討も行った.

2. 実験

プロトン交換膜 (PEM) 型の燃料電池セルを転用してアル キンの電解水素化を行った.電極には膜接合体を,固体電解 質には Nafion[®]膜を用いた.アノード側は Pt,カソード側は Pt, Pd, Rh 触媒などを用い,それらの担持量を 0.5 mg cm⁻² とした.貴金属触媒及び印加電圧の検討においてはジフェニ ルアセチレンを基質として用いた.基質はメチルシクロヘキ サンに溶解させて 1 M の溶液とし,シリンジポンプによりカ ソード側に供給した. Figure.1 に装置の概略図を示す.



Figure 1. Schematic image of PEM reactor.

3. 結果および考察

ワンパス方式により定電圧電解水素化を行った.基質にジフェニルアセチレンを用いた結果を Table 1 に示 す.いずれの触媒及び印加電圧において Z-スチルベンの生成が確認でき,ほとんど E-スチルベンは生成され なかった.アノードに対する電圧を卑側にするにつれて電流効率が減少していくのは,競合反応である水素 発生が優勢になるためであると考えられる.カソード側に Pd 触媒を用いた場合,副生成物であるジベンジル の生成を抑えて目的生成物である Z-スチルベンを高い電流効率で生成することができた.一方,カソード側 に Pt 及び Rh 触媒を用いた場合に

は、いずれの電圧においてもジベ ンジルが生成され, -200 mV 以上 では芳香環まで水素化された 1.2-ジシクロヘキシルエタンの生成 が確認された.これらのことから、 カソード側に Pd 触媒を用いた場 合には吸着水素の活性が低く,過 剰な水素化が抑制され高い電流 効率で Z-スチルベンが生成でき たと考えらえる. また, いずれの 触媒においても印加電圧によっ て主生成物を制御できることが 示唆された. なお, 本発表では他 の貴金属触媒及び基質を用いた 結果、電解条件の検討結果も示す 予定である.

Table 1. Influence of cathode catalysts and applied voltage on the current efficiency for Z-stilbene and dibenzyl



Entry	Applied voltage / mV vs. anode ^{a, b}	Pd ^c		Pt ^c		Rh ^c	
		Current efficiency ^d (%)		Current efficiency ^d (%)		Current efficiency ^d (%)	
		Z-stilbene	dibenzyl	Z-stilbene	dibenzyl	Z-stilbene	dibenzyl
1	+50	>99	trace	53	43	79	8.0
2	-50	>99	trace	47	53	78	22
3	-100	>99	trace	30	62	53	38
4	-200	>99	trace	16	80	28	66
5	-300	8.2	12	14	64	15	35
6	-500	1.4	21	5.5	58	5.9	28

^{*a*} Experimental condition: anode, Pt (loading was 0.5 mg cm⁻²); cell temperature, r.t.; flow rate of diphenylacetylene, 0.25 mL min⁻¹; flow rate of hydrogen, 100 mL min⁻¹. ^{*b*} Anodic chamber, humidified hydrogen was flowed. ^{*c*} Cathode catalysts; metal (loading was 0.5 mg cm⁻²). ^{*d*} Determined by HPLC.

電解酸化を用いたピラー[6]アレーンを骨格とする柱状構造の構築

〇常石千晶¹,小泉裕貴¹,西山寛樹¹,生越友樹²,山岸忠明²,冨田育義¹,稲木信介¹ (東工大物質理工¹・金沢大院自然²)

Cylindrical structure formation by anodic oxidation of pillar[6]arene <u>Chiaki Tsuneishi</u>, ¹ Yuki Koizumi, ¹ Hiroki Nishiyama, ¹ Tomoki Ogoshi, ² Tadaaki Yamagishi, ² Ikuyoshi Tomita, ¹ Shinsuke Inagi¹ (¹Sch. Mater. & Chem. Tech., Tokyo Tech., ²Grad. Sch. Nat. Sci. Technol., Kanazawa Univ.)

1. 目的

ピラーアレーンとは、オングストロームオーダーの細孔を有する大環状化合物であり、刺激応答性機能や ガス吸着など、その細孔構造を利用した研究がさかんに行われている¹⁾。また、カリックスアレーンのよう な他の大環状化合物に比べ平面対称性が高いことも特徴の一つである。最近、1,4 位にヒドロキシ基を有する 環状六量体であるピラー[6]アレーンを部分酸化することにより分子間で電荷移動錯体を形成し、二次元シー ト状さらにはファイバー状の構造体が得られることが見出されている²⁾。本研究では、電解酸化により電極 近傍に電荷移動錯体を生じさせることで、電極表面での構造体の構築及び固定化を目的とした。また、反応 制御が容易である電解反応の利点を活かし、化学酸化法では困難であった構造体の形状制御も試みた³⁾。

2. 実験

1 mM 1,4-dihydroxypillar[6]arene、0.1 M Bu₄NPF₆を含 $v \neq g / - \nu$ 溶液を電解液、作用極に ITO 透明電極(10 × 10 mm²)、対極に白金電極、参照電極として飽和カロ $\neq \nu$ 電極を用いて、CV 掃引および定電位電解(100 mC) を行った。さらに、傾斜的な電位勾配を有するバイポー ラ電極を反応場とした検討も行った。電極表面の詳細な 観察は、走査型顕微鏡(SEM)及びレーザー顕微鏡を用い て行った。

3. 結果および考察

電位掃引法により 1,4-dihydroxypillar[6]arene の電解酸化 を試みたところ、1,4-dihydroxypillar[6]arene が部分酸化され、 電荷移動錯体の形成ならびに電極表面への構造体の集積が 確認できた。また、定電位電解法を用いた場合、印加電位 に応じて構造体の直径および長さの制御が可能であること がわかった(Figure2(a))。加えて、電位掃引法と比較して均 ーな構造体が得られた。IR 測定結果から、ヒドロキシ基、 カルボニル基それぞれに由来するピークが確認でき、部分 的に酸化されていることが示唆された。UV 測定からは電荷 移動錯体由来の吸収が確認できた。さらに、1.2 V で定電位 電解した電極表面をレーザー顕微鏡を用いて観察したとこ ろ、直径 730 nm の六角柱状の構造体が得られていることが 確認できた (Figure 2(b))。これは、電極近傍で生成した電荷 移動錯体がヘキサゴナルパッキングした六角形状のシート が積層することで形成したものと考えられる。



Figure 1. Anodic oxidation of 1,4-dihydroxypillar[6]arene.



Figure 2. (a) SEM images of the cylinder structures prepared at different potentials and (b) laser microscope images of the sample prepared at 1.2V. The charge passed was 100 mC.

1) T. Ogoshi, T. Yamagishi, and Y. Nakamoto, Chem. Rev., 2016, 116, 7937.

- 2) T. Ogoshi, K. Yoshikoshi, R. Sueto, H. Nishihara, and T. Yamagishi, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 6466.
- 3) C. Tsuneishi, Y. Koizumi, R. Sueto, H. Nishiyama, K. Yasuhara, T. Yamagishi, T. Ogoshi, I. Tomita and S. inagi, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 7454.

アレーンジアゾニウム塩とアレーン類のクロスカップリング反応

〇雨夜 徹¹,秦 大¹,森内敏之¹,平尾俊一^{1,2},鳶巣 守¹(阪大院工¹,阪大産研²)

Cross-coupling Reaction of Arenediazonium Salts with Arenes

Toru Amaya,¹ Dai Hata,¹ Toshiyuki Moriuchi,¹ Toshikazu Hirao,^{1,2} and Mamoru Tobisu¹ (Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.¹, Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.²)

1. 目的

アレーンジアゾニウム塩とアレーン類のクロスカップリング反応はGomberg-Bachman反応として知られている.この反応は、C-H結合が切断されC-C結合が形成される魅力的な反応であるが、一般的に収率が低いことから実用性に乏しいという課題があった.

我々は、ポリアニリン還元体を1電子還元剤として活用し、ジアゾニウム塩を還元しながらアリールラジ カルを発生させ、ラジカル連鎖的にクロスカップリング反応を行うことを目的とした.

2. 実験

触媒量の還元型ポリアニリンおよび過剰量のアレーン類2のDMSO(またはDMSO-d₆)溶液中,アレーンジアゾニウム塩1のDMSO(またはDMSO-d₆)溶液を滴下することにより反応させた.また、アニリン4を 出発原料として t-BuONO とメタンスルホン酸によりアレーンジアゾニウム塩を調製し,それを精製すること なく用いて反応させる方法も行った.

3. 結果および考察

わずか1 mol%の還元型ポリアニリン (テトラマーを単位ユニットとして計算)の存在下,電子不足なアレ ーンジアゾニウム塩1と電子豊富なヘテロアレーン2の組み合わせにおいて効率的に反応が進行することが 明らかになった (Scheme 1)¹⁾.アニリン4を出発原料としてアレーンジアゾニウム塩を調製し,そのまま使 用する方法では,*t*-BuONO とメタンスルホン酸の使用量が重要であり,これらをそれぞれ 1.0 当量,還元型 ポリアニリンを5 mol%用いることで,目的とする反応が進行することが判明した (Scheme 2)²⁾.片方のア ミノ基が Boc 保護された 1,4-フェニレンジアミン化合物 5 を出発原料とし,逐次的に2 方向に2 つの異なる ヘテロアレーンとクロスカップリング反応を行った.その結果,1,4 位にフランとピロールを有するベンゼン 化合物 6 が合成できた (Scheme 3)²⁾.

1電子還元剤として還元型ポリアニリンを用いたクロスカップリング反応を開発してきたが、電子源とし て電極を活用するクロスカップリング反応も検討したので、併せて報告する.



(1) T. Amaya, D. Hata, T. Moriuchi, T. Hirao, *Chem. Eur. J.* 21, 16427 (2015).
(2) D. Hata, T. Moriuchi, T. Hirao, T. Amaya, *Chem. Eur. J.* 23, 7703 (2017).

レドックスタグで制御する分子間炭素-炭素結合形成反応

〇岡田 洋平,千葉 一裕 (東農工大院)

Intermolecular Carbon-Carbon Bond Formations Regulated by Redox Tag Strategy <u>Yohei Okada</u>, Kazuhiro Chiba (Tokyo University of Agriculture and Technology)

1. 目的

近年,形式的な二電子移動によって説明される従来の極性反応に加えて,一電子移動を伴うラジカルある いはラジカルイオンを活性種として用いる化学変換が大きな注目を集めている.電極プロセスはこのような 一電子移動を引き起こす手法として極めて有用であり,これまでに数多くの骨格形成反応ならびに官能基変 換を報告している.一電子移動は最も直接的な極性転換と見なすこともでき,求核剤同士あるいは求電子剤 同士といった基質の組み合わせでの反応を可能にすることも重要である.

我々は、高濃度の過塩素酸リチウム/ニトロメタン溶液に特異なメディア効果があることを見出し、「これ を利用した炭素-炭素結合形成反応の開発を進めてきた.特に、エノールエーテルラジカルカチオンを活性 種として用いる分子間での[2 + 2]付加環化反応においてメトキシフェニル基(あるいはこれに相当する電子 密度を有する芳香環)が反応の進行に必須であることを見出し、2 これを "レドックスタグ" と名付け反応開 発に利用してきた.³レドックスタグは、形式的には反応の進行に伴って還元剤ならびに酸化剤の双方の役割 を果たしていると見なすことができる.本講演ではレドックスタグで制御する付加環化反応について "分子 内電子移動"に着目して概説する.

2. 実験

本講演で紹介する全ての有機電解反応は,1 M 過塩素酸リチウム/ニトロメタン溶液中でカーボンフェルトを電極として用い,定電位/無隔膜の条件で行った.所定のクーロン数を通電した後,反応液を水で希釈し目的化合物を酢酸エチルもしくはジクロロメタンで抽出し,カラムクロマトグラフィーに供した.特に断らない限り,収率はベンズアルデヒドを内部標準として NMR より決定している.

3. 結果および考察

エノールエーテル,オレフィン求核剤のいずれかにレドックスタグを有する基質の組み合わせにおいて, 分子間[2 + 2]付加環化反応を達成した.⁴これはレドックスタグが短寿命のシクロブチルラジカルカチオンを 分子内電子移動で還元することが鍵であると見なすことができる.一方,レドックスタグを有していない基 質の組み合わせにおいては,[2+2]付加環化反応ではなくオレフィンメタセシスを進行させることができる. これらのシクロブタン環形成反応に加えて,ディールスーアルダー反応についても同様のレドックスタグに 基づく電子移動プロセスの観点から反応の設計が可能であることを見出した.



(1) (a) Chiba, K.; Tada, M. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**, 2485–2486. (b) Imada, Y.; Yamaguchi, Y.; Shida, N.; Okada, Y.; Chiba, K. Chem. Commun. **2017**, *53*, 3960–3963.

(2) (a) Chiba, K.; Miura, T.; Kim, S.; Kitano, Y.; Tada, M. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 11314–11315. (b) Miura, T.; Kim, S.; Kitano, Y.; Tada, M.; Chiba, K. Angew. Chem., Int. Ed. 2006, 45, 1461–1463.

(3) Okada, Y.; Nishimoto, A.; Akaba, R.; Chiba, K. J. Org. Chem. 2011, 76, 3470-3476.

(4) (a) Okada, Y.; Akaba, R.; Chiba, K. Org. Lett. 2009, 11, 1033–1035. (b) Okada, Y.; Akaba, R.; Chiba, K. *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 5413–5416. (c) Okada, Y.; Chiba, K. *Electrochim. Acta* 2011, 56, 1037–1042. (d) Yamaguchi, Y.; Okada, Y.; Chiba, K. J. Org. Chem. 2013, 78, 2626–2638.

(5) (a) Okada, Y.; Yamaguchi, Y.; Ozaki, A.; Chiba, K. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6387–6393. (b) Ozaki, A.; Yamaguchi, Y.; Okada, Y.; Chiba, K. *ChemElectroChem* **2017**, DOI: 10.1002/celc.201700286.

1**B**26

クロコネートイオン液体を用いた有機二次電池の構築

○野上敏材^{1,2},小村琢朗¹,半田尚之¹,伊藤敏幸^{1,2}(鳥取大院持続性社会創生科¹,鳥取大工 GSC セ²)

Development of Organic Secondary Battery Based on Croconate Ionic Liquids

<u>Toshiki Nokami</u>,^{1,2} Takuro Komura,¹ Naoyuki Handa,¹ Toshiyuki Itoh^{1,2} (Dept. of Sustainable Sci., Tottori Univ.,¹ GSC center, Sch. of Eng., Tottori Univ.²)

1. 目的

有機化合物を活物質に用いた二次電池が注目を集めているおり、レドックスフロー電池の活物質としての 利用も盛んに研究されている¹. 活物質を電解液に溶かして用いる場合には溶解性の向上が必須であり、溶媒 に溶かすための置換基導入が活物質の容量低下を招くというジレンマも抱えている. これまでに我々は、様々 なイオン液体を合成し、用途開発を行ってきた². その過程で、カチオン側の構造により、イオン液体の物性 が大きく変化することも分かってきた³. そこで我々はイオン液体のカチオン部分にイオンキャリアと可溶性 置換基としての機能を付与したイオン液体の開発に着手した. 種々検討の結果、アニオン部分には可逆な多 段回のレドックス反応が期待出来るクロコネートアニオンを用い、様々なカチオン(アルキルアンモニウム カチオン)との組み合わせにより生じるイオン液体を有機二次電池活物質として評価することにした.

2. 実験

合成したイオン液体の評価は粘度測定,熱分析 (TG-DTA) ならびにサイクリックボルタンメトリー (CV) により行った.なお,電気化学評価と充放電試験では *N*,*N*-dimethylformamide (DMF)を溶媒として用い,充放 電試験は分離型セル中において負極活物質に 9-fluorenone (FL)を用いて実施した.

3. 結果および考察

まず、いくつかのクロコネート塩をクロコン酸との中和法により合成した(図 1). 室温でクロコネートイオン液体となったクロコネート塩の内、何種類かについては充放電試験の前段階として、CV 測定を行った(図 2). 例えば、クロコネートイオン液体[N_{221ME}]₂[C₅O₅]は-0.5 V (vs Ag/AgNO₃)よりも正側の電位において可逆な 2 段階のレドックスを示し、その波形は繰り返し掃引後もほとんど変化は無かった. 続いて行った充放電試験では反応電子数によって容量維持率が大きく変化し、1 電子反応を想定して充電時のカット電圧を下げた場合において、比較的良好なサイクル特性が確認された. これは正極活物質のクロコネートイオン液体と負極活物質のFL のいずれかもしくは両方が 2 電子反応に伴って副反応を生じるためだと考えている.



(1) J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, Angew. Chem. Int. Ed. 56, 686 (2017).

- (2) T. Itoh, Chem. Rev. in press. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00158
- (3) T. Nokami, T. Yamashita, T. Komura, N. Handa, M. Shimizu, K. Yamaguchi, Y. Domi, H. Usui, H. Sakaguchi, T. Itoh, *Faraday Discussions in press*. DOI: 10.1039/C7FD00142H

電気化学的手法によるπ共役双性イオンの合成と物性

〇清水章弘,石﨑優,堀内俊,吉田潤一(京大)

Electrochemical Synthesis and Properties of π -Conjugated Zwitterions <u>Akihiro Shimizu</u>, Yu Ishizaki, Shun Horiuchi, and Jun-ichi Yoshida (Kyoto Univ.)

1. 目的

最近、我々は電解酸化による芳香族化合物 の C-H アミノ化を報告した¹。電子豊富芳香 族化合物を含窒素複素環存在下に電解酸化す ることにより窒素カチオンへと変換し、電解 酸化終了後に化学変換によって、窒素カチオ ン部位をアミノ基へと変換する反応である (Figure 1)。今回、本反応を利用して、機能性 材料を開発することを目指し、電解酸化で生 成した窒素カチオンを π 共役双性イオンへ と変換し、物性を調べた。

2. 実験

メトキシアントラセンを tert-ブチルピリジ ンもしくはメシチルアクリジン存在下に電解 酸化し、窒素上に芳香族化合物が置換した窒 素カチオンを得た。化学変換により、メトキ シ基を脱メチルし、オキシアニオンと窒素カ チオンをもつ π 共役双性イオンを得た (Figure 2)。

3. 結果および考察

π 共役双性イオンはオキシアニオン部位が
電子ドナー、窒素カチオン部位が電子アクセプターのドナー-アクセプター型の分子である。サイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、両性の酸化還元特性が観測された。酸化側と還元側の酸化電位の差は1:1.68
V、2:0.89 V であり、HOMOとLUMOのエネルギー差が小さいことが示唆された。
HOMO-LUMO 遷移は分子内電荷移動型の幅広な吸収であり、ジクロロメタン中で1:681
nm、2:1283 nm という近赤外領域に観測された。基底状態が分極した構造であるため、溶



Figure 1. Electrochemical C-H amination.



Figure 2. Electrochemical synthesis of π -conjugated zwitterions.



Figure 3. UV-Vis-NIR spectra of 1 and 2 in CH₂Cl₂.

媒の極性が高くなると吸収が短波長シフトする負のソルバトクロミズムを示し、トルエン中での吸収は 2: 1869 nm と、主骨格が 30π 電子の比較的小さな分子としては非常に長波長の吸収を示した。

(1) a) Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 5000. b) Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 4496. c) Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 9816.

ドナーーアクセプター型π共役双性イオンの合成と電子構造・物性の溶媒依存性

〇石崎 優, 堀内 俊, 清水 章弘, 吉田 潤一 (京大)

Synthesis of Donor-Acceptor Type π -Conjugated Zwitterion and Solvent Dependence of Its Electronic Structure and Physical Properties <u>Yu Ishizaki</u>, Shun Horiuchi, Akihiro Shimizu, and Jun-ichi Yoshida (Kyoto Uni.)

1. 目的

近年、閉殻構造と開殻構造の共鳴混成体として記述される 開殻性をもつ π 共役分子が盛んに研究されている¹。これら の分子設計には、従来「二つのラジカルを、 π 共役系を介し て弱く相互作用させる」指針が用いられてきたが(Figure 1a)、 新しい設計指針に基づく開殻性をもつ π 共役分子の開発が望 まれている。

一方我々は比較的高い HOMO 準位をもつ電子ドナー(D⁻) と比較的低い LUMO 準位をもつ電子アクセプター(A⁺)を弱 く相互作用させても、同様の電子構造となり、開殻性をもつ π 共役双性イオンを設計できると考えた。この新しい設計指 針に基づく分子として、D⁻である Phenoxide と A⁺である Acridinium を大きな二面角によって弱く相互作用させた



Figure 1. 開殻性をもつ分子の設計

Acridinium N-Phenoxide を設計・合成し、一重項ビラジカル性の解明を目指した (Figure 1b)。

2. 実験

4-Bromo-2,6-di-*tert*-butylphenol から五段階で Acridinium N-phenoxide を合成し、各種溶媒を用いて室温で UV-Vis-NIR 測定と¹H NMR 測定を行った。

3. 結果および考察

UV-Vis-NIR測定の結果、近赤外領域の吸収が観測され、HOMOとLUMOのエネルギー差が小さいことがわ かった。溶媒の極性が高くなると吸収極大波長が短波長側へシフトする負のソルバトクロミズムも観測され た(Figure 2)。これは極性溶媒中では双性イオン型の基底状態が大きく安定化される一方で励起状態の中性分 子はあまり安定化されないためであると考えられる。¹H NMR 測定の結果、極性溶媒中ではシャープなシグ ナルが観測されたが、溶媒の極性が小さくなるにつれて、熱励起三重項種の影響と思われるシグナルのブロ ードニングが観測された (Figure 3)。基底一重項種と熱励起三重項種のエネルギー差が溶媒の極性に応じて 変化することを示しており、一重項ビラジカル性が溶媒の極性に応じて変化する可能性を示唆している。





(1) Abe, M. Chem. Rev. 113, 7011 (2013).



新規なポルフィセンリン錯体の合成とその酸化還元挙動

O藤岡太郎¹, 向高寛人¹, 阿部正明³, 小出太郎¹, 小野利和^{1,2}, 嶌越恒¹, 久枝良雄^{1,2} (九大院工¹, 九大 CMS², 兵庫県立大理³)

Synthesis and redox properties of new porphycene phosphorus complexes <u>Taro Fujioka</u>¹, Hiroto Mukotaka¹, Masaaki Abe³, Taro Koide¹, Toshikazu Ono^{1,2}, Hisashi Shimakoshi¹, and Yoshio Hisaeda^{1,2} (Kyushu Univ.¹, Kyushu Univ. CMS², Univ. of Hyogo³)

1. 目的

自然界に存在するポルフィリンは種々の金属との錯形成により、酸素運搬・光合成など多様な機能を発揮 する。このポルフィリンの更なる機能向上を目指し、ポルフィリンの人工的な構造異性体であるポルフィセ ンが近年注目されている。ポルフィセンは環骨格の対称性低下に起因する長波長領域の吸収を有するなど、 ポルフィリンにはない新しい機能が期待できる。ポルフィセンに関しても様々な元素による錯形成が報告さ れているが、その研究領域は主に遷移金属錯体に留まっており、非金属や半金属などといった典型元素にお いては研究がほとんど行われていないのが現状である。

そこで本研究では、未開拓である典型元素錯体への研究領域の拡大を目的として、15 族元素であるリン原 子を導入したポルフィセン錯体の新規合成に取り組み、既存のポルフィリンリン錯体との物性の違いを見出 した。またポルフィセンリン錯体は環骨格の上下に交換可能な二つの軸配位子を持つため、これらの軸交換 反応について検討し、軸配位子の違いがポルフィセンリン錯体の酸化還元挙動に与える影響についても考察 した。

2. 実験

オクタエチルポルフィセン(OEPc)を弱塩基性溶媒中にてリンソースと反応させ、リン錯体を合成した。メ タノールを加えて軸交換を行い、さらにアニオン交換を経て目的のポルフィセンリン錯体 di-OMe 体(1)の単 離に成功した。反応条件を検討した結果、溶媒に 2,6-ルチジン、リンソースに POBr₃を用いることで最も高 い収率で目的物が得られた。さらに軸交換反応の模索の結果、(1)をジクロロメタン中にて Me₃Al と反応させ ることで di-Me 体(2)の合成に成功した。



Fig.1 Synthesis scheme of phosphorus porphycene complexes

3. 結果および考察

合成したリン錯体(1),(2)に関して、サイクリックボルタンメトリーの測定を行った。ポルフィセンリン錯体 の還元電位は従来のポルフィリンリン錯体に比べ大きくアノード側にシフトし、リン錯化による LUMO の安 定化が示された。また分光電気化学測定により、一電子還元後にポルフィセンリン錯体のラジカル種の生成 を示唆する長波長領域の吸収帯が出現した。二電子還元後にはこの吸収体が減衰したことから、可逆かつ安 定にカチオン種・ラジカル種・アニオン種の形態をとることが示唆された。講演では、酸化還元挙動の詳細 について報告する。

高度にπ拡張されたベンゾシロロチオフェン誘導体の効率的合成及びその電気化学的特性

〇光藤耕一,田中聖一,礒淵僚太,菅 誠治(岡山大院自然)

Efficient Synthesis of Highly p-Extended Benzosilolothiophenes and Their Electrochemical Properties Koichi Mitsudo, Seiichi Tanaka, Ryota Isobuchi, and Seiji Suga (Okayama Univ.)

1. 目的

フェニルチオフェンがケイ素で架橋したベンゾシロロチオフェン (BST) 骨格を含む拡張 π 電子系分子は 有機薄膜太陽電池の活物質等にみられる有用な分子群であるが、これまで短工程で効率よく BST 誘導体を構 築する手法はなかった。今回我々は髙井・國信らの報告したロジウム触媒を用いた Si-H/C-H 結合切断を経 る脱水素型シリル化反応¹を参考に、脱水素型シリル化反応によるπ拡張 BST 誘導体の合成と得られたπ拡 張BST 誘導体の基礎的な電気化学的特性の評価を目的とし研究をおこなったので報告する。



2. 結果および考察

まず、フェニル基上にヒドロシリル基を有する環化前駆 体 1a をモデル基質として環化の条件検討をおこなった。 高井・國信らの用いた Wilkinson 錯体を触媒に用いると分 子間反応が優先し目的とする反応はほとんど進行しなか った。そこで、触媒前駆体として[Rh(cod)Cl]2を用いて配 位子検討を行った (Table 1)。様々な配位子の検討を行った ところ、電子不足なホスフィン系配位子を用いた際に良好 な収率で 3a を与えた。特に dppe- F_{20} を用いた時に目的物 2a を収率 69%と中程度の収率で得た。さらに触媒量を 1 mol%、配位子量を3 mol%まで低減すると共に(EtO)₃SiH を添加することで目的物 2aの収率は 91%まで向上した。最 適条件下、基質検討を行なったところ、チオフェン環上に ヒドロシリル基を有する環化前駆体を用いても問題無く脱 水素型シリル化反応が進行することがわかった。更に本反 応を、二ヶ所反応点を有する基質に適用することで多環 BST 誘導体を合成することにも成功している。

得られた BST 誘導体の電気化学的性質を精査するため CV 測定を行なったところ、分子末端にチオフェン環がない BST 誘導体はいずれも可逆な酸化波を示し、酸化により発 生するカチオン性活性種が電気化学的に安定である事が示 唆された。

(1) Ureshino, T.; Yoshida, T.; Kuninobu, Y.; Takai, K. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 14324. (2) Mitsudo, K.; Tanaka, S.; Isobuchi, R.; Inada, T.; Mandai, H.; Korenaga, T.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Suga, S. Org. Lett. 2017, 19, 2564.

[Rh(cod)Cl]₂ (5 mol %) ligand (15 mol %) Ph<u>P</u>h -н

Table 1. Ligand Effect







^a Performed with 2 mol % of [Rh(cod)Cl]₂, 6 mol % of dppe-F₂₀, and 30 mol % of (EtO)₃SiH.
酸化還元活性な新規ポルフィリン類縁体の創成と機能

O忍久保 洋(名大)

Synthesis and Functions of Redox Active Novel Porphyrin Analogues <u>Hiroshi Shinokubo</u> (Nagoya Univ.)

1. 目的

ポルフィリンはクロロフィルなど自然界で重要な機能をもつ色素の基本骨格である.また,ポルフィリン は光学的・電子的に優れた特性をもつためπ電子共役系として非常に重要な位置を占めている.しかし,華 やかな機能の反面,その合成はアルデヒドとピロールを縮合・酸化するという手法によっている.この方法 では,合成できる構造に限界があり,ポルフィリン以外の構造を自在に構築するのは困難である.我々はポ ルフィリンのほぼ半分の構造をもつジピリンに着目し,これを前駆体とする新規ポルフィリンの合成とその 物性探求を進めている.

2. 実験

2つのジピリンユニットを結合させポルフィリン様の構造を構築することを考えた(Scheme 1). この際, 金属をテンプレートとし, その上に二つのジピリンを配位させておけば, 効率的にジピリンの二量化が進行し, ポルフィリン誘導体が得られると考え研究を行った.

3. 結果および考察

上記のコンセプトに従い、ジピリン金属 錯体と様々な求核試薬との反応を検討した. その結果,ジピリン金属錯体とアミンとの 反応によりアザポルフィリン類が,硫化ナ トリウムとの反応によりチアポルフィリン 類が得られることが分かった. さらに,反 応形式を工夫することによりポルフィリン 骨格のメゾ位にケイ素、リン、ホウ素とい ったヘテロ原子を導入することに成功した. これらのヘテロポルフィリン類はこれまで に合成されたことがない新規なものであっ た. ヘテロポルフィリン類の特性を調べる ため、その電気化学を検討した. ヘテロポ ルフィリン類はポルフィリンと同様に酸化 環元活性であったが、その酸化環元電位は 導入したヘテロ原子によって大きく変化す る. また, ヘテロポルフィリン類では一般 のポルフィリンに比べて光吸収が大きく長 波長シフトし近赤外領域に達することが明 らかになった.従って、ヘテロ原子の導入 はポルフィリン類の物性を制御する上で有 効であると言える.



ジピリン金属錯体にヘテロ原子を導入するのではなく、分子内カップリングにより炭素-炭素結合生成させることにより、ノルコロールと呼ばれるポルフィリン類縁体を合成することができた.この化合物はその環状共役上に16個のπ電子をもっているため、明確な反芳香族性を有する.さらに、電気化学測定からこの化合物が非常に狭い HOMO-LUMO gap をもち、安定した酸化還元特性を示すことが分かった.そこで、ノルコロールが電子の放出と受容の両方に優れている点を活用し、正極・負極の両方にノルコロールを用いて、金属リチウムを含まない二次電池を作成することに成功した.

B 場 숲

第 2 日 2B01-特2B10

リサイクル型フローラマン分光法を用いた 4-オクチンのジブロモ化反応のモニタリング

 ○三谷尚也¹,山口航志¹,深田陽司¹,遠藤あすか¹,佐多良介¹,畑中美穂²,森澤勇介¹,柏村成史¹, 松本浩一,若林知成¹(近畿大¹,奈良先端科学技術大学院大²)

Monitoring of Electrochemical Dibromination of 4-Octyne in Non-aqueous Solvent by *in situ* Raman Spectroscopy Using Recycling Flow System <u>Naoya Mitani</u>,¹ Kouji Yamaguchi,¹ Yoji Fukada,¹ Asuka Endo,¹ Ryosuke Sata,¹ Miho Hatanaka,² Yusuke Morisawa,¹

<u>Naoya Mitani</u>, ' Kouji Yamaguchi, ' Yoji Fukada, ' Asuka Endo, ' Ryosuke Sata, ' Miho Hatanaka, ' Yusuke Morisawa, ' Shigenori Kashimura, ¹ Kouichi Matsumoto, ¹ and Tomonari Wakabayashi¹ (Kindai Univ., ¹ NAIST ²)

1. 目的

有機電解合成はクリーンな電気エネルギーを用いて有機化合物の酸化・還元を行うため、環境調和型化学 合成として近年注目を集めている.この電解反応に対して、ラマン分光法などの分析装置を取り付け、反応 系中で原料や生成物、活性種がどのような反応挙動をしているかを明らかにすることは、反応機構の解明や 過剰通電による生成物の分解の防止、あるいは最適通電量の決定等の観点から重要である.

一方,炭素-炭素多重結合に対するジブロモ化反応は、ビシナルジブロモ化生成物が有用なビルディング ブロックであるので、重要な分子変換反応である.求電子的なジブロモ化反応は大きく分け3つの方法に分 類されている.すなわち、(1)臭素(Br₂)そのものを使用する方法、(2)臭素担持試薬を用いる方法、(3)*in-situ*でのBr₂の発生を用いる方法である.(1)の方法は取扱いに注意を要するBr₂を用いるが、(2)と(3)の方法は魅力 的な方法である.支持電解質にBrを用いた電解反応は、(3)に分類される方法であり、電気エネルギーを用い て、取扱い易い支持電解質から系中でBr₂を発生させている.鳥居らにより、有機溶媒と水との混合溶媒中 での炭素-炭素二重結合に対するジブロモ化反応が報告されたが、含水中のため、副生成物が生じるなどの 問題点があった¹.

このような研究背景のもと、本研究では 4-octyne の無水溶媒中での電解ジブロ

 $n-C_{3}H_{7} \xrightarrow{-e} Br \xrightarrow{-e} R-C_{3}H_{7} \xrightarrow{-e} Br \xrightarrow{-e} R-C_{3}H_{7} \xrightarrow{-e} R-C_{3}H_{7}$

モ化反応に興味をもち,これをモデル反

応とした.リサイクル型フローラマン分光法²を用いることで、反応溶液の中のそれぞれの成分の反応挙動 を明らかにし、反応設計に役立てることが可能かを検討することを目的に実験を行った.

2. 実験

分離型電解セルに白金板電極を装着し、 Bu_4NBr/CH_2Cl_2 溶液を それぞれの極に入れた. 陽極には 4-octyne を加えた. 室温で定電 流電解を行いながら、ポンプでフローセルに溶液を連続的に流し ラマン測定を行った(Figure 1).

3. 結果および考察

通電に従い,高振動領域では原料の4-octyne由来のシグナルが 減少し,生成物である(*E*)-4,5-dibromo-4-octeneのシグナルが増加 することが確認された.一方,低振動領域での測定では電解途中 から Br_3 の濃度が増加し,その後に Br_2 濃度が増加することが分 かった.このことは,系中で $Br_2 + Br \Rightarrow Br_3$ の平衡が存在してお り,支持電解質由来の Br濃度が少なくなると, Br_2 が増加するこ とが示唆された.本手法を用いることで,系中で有害な Br_2 濃度 が増加し始める通電量が分かり,どこで通電を止めればよいかの 最適通電量を知ることができる.また,複数の化合物や化学種の



Figure 1. Schematic drawing of the recycling flow system for spectroscopic monitoring of molecular species generated upon electrochemical oxidation. Continuous sampling of the anodic solution is applied to the *in situ* Raman spectroscopy. Two Raman-edge filters are placed at the entrance and the exit of the optical fiber for reducing stray light at 785 nm.

反応挙動をラマン測定で明らかにでき、反応設計に対して重要な知見を与えてくれることが分かった.

(1) S. Torii, K. Uneyama, H. Tanaka, T. Yamanaka, T. Yasuda, M. Ono, and Y. Kohmoto, J. Org. Chem. 46, 3312 (1981).

(2) 有機電解合成におけるリサイクル型フローによる FTIR 測定が最近報告されている. D. G. Blackmond, et al. *React. Chem. Eng.*, **1**, 90 (2016).

2B01

2B02

BiVO4/WO3積層光電極を用いたベンジルアルコールの光電解酸化

O 舘野拓之,三石雄悟,佐山和弘 (産総研)

Photo-assisted electrochemical oxidation of benzylic alcohol derivatives using BiVO₄/WO₃ composite photoanode <u>Hiroyuki Tateno</u>, Yugo Miseki, and Kazuhiro Sayama (AIST)

1. 目的

光触媒を電極基板上に塗布した光電極を用いる光電解法は、 太陽光のエネルギーを利用することで、反応に要する印加電圧 を大幅に低減することを可能にする手法として、主に水の分解 反応において検討がなされてきた。その中でも、BiVO4/WO3積 層光電極は、可視光領域において非常に優れた光電気化学特性 を示すことが知られている。¹当研究室ではこれまで、 BiVO4/WO3積層光電極を用いた光電解法を有機物の酸化反応 へと応用し、低い印加電圧下で有用な化合物群へと変換するべ く検討を行ってきた。²しかしながら、光電解法による有機変 換反応の報告例は依然として少なく、その詳細についてはほと んど明らかになっていない。本研究では、ベンジルアルコール 類の光電解酸化によるカルボニル化合物の合成をモデル反応と し、その光電気化学的性質について検討を行った。



Figure 1. Plausible mechanism for photo-electrochemical oxidation of benzyl alcohol derivatives.

2. 実験

電気化学測定は支持電解質として 1.5 mmol Bu₄NBF₄及び反応基質として 1.0 mmol 1-Phenylethyl alcohol を 溶解させた MeCN 溶液(15 mL)中、作用極に BiVO₄/WO₃積層光電極(5 cm²)または白金ディスク電極(φ = 1.6 mm)、対極として白金線、疑似参照極として銀線を用いて行った。光電解反応は、支持電解質として 1.0 mmol Bu₄NBF₄を溶解させた MeCN 溶液(10 mL)に、反応基質としてベンジルアルコール類(1.0 mmol)を 加えた溶液中、作用極として BiVO₄/WO₃光電極(4.8 cm²)、対極として白金線を用い、ソーラーシュミレー ターによる光照射下、定電流電解法(0.2 mA cm²)にて行った。

3.結果および考察

暗所下及び光照射下において、BiVO4/WO3積層光電極 及び白金電極を用いて電気化学測定を行った。BiVO4/WO3 積層光電極を用いた場合、暗所下では1.7V付近から酸化 電流の立ち上がりが見られたのに対し、光照射下では 0.7 V 付近と大きく卑側にシフトした (Figure 2 (a), (b))。また、 電解酸化法で用いられる代表的な金属電極である白金電 極(Figure 2 (c))と比較しても、大きな酸化電位の低下が 見られた。これらの結果から、BiVO4/WO3積層光電極にお ける光触媒作用により、1-Phenylethyl alcoholの酸化におい て必要な印加電圧が著しく低減されることが明らかとな った。続いて、BiVO4/WO3積層光電極を用いてベンジルア ルコール類の光電解酸化を定電流電解法にて行った。その 結果、目的とする酸化生成物が97%と良好な収率で得られ た。この時、反応に必要とされた印加電圧は1 V vs. SHE 程度と低いものであった。本講演では、本反応系の汎用性 について示すべく、種々のベンジルアルコール類の光電解 酸化についても併せて報告する。



Figure 2. Linear sweep voltammograms of 0.1 M 1-phenylethyl alcohol in 0.1 M Bu₄NBF₄/MeCN using (a and b) BiVO₄/WO₃ and (c) Pt disk electrode under dark conditions and photoirradiation.

(1) R. Saito, Y. Miseki, K. Sayama, Chem. Commun. 48, 3833 (2012).

(2) H. Tateno, Y. Miseki, K. Sayama, Chem. Commun. 53, 4378 (2017).

光誘起電子移動型カテコール系色素の開発と Type-II 色素増感太陽電池への応用

〇山路孝輔,大山陽介,大下浄治(広島大院工)

Development of catechol dyes based on photo-induced electron transfer and photovoltaic performances of type-II dye-sensitized solar cells Kosuke Yamaji, Yousuke Ooyama, and Joji Ohshita (Grad. Sch. of Eng. Hiroshima Univ.)

1. 目的

色素増感太陽電池(DSSC)はシリコンなどの無機系太陽電池と比べて、軽量や安価などの利点を持つため、 次世代の太陽電池として注目されている。DSSC は色素の HOMO から TiO₂の伝導帯への電子注入経路の違い で 2 種類のタイプに分類される。カテコールを吸着基とした DSSC は Type-II と呼ばれ、色素の HOMO から TiO₂の伝導帯へ直接電子を注入することができるが(Figure 1)、注入された電子から色素の HOMO への電荷再 結合が起こりやすいため、変換効率は低い。そこで本研究では電荷再結合を抑制するためにカテコールに光 誘起電子移動(PET)を起こす置換基を非共役的に導入したカテコール系色素 CAT-PET (Figure 2)を合成し、 PET が光電変換特性に及ぼす影響を調査した¹。





Figure 2. Chemical structures of **CAT** and **CAT-PET** dyes with various substituents.

2. 結果および考察

Table 1 に CAT 色素および CAT-PET 色素の DSSC 性能を示した。CAT-PET 色素は CAT-PET-NO2 を除き、 CAT 色素よりも DSSC 性能が向上した。これは、CAT-PET 色素のジェチルアミノ部位から酸化されたカテ コール部位へと PET が起こり、TiO2 に注入された電子からカテコール部位への電荷再結合が抑制されたこと を示している。また、PET を起こすジェチルアミノメチル基を 2 つ導入した CAT-2PET についても同様の測 定を行った。CAT-2PET は CAT-PET-H と比べて DSSC 性能に差はほとんど見られなかった。このことから、 カテコール部位への PET はジェチルアミノ部位の数に影響しないと考えられる。

Table 1. DSS	² performance	parameters	of CAT	and	CAT-PET	dves.
14010 11 2 88		parativero	01 0111		~~~~~~	

Dye	λ^{abs} / nm	Molecules / cm ⁻²	$J_{\rm sc}$ / mA cm ⁻²	$V_{\rm oc}$ / mV	ff	η (%)
САТ-Н	276	3.46×10^{17}	1.26	384	0.60	0.29
CAT-Br	285	3.78×10^{17}	1.65	399	0.58	0.38
CAT-CHO	307	$1.54 imes 10^{17}$	2.26	440	0.60	0.60
CAT-NO ₂	335	3.64×10^{17}	2.84	488	0.53	0.73
САТ-РЕТ-Н	282	1.31×10^{17}	1.77	408	0.60	0.43
CAT-PET-Br	289	$1.36 imes 10^{17}$	2.06	419	0.57	0.49
САТ-РЕТ-СНО	309	$1.82 imes 10^{17}$	2.40	452	0.55	0.60
CAT-PET-NO ₂	351	$1.74 imes 10^{17}$	2.39	456	0.52	0.57
CAT-2PET	285	3.13×10^{17}	1.59	440	0.58	0.40
CAT-Me	282	1.32×10^{17}	0.96	372	0.55	0.20

(1) Y. Ooyama, K. Yamaji, and J. Ohshita, Mater. Chem. Front. DOI: 10.1039/c7qm00211d, in press, 2017.

Photocatalytic Function of B₁₂ Complex with Cyclometalated Iridium(III) Complex as Photosensitizer under Visible Light Irradiation

〇田輝, 嶌越 恒, 小野 利和, 小出 太郎, 久枝 良雄 (九大院工)

Hui Tian, Hisashi Shimakoshi, Toshikazu Ono, Taro Koide and Yoshio Hisaeda (Kyushu Univ.)

1. Introduction

The B_{12} -dependent enzymes catalyze various molecular transformations¹, for example, the rearrangemet reactions as typified by the conversion of methylmalonyl-CoA, the methylation reaction as in the synthesis of methionine and the dehalogenation reaction of perchloroethylene. These reactions are very interesting from the viewpoint of organic synthesis. To days, many B_{12} -model and B_{12} -inspired reactions have been developed, such as dechlorination of 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane, 1,1-migration of a functional group, H_2 production, alkene reduction and

so on. All of these reactions were mediated by the supernucleophilic Co^{I} species of B_{12} , and in general, these reactions should be performed under anaerobic conditions to avoid auto-oxidation of the Co¹ species. However, our group reported an interesting finding of B₁₂-TiO₂ catalyzed esterification and amidation of trichlorinated organic compounds, which was conducted under aerobic condition². Nevertheless, the large bandgap of photosensitizer TiO₂ (3.2eV) only allows the absorption of UV light (<5% solar energy), so tuning the optical response to visible light region (45% solar energy) became indispensable. In this work, [Ir(dtbbpy)(ppy)₂]PF₆ was conducted as photosensitizer, cobalamin derivative ([Cob(II)7C₁ester]ClO₄, B₁₂) as catalyst, esterification and amidation of trichlorinated organic compounds under aerobic condition by visible light irradiation was studied (Fig.1).

~OR R^IOH R Ester Air (O₂), Visible light CI_I_CI [lr(dtbbpy)(ppy)2]PF6/B12 R^{II}NH₂/R^{III} NR^{III}2 NHR Ŕ Amide e Col CO₂CH₂ e H₃CO₂C [Ir(dtbbpy)(ppy)2]PF

Fig. 1 Reaction scheme

2. Experiment

For the catalytic reaction, a 10 mL solution of B_{12} (1.0×10⁻⁵ M), Irdtppy (0.128×10⁻⁵ M), *N*,*N*-diisopropylethylamine(0.12 M), trichloromethylbenzene (3.0×10⁻³ M) was stirred at room temperature under irradiation using a 200 W tungsten lump with a 420 nm cut-off filter and a heat cut-off filter under air. The conversion and yield were calculated based on the original concentration of substrate by GC. The reaction mechanism was studied by ESR, GC-MS analysis and chloride ion quantification, respectively.

3. Results and discussion

As for catalytic reactions, we first examined the esterification of benzotrichloride in EtOH. Ethylbenzoate was formed in 70% yield, in couple with byproduct *N*-ethyl-*N*-isopropylbenzamide in 27% yield. Then, the reaction was applied to amidation reaction of benzotrichlroide with various primary and secondary amime, corresponding amides were efficiently produced in place of the ester. When the reaction was applied to other benzotrichlroide derivatives with diethylamine as amine source, good yields were obtained. The turnover number for the reaction of benzotrichlroide with diethylamine reached 804. In the end, the reaction mechanism was proposed and confirmed by ESR, GC-MS analysis and chloride ion quantification (Scheme 1), respectively.



Scheme 1. Reaction mechanism

(1) Y. Hisaeda, H. Shimakoshi, The Handbook of Porphyrin Science, 313 (2010)

(2) H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, Angew. Chem. Int. Ed. 54, 15439 –15443(2015)

招 2B05

スピン制御型光電荷分離を目指した分子システムの設計と合成

O鈴木修一^{1,2} (大阪大学¹,大阪市立大学²)

Design and Synthesis of Molecular System for Highly Efficient Production of Spin-controlled Charge Separated State Shuichi Suzuki,^{1,2} (Osaka Univ.,¹ Osaka City Univ.²)

1. 目的

光エネルギーから電気・化学エネルギーへの変換過程に関して、多段階電子移動を含む様々な電 子ドナー・アクセプター連結系を用いた研究が活発に行われている。その初期過程である電荷分離 状態の長寿命化と発生の効率化が重要な因子であり、我々は高効率な電荷分離を達成する手法とし

てスピン制御された電荷分離状態 の選択的な発生を目指し、室温で燐 光発光する白金錯体を三重項光増 感部とした電子ドナー・アクセプタ ー連結体の光物理過程を調査して きた¹²。本発表では、我々が設計し たスピン制御電荷分離分子システ ムである電子ドナー(トリフェニ ルアミン体)、白金錯体、アクセプ ター(ナフタルジイミド体)から なる三連結体 1, 2, および 3 に関 する研究成果を中心に発表する¹³。

2. 実験と結果

化合物 1 の 400 nm 励起のピコ秒過渡吸 収スペクトルでは、励起直後に白金錯体部の 励起三重項状態に由来する吸収が立ち上が った後、ドナー部のラジカルカチオン種に特 徴的な吸収 (750 nm) とアクセプター部の ラジカルアニオン種に由来する特徴的な吸 収 (470 nm, 610 nm) の立ち上がりが観測さ れ、電荷分離状態の生成が確認された。ナノ 秒過渡吸収スペクトルから電荷分離状態の 寿命は 839 ns と比較的長寿命であり、量子 収率は 0.96 と、ほぼ定量的に生成している





ことが分かった¹。さらに MTHF 中の室温での時間分解 EPR 測定においてスピン相関ラジカル対 が観測された。化合物 2 および 3 も同様に比較的長寿命の電荷分離状態の生成が確認され、化合 物 2 においては顕著な磁場効果が観測された³。

謝辞:本研究は主に大阪市立大学の岡田恵次教授、小嵜正敏教授、および所属学生諸氏、ならびに数多くの 共同研究者によって発展を遂げてきたものです。この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献: (1) S. Suzuki, R. Sugimura, M. Kozaki, K. Keyaki, K. Nozaki, N. Ikeda, K. Akiyama, and K. Okada, J. Am. Chem. Soc. **131**, 10374 (2009). (2) S. Suzuki, Y. Matsumoto, M. Tsubamoto, R. Sugimura, M. Kozaki, K. Kimoto, M. Iwamura, K. Nozaki, N. Senju, C. Uragami, H. Hashimoto, Y. Muramatsu, A. Konno, and K. Okada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8088 (2013). (3) T. Miura, D. Fujiwara, K. Akiyama, T. Horikoshi, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, and T. Ikoma, J. Phys. Chem. Lett. **8**, 661 (2017).

2B07

アルキル鎖修飾電極上におけるフェロセン誘導体のレドックスサイクルを利用した電流増 幅系の確立と分析化学的展開

山本 拓平, 江坂 幸宏, 〇字野 文二(岐阜薬大)

Amperometric Amplification in Oxidation of Ferrocene Derivatives Based upon the Redox Recyclization on an Alkyl Chain-Coated Electrode Takuhei Yamamoto, Yukihiro Esaka, and <u>Bunji Uno</u> (Gifu Pharm. Univ.)

1. 目的

生体試料中の生理活性物質や環境中の変異原物質等の簡便かつ高感度検出法の開発は、分析化学分野の重要な課題である.電気化学検出法は、本来、高い選択性と感度を有するが、電極表面の修飾によって電子移動反応場を適切に構築することにより更なる高選択性、高感度化に展開できる.演者らは、金電極上に長鎖アルキル基を修飾した SAM 電極を用いて、電極に応答しないフェロシアンイオン (FCN)の共存下でフェロセン (Fc)の還元体再生を繰り返すことによる酸化電流を大幅に増幅する方法を見出し¹⁾、これをアンペロメトリックに検出する高感度電気化学検出法用の誘導体化試薬の開発を目指してきた.しかし、Fc 骨格の酸 化還元電位はこれに結合する基の電子的性質に著しく影響されるため、期待された電流増幅を可能とする誘導体化試薬の開発には至っていない.効率的な電流増幅効果を得るためには、Fc 骨格の酸化還元電位と電流増幅効果の関係を明らかにし、適切に電位が制御された誘導体化試薬を開発する必要がある.本研究では、長鎖アルキル基修飾 SAM 電極と FCN の組合せで Fc の増幅酸化電流を検出する高感度誘導体化試薬開発のために、Fc の置換基効果による電極との電子移動速度、FCN との電子移動反応を定量的に解析し、効率的な電流増幅系を確立した.また、高感度分析のための誘導体化試薬の条件等を明らかにした。

2. 実験

Fc と Fc の置換体 (NH₂, OCH₃, (CH₂)₃CH₃, CH₂COOH, CH(CH₃)OH, B(OH)₂, Ph, COOH, COCH₃, CN 基) は、市販品または合成して用いた.サイクリックボルタンメトリー (CV) は、金電極または長鎖アルキ ル基修飾金電極を作用電極とする三電極系を用いた.修飾電極は、金電極を 1-dodecanethiol のエタノール溶 液に 2 時間浸漬させて、SAM 電極として調製した.CV のシミュレーション解析は、Digielch (Elch 社製ソフ ト)を用いた.HPLC 測定は、ブチル基修飾シリカゲルカラムを用いる逆相系で分離し、SAM 電極の許容電 位を考慮して 0.7 V vs Ag/AgCl で検出した.

3. 結果および考察

置換フェロセンは、何れの置換基が置換しても可逆または準可逆な CV 波が観測され、その酸化電位は電 子求引基置換体ではポジティブに、電子供与基置換体ではネガティブにシフトして観測され、置換基の影響 を強く受けた.これらの酸化電位は、Hammett の置換基定数ならびに DFT 計算結果と良い相関が得られた. また、FCN 共存下の SAM 電極による CV は、何れの化合物も典型的なメディエーション電流を観測して電 流増幅することが可能であった.しかし、電子求引性基置換体では、電極の許容加電圧(<0.8 V)内では充 分な増幅に至っていないことが分った.これらの電流増幅現象を定量的に理解するため、CV シミュレーショ ンを行った.掃引速度に関わらず実測とシミュレーションの CV の一致はよく、電極との電子移動速度定数 (k_s)、FCN との電子移動反応の平衡定数(K_{eq})および FCN から Fc⁺への電子移動反応の速度定数(k_f) など の電子移動パラメーターが精度良く得られた.これらの結果から、電極と Fc との電子移動速度は置換基の種 類に関わらず一応に速いと考えられたが、FCN との電子移動反応(平衡定数、速度定数)は電子求引基が置 換したとき有利であることが分かった.したがって、SAM 電極の許容加電圧(<0.8 V)内でより効率的な電 流増幅を可能とするためには、Fc の酸化電位に適切な範囲が存在することが予想された.以上の結果を元に、 HPLC のフロー系を用いて 0.7 V の定電位で検出すると、300 mV~500 mV の酸化電位を持つフェロセンに対 して、効率的に電流増幅することができることが分かった.

以上より,本電流増幅法を分析化学検出に応用するためには,フェロセン誘導体の電位制御が重要であり,酸化電位が 300~500 mV の範囲になるような誘導体化試薬の開発が望まれる.

(1) B. Uno, Y. Kato, Chem. Lett., 2002, 652.

トリフェニルアミン誘導体/Au 電極界面におけるホール注入のエネルギー障壁

〇中曽根康明¹, 松田翔風¹, 長山智男^{1,2}, 梅田実¹(長岡技術科学大学¹, 株式会社リコー²)

Energy Barrier of Hole Injection at Triphenylamine Derivative / Au Electrode Interface <u>Yasuaki Nakasone</u>,¹ Shofu Matsuda,¹ Norio Nagayama,^{1, 2} and Minoru Umeda¹ (Nagaoka University of Technology,¹ Ricoh Co., Ltd.²)

1. 目的

ホール輸送材であるトリフェニルアミン誘導体(TPA)はディスプレイデバイスのスイッチング素子などへの応用が考えられている.ホール輸送材のデバイス応用を考えたとき電極界面におけるホール注入は円滑に

行われる必要がある.しかし、TPA/Au 電極界面の場合、Au の仕事関数お よび TPA のイオン化ポテンシャル(IP)のエネルギー差(Φ_B)が大きく、ホ ール注入を円滑に行うことができない.そこで今回は、TPA の HOMO に 着目し、種々の TPA 材料(分子構造を Fig. 1 中に示す、置換基の違いによ り、CTM1、CTM2、CTM3 とする)の第1酸化電位を実測することで、TPA の IP について知見を得て TPA/Au 界面におけるホール注入のエネルギー障 壁低減に向けた因子の考察を目的とした.

2. 実験

溶媒にアセトニトリル,作用極に φ 300 µm の Pt ディスク,対極に Pt コ イル,参照電極に Ag/AgCl,支持電解質に過塩素酸テトラエチルアンモ ニウムを用いたワンコンパートメントセルを使用し,CV 測定を行った. CV 測定より第1酸化電位の半波電位を測定した.また,Au/TPA 界面の Φ_B は Au/アモルファス TPA 膜/Au のサンドイッチ素子から求めた.サン プルの電流-電圧(*I-V*)測定を行い,*I-V*測定データを電流密度(*J*),電界強度 (*E*)に変換し,変換後, log*J-E*^{0.5}のグラフを作成,直線部分を0V 近似する ことで飽和電流密度(*J*₀)を求めた.この *J*₀の温度依存性の傾きから Φ_B を 算出した.

3. 結果および考察

Fig.1に各 TPA のサイクリックボルタモグラムを示す. 各々のボルタモ

グラムの第1酸化ピークと還元ピークから半波電位を算出 した. Fig. 2 に各 TPA の第1酸化電位に対する Φ_B について まとめた図を示す. また, Fig. 2 の挿入図は TPA/Au 電極界 面の $\Phi_{\rm B}$ と IP の関係を示している. 第1 酸化電位と $\Phi_{\rm B}$ の間 には相関性が見られ、酸化電位が小さい TPA ほど Φ_B が小 さい. TPA の第1酸化電位は CTM3 < CTM1 < CTM2 の順に なっており、トリフェニルアミン基の置換基の差異によっ て第1酸化電位に変化が見られる. 第1酸化電位が小さく なることで TPA の IP が小さくなり, Fig. 2 の挿入図に示さ れるように、Auの仕事関数とTPAのIPの差が小さくなる. 以上のことから TPA 分子の第1酸化電位は、ホール注入と 密接な関係があり、第1酸化電位を小さくすることができ れば $\Phi_{\rm B}$ を小さくすることができ、 $\Phi_{\rm B}$ をコントロールでき るようになることが示唆される.これにより、第1酸化電 位をより低減させるような置換基を TPA に導入すること で Au からのホール注入を円滑に行うことができると考え られる.



Potential / V vs. Ag/AgCl

Fig. 1 Cyclic voltammogram of TPA. Inserted chemical structures are TPA (CTM1, CTM2 and CTM3) used in this study.



Fig. 2 Relationship between energy barrier height and 1^{st} oxidation potential characteristics of Au/TPA samples. The inserted schematic illustration explains the relationship between IP and Φ_B .

ナノカーボン電析へ向けた電極反応の開発

O福島知宏^{1,2}, 坂本裕俊^{1,2}, 伊丹健一郎^{1,2,3} (JST-ERATO¹, 名大院理², 名古屋大学 WPI-ITbM³)

Electrode reaction toward nanocarbons synthesis <u>Tomohiro Fukushima</u>,^{1,2} Hirotoshi Sakamoto,^{1,2} and Kenichiro Itami^{1,2,3} (JST-ERATO,¹ Graduate School of Science, Nagoya University², WPI-ITbM³)

1. 目的

カーボンナノチューブ、グラフェン類に代表されるナノカーボン材料は、その構造に由来する電子特性や 力学特性などから、幅広い分野から注目されている。これらの材料は一般的に化学気相成長法や、レーザー エッジングなどの物理的手法により合成がなされているが、ドメインサイズ、キラリティや分子レベルでの エッジ構造の制御は未だ難しい。近年では、分子的に規定された前駆体を重合することによる合成の試みが なされているが、反応温度における前駆体の分解も問題としてあげられる。一方でナノカーボン材料の電気 化学合成は、電極表面を利用した電子移動系であるために、電荷量や電気化学ポテンシャルを規定した上で の合成が可能となり、理想的には薄膜転写や電極エッジングによる単離も可能であると考えられる。本研究 ではナノカーボン材料の電析を目指し、電極反応の開発と、前駆体のホモカップリングを介した重合を行っ たので報告する。

2. 実験

パルス電析法による電解めっきにより、金、銀、銅、酸化チタン、酸化タングステン電極の合成を行い、X 線回折測定により同定を行った。電極表面積は TBAPF₆/MeCN を電解質に用いた電気容量測定により行い、決 定した。各種脱離基を有する前駆体ならびに溶解可能な電解生成物は、1H NMR および MALDI-MS により同定 を行った。

3. 結果および考察

種々の脱離基および電極の検討を行った結果を Table 1 に示す。置換基としてフッ素や塩素、臭素置換 された前駆体では、いずれの電極においても反応は進 行せず、原料のみが観測された。一方で、置換基として、 トリフルオロメタンスルホン酸を有する場合において は、金属表面での反応は進行しないものの、酸化物電極 を用いることにより、ホモカップリング生成物を良好 な収率で得ることに成功した。一方で、ドープ型金属酸 化物電極では、反応は部分的にしか進行しなかった。こ れは有機小分子の置換基と酸化物との間での相互作 用、あるいは結晶格子エピタキシーの効果によるもの と類推している。

本反応を電解重合反応に適用した結果をTable2に示 す。分子性モノマーは還元的に電圧を印加することに より、溶液中から消費され、同時に電気容量の増大が観 測された。一方で、還元電位をより負に分極することに より、少量ではあるが、副生成物のモノマーが観測され た、これらはすべてパラ位選択的であったことから、重 合体もパラフェニレンであると現在考えている。前駆 体をナフタレン誘導体、アントラセン誘導体として用 いた際にも、同様にモノマーの消費が観測されたこと から、重合体を与えたと考えている。当日は分子ナノカ ーボンの重合体並びに表面構造についても議論する。

Table 1. Electrode reaction for molecular model.

-R	electrode	E /V vs Fc/Fc+	Yield /%
-F	Au, Ag, Cu, TiO ₂ , WO ₃	-2, -2.5	n.d.
-CI	Au, Ag, Cu, TiO ₂ , WO ₃	-2, -2.5	n.d.
-Br	Au, Ag, Cu, TiO ₂ , WO ₃	-2, -2.5	n.d.
-OTf	Au, Ag, Cu	-2, -2.5	n.d.
-OTf	TiO ₂	-2.5	98
-OTf	WO ₃	-2.5	90
-OTs	TiO ₂	-2.5	30

Table	2.	Polymerization	reaction	from	molecular
precurs	sor.				

TfO⊣	Ar-OTf		Ar ≻},
Ar	E // ve Ec/Ect	conversion / %	bunnedue

Ar	E /V vs Fc/Fc+	conversion / %	byproduct
	-2	>99	n.d.
	-2.5	>99	n=2, 3
\mapsto	-2	73	n=2
\bigcirc	-2.5	90	n=2
. Q.	-2	30	n.d.
8	-2.5	63	n=1

ダイヤモンド電極の応用と有機電解合成への展開

O栄長泰明^{1,2}

Electrochemical Synthesis Application of Boron-doped Diamond Electrodes Yasuaki Einaga,^{1,2} (Keio Univ.,¹ JST-ACCEL²)

目的

ホウ素を高濃度にドープした導電性ダイヤモンド薄膜(ダイヤモンド電極)は、優れた電気化学特性をも ち、この数年来、ユニークな電極材料として期待されている⁽¹⁾。我々はこれまで、ダイヤモンド電極を用い て、主に生体関連物質・環境汚染物質等の微量分析にむけて、その基礎的な評価を行ってきたが、電気化学 センサーとしての実用化も視野に入りつつあり、ダイヤモンドマイクロ電極を用いた生体計測へも展開して いる⁽²⁾。

一方で、ダイヤモンド電極の、電位窓が広い、残余電流が小さいといった特性はもちろん、それだけでな く、きわめてすぐれた耐久性、活性種を効率的に生成できる特性にも改めて注目したときに、近年それらの 特性を利用した新しい応用展開が期待されつつある。ここでは、電気化学センサーとしての展開のみならず、 特に有機電解合成法としての利用法⁽³⁾、なかでも CO₂ 還元による有用物質生成用の電極としての機能⁽⁴⁾などに ついて、最近の展開を紹介する。

有機電解合成⁽³⁾

酸化剤などの試薬フリーで有機合成が可能な有機電解合成法は、環境調和型有機合成法として、創薬などの応用分野で注目を集めている。これまで、電解合成用の電極としては、白金電極やカーボン電極による電 解が試みられてきたが、効率的に活性種を生成できるダイヤモンド電極を用いることで新たな反応、新たな 化合物の合成が期待される。例えば、不安定化学種「メトキシラジカル」は、第1級から第3級まで全ての C-H 結合から水素を引き抜くことができるとされており、そのような高活性な化学種を用事調製的に電気で 発生させることができれば、レアメタルを凌ぐ有機反応の開発が可能であると期待されてきた。そのような 中、ダイヤモンド電極を用いた電解合成を試みた。その結果、メタノールを酸化することにより、効率的に 活性種「メトキシラジカル」を生成することを直接示すとともに、これを利用した新しい反応開発に成功し た。具体的には、安価な原料であるイソオイゲノールをメトキシラジカルで酸化することで、抗炎症活性を 有するリカリンAの一段階合成に成功したことを報告した。さらに、フロー系のセルを構築することで、生 理活性を示す物質の高効率な合成に成功した。当日は、最近の展開についても触れる。

00, 還元による有用物質合成⁽⁴⁾

2014年、CO₂を溶解したメタノール溶液を、常温常圧にてダイヤモンド電極を用いて電解還元したところ、 高効率にホルムアルデヒドが生成することがわかった。さらに海水を電解質として利用しても同様にホルム アルデヒドを生成させることができた。

近年では、電解電位、電解液、共存イオン、さらには電解セルの形状を最適化することで、さまざまな可 能性について検討を進めている。例えば、フロー系のセルを構築し、電位を-2.5V(vs. Ag/AgCl)付近、陽極液 として 0.1M の水酸化カリウム水溶液、陰極液として 0.5M 塩化カリウム水溶液を用いた際には、電解効率 95% 程度でギ酸を生成させることに成功している。また、アンモニア水溶液中での電解を行った際には、選択的 にメタノールを生成させることもでき、条件により生成物の制御も可能であることを見出している。

References

(1) (a) 栄長泰明「ダイヤモンド電極」日本化学会編・共立出版 (2015)., (b) A. Fujishima, Y. Einaga, et al., *Diamond Electrochemistry*, Elsevier (2005).

(2) (a) Anal. Chem., 78, 7857 (2006). (b) Anal. Chem., 78, 3467 (2006). (c) Sci. Rep., 6, 32429 (2016). (d) Proc. Natl. Acad. Sci., 113, 8981 (2016). (e) Anal. Chem., 79, 8608 (2007). (f) Sci. Rep., 2, 901 (2012). (g) Sci. Rep., 3, 3257 (2013). (h) Nature Biomed. Eng., in press (2017).

(3)(a) Angew. Chem. Int. Ed., **51**, 5443 (2012). (b) Beilstein J. Org. Chem., **11**, 200 (2015). (c) Tetrahedron, **72**, 8428 (2016).

(4) (a) Angew. Chem. Int. Ed., **53**, 871 (2014). (b) RSC Adv., **6**, 102214-102217 (2016). (c) RSC Adv., **7**, 22510 (2017).

С 会 場

第 1 日 1CO6-特1C29

酸素含有官能基量の異なる石油コークス由来活性炭を用いた 電気二重層キャパシタにおける耐電圧特性の評価と考察

〇山崎晃治¹, 内田悟史¹, 多田晃浩², 田中英二², 窪島隆一郎², 石川正司¹(関西大¹, 大木工藝²)

Investigation and consideration of withstand voltage performance of EDLC based on petroleum coke-derived activated carbon including different amounts of oxygen-containing functional groups <u>Koji Yamazaki</u>¹, Satoshi Uchida¹, Akihiro Tada², Eiji Tanaka², Ryuichiro Kuboshima² and Masashi Ishikawa¹

(Kansai Univ.¹, Ohgi Technological Creation Co., Ltd.²)

1. 目的

電気二重層キャパシタ (EDLC) は電極表面にイオンが静電的に吸脱着することで充放電を行うため、電極 活物質には高比表面積を有する活性炭が用いられている.しかし、高比表面積を有する活性炭は電解液との 接触面積も大きいため電解液の分解が起こりやすく、高電圧への拡大が難しい.したがって、EDLC のエネ ルギー密度を拡大させるためには高比表面積を維持しつつ、電解液の酸化・還元分解が起こりにくい活性炭 の開発が求められている.本研究では活性炭表面に存在する酸素含有官能基が電解液の分解に与える影響に

着目し,還元処理により酸素含有官能基量を減少させた活性炭 を用いることで,安定に高電圧作動できる EDLC の構築を目的 とした.

2. 実験

電極活物質には石油コークスを原料とした約 2000 m² g⁻¹ の 比表面積を有する活性炭を用いており、これを水素雰囲気下で 還元して酸素含有官能基量の異なる活性炭を調製した¹⁾. 未処理 の活性炭, 500 および 700°C で還元処理した活性炭のそれぞれ の酸素含有官能基量は 0.50 mmol g⁻¹, 0.38 mmol g⁻¹, 0.24 mmol g⁻¹ であった. これらの活性炭, acetylene black, polyvinylidene difluoride を *N*-methylpyrrolidone に分散させた電極スラリーを etched Al に塗布して乾燥させたものを電極とした. 電解液に 1.96 mol dm⁻³ *N*,*N*,*N*-triethyl-*N*-methylammonium tetrafluoroborate / propylene carbonate (TEMABF₄/PC) を用いて, アルゴン雰囲気下 のグローブボックスで二極セルを構築し, 種々の電気化学測定 を行った.

3. 結果および考察

Fig. 1 に未処理の活性炭 (w/o treatment), 1 h の還元処理を 500°C で行った活性炭 (H₂_500), 700°C で行った活性炭 (H₂_700) の細孔径分布を示す.水素還元処理により酸素含有官 能基量の減少とともに比表面積がわずかに減少したが細孔径分 布に大きな違いは見られず, 三種類の活性炭は酸素含有官能基 量のみが異なる活性炭であることが分かった.それぞれの活性 炭を用いて作製した電極で構築した EDLC を 3.2 V で 500 h 保持させてそれぞれの EDLC の耐電圧特性を評価した. 3.2 V 保持試験中, 50 h 毎に 0 – 2.5 V の電圧範囲で充放電させて容 量の確認を行った. Fig. 2 に電圧保持時間に伴う容量保持率の推 移を示す. 500 h 後の容量保持率は w/o treatment 系で 43%, H₂_500 系で 67%, H₂_700 系で 76% であった.すなわち,活性 炭の酸素含有官能基量の減少によって電解液の酸化・還元分解 が抑制され, EDLC の耐電圧特性が向上することが明らかとな った.

1) John Collins et al., *Carbon.* **92** (2015) 193.



Fig. 1 Pore size distributions of petroleum coke-derived activated carbon including different amounts of oxygencontaining functional groups.



Fig. 2 Discharge capacitance retention of EDLC cells based on petroleum-coke derived activated carbons including different amounts of oxygen-containing functional groups during voltage floating test at 3.2 V for 500 hours..

電気二重層キャパシタの界面特性に与える電場およびイオン種の影響

〇矢野振一郎, 古山通久 (九大)

Influence of Electric Field and Ionic Species on Interfacial Properties of Electric Double Layer Capacitors Shinichiro Yano, and Michihisa Koyama (Kyushu Univ.)

1. 目的

電気二重層キャパシタ(Electric Double Layer Capacitor: EDLC)は電極表面と電解液の界面近傍の相互作用を 利用した蓄電デバイスである. 我々は,平行板グラファイト電極と LiCl 水電解液から成る EDLC を対象に, 分子動力学(MD)法を用いて外部電場の有無による電気二重層のナノ構造の変化を調べ,その電気特性への影 響を解析した¹. これに続き本研究では,外部電場の強度,および水系電解液に含まれるイオン種の差異が EDLC の界面構造,電位分布,容量-電圧(C-V)特性へ与える影響について調べたので報告する.

2. 方法

本 MD 解析の力場には水分子は SPC/E, グラファイトは cvff を適用し,分子間の相互作用はクーロンポテ ンシャルと Lennard-Jones ポテンシャルにより記述した.外部電場の強度はグラファイト電極の表面層に与え る電荷量±q e/C-atom (e:電気素量)によって変化させた.水電解液の溶質としては新たに NaCl, KCl, CsCl な どを取り入れ,イオン種による影響を調べた. MD 計算プログラムは LAMMPS を用いた.先ず電荷量 q によ って生じる電極間の水分子,各イオンの数密度の変化を求めた。次にこの数密度分布データを用いて Poisson 方程式を数値積分し電極間の電位分布を計算,電極間の電位差から EDLC の静電容量を求めた.

3. 結果および考察

図1は水電解液の溶質としてLiClとCsClを用い、同じ電極電荷密度 q=0.005e/C-atom において負極側の水 分子、各イオンの数密度分布を計算した結果を示す。何れも電極表面(z=0)から 0.2nm 程度隔てて外部ヘルム ホルツ層と呼ばれる水分子層とイオンによる層状構造が形成されているが、同図(a)のLiイオンの分布は水分 子層に接して急峻なピークを持つのに対して、同図(b)のCsイオンは水分子層の外側まで広がっていること がわかる.図2は、q=0、0.005e/C-atomの場合の各数密度分布に対する電位分布を計算、比較した結果を示す。 電場の無い q=0 においても電極表面と電解液中央部との間には電位差 PZC (Potential of Zero Charge)が生じ、 各々0.39V、0.31Vと求まり、さらに NaCl、KCl などの溶質に代えると PZC はイオン種毎に異なることがわか った.一方、EDLCの静電容量は電荷量 q によって緩やかに変化するが、イオン種による差異はほとんど認 められなかった。これらの詳細な解析結果、および考察については当日報告する。

(謝辞) 稲盛フロンティア研究センターの研究活動は,京セラ(株)の支援により行われた.本研究は,JST-ALCAの助成により行われた.関係各位に感謝する.



(1) 矢野, 古山, 日本コンピュータ化学会 2017 春季年会 講演予稿集, 1P07 (2017)

1**C**08

電界紡糸法による石炭抽出物を原料とする超微細多孔質炭素繊維の調製と キャパシタへの適用

O豊田昌宏¹, 渡邊裕貴¹, 濱口 眞基², 和田祥平², 坂本尚敏², 井上 聡則³, 衣本太郎¹, 津村朋樹¹ (大分大学¹, 神戸製鋼所², コベルコ科研³)

Preparation of ultrafine porous carbon fiber prepared from coal extract by electrospinning and its application to capacitor

Masahiro Toyoda,¹ Hiroki Watanabe,¹ Tarou Kinumoto,¹ Tomoki Tsumura,¹ Maki Hamaguchi,² Shouhei Wada,² Hisatoshi Sakamoto,² and Toshinori Inoue³ (Oita University,¹ Kobelco Steel LTD,² Kobelco Research Institute³)

1.目的

エネルギー需要環境の急速な変化に伴い,鉄鉱石の還元材や燃料として使用されているコークスの需要が 拡大すると考えられている.そこで,資源枯渇や価格高騰の問題を解消するべく,劣質炭を高温で溶媒抽出 し灰分と有機溶媒が除去されたハイパーコール(HPC: Hyper Coal)と呼ばれる石炭の製造が行われている.こ の HPC は,ピリジン等の含窒素系有機溶媒に可溶で,室温で溶液状態で使用できることから,新たな利用法 の検討が行われている.また,この溶液は導電性を示し,かつ溶媒の添加量によって粘度の調整も可能であ ることから,電界紡糸装置を用いて紡糸が可能である.電界紡糸により紡糸される繊維は,三次元構造の形

状に操作することが可能で、フィルム形状に成形できる.そこで電界紡糸によりフィルム状に成形し、得られたフィルムの熱処理炭素化を試みた. 得られた炭素化膜は均一なミクロ孔を有する 1000 m² g⁻¹程度の表面積を示し、そのフィルムのキャパシタ特性を測定したところ、300 F g⁻¹ を超える容量が得られることを見出した.炭素化膜とキャパシタの特性について報告を行う.

2. 実験

出発原料には瀝青炭由来の XS-HPC を用いた.HPC の溶融は,HPC にピリ ジンを加え,超音波攪拌を用いて行った.得られた試料の粘度は B 型粘度 計[TOKIMEC(株)]を用いて計測した.得られた粘稠溶液は,電界紡糸装置 [SNAN-01,MECC(株)]を用い、印加電圧 10~20 kV の範囲で,流量(0.7~ 1.0) × 10⁻⁴ dm³ h⁻¹,紡糸間距離 15 cm,ノズル内径 0.5 mm で紡糸を行っ た.紡糸後の炭素化処理は、フィルム形状のまま窒素雰囲気下 900 °C で 30 分間保持することにより行い、その後室温まで放冷した.炭素化処理で得られたフィルムの形態観察は FE-SEM を用い、表面特性は 77 K での窒素ガ ス吸脱着測定により行った.また、エネルギー貯蔵材料としての検討につ いては、電気二重層キャパシタ(Electric double layer capacitor : EDLC) の特性評価を 3 極式セルを用いて行った.電極には、炭素化処理で得られ

たフィルムを直径1 cm の円形に打ち抜いたものを使用した. 測定は, 電解液に 40 %硫酸を用い, 参照電極は Ag | AgC1 | 3 mol dm⁻³ NaC1 基準電極, 対極に白金電極を用いて行った. サン プルコードは, (用いたホスト炭素)-(粘度 mPa s⁻¹)とした.

3. 結果および考察

XS-HPC にピリジンを添加することにより 500 ~ 800 mPa s⁻¹の粘度に調整した溶液から電界紡糸を行った.得られた炭素前駆体シートは炭素化の工程の後もフィルム形状を維持した(Fig. 1).窒素ガス吸脱着測定から XS-800の比表面積を求めたところ 959 m² g⁻¹と高い比表面積が得られた.そのフィルムを EDLC の電極として用いて充放電特性を検討した結果を Fig. 2 に示す.電流密度 Fig.が 100 mA g⁻¹の時,300 F g⁻¹を示した. prep



Fig. 1 SEM images for electrospun HPC carbon fibers a) carbonized film and b) its enlarged view



Fig. 2 Galvanostatic charge/discharge curves of EDLCs prepared from electrospun HPC carbon fibers

メソポーラスカーボンを用いた電気二重層キャパシタの耐久性

〇加登裕也, 曽根田靖 (産総研・創エネルギー)

Durability of the mesoporous carbons for electric double layer capacitors Yuya Kado and Yasushi Soneda (AIST)

1. 目的

MgO 鋳型法により作製されたメソポーラスカーボンは、高比表面積を有するとともにメソ孔に富む多孔質 材料であるため、キャパシタ用電極材料として有望である⁽¹⁾.メソ孔を多く有することから、電気二重層キャ パシタに通常用いられるミクロ孔性活性炭に比べ、優れたレート特性および低温特性を示すことがこれまで に判明している⁽²⁾⁻⁽⁴⁾.しかし、耐電圧性能や耐久性については詳しく検討されていない.本研究では、MgO 鋳型メソポーラスカーボンを用いた電気二重層キャパシタの耐久試験を行い、細孔構造が耐久性に与える影響について検討を行った.

2. 実験

クエン酸マグネシウム原料から 900℃ で調製された MgO 鋳型メソポーラスカーボン CNovel® (東洋炭素株 式会社)を,アセチレンブラック,PTFE と重量比 90:5:5 で混錬した後,圧延ローラーによって厚さ約 100 または 200 μm のシート状に成形し,直径 16 mm の円盤状に打錠することで電極を作製した.電気化学測定 は,2電極式ラミネート型セルを用いて行い,集電体としてエッチドアルミ箔,電解液として1 Mの TEABF4/PC 溶液を使用した.また,細孔構造の評価は,窒素ガスの吸着等温線測定により行った.

3. 結果および考察

フロート耐久試験(3.0 V / 70 ℃ / 100 h)を行い、試験前 後において、充放電測定および窒素吸着等温線測定を行う ことで、細孔閉塞の観点からメソポーラスカーボンの容量 劣化挙動について考察を行った. 0.1 A g⁻¹における初期容 量は 20.9 Fg⁻¹ であったのに対し、フロート耐久試験後には 18.4 Fg⁻¹となり,約88%の容量を維持した.図1に,OSDFT 法により計算したフロート耐久試験前後における CNovel 電極の細孔径分布を示す.フロート試験後には正極,負極 ともに細孔容積が減少しており, 電解液等の分解生成物に よる細孔閉塞が進行していると考えられる. 正極と負極で 比較すると、細孔容積の減少は負極の方が顕著であり、容 量劣化に対して負極が支配的であることが示唆される.次 に、ミクロ孔領域 (2 nm 以下)とメソ孔領域 (2 nm 以上)を 比較すると、ミクロ孔は容積が減少するもののサイズの変 化がほとんど見られないのに対して、メソ孔は容積の減少 とともにサイズも小さくなった.この結果から,分解生成 物は、ミクロ孔では細孔の入り口付近に堆積することで細 孔を塞ぐのに対して、メソ孔ではその内壁に堆積している



図 1 フロート耐久試験前後の CNovel 電極 の細孔径分布 (QSDFT 法)

と考えられる.なお、当日はミクロ孔性活性炭と比較検討した結果についても議論する.

謝辞 本研究の一部は、東洋炭素株式会社との共同研究により行われました.

参考文献

(1) T. Morishita, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Przepiórski, A. W. Morawski, H. Konno, and M. Inagaki, *Carbon*, **48** 2690 (2010). (2) Y. Kado, K. Imoto, Y. Soneda, and N. Yoshizawa, *J. Power Sources*, **271**, 377 (2014). (3) Y. Kado, Y. Soneda, and N. Yoshizawa, *J. Power Sources*, **276**, 176 (2015). (4) Y. Kado, K. Imoto, Y. Soneda, and N. Yoshizawa, *J. Power Sources*, **305**, 128 (2016).

挿入型金属有機構造体電極材料を用いた次世代型キャパシタ

〇荻原信宏 (株式会社 豊田中央研究所)

Next-Generation Capacitors Utilizing Intercalated Metal-Organic Framework Electrode Materials <u>Nobuhiro Ogihara</u> (Toyota Central R&D Lab., Inc.,)

1. 目的

電気二重層を電荷貯蔵とする高比表面積を有する活性炭正極と,低電位領域(0~2 V vs. Li/Li⁺)においてイン ターカレーション反応を示す負極からなる Li 系非対称型キャパシタが提案されている.これは低抵抗で大電 流の出し入れに優れた電気二重層を利用するキャパシタの特徴と,高電圧で高エネルギー密度化が可能な電 池の特徴を組み合わせた次世代型キャパシタである.我々は新規電極材料として芳香族系ジカルボン酸 Li 塩 からなる Li 挿入可能な金属有機構造体(intercalated metal-organic framework, iMOF)を検討してきた¹⁻³. iMOF 電極は黒鉛や Li₄Ti₅O₁₂などの既存負極材料の中間的な電位領域の 0.5~1.0 V において,Fig. 1a に示したよう に充放電し,その際の体積変化率が非常に小さいことが特徴である.そして, iMOF 負極と活性炭正極から なる非対称型キャパシタを構築し(Fig. 1b),既存キャパシタの体積エネルギー密度を上回る性能であることを 見出した⁴.本発表では提案材料の高性能化に向けた材料・電極設計と電気化学挙動について説明し, iMOF 負極を用いた高エネルギー密度で高い安全性を有するキャパシタの特徴と性能について紹介する.

2. 実験

アルコール溶媒下,水酸化リチウムとジカルボン 酸体(代表的骨格として 2,6-ナフタレンジカルボン 酸, 2,6-Naph(COOH)₂)とのイオン交換反応によりジ カルボン酸 Li 塩(2,6-Naph(COOLi)₂)を得た.サンプ ルの結晶構造は,XRD およびリートベルト解析に より決定した.2,6-Naph(COOLi)₂負極と活性炭正極, 1M LiPF₆ EC/DMC/EMC (30/40/30 vol.%)電解液を用 いてセルを作製し,電圧範囲 1.5-3.8 V,電流密度 1C(1 時間放電)~60C(1 分放電)相当で評価した.

3. 結果および考察

iMOF 材料は分子の自己集合により, π スタック 相互作用でパッキングされた有機層と, LiO₄四面体 構造の無機層からなる有機-無機積層構造を形成す る. 0.8 V 付近で可逆な 2 電子反応(220 mAh g⁻¹)の リチウムインターカレーション反応を示すことが 確認され, その際の体積変化率は 0.33%と非常に小 さいことが分かった.

iMOF 負極および活性炭正極からなる非対称型キャパシタにおいて,エネルギー密度 60 Wh L⁻¹,パワー密度 2.3 kW L⁻¹を発現した.このエネルギー密度は,両極に活性炭を用いた電気二重層キャパシタの 5~6 倍に相当し,活性炭と黒鉛からなるリチウムイオンキャパシタよりも大きな値である.



Fig.1 (a) Schematic illustration of redox mechanism for crystalline iMOF. (b) Comparison of charge-discharge carves of iMOF electrode, with those of other electrodes for asymmetric capacitors. The capacity is expressed by normalizing.

参考文献

- (1) N. Ogihara, T. Yasuda, Y. Kishida, T. Ohsuna, K. Miyamoto and N. Ohba, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 53, 11467 (2014).
- (2) T. Yasuda and N. Ogihara, Chem. Commun., 50, 11565 (2014).
- (3) N. Ogihara and Y. Kishida, Electrochemistry, 83, 861 (2015).
- (4) N. Ogihara, Y. Ozawa and O. Hiruta, J. Mater. Chem. A, 4, 3398 (2016).

750V 対応次世代高機能型アルミ電解コンデンサの開発

〇清水 真(三重大)

Exploration into New Aluminum Electrolytic Capacitors of High Performance <u>Makoto Shimizu</u> (Mie Univ.)

1. 目的

次世代送電網「スマートグリッド」を制御する電子機器、最近の IT 機器、家庭用電気機器、いずれもパワ ーエレクトロニクス装置がそれらの心臓部である。それらの重要な電子部品の一つとしてアルミ電解コンデ ンサが多数使われている。昨今のエコエネルギーを達するには、アルミ電解コンデンサの性能の革新的向上 が喫緊の課題である。アルミ電解コンデンサは、酸化アルミの誘電体皮膜をセパレータで絶縁した構成に駆 動用電解液を含浸した構造である。このアルミ電解コンデンサの電気性能を支配する最も重要な構成要素は、 電解質であり、1)水、有機溶媒などの溶媒、2)二塩基酸、3)中和塩基、各種アミン、添加剤各種からなる。 中でも電解質として用いられる二塩基酸の構造でコンデンサの性能が顕著に変わり、この構造最適化が高性 能化へのポイントであった。従来のアルミ電解コンデンサは、1,6-DDA およびセバシン酸等の高級二塩基酸、 中和塩基及び添加剤からなる電解液を用いていたが、長寿命化と低損失化等の性能改良には限界があった。 本研究では、極性エーテル部位を分子構造に複数導入し、かつカルボキシル基のα-位に置換基を導入した高 級二塩基酸を電解質とすることにより、耐電圧 750Vを目指し、検討した¹。

2. 実験

目標性能「105℃ 800V-5000時間」を目指し、昨年度までに開発した一段階での二塩基酸合成法を用いて、 様々な新規二塩基酸および多塩基酸の合成を行った。また、目標価格「5000円/kg」を考慮し、より安価で かつα位に置換基を有するカルボン酸として、2-ブロモアルキルカルボン酸を選択し、反応を行った。今回 合成したサンプルを用いてアンモニウム塩に中和した後、アルミコンデンサ用電解液を調製し、各電解液に ついて、800Vの耐電圧を有する陽極酸化皮膜を形成した電極箔を105℃電解液に浸漬し、0.1mA/cm²での定電 流にて電圧を上昇させ、火花発生電圧(電解液の耐電圧)を測定した。

3. 結果および考察

耐熱性:高温雰囲気にて溶媒であるエチレングリコール等とエステル 化反応および中和塩基であるアンモニアとのアミド化反応、電解液の比 抵抗上昇などの特性劣化が起こるため、長寿命化が困難であった(右図)。 これを解決するために、カルボキシル基の α 位に分岐鎖を有するジカ ルボン酸の新規合成手法を提案し実証した。

耐電圧:標準品であるセバシン酸、新たに合成した PPG 系二塩基酸、PEG 系二塩基酸について耐電圧を測 定した結果を、代表例として示す。最も一般的なセバ シン酸 494V に対し、PPG 系二塩基酸が 750V 以上と極 めて優れた耐電圧を示すことを見出した。一方で PEG 系二塩基酸においては分子量が PPG 系と大きく違わな いにも関わらず耐電圧はほぼゼロに等しい結果とな った(表1)。

上述のように極性を有する「複数のエーテル部位 (-O-)」を基本骨格構造に導入し、かつカルボキシル基 のα位に置換基を導入した高級二塩基酸を電解質とす ることにより、分子量を大きくしても、溶媒への溶解 性を維持し、高耐電圧化、かつ熱安定性に優れること を見出した。

(1) I. Mizota, S. Umeshima, S. Matsunaga, R. Isomura, K. Nakahama, M. Shimizu, Y. Yokomori, T. Umemura, N. Kuroki, J. Kiyosawa, H. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 1368 (2016).



衣 I 二塩基酸の万丁博垣とての副电圧					
電解質	構造式	分子量	耐電圧(V)		
セバシン酸(標準品)	о о но () ₈ он	202	494		
PPG 系二塩基酸		1,228	750 以上		
PEG 系二塩基酸	но с с с с с с с с с с с с с с с с с с с	1,214	20		

1C22 種々の酸化状態の酸化グラフェン電極の電気化学キャパシタ特性

〇鯉沼陸央, 粟屋恵介, 伊田進太郎 (熊本大自然科学)

Electrochemical capacitor characteristics of graphene oxide electrodes for various oxidation states <u>Michio Koinuma</u>, Keisuke Awaya, and Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

1. 目的

酸化グラファイトや酸化グラフェン(GO)の凝集体の電気化学的特性は、表面に存在するエポキシ基やカル ボキシル基などの酸素官能基、表面欠陥に大きく依存する。GOの表面状態を変化することによって、電気 的特性や発光特性のみならず、電気化学的特性も制御できるものと考えられる。Hummers 法などの一般的な GO 作製法では、GO の酸化の程度を厳密に制御することは困難であり、また GO 内に不純物が含まれてしま うなどの欠点がある。それに対して、グラファイト電極に純水中で高電圧を引加する方法では、電極表面に 純粋な GO を作製することができ、さらに、引加電圧を制御することで、GO の酸化の程度も容易に制御する ことが可能であることを明らかにしてきた(1)。また、作製時に用いる電解質の種類や pH を変えることで、 電極表面に存在する酸素官能基や炭素の化学状態を制御することができ、炭素の化学状態が電気化学キャパ シタンスに大きく依存することが判明した(2)。炭素の化学状態を厳密に評価するためにはX線光電子分光法 (XPS)による C1s 分析が最も有効であり(3)、XPS から得た知見を基にして、酸化グラフェンの電気化学キャ パシタ特性の機構について検討した。

2. 実験

グラッシーカーボン電極をH₂SO₄、Na₂SO₄、KOH、NaNO₃、NaCl などの水溶液中において、1~2V 程度の 電圧を引加し作製した電極を酸化グラファイト電極(GtO)とした。GtO を種々の溶液中で還元して作製した電 極を rGtO とした。これらの酸化—還元を繰り返して作製した電極の表面組成を XPS で評価し、サイクリッ クボルタモグラムによって電気化学キャパシンス特性を評価した。また、電極表面の構造(表面粗さ)は AFM を用いて測定した。

結果および考察

Na₂SO₄溶液を電解質溶液として作製した電極では、酸化還元を繰り返すことによって、電気化学キャパシ タが増加することがわかった。この電気化学キャパシタの増加は、XPSの測定結果から、電極表面に存在す る欠陥サイトが大きく影響を与えていると推測した(1)。今回は、電解質溶液の種類によって、電気化学キャ パシタと電極表面の化学状態を評価した。Fig.1 は電解質に NaCl と NaNO₃を用いて作製した電極のサイクリ ックボルタモグラムとそのボルタモグラムから見積もった電気化学キャパシタの量を示している。NaCl を電 解質溶液に用いた場合には、電気化学キャパシタの増加がみられたが、NaNO₃の場合には、ほとんど電流が 流れなかった。また、NaCl の場合、電気化学キャパシタが出現するのは、電気化学的に還元処理を行った場

合であり、酸化後では、ほとんど電 気化学キャパシタは出現しなかった。 XPSによる表面分析によると、NaCl を電解質溶液に用いた場合、電気化 学酸化還元を繰り返すことで、表面 での欠陥サイトの増加が起こるが、 NaNO₃の場合では、欠陥サイトが出 現しないことがわかった。これらの 結果からも酸化グラフェン電極での 電気化学キャパシタには、表面の欠 陥サイトが重要であることが示唆さ れた。





Fig. 1 a) CV curves of $r_{10}GCO$ electrolyzed at +2.5 V (vs. Ag/AgCl) and -1.1 V for 5 minutes in 0.1 M NaCl and 0.1 M NaNO₃. (b) Specific capacitances of GCO_n and r_nGCO .

(1) Y. Matsumoto et al. J. Electroanal. Chem (2013), 704, 233-241. H. Tateishi et al. Carbon (2014), 76, 40-45.

- (2) K. Awaya et al. Chem. Lett. in press
- (3) M. Koinuma et al. Chem. Lett. (2013), 42(8), 924-926.

アリールトリフルオロボラート系イオン液体を用いた電気二重層キャパシタ

〇五福浩明, 岩崎和紀, 津田哲哉, 桑畑 進(阪大院工)

Electric Double Layer Capacitors with Aryltrifluoroborate-Based Ionic Liquid Electrolytes <u>Hiroaki Gofuku</u>, Kazuki Iwasaki, Tetsuya Tsuda, and Susumu Kuwabata (Graduate School of Engineering, Osaka University)

1. 目的

当研究グループでは、様々な置換基を導入できるアニオン種であるアリールトリフルオロボラート ([ArBF₃]⁻)に着目し、適当なカチオンと組み合わせて新たなイオン液体(IL)の設計や合成を行ってきた¹. なかでも、フェニルトリフルオロボラート([PhBF₃]⁻) 系 IL は[BF₄]⁻系に匹敵する溶液物性を示すことに加え て、フェニル基を有しているため、芳香環への官能基の導入による分子レベルでの物性制御や π 電子の効果 による特異な電極界面反応の発現も期待できる.本研究では、[PhBF₃]⁻を有する IL を電解液とした電気二重 層キャパシタ(EDLC)を作製し、アニオンの構造が活性炭電極の容量やサイクル特性に与える影響について 調査した.

2. 実験

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム フェニルトリフルオロボラート ([C4mim][PhBF3]) は既報を参考にして 合成した¹. EDLC 用電解液としての評価は、三極式ビーカーセルを用いた電気化学測定により行った.作用 極には活性炭電極、対極に白金メッシュを用い、参照極にはバイコールガラスにより底面を封止したガラス 管に 0.05 M Ag[N(SO₂CF₃)₂]/[C4mim][N(SO₂CF₃)₂]溶液を注入して、Ag線を浸漬させたものを使用した.全ての 実験はアルゴン雰囲気のグローブボックス内 (H₂O, O₂<1 ppm) で行った.なお、対照実験用の電解液には、 カチオン種が同じであり、良好な電気化学特性を示す[C4mim][BF4]を使用した.

3. 結果および考察

上述した 2 種類の IL の電気化学的安定性を評価するた め、 グラッシーカーボン電極を用いて電位窓を測定したと ころ、[C4mim][BF4]では 4.47 V、[C4mim][PhBF3]では 3.65 V であった. この差異は, 量子化学計算の結果からアニオン 種の HOMO レベルの差を反映したものであることが分か った. [C4mim][PhBF3]を電解液に用いた EDLC は [C4mim][BF4]には及ばないものの、水系を超える高い電圧 での駆動が期待できるため、これらの電解液を用いて作動 電位範囲 1.0 V, 電解液温度 333 K の条件下で充放電試験を 行った(Fig. 1). イオン伝導率は[C₄mim][PhBF₃](7.06 mS 方が高いため、[C4mim][BF4]において、より良好な充放電 挙動が得られると予想されたが、0.1 および 1.0 A·g-1 の充放 電電流密度では、どちらも[C₄mim][PhBF₃]の方 20 F·g⁻¹ 程 度大きな放電容量を示した.両 IL のカチオン種は [C₄mim]⁺であるため、アニオン種の差異が充放電挙動に影 響を及ぼしていることは間違いなく、特異な挙動は [PhBF₄]に存在するフェニル基によるものである可能性が 高い. これを明らかとするため、充放電時におけるアニオ ン種の電極表面上での電気化学挙動について、より詳細に 調査したところ、アニオンの吸脱着挙動に違いがあること を示唆する結果が得られた.



Fig. 1 Charge-discharge profiles of three electrode-type EDLC cells with (–) $[C_4mim][PhBF_3]$ or (–) $[C_4mim][BF_4]$ at 333 K. The charge-discharge current densities were (a) 0.1 A·g⁻¹ and (b) 1.0 A·g⁻¹.

(1) K. Iwasaki, K. Yoshii, S. Tsuzuki, H. Matsumoto, T. Tsuda,
S. Kuwabata, Abstracts of 3rd International Conference on Ionic
Liquids in Separation and Purification Technology, Kuala Lumpur, Malaysia, January 8-10, 2017, P024.

電気化学酸化還元を利用したオール酸化グラフェンスーパーキャパシタの開発

〇黒木るり子, 緒方盟子, 鯉沼陸央, 伊田進太郎 (熊大院自然)

Development of super capacitor composed of all graphene oxide with electrochemical oxidation-reduction Ruriko Kurogi¹, Chikako Ogata¹, Michio Koinuma¹, and Shintaro Ida¹ (Kumamoto Univ.¹)

1. 目的

ポータブルでフレキシブルなウェアラブルエレクトロニクスが普及するにつれ,軽量で柔軟性のあるスー パーキャパシタの需要がさらに高まってきている.スーパーキャパシタの低エネルギー密度の克服のために, 注目されている酸化グラフェン(GO)は、グラフェン骨格上に酸素官能基を有した二次元シートであり、電 子絶縁性・プロトン伝導性を示すことから、スーパーキャパシタの固体電解質への利用が考えられている.ま た、還元した GO (rGO)は、高い比表面積・電子伝導性であるため、従来の活性炭に代わる電極材料として 研究が進められている.これらの観点から、新しいコンセプトとして実証された rGO (電極)/GO (固体電解 質)/rGO (電極)スーパーキャパシタ(GOSC)は、固体型オールカーボンデバイスとして大きな注目を集め ている.この GOSC は、GO 膜の両面の光照射によって容易に製造され、膜と電極が一体となったユニークな 構造を持つ一方、低い静電容量、高い内部抵抗が課題である[1].これまでの研究で、我々は①電気化学酸化・ 還元法を用いて作製した rGO 電極が高い擬似容量を示すこと、②H₂SO4 添加 GO ナノシートが高いプロトン 伝導度を示すことを見出してきた[2].これらのことより、本研究では GO/H₂SO4 固体電解質膜、光還元法及び 電気化学酸化・還元法を組み合わせて作製した活性化 rGO 電極からなるデバイスを作製し、電気化学特性の 調査を行った[3].

2. 実験

GO は、KMnO4 を酸化剤に用いる Hummers 法によって合成した. H₂SO₄を添加した GO 分散溶液を吸引ろ過することで GO/H₂SO₄ハイ ブリット自立膜(sGO)を得た.得られた sGO 両面に 3 h ずつ光還元す ることで sGOSC を作製した.さらに sGOSC を様々な電圧(-1.0~1.0, -1.2~1.2, -1.5~1.5, -1.7~1.7 V)で各回数(10, 30, 50, 70)CV スキャンを繰 り返すことで, esGOSC を作製した. sGOSC, esGOSC は、電気化学試 験(CV, 充放電), impedance, SEM, XRD, XPS を用いて評価・解析を行 った.

3. 結果および考察

sGOSCをCV測定した結果,キャパシタに特徴的な矩形型のボルタモ グラムが得られ,その静電容量は0.7 mF/cm²であった(H₂SO₄を添加しな いGOSCの6.8 倍).これは,①高いプロトン伝導度,②電気二重層容量 の増加,③H₂SO₄がスペーサーとして機能することで rGO 層間が広がり イオン拡散がスムーズになったためと考えられる.

esGOSC を CV 測定した結果, 電気化学酸化還元の電圧・サイクル数 を増加させると, それに伴い静電容量は増加した(Fig. 1 and Fig. 2). 1.7 V50 サイクルのとき最大で約 8.9 mF/cm²の静電容量が得られ, 1 V/s と いった速い掃引速度にも応答することがわかった. XPS 分析より, 擬似容 量に寄与する活性サイトが CH 欠陥サイトであることを明らかにした. esGOSC-1.7 (50)は膜抵抗 12 Ω , 時定数 1.5 s, もれ電流 4.7 μ A, エネル ギー密度 2.3×10⁻³ Wh/cm³, 出力密度 5.24 W/cm³の優れたキャパシタ 性能を有する事もわかった. さらに esGOSC-1.7 (50)に対して充放電サイ クル試験を行い, 100 サイクルで初期容量保持率 90%を確認した.

[2] K. Hatakeyama et al. Chem. Commun. 50, 14527 (2014)



Fig. 1. CV profiles acquired at a scan rate of 0.5 V/s for esGOSC-x(10) prepared over various voltage ranges.



Fig. 2. CV profiles acquired at a scan rate of 0.5 V/s for esGOSC-1.7(y) prepared using various cycles.

^[1] C. Ogata et al. Chem. Commun. 52, 3919 (2016)

^[3] C. Ogata et al. ACS Appl. Mater. & Interfaces. accepted

シームレス活性炭電極を用いた EDLC の高電圧充電に伴うガス発生分析

O白石壮志¹, 眞板裕幸¹, 大山遼平¹, 畠山義清¹, 塚田豪彦²(群馬大院理エ¹, アイオン²)

Analysis of Gas Evolution at High Voltage Charge for EDLC with Seamless Activated Carbon Electrode

Soshi Shiraishi,¹ Hiroyuki Maita,¹ Ryohei Oyama,¹ Yoshikiyo Hatakeyama,¹ and Hidehiko Tsukada² (Gunma Univ.,¹ AION ²)

1. 目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)の高エネルギー密度を向上するには、容量な らびに最大電圧(耐電圧)を改善する必要がある。我々は、活性炭電極の構造 をシームレス化することで、EDLCの高電圧充電耐性を改善することができた^{1.2)}。 Fig.1に典型的なシームレス活性炭電極の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。 シームレス活性炭電極は電極内部の電気的ネットワークが強固なため、3 V 以 上の高電圧充電でもEDLCの内部抵抗が増加しにくい。しかし、シームレス活性 炭には電極界面での電気分解そのものを抑制する効果はないため、分解生成 物の析出ならびにガス発生によって容量が低下するという課題がある。一方、シ ームレス活性炭電極はバインダーや導電補助剤を含まないため、劣化解析用の モデル電極としても有用である³⁾。本発表では、シームレス活性炭電極を用いた EDLCの高電圧充電フロート試験に伴うガス発生挙動について調べた結果につ いて報告する。



Fig.1 SEM images of seamless activated carbon electrode

2. 実験

多孔質フェノール樹脂(ミクロライト、アイオン製)をディスク状に切り出し、窒素雰囲気下800℃で1時間保持することで炭素化した。この炭素化物を二酸化炭素雰囲気下900℃で所定保持することで賦活し、直径16 mmのシームレス活性炭電極(MLAC)を調製した(BET 比表面積:約1900 m²g⁻¹)。容量測定・高電圧耐久試験・セル内圧力測定については、圧力計付き二極式密閉セルを用いて行った。電解液には1.0Mのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸を含んだプロピレンカーボネート(TEMABF₄/PC)溶液を用いた。容量は定電流法(80 mAg⁻¹,評価電圧0~2.5 V,40 °C)により算出し、耐久試験はセルに70 °C下で3.5 V の電圧を100時間印加するフロート法により行った。

3. 結果および考察

MLAC を用いた EDLC セルの初期重量比容量は 31 Fg⁻¹、フロート耐久試験後の容量維持率は 74%であった (EDLC 用活性炭 YP50F を ポリテトラフルオロエチレン系バインダーによって成型した電極では容 量維持率は 20%以下である)。Fig.2(a)に MLAC を用いた EDLC セル のフロート耐久試験中の圧力変化を示す。フロート中にガス発生によ ってセル内部の圧力が上昇することが確認された。なお、分解ガスの 発生速度は Fig.2(b)に示すフロート中の漏れ電流と対応していること が分かる。発生ガスをガスクロマトグラフィーによって分析すると、主成 分は CO、CO2、H2 であった。ガス発生量ならびにガス組成とフロート電 圧との相関の詳細については当日に発表する予定である。



Fig.2 Dependence of (a) pressure change and (b) leakage current on floating time $(3.5 \text{ V}, 70 \text{ }^{\circ}\text{C})$ of EDLC using seamless activated carbon electrodes

- (1) S. Shiraishi, Boletín del Grupo Español del Carbón, 28, 18-24 (2013).
- (2) 白石, セラミックス, **50**, No.8, 633-636 (2015).
- (3) 白石, 神谷, 遠藤, 塚田, 第 42 回炭素材料学会年会 要旨集, 3A02 (2015).

謝辞 本研究の一部は、JSPS 科研費 基盤研究(B)「17H03123」の援助により行われた。関係各位に深く感謝する。

NiCo2S4@MnS 複合体及び活性炭を用いた高性能の非対称型全固体フレキシブルスーパ キャパシタ

〇張志国(D3), 黄暁(D3), 馬廷麗(九工大院,馬研)

All-solid-state flexible asymmetric supercapacitors with high energy and power densities based on NiCo₂S₄@MnS and active carbon <u>Zhiguo Zhang</u>, Xiao Huang, and Tingli Ma (Kyushu Inst. Tech. , Ma lab)

1. Introduction

As one of the green and low cost energy storage devices, supercapacitors have attracted lots of attention due to their merits of higher energy density than traditional capacitors and larger power density than batteries [1]. However, the energy density of supercapacitor is relatively low, which impedes their practical applications in many fields [2]. Developing appropriate electrode materials with high specific capacitance is important to improve the energy density of supercapacitors [3]. Recently, transitional metal sulphides have been recognized as ideal candidates for supercapacitors because they have better conductivity and electrochemical performance than conventional transitional metal oxides and conductive polymers [4].

Herein, we designed and synthesized $NiCo_2S_4@MnS$ composite with core-shell structure on a carbon cloth substrate (CC) by hydrothermal reaction. The electrode showed outstanding electrochemical performance in 3-eletrode system and asymmetric supercapacitor.

2. Experimental

Specifically needle array of NiCo precursor (NCP) in situ grown on carbon cloth was firstly prepared by hydrothermal reaction. Subsequently, MnS nanosheets were anchored on the array surface without destroying the morphology. Meanwhile, the sulfurization of NCP precursor to form NCS was also realized simultaneously.

3. Results and discussion

From the Figure 1, it can be seen that the solid nanofiber structure is retained (a and b). Moreover, the surface of $NiCo_2S_4@MnS/CC$ is very coarse, which consists of intersected MS sheets. The $NiCo_2S_4$ core is decorated with much smaller and thinner MS sheets to form core shell structure, which is expected to have a much more effective surface for redox reaction. As a result, the charges from MS in electrochemical process can be transferred from core to current collector more efficiently, resulting in enhanced usage of MnS. The device exhibits a maximum energy density of



23.3 Wh kg⁻¹ at a power density of 725 W kg⁻¹ and its maximum power density is 7.25 kW kg⁻¹ when energy density is 5.11 Wh kg⁻¹, which are higher than other reports [3, 4-7].

The stability of asymmetric supercapacitor was conducted by consecutive charge and discharge test at different current densities in a potential of 0-1.45 V. In the first 1500 cycles, the capacitance of the device gradually decreases at discharge current density of 4 A g⁻¹, which is probably caused by the slow activation process of the electrode material. When the current density is increased to 10 A/g, the capacitance of the device decreases monotonically. However, the capacitance instantaneously recovers as the current density returns to 4 A g⁻¹. Finally, the capacitance retention of 68.7% was realized after 8000 cycles. The GCD curves without noticeable changes in inset also suggest the excellent stability of the device.

References

- (1) J. Liang, K. Xi, G. Tan, S. Chen, T. Zhao, P.R. Coxon, J. Lu, Nano Energy, 27 (2016) 457-465.
- (2) N. Choudhary, C. Li, J. Moore, N. Nagaiah, L. Zhai, Y. Jung, J. Thomas, Advanced Materials, (2017) 1605336-n/a.
- (3) W. He, C. Wang, F. Zhuge, X. Deng, X. Xu, T. Zhai, Nano Energy, 35 (2017) 242-250.
- (4) J. Guo, X. Zhang, Y. Sun, X. Zhang, L. Tang, X. Zhang, Journal of Power Sources, 355 (2017) 31-35.
- (5) X. Xiong, G. Waller, D. Ding, D. Chen, B. Rainwater, B. Zhao, Z. Wang, M. Liu, Nano Energy, 16 (2015) 71-80.
- (6) X. Wang, W.S. Liu, X. Lu, P.S. Lee, Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 23114-23119.
- (7) Z. Zeng, D. Wang, J. Zhu, F. Xiao, Y. Li, X. Zhu, CrystEngComm, 18 (2016) 2363-2374.
- (8) X. Huang, Z. Zhang, H. Li, Y. Zhao, H. Wang, T. Ma, Journal of Alloys and Compounds, 722 (2017) 662-668.

WO2.72/Carbon Cloth を用いたフレキシブル固体スーパキャパシタ

〇黄暁, 張志国, 馬廷麗(九工大院, 馬研)

WO_{2.72}/Carbon Cloth Electrode for Flexible Solid–State Supercapacitors <u>Xiao Huang</u>, Zhiguo Zhang, and Tingli Ma (Kyushu Inst. Tech., Ma lab)

1. Introduction

Despite the high power density and long cycle life, the lower energy density still hinders the widespread practical application of supercapacitors when compared to batteries.^[1-2] According to the formula of $E=0.5CV^2$, One way to achieve this goal is to assemble asymmetric supercapacitors (ASCs).^[3]

Herein, we designed and fabricated a flexible solid state supercapacitor, the structure is as follows: $WO_{2.72}/Carbon$ Cloth | poly (vinyl alcohol)/LiCl gel | Active Carbon/Carbon Cloth ($WO_{2.72}/CC$ | PVA/LiCl gel | /AC/CC). We also measured the electrochemical performance of the obtained materials and devices. The results will be reported.

2. Experimental

The electrode of WO_{2.72}/CC was obtained by immersing pre-treated carbon cloth in 50 mL solution, containing 50 mL absolute ethanol and 0.05 g WCl₆ at 180 °C for 24h. The asymmetric supercapacitors (ASCs) were fabricated, sandwiching the PVA/LiCl gel electrolyte between two electrodes (WO_{2.72}/CC is as positive electrode and AC/CC is as negative electrode, respectively).

3. Results and discussion

Fig.1 shows the ASCs device structure by using WO_{2.72}/CC and AC/CC as positive and negative electrodes, respectively. The CV curves show quasi-rectangular shape with weak redox peaks due to the combination of WO2.72 pseudocapacitive and electric double-layer capacitance (EDLC) properties carbon.^[4] The galvanostatic of activated charge-discharge (GCD) curves show obvious platform along with IR (I = current, R = resistance) drops due to the internal resistance and inferior electrons transport and collection of carbon cloth, compared to metal based substrate.^[5] The specific capacity (Cs) calculated from the discharge curves is 90 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹, still remaining 40 F g⁻¹ at current density of 30 A g⁻¹.



The Ragon plot compares the energy density change trend toward power density. The highest energy density can reach up to 28 Wh kg⁻¹ at power density of 750 W kg⁻¹ (1 A g⁻¹). Even as the power density increases to 22.35 kW kg⁻¹, the energy density still remains 12.5 Wh kg⁻¹, when the current density is increased from 1 to 30 A g⁻¹. The energy density is substantially higher than those of other ASCs, which is reported.^[6-7] The cycle performance of the ASCs was further investigated by repeating the charge/discharge tests within the electrochemical window of 0~1.5 V at a current density of 2.75 A g⁻¹. The initial specific capacity of the ASCs is 81 F g⁻¹ and it shows good stability with 81% capacity retention after 10000 cycles.

Reference

- (1) A. Burke, J. Power Sources. 91, 1 (2000).
- (2) P. J. Hall, E. J. Bain, Energy Policy. 36, 12 (2008).
- (3) N. Choudhary, Y. Jung, J. Thomas, Adv. Mater., 29, 21 (2017).
- (4) H. Quan, B. Cheng, Electrochimi. Acta. 210, 557(2016).
- (5) G. Wang, H. Wang, Y. Li, Adv. Mater., 26, 17 (2014).
- (6) Y. Jin, H. Y. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5, 8 (2013).
- (7) D. Jonathon, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 10 (2012).

銅ナノワイヤー電極の電気化学特性とその蓄電能の評価

○菅原 陽輔¹, 星野 勝義¹ (千葉大院・融合¹)

Electrochemical property and Evaluation of Copper nanowire electrodes <u>Yosuke Sugawara</u>,¹ Katuyoshi Hoshino,¹ (Chiba Univ.,¹)

1. 目的

近年、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタに代表される蓄電素子が精力的に研究されており、蓄 電素子は身の回りの電子機器や自動車、さらには太陽光発電などの補助電源などにも使われている。そして 近年、その蓄電素子にナノ構造を導入することで、放電容量等を格段に上げる研究が進められている。ナノ 構造を導入する理由は、蓄電素子の電極材料として重要なパラメータである実表面積が拡大され、かつナノ 空間を利用することで高速イオン輸送を利用できるという利点があるためである。その中でも金属ナノワイ ヤーを利用しようとする研究があるが、金属ナノワイヤーの作製法はテンプレート法が主流であり、高価な テンプレートを使う上に使い捨てという欠点がある。そのような中、本研究室では電解を利用した自己組織 化法で銅ナノワイヤー(CuNW)が作製できることを報告した¹⁾。そして CuNW が透明導電フィルムのフィラー となることも報告した²⁾。そこで今回の報告では蓄電素子電極としての応用可能性について検討を行ったの で、その結果について報告する。

2. 実験

CuNW 電極は次の手順により作製した。テトラアンミン銅錯体の アンモニア水溶液に、ITO と白金板を浸漬し、参照電極 SCE に対し て ITO 動作電極に-1.45 V の電位を印加することにより自己組織的 に CuNW を形成した。作製した CuNW の形態は、走査型電子顕微 鏡(SEM)により観察した。CuNW の蓄電素子電極としての特性は、3 電極式の電解セルを用いたサイクリックボルタンメトリー(作動電 圧の決定)および定電流充放電測定を行うことにより検討した。

3. 結果および考察

Fig. 1に作製した CuNW の SEM 像を示す。CuNW はデンドライ ト状のナノワイヤーであり、茎部分は直径約 550 nm、長さ約 80 µm であり、枝部分は直径約 250 nm、長さ約 40 µm の形態をもつこと がわかった。Fig. 2 に作製した CuNW 電極のサイクリックボルタン モグラムを示す。掃引した電位範囲内では銅から酸化銅(I)と酸化 銅(II)への酸化、さらにそれら銅酸化物が銅になる還元反応が生 じており、優れた繰り返し特性がみられた。定電流充放電試験 では、初期のくり返しでは優れた特性を示したが、充放電を繰 り返すことで容量の減少が確認された。詳細については当日報 告する。

参考文献

- Y. Asano, K. Nakaoka, K. Murashiro, T. Komatsu, K. Hoshino, *Mater. Lett.*, 81, 162-164 (2012).
- 2) 星野勝義, 楠見嵩史, 中岡 啓, 日本画像学会誌, 55, 512-518 (2016).



Fig. 1 SEM image of copper nanowaires prepared on an ITO-coated glass plate. Scale bar: 10 µm



Fig. 2 Repeated cyclic voltammograms of a copper nanowire electrode in 0.1 M LiOH aqueous solution. Sweep rate: 50 mV/s.

地域問題を解決しエネルギーに貢献するご当地キャパシタの開発

〇田島大輔(福岡工業大)

Development of Local Capacitor to Contribute Energy Management with Solving Area Problems Daisuke Tashima (Fukuoka Institute of Technology)

1. 研究目的

九州は「焼酎」の名産地であり、国内生産量の約56%を占める.その蒸留過程で排出される焼酎粕は、1972 年にロンドン条約により海洋投棄が禁止されたため、大手焼酎醸造所は自社の施設で処理しているか、地域 によっては酒造組合が所有するプラントに集められて処理されている.焼酎粕の活用方法として、焼酎粕コ ンクリート、メタン発酵プラント、農業用肥料・堆肥などが実用化されており、研究段階のものにはメタン ガスの吸着剤¹としての開発が行われている.しかし、多くの中・小規模の焼酎醸造所では大量の焼酎粕が 産業廃棄物として処理されているのが現状である.それらを有効にかつ安定したエネルギーの供給・貯蔵源 として活用できないかという観点から、本研究では焼酎粕から高比表面積の活性炭を作製し、電気二重層キ ャパシタ(以下キャパシタ)の電極材料として応用する.さらに、キャパシタを搭載した街路灯(太陽電池-キャ パシタ-LED 照明)システムや非常用電源システム等を協力企業と開発し、地域のエネルギー源として利用す ることを目的としている.

2. 実験方法

乾燥させた焼酎粕(芋)を 600℃で1時間炭化を行い,その後 8M の水酸化カリウム水溶液を炭化物に対する 質量比3 で混合し,850℃で1時間賦活を行った.得られた活性炭を1M の塩酸水溶液を用いて不純物除去後, pH が 5~6 に安定するまで純水で洗浄した.洗浄した活性炭を110℃環境下の電気炉で乾燥し,粉砕処理を行 った。粉砕処理後の活性炭の比表面積および細孔分布を Micromeritics 社製の自動比表面積/細孔分布測定装 置 Tristar3000 により測定した.また,活性炭と PTFE(Polytetrafluoroethylene),Ketjenblack(EC600JD)を質量比 8.5:0.5:1.0 にて配合し,150℃で1時間乾燥させ,130℃,5MPa に設定した熱プレス機を用いて,直径 10mm, 重量 17.5mgの円形分極性電極を圧粉成型した製した.作製された電極は東洋システム社製の2 極式試験セル を用いて組み込み,北斗電工社製の充放電試験装置 HJ1001SD8 を用いて,グローブボックスジャパン社製の フロー型グローブボックス GBJF080 内で窒素雰囲気中での定電流充放電試験を行った.

3.実験結果および考察

得られた焼酎粕活性炭の比表面積は 2656m²/g であり、ミ クロ容積 0.50cm³/g、メソ孔容積 0.75 cm³/g であった. 1.5M の 5-Azoniaspiro [4.4] nonane tetrafluoroborate (SBPBF₄/PC)に よる充放電試験により得られた電流密度に対する静電容量 の結果を Fig.1 に示す.焼酎粕活性炭は 125mA/g の低電流密 度による充放電において、市販活性炭と比較して 14.5%高い 45.0F/g の静電容量が得られた.また、1000mA/g の高電流密 度による充放電においても、40.7F/g の高い静電容量を維持 した.これはイオンパスとしてのメソ孔、吸着サイトとして のミクロ孔が発達していたことが要因ととして考えられる. それぞれの電流値における内部抵抗の平均値においても、焼 酎粕活性炭は市販活性炭よりも約 22%低い内部抵抗が得ら れた.また、エネルギー密度を算出した結果、1000mA/g に おいて、40Wh/kg(市販活性炭約 30Wh/kg)を得た.以上のこと から、焼酎粕から作製された活性炭は、地域問題を解決でき



Fig.1 Capacitance vs. current density of single cell.

る要素を含み、低コストなキャパシタ用電極材料として利用できる可能性が高いことが明らかとなった.

(1) 山下彬宏, 森陽祐, 大島達也, 馬場由成, 炭素, 2014, 53 (2014)

C 会 場

第 2 日 2C05-特2C09

アミノアントラキノンで修飾した多孔性炭素のキャパシタ特性

〇橋本大器, 吉本信子, 藤井健太, 森田昌行(山口大院創成)

Capacitor Behavior of Porous Carbon Modified with Aminoanthraquinone <u>Taiki Hashimoto</u>, Nobuko Yoshimoto, Kenta Fujii, Masayuki Morita (Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University)

1. 目的

電気二重層容量に加えて酸化還元反応によるファラデー容量を利用する高容量キャパシタに関する研究が 数多くされてきた。2つのカルボニル基に由来した酸化還元反応の可逆性が高いキノン誘導体はレドックス キャパシタの電極材料として期待されているが、有機溶媒への溶解性が高いため有機電解液中での利用は困 難である。本研究では1-アミノアントラキノン(AAQ)を電解重合により多孔性炭素電極に固定化し、得られ た複合電極の電気化学特性とキャパシタサイクル特性を評価した。

2. 実験

多孔性炭素材料には粉末状活性炭(YP-50F)と活性炭繊維(カイノール)を用いた。前者は導電補助剤と結着剤 を質量比 85:5:10 で混合し、シート状にした(AC)。後者はシート状のものの片面に Pt をスパッタし、その まま用いた(ACC)。AC および ACC を 0.01 M または 0.005 M の AAQ を含む 1 M TEABF4/AN [TEA: (C₂H₅)4N, AN:アセトニトリル]電解液、または、0.01 M の AAQ を含む 1 M TEABF4/PC [PC:プロピレンカーボネート] 電解液に含浸した後、AAQ を含まない 1 M TEABF4/AN 中または 1 M TEABF4/PC 中で+1.0 ~ +1.5 V の範囲で 掃引することにより AAQ を重合した。これら AAQ 修飾炭素を試験極とし、対極に Pt、参照極に Ag を用い て 3 極式セルを構成した。電極の特性評価はそれぞれ 1 M TEABF4/AN または 1 M TEABF4/PC で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1に AAQ を 1 M TEABF₄/AN 中または 1 M TEABF₄/PC 中で重合した AC の、1 M TEABF₄/AN 中(a) または 1 M TEABF₄/PC 中(b)での CV を、それぞれ AAQ を含まない電極と比較して示す(10 サイクル目のサイク ル)。AAQ を重合していない AC の AN 中と PC 中での CV より求めた容量は、それぞれ 112 F g⁻¹ と 91 F g⁻¹で、 1 M TEABF₄/AN 中で重合を行った AC の容量は、それ ぞれ 182 F g⁻¹ と 70 F g⁻¹であった。また、1 M TEABF₄/PC 中で重合を行った AC の PC 中での容量は、94 F g⁻¹であ った。容量の増加はレドックス反応の寄与によるもので あり、測定に用いた溶媒中で重合する方法がより多くの 容量を発現することがわかった。これは、溶媒により利 用できる活性炭細孔の大きさが違うためと推定された。 また、ACC においても同様の検討を行い、その違いを 考察した。



Fig. 1 Cyclic voltammograms of AC in 1 M TEABF₄/AN (a) and 1 M TEABF₄/PC (b) at 1 mV s⁻¹ (10th cycles).

FSI 系イオン液体の EDLC 用電解液としての適用可能性

〇安田駿介, 内田悟史, 山縣雅紀, 石川正司 (関西大化学生命工)

Availability of FSI anion based ionic liquid as electrolyte for EDLC Shunsuke Yasuda, Satoshi Uchida, Masaki Yamagata and Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

1. 目的

イオン液体は電気二重層キャパシタ (EDLC) 用の電解液に適する広い電位窓と高いキャリア密度を有し ている。その中でも bis(fluorosulfonyl)imide (FSI) anion を含むイオン液体の多くは、粘性が低く優れたイオン 伝導度を示すため、EDLC 用の電解液としての利用が期待されている。しかし、我々が以前に 1-ethyl-3-methyl imidazolium (EMIm) cation と FSI anion から成るイオン液体を EDLC の電解液として適用したところ、副反 応により 2.0 V 以上の作動電圧において、大きなリーク電流が観測され、それ以上の電圧で作動させること はできなかった¹⁾。この副反応は EMImFSI の電位窓を考慮すれば、EMImFSI 自体の酸化・還元分解である とは考えにくい。FSI anion が高電位において様々な金属を腐食することはよく知られており、我々は観測さ れていたリーク電流が、用いたセルのステンレスの腐食によるものではないかと考えた。そこで、本研究で は EMImFSI とステンレス部分との接触を無くした評価セルを構築し、EMImFSI を電解液とする EDLC の 持つ本来の電気化学特性を評価することを目的とした。

2. 実験

活性炭、アセチレンブラック、カルボキシメチルセルロース およびスチレンブタジエンゴムを脱イオン水に分散させた電 極スラリーを etched Al 箔に塗布して乾燥させたものを電極、 EMImFSI を電解液として用いた。セルには一般的なステンレ ス製のコインセル (CR2032 type)、または正極側(高電位側) のステンレス部分と EMImFSI の接触を無くしたセルを用い た。構築したそれぞれの評価用セルを 2.0 – 2.8 V の電圧範囲 で 0.1 V 毎に 24 時間電圧保持させ、その耐電圧特性を評価 した。また、各電圧保持後には 0.0 – 2.0 V の電圧範囲で定電 流充放電試験を行い、セルの放電容量を確認した。

3. 結果および考察

Fig. 1 (a) に CR2032 type セル、(b) にステンレス部分と EMImFSI の接触を無くしたセルを用いた EDLC の各電圧保 持中におけるリーク電流を示す。CR2032 type セルを用いた場 合、2.2 V 以下では電流値の増加は見られないものの、2.3 V 以 上では電圧保持中に明確な電流値の増加が観測された。このよ うな電流値の増加は金属の孔食により表面積が増加すること で起きるものであり、アルミではなくステンレスが FSI anion によって腐食されていることを示すものである。実際にステン レス部分と EMImFSI の接触を無くしたセルを用いた場合、測 定した全ての電圧において、電流値は電圧保持開始後の数時間 以内にほとんど一定の値に収束しており、その後の電流値の増 加は一切観測されなかった。したがって、EMImFSI を電解液 として用いた EDLC の耐電圧特性は以前に報告したものより も明らかに優れていることが分かった。発表では EMImFSI を 電解液として用いた EDLC の充放電特性も併せて報告する。

参考文献

(1) N. Handa, et al., J. Power. Sources. 185, 2, 1585 (2008)





2C07

水溶液よりめっき法で形成した Sn-Ni 合金薄膜のリチウムイオンキャパシタ用負極としての可能性

〇中村 優友¹, Seongki Ahn², 門間 聰之¹, 杉本 渉³, 奈良 洋希², 逢坂 哲彌²(早稲田大学大学院¹, 早稲 田大学ナノ・ライフ創新研究機構², 信州大学学術研究院³)

The possibility of Sn-Ni alloy thin film electrodeposited from aqueous solution as lithium ion capacitor anode <u>Yusuke Nakamura</u>,¹ Seongki Ahn,² Toshiyuki Momma,^{1, 2} Wataru Sugimoto,³ Hiroki Nara,² and Tetsuya Osaka² (Waseda Univ. Graduate School,¹ Research Organization for Nano and Life Innovation, Waseda Univ.,² Shinshu Univ. Graduate School³)

1. 目的

現在, リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタが蓄電デバイスとして広く用いられているが, それら はエネルギー密度および出力密度においてそれぞれ1桁以上の性能差があることが知られている. そこでそ れらの性能差を埋めるエネルギーデバイスとして中間的な性能を示し,かつ高サイクル特性が期待されるリ チウムイオンキャパシタ(LIC)に注目が集まっている. Sn はグラファイト(372 mAh g⁻¹)を上回る理論容量(994 mAh g⁻¹)を有していることから新規 LIB 負極材料として注目を集めているが,充放電に伴う大きな体積変化 が著しいサイクル劣化を引き起こす問題となっていた. 当研究室は, Li に対して不活性である Ni と Sn を合 金化することでサイクル劣化を抑制した Sn-Ni 合金を開発し,報告している. ¹⁾本検討では,比較的簡便な水 系めっきによって作製したこの Sn-Ni 合金薄膜の LIC 負極適用を試みた.

2. 実験

Sn-Ni 合金薄膜は, 既報に従い水溶液よりめっき法によって作製した.¹⁾作製した Sn-Ni 合金薄膜は対極 を金属 Li, 電解液 1 M LiTFSI in EC/DEC (=50:50 vol. %)とした 2 極コインセルを用いてプレリチエーション を行うことで LIC 用負極とした. (プレリチエーション条件: 電圧範囲 0.05-0.8 V, 0.1 C-rate にて 5 サイクル + 充電 + 放電(0.2 V まで))正極として Activated Carbon (AC): Acetylene Black: Polyvinylidene difluoride = 90:5:5 とした AC 電極を用い, 電圧範囲を 2.7-3.8 V, 電流密度を 0.2 A g⁻¹(AC)の条件にて LIC 評価を行った.

3. 結果及び考察

Fig. 1 に作製した Sn-Ni 合金の XRD 結果を示す. Fig. 1 より本実験に て作製した Sn-Ni 合金は Sn, δ (Ni₃Sn₄) , M₂(準安定相)の 3 相から構成 されていることが確認された.²⁾ ICP 測定より Sn および Ni の組成比を 測定した結果, Sn は 86 atm. %であると算出された.

作製した Sn-Ni 合金薄膜は LIC 用負極として作動することを充放電試 験から確認し、初期容量は 60 F g⁻¹ (AC)であった.また、Fig. 2 に正極を AC,負極に Sn-Ni 合金薄膜を用いた AC//Sn-Ni Full Cell のサイクル特性 試験結果を示す.Fig. 2 より 9350 サイクル後の容量維持率は 62.9%であ り、クーロン効率はほぼ 100%を示すことが確認された.

以上から本実験より、LIC 用負極として、Sn-Ni 合金薄膜の可能性が示された.発表では、異なる電析条件で作製した Sn-Ni 負極の LIC 適用可能性について議論する.

謝辞 本研究は先端低炭素化技術開発(ALCA)の支援によって実施され ました.関係各位に深く感謝いたします.

- 1) H. Mukaibo, T. Sumi, T. Yokoshima, T. Momma, and T. Osaka, *Electrochem. Solid State Lett.*, **6** (10) (2003) A218-A220.
- 2) T. Watanabe, T. Hirose, K. Arai, M. Chikazawa, J. Jpn. Inst. Met.63 (1999) 496.



Fig. 1 XRD patterns of Sn-N1 alloy, δ : Ni₃Sn₄, M₂ : Metastable phase.



AC//Sn-Ni Full Cell.

ポリアニリン陰極を用いた蓄電デバイスのメカニズムについて

〇川浪慎太郎, 紙野峰亮, 井戸翔也, 河原征司, 和田直樹, 大澤利幸(阪工大)

Mechanism of electric storage device utilizing polyaniline cathode Shintaro Kawanami, Mineaki Kamino, Shoya Ido, Toshiyuki Osawa (Osaka Institute of Technology)

1. 目的

導電性高分子ポリアニリン(PANI)は p 型導電体であることから、電子親和力が小さく強いドナー性を示す ため、蓄電池の正極(陽極)材料として提案されてきた。しかし、両極に PANI 薄膜を用いたキャパシタが報告 され、ハイブリッドキャパシタの負極(陰極)材料としての可能性が示された¹。一方、両極に PANI 厚膜を用 いたキャパシタは、イオン液体中で 18C のハイレート放電においても 18mAh/g のエネルギー容量を示した。 本キャパシタの陰極における蓄電を電気二重層、ドーピングの両面から、PANI/PANI キャパシタの蓄電メカ ニズムについて検討した。

2. 実験

PAIN 電極の調整: プロトン酸として 3.0M テトラフルオロホウ酸(HBF4)を氷冷・攪拌しながら、1.0M アニ リンを溶解し、重合液とした。PANIの電解重合は、作用極に ITO ガラス基板(電極)、対極に SUS メッシュ、 参照極に Ag/AgCl 電極を用い、定電流電解重合を行い、PANI 電解重合膜を作成した。ITO ガラス基板(電極) 上に得られた PANI 電解重合膜は純水で洗浄後、真空乾燥した。

キャパシタの性能評価:陽極および陰極の両極に PANI 電解重合膜を用い、キャパシタ特性を評価(北斗電 工製充放電装置 HJ1001SD8)した。電解液は 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスル ホニル)イミド(EMITFSI)に支持電解質として 1.5M リチウムビスフルオロスルホニルイミド(LiFSI)を溶解し た salt-in-salt 電解質を用いた。充放電特性は室温下、定電流で充放電(充放電電流: 0.5mA/cm²、充放電電圧 0~1.5V)で測定した。

3. 結果および考察

陽極・陰極の両極構成を PANI 電解重合膜の脱ドープ状態 とドープ状態を組み合わせ、初期状態のドーピングレベルの 違いによるキャパシタのエネルギー容量を評価した(Fig.1)。 両極の初期状態をドープ状態にしたキャパシタ構成では、 18C のハイレート放電においてエネルギー容量(28.8µAh)が 観測された。これは脱ドープ状態で構成したキャパシタのエ ネルギー容量(6.8µAh)に対し、4 倍以上に相当する。一方、 PANI/PANI キャパシタの放電開始電圧は 1.2~1.3V で、初期 のドーピングレベルに影響されなかった。キャパシタ容量の PANI 膜厚依存性、初期状態のキャパシタ容量への影響から、 PANI 陰極においてもドーピング機構がエネルギー蓄積に大 きく関与していると考えられた。すなわち、PANI 陽極にお いては初期電位からのドーピングにより容量が発現していると



Fig.1 PANI/PANI キャパシタの初期状態が 異なる系での容量変化

考えられた。さらに、キャパシタ電圧は常に 1.2~1.3V を示すことから、キャパシタ電圧は、不純物準位のエネルギーレベルとフェルミ準位の差として発現したものと推察される。

参考文献

1) Yongchoel jo et al. : J. Appl. Polym. Sci., Vol.131, 40306. (2014)

リチウムイオン二次電池(LIB)における高導電性集電箔 SDX®の開発及び活用事例

〇武田 彬史, 中村 武志, 横内 仁, 友澤 秀喜(昭和電工株式会社)

Development of Highly Conducting Carbon-Coated Current Collector SDX® and utilization recipes in LIB

Akifumi Takeda, Takeshi Nakamura, Hitoshi Yokouchi, Hideki Tomozawa (Showa Denko K.K.)

1. 背景および目的

車載用の大型電池として実用化が急速に進む LIB ではあるが、LIB の諸特性の改善要望(高エネルギー密度化,高入出力化,長寿命化,安全性向上,低コスト化など)は依然として強いものがある。

SDX[®]は、アルミニウム(AL)箔表面にカーボンブラック(CB)と有機系バインダーから成る厚さ約 lum の導 電層がコートされた高導電性集電箔である。SDX[®]を正極集電体として、抵抗低減及び密着性向上により LIB のセル性能改善にこれまで貢献してきた^{1,2}。よって、このメカニズム解明は LIB のセル性能を制御する上で キーポイントの一つとなることが考えられた。

一般的に、セルの内部抵抗(DCR)は電子抵抗とイオン抵抗に分けられる。我々は更に、その電子抵抗を活物質抵抗及び活物質層と AL 箔の界面抵抗から成るとみなした。日置電機株式会社と協業し、該社製の電極抵抗測定器により活物質抵抗及び界面抵抗の分離を検討した³。分離が可能となった測定結果から、SDX[®]の低抵抗化メカニズムを考察し、SDX[®]の特徴を活かした LIB における活用方法を検討した^{3,4}。

2. 実験

上記の測定については、正極活物質 LFP (LiFePO₄),導電助剤 CB 及び,バインダーPVDF を NMP に分散させたスラリーを調製し、SDX[®] 及び AL 箔に塗布後、乾燥・プレスした正極を作 製した。電極抵抗測定器で活物質抵抗及び界面抵 抗の測定を行った。

人造黒鉛 SCMG[®]を用いた負極を作製し、正極 と負極を各1枚ずつ積層してラミネート型セルを 作製、セル評価を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に電極抵抗測定器を用いて測定した SDX[®]及び AL 箔の活物質抵抗と界面抵抗の結果 を示す。いずれの導電助剤量においても AL 箔の 界面抵抗は、活物質抵抗に対して一桁以上高か った。このことから電極抵抗は界面抵抗が支配 的であることが考えられた。SDX[®]は、その AL 箔の界面抵抗を一桁近く下げることが確認され た。Fig.2 にセルの DCR 測定結果を示す。SDX[®] 適用により、少ない導電助剤量でも低抵抗を維 持し、AL 箔に対して優位性があることを確認し た。

当日は、LIBの設計思想に応じた SDX[®]の活用 方法の検討結果についても詳細に報告する。

(1) M. Ohmori et al., Electrochemistry, 78, 308, (2011)

(2) M. Ohmori et al., Electrochemistry, 79, 165, (2012)

(3) A. Takeda, H. Yokouchi, H. Tomozawa, Electrochemistry, 2C25, (2015)

(4) A. Takeda, T. Nakamura, H. Yokouchi, H. Tomozawa, Prime2016, A06-0898







場 D 숲

第 1 日 1D01-1D33

複水層状ニッケル水酸化物正極における電荷移動反応に対する層間距離の影響 〇水畑 穣,井上 将慶,牧 秀志,松井 雅樹(神戸大院工)

Dependence of charge transfer reaction in cathode of nickel double layered hydroxide on distance of layer <u>Minoru Mizuhata</u>, Masayoshi Inoue, Hideshi Maki, and Masaki Matsui (Kobe Univ.)

1. 目的

Ni-Al 層状複水酸化物(LDH)は、アルカリ電解液中において構造の安定化が図れる他、充放電時の体積変化 が少なく、アルカリ二次電池の正極容量に向上させることが可能である¹⁾。一方、LDH は結晶の正電荷過剰 に対する電荷補償による層間アニオン交換特性を有しており層間に様々なアニオンを脱挿入することで自身 の層間距離を変化させるが可能である。そこで本研究では液相析出法(LPD 法)を用いて Ni-Al LDH 薄膜を電 極基材上に析出合成し、LDH の層間アニオンによる層間距離が電極の内部抵抗へ与える影響について検討を 行った。LDH がアニオン交換性を有することにより、種々のアニオン径を有するアニオンを LDH 層間へと 取り込むことで層間距離を変化させた LDH 試料を電極として用い、Ni-Al LDH 電極の電荷移動抵抗およびそ の反応の活性化エネルギーの変化に対する層間距離の影響について検討を行った。

2. 実験方法

β-Ni(OH)₂を 0.5 mol L⁻¹ の HF 水溶液で溶解させ Ni(II)イオン濃度が 72 mmolL⁻¹の反応母液を得た。また F⁻ イオン消費剤および LDH のドープイオンとして作用する Al³⁺イオンを含む溶液の添加には Al(NO₃)₃水溶液を 用いた。この母液に 2.0 mol L⁻¹ NH₃ aq.を加えて pH を 8.2 に調整後、Ni²⁺: 12 mmolL⁻¹, Al³⁺ 1.96 mmolL⁻¹、F⁻: 0.2 molL⁻¹ の各濃度になるよう希釈し反応溶液とした。さらに表面親水化処理を施したアルミナ板、カーボンブ

ラック(CB)粉体または発泡ニッケル(Ni foam)を基材として反応溶 液に浸漬し、50°C で 48 h LPD 反応を行った。作製した LDH(As-dep.LDH)を所定の溶液中に加え、24 h 層間アニオン交換反 応を行った。試料の評価方法として、SEM 、SEM-EDX、ICP-AES、 XRD を用いた。また、CB 基材の Ni-Al LDH 試料と PVA を混練し、 Ni foam 基材の Ni-Al LDH 試料に圧着後、80°Cで1 h 真空乾燥させ て電極を作製した。電解液として 6 mol L⁻¹の KOH を用い、Hg/HgO 電極を参照電極として交流インピーダンス(EIS)測定を行った。

3. 結果および考察

層間アニオン交換を行った LDH の XRD 測定結果より、層間に含 有するアニオン径の増加に従い、Ni-Al LDH の層間隔(doos)が増加す ることが確認された。この層間隔から Ni-Al LDH における層の厚み (ca. 460 pm)を除くことで LDH の層間距離を算出し、層間アニオン 径に対してプロットを行ったところ、層間に挿入するアニオン径が 増加するに従い層間距離が増加していることが確認された(Fig. 1)。

次に、層間距離を変化させた各種 LDH 電極を用いて EIS 測定で 算出し電荷移動抵抗 R_{ct} の LDH 層間距離依存性を確認したところ、 Fig.2 にしめすように層間距離が増加するにつれ R_{ct} の値が減少して いることが確認された。これより、層間の拡張により層間に存在す る OH-イオンが増加することで反応が起こりやすくなり、電極反応 性が向上したことで R_{ct} が減少することが示唆された。また、 R_{ct} の 値はイオン交換能ではなく層間距離が主な要因となっていること が考えられる。

【参考文献】

1. H. Maki, M. Takigawa, M. Mizuhata, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 17188(2015)



Fig.1. Relationship between anionic diameter and interlayer distance.





積層型穴あきグラファイト電極における電極上の 開口条件および反応温度とLi⁺イオンプレドープ速度との関係

○津田喬史¹,安東信雄²,三橋直人¹,中村奨³,田邉豊和¹,板垣薫⁴,杣直彦⁴,林成実⁵,松本太¹(神奈川大¹, 神奈川大学オープンラボ²,長岡工業高等専門学校³,株式会社ワイヤード⁴,新潟県工業技術総合研究所⁵)

Relationship between Pore Design on Anode Electrode, the Reaction Temperature and the Rate of Li⁺ Ion Pre-doping Reaction to Porous Laminated Graphite Anodes

Takashi Tsuda¹, Nobuo Ando², Naoto Mitsuhashi¹, Susumu Nakamura³, Toyokazu Tanabe¹,Kaoru Itagaki⁴, Naohiko Soma⁴, Narumi Hayashi⁵ and Futoshi Matsumoto¹ (Kanagawa Univ.,¹ Open Laboratory for New Enerygy Materials and Batteries, Kanagawa University², Nagaoka College³,Wired Co., Ltd⁴, Industrial Research Institute of Niigata Prefecture⁵)

1. 目的

近年、二次電池の性能向上に関する要望に対して、リチウムイオン二 次電池(LIB)における充放電容量の向上や次世代電池とされる硫黄電池、 空気電池の実用化レベルへの性能の向上などが強く望まれている。性能 改善策の一つとして正極又は負極へのリチウムイオン(Li⁺)のプレドープ (Li⁺プレドープ)法が報告されているが[1]、現行(Fig. 1)のLi⁺プレドープ 技術よりもLi⁺プレドープに掛かる時間をさらに短縮する必要がある。 前報において我々は、ピコ秒パルスレーザーを用いて作製した穴あき集 電箔の有効性について基礎的な検討を行い、従来のパンチング、電解エ ッチング法を用いて作製した穴あき集電箔(開口径は最小でも300 µm、 開口率は10%以上)において要するLi⁺プレドープ時間より短い時間あ るいは同等の時間でLi⁺プレドープが行えることを報告している[2]。本 研究では、Li⁺プレドープに要する時間をより短くするために、集電箔 両面にグラファイト層を塗工した表面グラファイト塗工電極にピコ秒 レーザーを用いてマイクロメーターサイズの穴を空け、電極間のLi⁺イオ ンの移動がより行いやすい条件を探索することを目的とした。

2. 実験

両面塗工グラファイト電極の作製には、グラファイト (Graph, SMG-N-HE2-20, 日立化成製)、導電助剤 VGCF (VGCF[®]-H,昭和電工製)、 増粘剤カルボキシメチルセルロース (Carboxymethyl Cellulose (CMC), Polysciences 製)、バインダー スチレン・ブタジエンゴム (Styrene-Butadiene Rubber (SBR), JSR 製)を Graph: VGCF: CMC: SBR = 91:5:2:2 (重量比率)の割合で混合し、Cu集電体上に塗工・乾燥して 電極を作製した。作製した電極を積層したものを負極として用い、セパレ ータを介してリチウム金属(Li)を対向させた自作セルを作製した。金属 Li の端子と積層された Graph 電極の端子を短絡させ、Li⁺イオンのドープを 示す金色光沢の目視あるいは放電試験の放電容量によって積層された負 極の何枚目の電極までプレドープされたかを評価し、 穴あき集電体の開 口条件に対するプレドープ速度の関係を明らかにする結果を得た。

3. 結果および考察

Fig. 2 は、開口率 1%、開口径 20 µm の穴あき Graph 電極を用いてドー



Fig.1 A schematic description of a Li^+ pre-doping system industrially used in the fabrication of Li-ion capacitors, where Li^+ ions are pre-doped in laminated carbon anodes.



Fig. 2 Dependence of the number of doped electrode in the porous graphite $(\diamondsuit, \bigcirc, \bigtriangleup)$ and graphite/porous Cu current collector $(\bullet, \blacktriangle, \blacksquare)$ anodes (average pore diameter on graphite layer and current collector : 20 µm), which were laminated, after pre-doping reaction for $15(\diamondsuit)$, $20(\bigcirc, \bullet)$, $40(\bigtriangleup, \blacktriangle)$ and $60(\blacksquare)$ h on the reaction temperature. The opening rate of pores on the graphite and Cu current collectors are 1%.

プ速度の反応温度依存性を検討した結果である。この図は穴あき Graph 電極と穴あき集電箔に Graph 層を塗 工した電極で得られた結果の両方を示している。所定の反応時間後にセルを解体し、Li⁺プレドープされた電 極の枚数を評価したところ、穴あき Graph 電極における結果は、穴あき集電箔の場合と比べて、どの反応温 度でも2倍近く向上していた。20 µm の開口径においても 65℃での Li⁺プレドープでは、15 時間で 10 枚の電 極が Li⁺プレドープできることが見られた。

参考文献: (1) V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee, and S. Madhavi, *Chem. Rev.*, **114**, 11619 (2014), (2) T. Tsuda, Y. Inami, R. Nakamura, F. Ando, Y. Mochizuki, T. Gunji, T. Tanabe, S. Kaneko, K. Itagaki, N. Soma, F. Matsumoto, *Electrochemistry*, **85(4)**, 186 (2017).

硬X線光電子分光法による電極/電解液界面における被膜形成過程の解析

〇川浦 宏之, 高橋 直子, 小坂 悟, 磯村 典武 (豊田中央研究所)

Formation of Solid Electrolyte Interphase in Li-ion Batteries Studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Hiroyuki Kawaura, Naoko Takahashi, Satoru Kosaka, and Noritake Isomura

(Toyota Central R&D Labs., Inc.)

1. 背景·目的

Liイオン二次電池において充放電中に負極上に形成される被膜(SEI, solid electrolyte interphase)は、電池の安全 性、耐久性に大きな影響を及ぼすため、その化学的・物理的性質を理解することは重要である.これまで、物質内部 の界面構造、密度分布を非破壊かつナノレベルで検出することが可能である中性子反射率法を利用して、平滑なカ ーボン薄膜電極をモデル電極とし、電極および電極/電解液界面について充放電動作下(オペランド)で測定すること に成功し、充放電中における SEI 被膜厚さおよび密度などの構造変化を明らかにした.⁽¹⁻²⁾

硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES)は, 6~10keV 程度の X 線源を用いた光電子分光法であり,通常の Al Ka 線 (1486.6eV)を用いた実験室レベルの X 線光電子分光法が数 nm の検出深さで あるのに対して, 30nm 程度までの深い部分の情報が得られることを特徴として いる.本報告では,充放電後のカーボン薄膜電極表面の HAXPES 測定により, SEI 被膜の組成変化に及ぼす充放電サイクルの影響について調べた.

2. 実験

Siウェハ基板にマグネトロンスパッタにより約70nmのカーボン薄膜を 製膜したモデル電極を用いた.⁽¹⁻²⁾ 電解液は1.0M LiPF₆ /EC:DEC=1:1(vol%) を用い, Liを対極とした. 走査速度0.2mV/sで自然電位(Open Circuit Potential Voltage, OCV) 3.3 V~0.05 V vs. Li⁺/Liの範囲で2サイクル充放電を行い,所 定の充放電サイクル後に調整したものを測定試料とした. 試料は大気非暴 露雰囲気下でサンプリングを行い,測定チャンバーに搬送しHAXPES測定 を行った. HAXPES測定はSPring-8 BL16XU(課題番号2016A5071)で実施し た. 励起光源の入射エネルギーは7950eV,パスエネルギー200eVである. C 1s軌道におけるC-C結合を示すHAXPESスペクトルを284.5eVでエネルギ ー補正を行った.

3. 結果および考察

充放電 2 サイクル後に所定の電位で調整したカーボン電極の C 1s スペクトルを Fig. 1 に示す. 電極のカーボンに相当する 284.5eV 付近のピークが充放電後に観察されることから, HAXPES スペクトルは SEI 被膜全体の情報を反映している. 286eV, 290eV および 291eV のピークはそれぞれ PEO, LiOCO₂R, Li₂CO₃ に帰属される結合種に相当する.^(3,4) O 1s, F 1s, P 1s スペクトルから LiF, LiPF₆, Li_xPO_yF_z, Li₂O に帰属する結合種が検出された.^(3,4)

各スペクトル強度から求めた SEI 被膜を構成してい る結合種の充放電サイクルに伴う割合変化を Fig. 2 に示す. PEO, Li₂CO₃,LiOCO₂R および Li₂O に帰属す る結合種は充電時に増加し,放電時に減少する.一 方,LiF,LiPF₆,Li_xPO_vF_zは放電時に増加することが わかった.

講演では中性子反射率測定結果から求められた SEI 被膜厚さ, 散乱長密度変化と合わせて議論する.

参考文献

- (1) H. Kawaura et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 9540(2016)
- (2) 川浦宏之他, 第 57 回 電池討論会 2C09(2016)
- (3) P. Verma et al, *Electrochim. Acta* **55**, 6332 (2010)
- (4) H. Kuwata et al, *Electrochemistry* 84, 854(2016)



Fig. 1. C 1s spectra collected for carbon electrodes.



Fig. 2. Relative intensities of different SEI components according to HAXPES spectrum curve fits .
金属有機構造体を自己テンプレートに用いたカーボン負極材料合成

O細野英司¹, 牧之瀬佑旗¹, Omar Mendoza², 曽根理嗣^{2,3}, 梅田実⁴, 朝倉大輔¹, 松田弘文¹ (産総研¹, JAXA 宇宙研², 総研大³, 長岡技科大⁴)

Fabrication of carbon anode materials by using of Metal-Organic-Frameworks as self-template <u>Eiji Hosono¹</u>, Yuki Makinose¹, Omar Mndoza², Yoshitsugu Sone^{2,3}, Minoru Umeda⁴, Daisuke Asakura¹, Hirofumi Matsuda¹ (AIST¹, JAXA ISAS², SOKENDAI³, NUT⁴)

1. 目的

リチウムイオン電池の用途が広がるにつれて、低温運用における安全性の確保が重要な課題となっており、 低温劣化の主要因としては、グラファイト負極上への金属リチウムの析出が指摘されている。我々は、Li 析 出抑制にはグラファイト表面の安定性が重要であると考えており、新規グラファイト作製手法の開発に取り 組んでいる。

様々なカーボン材料合成手法が報告されている中で、我々は新規形態制御法として自己テンプレート法を 試みている。この手法は、目的材料の前駆体材料の形態制御を行い、その形態を反映させた材料を得る手法 である。結晶成長によって材料を合成する場合、その形態は結晶系の影響を受けることから、前駆体結晶の 形態を制御することで多様な形態制御を可能とする手法である。我々は、これまで、金属水酸化物 ¹ や金属 有機構造体 (MOF)^{2,3}の形態制御を経た金属酸化物の合成を行ってきたが、MOF をカーボン材料の前駆体と した研究へと発展させ、本発表では、遷移金属イオンと 2,5-ジヒドロキシテレフタル酸から構成される MOF-74 の形態制御を行い、これを熱処理することによるカーボン材料の合成について報告する。

2. 実験

有機配位子である 2,5-ジヒドロキシテレフタル酸と金属塩(硝酸ニッケル、硝酸コバルト)との混合溶液 (ジメチルホルムアミド、エタノール、水)を作製し、マイクロウェーブオーブンにて所定の温度でソルボ サーマル処理を行った後、ろ過および真空乾燥を行い、MOF 材料を得た。作製された MOF 材料を Ar フロー 中にて焼成を行い、目的材料を得た。

3. 結果および考察

Ni 塩、Co 塩を用いた 前駆体溶液のソルボサ ーマル処理によって同 様の結晶系の MOF-74 が得られたことを XRD により確認した。SEM 像より金属塩によって 形態が大きく異なるこ と、熱処理後に MOF の 形態を維持しているこ となどが分かる。当日は、 TEM 等を用いた評価を 含めて詳細を述べる。

[1] E. Hosono, S. Fujihara, et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, 272, 2, 391-398, 2004

[2] Y. Kimitsuka, E. Hosono, S. Ueno, S.



Fig. 1. SEM images of MOF-74-Ni (a) and MOF-74-Co (c). SEM images of samples after heating of MOF-74-Ni (b) and MOF-74-Co (d).

Fujihara et al., *Inorg. Chem.*, 52, 24, 14028-14033, 2013 [3] T. Enomoto, S. Ueno, E. Hosono, M. Hagiwara, S. Fujihara, *CrystEngComm*, 19, 21, 2823–2962, 2017

【謝辞】本研究の一部は、経済産業省「革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業」の支援を受けて 実施されており、関係各位に深く感謝申し上げます。

薄膜モデル電池を用いたアナターゼ型酸化チタン電極/ 固体電解質界面の電気化学特性評価

O堀澤 侑平¹, 平山 雅章¹, 小林 剛¹, 鈴木 耕太¹, 菅野 了次¹ (東京工業大学¹)

Analysis of electrochemical properties of anatase type titanium oxide electrode / solid electrolyte interface using thin film model battery Yuhei Horisawa¹, Masaaki Hirayama¹, Takeshi Kobayashi¹, Kota Suzuki¹ and Ryoji Kanno¹ (Tokyo Institute of Technology¹)

1. 目的

アナターゼ型 TiO₂はナノサイズ化でリチウム脱挿入活性が現れる負極材料である¹が,出力 特性に課題がある.これまでにエピタキシャル膜モデル電極を用いて液系電池を作製し,電極/ 電解液界面でのリチウム移動を調べた結果,Li 脱離が挿入より優れた出力特性を示した.他の 酸化物電極材料で報告されるリチウム脱溶媒和律速と考えられる一方で², *in situ* X 線回折から はLi 脱挿入時で電極の結晶構造変化の挙動が異なり,電極構造との関連が示唆された³.本研究 では,Li 脱挿入反応の律速過程をより詳細に調べるために,脱溶媒和過程のない固体電解質を 用いた薄膜電池を作製し,Li 脱離・挿入の出力特性を比較した.

2. 実験

パルスレーザー堆積法で SrTiO₃(001)単結晶基板上に集電体 SrRuO₃(001)及び Ti_{0.98}Nb_{0.02}O₂(001) 薄膜を合成した.薄膜の配向と膜厚は X 線回析測定及び X 線反射率測定で評価した.マグネト ロンスパッタリング法で固体電解質 Li₃PO₄ 膜を,真空蒸着法で Li 金属膜を積層させることで薄 膜電池を作製した.定電流充放電試験を充放電レート 0.5 C (167.5 mAh g⁻¹),電圧範囲 1.0-3.0 V で実施した.充電レートを 0.5 C で固定した放電レート特性を 0.5, 1, 5, 10 C で各 5 サイクル ずつ実施し,同様に充電レートについても調べた.

3. 結果および考察

作製した Ti₀₉₈Nb_{0.02}O₂(001)/Li₃PO₄/Li 電池は, 充放電レート 0.5 C において可逆的な充放電動作 を示した. Fig. 1 に Li 脱離および Li 挿入反応の レート試験結果を示す. ここで容量は 0.5 C 動作 時の 5 サイクル目の容量を 100%として規格化し ている. Li 脱離は挿入よりも比較的優れたレー ト維持率を示した. 液系電池において電極/電解 液界面のイオン移動が律速になる場合に, Li 脱 熔媒和が溶媒和と比べて高速であるため, Li 脱 挿入速度の違いが生じるとされている². 溶媒和 状態をとらない固体電解質を用いた場合におい ても, Li 脱挿入速度に差が生じたことから, 電 極内のリチウム移動速度が挿入・脱離過程で異な る可能性を見いだした.



Fig.1. Rate test of all solid battery (charge or discharge 0.5 C fixed).

- (1) M. Wagemaker et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 4323.
- (2) T. Doi et al., Anal. Chem., 77 (2005) 1696.
- (3) 平山 雅章, 堀澤 侑平, 釣田 英恵, 鈴木 耕太, 菅野 了次, 第42回固体イオニクス 討論会講演要旨集, 1A-13 (2016)

CNT/Sn 自立膜複合体の電気化学的創製およびそのリチウムイオン電池負極特性

〇清水俊也¹,清水雅裕²,上島 貢³,新井 進² (信大院総合理工¹,信州大工²,日本ゼオン³)

Electrochemical Preparation of Free-Standing CNT/Sn composite as a Negative Electrode for Li-Ion Batteries <u>Shunya Shimizu</u>,¹ Masahiro Shimizu,² Mitsugu Uejima,³ and Susumu Arai² (Shinshu Univ.,^{1,2} Zeon Corp.³)

1. 目的

スズ(Sn)は現行の負極材料である黒鉛の3倍もの理論容量(993 mAhg⁻¹)を有することから,魅力的な 次世代負極材料としてその活用が期待されているものの,充放電にともなう体積変化が原因となり活物質の 凝集や集電体基板からこれが剥離するためサイクル寿命に極めて乏しい.他方,カーボンナノチューブ(CNT) のみからなる自立膜は高い比表面積とその内部に適度な空間をあわせもつ.我々は単層 CNT(SWCNT)に 着目し,その自立膜内部に選択的に Sn を担持することができれば,CNTの三次元ネットワークにより上記 の課題を克服できるものと考えた.そこで本研究では,SWCNT自立膜への Sn 電析による次世代リチウムイ オン電池用負極の創製とそれによる電極性能の向上を試みた.

2. 実験

Sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS: $C_{18}H_{29}NaO_3S$)水溶液またはエタノールに SWCNT (日本ゼオン製) を 0.2 wt. %分散した溶液を吸引濾過することで CNT 自立膜を調製した. 電析浴には 0.25 M SnCl₂·2H₂O + 1.25 M K₄P₂O₇に 0.002 M polyethylene glycol (PEG; Mw=600) および 0.005 M formaldehyde (HCHO) を添加したも のを用い,カソードに SWCNT 自立膜 (表裏 2 × 2 cm²),アノード (10 cm²) に Sn 板を配置した. SWCNT 自立膜の両側から電流密度 1 mA cm⁻² の条件で電析を実施し,CNT/Sn 自立膜複合体を作製した (Sn 担持量: 約 8 mg cm⁻²). これを試験極とし,対極に Li 金属箔,電解液には 1 M lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) / ethylene carbonate (EC): diethyl carbonate (DEC) (50:50 vol.%)を用いてコインセルを構築した.定電流充放電試 験は,カットオフ電圧 0.005–2.0 V (vs. Li/Li⁺),電流密度 100 mA g⁻¹ (0.1*C*)の条件で実施した.

3. 結果および考察

Fig.1はSn電析後のCNT自立膜複合体の断面FE-SEM像 を示す.添加剤を一切用いずに電析を行ったものでは (Fig.1a),膜表面のみでSn析出が進行し,10 µm もの大 きな粒子が形成された.これに対し,添加剤(HCHO + PEG-600)含有電析浴を用いたものでは(Fig.1b),表面が わずかにSn粒子で覆われていたものの,自立膜内部に約 100-300 nmのSnナノ粒子が均質に析出した.表層のみに Snが析出した複合体に対して充放電試験を行った結果,可 逆容量はほとんど得られなかった.膜表面のSn粒子が初 回サイクル直後に自立膜から剥離したためと考えられる. 他方,自立膜内部にSnが析出した複合体においても、そ の容量は小さかった.これは表層のSnが緻密であるため, 自立膜内部へのLi拡散が阻害され活物質の利用率が低い ことに起因する.そこでHCIにより膜表層部のSnの除去 を試みた.

Fig. 2 は 15 s または 60 s の酸処理を行った CNT/Sn 電極の初回サイクルの充放電(Li 吸蔵-放出)曲線を示す. いずれの電極においても 0.5 V付近に電位平坦部が認められ, Li-Sn 合金化反応起きていることが分かる.酸処理を 60 s 行ったものでは,現行の黒鉛負極の 2 倍に匹敵する 700 mA h g⁻¹ もの高い放電容量(面積当たり 5.4 mAh cm⁻² に相当)が得られた.



Fig.1 Cross-sectional FE-SEM images of SWCNT/Sn composite obtained from electroplating baths (a) without and (b) with additive (HCHO + PEG-600).



Fig. 2 Charge-discharge (Li-insertion/extraction) profiles of composite electrodes at the first cycle.

シリコン負極における人工被膜形成と充放電特性への影響

〇春田正和¹,日置龍矢¹,木島友規¹,富田明²,竹中利夫²,土井貴之¹,稲葉稔¹(同志社大¹,尾池工業²)

Charge and Discharge Characteristics for Si Negative Electrodes with Artificial Surface Films <u>Masakazu Haruta</u>,¹ Ryuya Hioki,¹ Yuki Kijima,¹ Akira Tomita,² Toshio Takenaka,² Takayuki Doi,¹ and Minoru Inaba¹ (Doshisha Univ.,¹ OIKE & Co., Ltd.²)

1.目的

次世代のリチウムイオン電池用負極としてシリコンの利用が期待されているが、その実用化においては活物質の微粉化、合材電極の膨張、電極上での電解液分解にともなう被膜成長など解決しなくてはならない課題が存在している。我々は鱗片状シリコン粉末(Si LeafPowder®)を開発し、その特徴的な形態に起因して充放電サイクルに伴う活物質の微粉化が抑制され、優れたサイクル特性を示すことを報告してきた。¹また、VCやFECなどの添加剤により電解液の分解が抑制され、鱗片状シリコン負極のサイクル特性が大きく向上することも分かっている。²しかしながら、長期のサイクル動作においては更なる電解液分解の抑制が重要であり、また、初期不可逆容量の低減も必要である。本研究では電解液分解の抑制を目的として Si 薄膜上に人工的に被膜成分を形成させ、その電気化学特性への影響を詳細に調べた。

2. 実験

厚さ 100 nm のアモルファス Si 薄膜を RF スパッタにて Cu 箔上に作製した。続いて表面被膜として LiF 層 を RF スパッタにて連続成膜した。なお LiF 層の厚みは成膜時間によって制御した。成膜後に大気非暴露にて Si 薄膜を Ar 雰囲気グローブボックスに搬送し、コイン型二極式セルを構成した。電解液には 1 M の LiPF₆ を溶解させたエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶液、およびテトラグライムと リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの等モル比混合溶液をハイドロフルオロエーテルで 4 倍希釈した[Li(G4)][TFSI]/HFE^{3,4}を用いた。充放電試験は 30°C 下において、電圧範囲 0.02-1.5 V、CC-CV モード、C/2 レートで行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に Si 薄膜の充放電特性を LiF 被膜の有無それぞれの場 合で示す。(a) 1 M LiPF₆/EC+DEC 電解液において、Si 薄膜の初 回クーロン効率は 91.5%であったのに対し、LiF 被覆により 95.9%に向上した。LiF の存在により電解液分解が抑制された と考えられる。(b) [Li(G4)][TFSI]/HFE 電解液の場合でクーロン 効率は、LiF 被膜無し、有りでそれぞれ 91.2%、96.1%であった。 また、LiF 無しの場合には充放電時の過電圧が大きく、放電容 量も小さいのに対し、LiF 被膜の存在により過電圧が大きく低 減した。Si 上にあらかじめ LiF が存在することにより、初回充 電時にイオン伝導性の良い SEI 被膜が形成されたことが考えら れる。サイクル後における Si 電極の SEM/EDX 分析結果より、 LiF 被覆した Si 電極では被膜の成長が抑制されることも示され た。当日は、サイクル特性および電極表面形態変化に対する LiF の効果を合わせて議論する予定である。

謝辞 本研究の一部は JST ALCA-SPRING、および科学研究補 助金(No. 16H04649)の支援を受けて行われた。

(1) M. Saito et al., J. Power Sources 196, 6637 (2011).

- (2) M. Haruta et al., Electrochimica Acta 224, 186 (2017).
- (3) K. Dokko et al. J. Electrochem. Soc. 160, A1304 (2013).

(4) M. Haruta et al., Electrochemistry 83, 837 (2015).



Fig. 1 Charge and discharge characteristics of Si thin films with and without LiF layer at the 1st cycle in (a) 1 M LiPF₆/EC+DEC and (b) [Li(G4)][TFSI]/HFE electrolytes.

FSA 系イオン液体電解液中の Si 負極の反応挙動の解明

〇山口和輝¹⁻³,道見康弘¹⁻³,薄井洋行¹⁻³,坂口裕樹¹⁻³ (鳥取大院工¹,鳥取大 GSC 研究センター²,物材機構 GREEN³) Elucidation of the Reaction Behavior of Silicon Negative Electrodes in a Bis(fluorosulfonyl)amide-Based Ionic Liquid Electrolyte <u>Kazuki Yamaguchi</u>,¹⁻³ Yasuhiro Domi,¹⁻³ Hiroyuki Usui,¹⁻³ and Hiroki Sakaguchi¹⁻³ (Graduate School of Engineering¹ and Center for Research on GSC², Tottori University, Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science, NIMS³)

1. 目的

現在, リチウム二次電池は電気自動車や定置用電源などへの応用に向けてより一層のエネルギー密度の向 上が求められている.そこで,現行の負極材料である黒鉛の 10 倍も高い理論容量を有するケイ素 (Si) の実 用化が切望されているものの,Si は充放電時の大きな体積変化が要因で崩壊するため乏しいサイクル寿命し か示さない.これに対しわれわれはSi の欠点を補う材料をSi とコンポジット化させることでサイクル寿命を 著しく改善できることを示してきた¹.電池の高エネルギー密度化にともない発火の危険性が増大するため, 極めて高い安全性の確保も要求される.そこで,われわれは難燃性を有するイオン液体電解液の可能性を検 討してきた.その結果,bis(fluorosulfonyl)amide (FSA) アニオンからなるイオン液体電解液をSi 電極に適用し た場合に,顕著に優れたサイクル性能が得られることを見出してきた².しかしながら,そのサイクル性能向 上メカニズムはまだ十分に解明されていない.本研究では,FSA 系イオン液体電解液中で充放電させた後の Si 電極の形態変化やLi との反応部位の分布を調べることにより反応挙動の解明を試みた.

2. 実験

Si 電極の作製はガスデポジション法により導電助剤や結着剤をまったく使用せずに行った.キャリアガス Ar (4 N), 圧力差 7.0×10⁵ Pa, ノズル径 0.8 mm, ノズルー基板間距離 10 mm の条件で銅箔基板上に厚さ約 2 µm の Si 活物質層を製膜した.作製した電極を試験極とし,対極に Li 金属箔を用いた二極式コインセルを構築 した.電解液には 1-((2-methoxyethoxy)methyl)-1-methylpiperidinium (PP1MEM) カチオンと bis(fluorosulfonyl)amide (FSA) アニオンからなるイオン液体に対して lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) を濃度 1 mol dm⁻³ となるように溶解させたものを用いた.比較として propylene carbonate (PC) に lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA) を溶解させた有機電解液も使用した.セパレータにはガラス繊維 フィルタ (Whatman[®] GF/A) を使用した.充放電試験後の電極を Ar 雰囲気のグローブボックス内で取り出し, 洗浄・乾燥させた後に集束イオンビームを用いて断面出しを行った.加工後の電極を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察するとともに活物質層断面の任意の点に対して軟 X 線発光分光 (SXES) 測定を行った.

3. 結果および考察

Fig. 1は有機電解液および FSA 系電解液中で充放電させ た後の Si 電極の断面に対し, SXES 測定を行った結果を示 す. SEM 像中の青色の部分はエネルギー分散型 X 線分光測 定によりSiが検出された領域,すなわちSi活物質層を示す. また、×印は SXES の測定点を表し、数字に対応したスペ クトルを下部に示す. 有機電解液を用いた場合, 測定点 1,2 において Li の K 発光に帰属される 0.054 keV のピークが観 測されたものの、測定点3,4では観測されなかった.これ は Si 活物質層への Li 吸蔵反応が均一に起こらなかったこ とを示している. Li 吸蔵反応が局所的に起こることにより 活物質層の特定の領域のみが膨張する. その結果, 応力が 局所に集中し活物質層の急激な崩壊を招くものと考えられ る.他方,FSA 系電解液を用いた場合では、全ての測定点 でLi が検出されたことから、Si 層へのLi 吸蔵反応が比較 的均一に起こっていることがわかった. したがって, FSA 系電解液中で Si 電極が優れたサイクル性能を示したのは、 SiへのLi吸蔵-放出反応が均一に起こることで,活物質層



Fig. 1 (top) Cross-sectional SEM images and (bottom) SXES spectra of Si electrodes at a charged state after the 10th cycle. The electrodes were cycled in organic or FSA-based electrolytes.

全体にわたって一様に応力が生じ、活物質層の崩壊が抑制されたためであると推察される. 本研究は文部科学省委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」に基づいた物質・ 材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点の一環として実施したものであり関係各位に感謝する.

(1) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, H. Sakaguchi et al., J. Phys. Chem. C 120, 16333 (2016).

(2) K. Yamaguchi, Y. Domi. H. Usui, H. Sakaguchi et al., J. Power Sources 338, 103 (2017).

カーボンナノ細孔空間における SnO2 充放電反応

○ 田中 瑠璃, 瓜田 幸幾, 森口 勇 (長崎大院工)

Charge-discharge reaction of SnO₂ in carbon nanopore space <u>Ruri Tanaka</u>, Koki Urita, Isamu Moriguchi (Graduate School of Engineering, Nagasaki Univ)

1. 目的

SnO₂はリチウムイオン二次電池の新規負極活物質の1つとして注目されている。しかしながら, 還元過程における SnO₂から Sn へのコンバージョン反応は不可逆であり, Sn と Li の合金化反応で は体積膨張による集電体からの活物質の欠落が容量の劣化を引き起こすという問題がある。これに 対して我々は、メゾ・マクロ多孔カーボンのナノ細孔内に SnO₂ナノ結晶を析出させることにより、 コンバージョン反応および合金・脱合金化反応の可逆性が大幅に向上することを明らかにした^{1,2)}。 本研究では、メゾ・マクロ多孔カーボンのみならずミクロ細孔を有する活性炭についても同様に SnO₂との複合化を行い、カーボンナノ細孔構造と充放電特性との関係について検討を行ったので報 告する。

2. 実験

多孔カーボンには、シリカコロイド結晶(粒子径 18、45 nm)を鋳型にして合成したメゾ多孔カ ーボン(CX, X=18、45)、より小さな平均細孔径を有する活性炭 A1(平均細孔径 2 nm, アドール 社製)やW1(平均細孔径 4 nm, アドール社製)を用いた。これらに、SnCl₂を混合し、減圧下で熱 処理後、水洗、乾燥することにより、SnO₂を担持させた。以下、試料は、SnO₂/CX および SnO₂/A1、 SnO₂/W1 と表記する。構造評価は、TG 測定や XRD 測定、N₂吸着等温線測定、TEM 観察により行 った。各複合体と PVdF を混合し、Ni メッシュに圧着して作用極とし、対極と参照極に Li 箔、電 解液に 1 M LiPF₆ EC/DMC (1:1 v/v%) 溶液を用いて、定電流充放電測定を行った。

3. 結果および考察

XRD 測定および TEM 像より、いずれの複合体に おいても 5 nm 以下の SnO₂ナノ結晶の生成が析出し ていることを確認した。N₂吸着等温線から GCMC 法 よりに決定した細孔径分布はミクロ細孔およびメゾ 細孔容積の減少を示し、SnO₂ナノ結晶が細孔内に優 先的に析出していることが示唆された。

Fig. 1 に各試料の複合体重量当たりの初期充電容量と SnO₂ 担持量(wt%)の関係を示す。担持量の増加とともに容量が増加し、ある程度(ca.75wt%)以上になるとむしろ低下した。一方で、同程度の担持量においては、細孔サイズがより小さい方が容量が高くなる傾向が見られた。以上より、高担持量ではSnO₂の充放電反応が抑制されること、より小さなカーボン細孔空間が SnO₂の充放電反応の反応場として効果的であることが分かった。当日は、細孔空間体積や SnO₂ 充填率等の構造パラメータとの相関も含めて、詳細に報告する。



Fig. 1 Relationship between initial charge capacity and SnO_2 loading amount for SnO_2/CX , $SnO_2/A1$ and $SnO_2/W1$ samples.

S.Oro, K.Urita, I. Moriguchi, *Chem. Commun.*, **50**, pp.7143-7146 (2014).
 S.Oro, K.Urita, I. Moriguchi, *J. Phys. Chem. C*, **120**, pp.25717-25724 (2016).

複合支持塩を用いるデュアル炭素電池のガス抑制

〇隠田圭典¹, 栗原拓哉¹, 伊田進太郎^{1,2}, 石原達己^{1,2} (九大院工¹, I²CNER²)

Decreasing gas formation amount in dual carbon battery by using mixed electrolyte support salt Keisuke Inda,¹ Takuya Kurihara,¹ Shintaro Ida,^{1,2} and Tatsumi Ishihara^{1,2} (Kyushu Univ.,¹ I²CNER.²)

1. 目的

現在、リチウムイオン二次電池は電気自動車用電源やモバイル機器など様々な分野で利用が進んでいるが、 さらに高電位で、高出力な二次電池の開発が求められている。デュアル炭素電池は、両極が黒鉛からなるた め安価で環境負荷が小さく、5V程度の開回路電位を得ることができ、高電位で高レートの電池になる可能性 がある。しかしながらこの電池では充電時に高電圧になることから、電解液の分解によるガスの発生を生じ やすく、その抑制が求められている。そこで本研究では、不可逆容量を生じる電解液の分解反応について詳 細な検討を行うとともに、その抑制法について、支持塩の複合化が有効であることを見出した。

2. 実験

両極黒鉛のデュアル炭素電池(DCB)を構築し、H型セルを用いてそれぞれ充放電試験中の発生するガスを、 Ar をキャリアガスとして質量分析計を用いて分析した。電解液には1MLiPF₆/DMC、また、複合支持塩とし ては1MLiPF₆-LiBF₄(DMC)、1MLiPF₆-LiTFSI(DMC)などを用いた。一方、電極表面に生成する被膜の分析を目 的として、充放電後の正極及び負極の表面を XPS、SEM/EDX で分析した。充放電前後の電解液中のフッ化 物イオン量はイオンクロマトグラフィーを用いて定量した。

複合支持塩の黒鉛への挿入挙動については In situ XRD を用いて分析を行った。

3. 結果および考察

従来の検討から DCB の充放電時に発生するガスは、 主にエタン、エチレン、一酸化炭素、メタンであり、不 可逆容量の多い初回の充電中に多く発生が認められた。 そこで、DCB では不可逆容量は電極上のガス発生によ り、主に生じることが示唆された。電解液に 1MLiPF₆(DMC)を用いると、ガス発生量は約 85%に減少 し、EC 分解がガスの発生の一つの要因であることが分 かった。さらに、ガス発生は導電助剤からも多く生じる ことが分かった。ガスの発生と支持塩の分解が関係する と考え、今回は複合支持塩を用いることで、ガス発生量 の抑制について検討した。Fig.1 には 1MLiPF₆(DMC)を 用いた場合と 1MLiPF₆:LiBF₄=3:1(DMC)を用いた場合で の、初回、充放電サイクルでのガス発生量の相対比較を 示した。複合支持塩を用いることによってガス発生量が 大きく減少でき、容量の低下も抑制できることが分かる。 これはBF4が、分解しにくいことと関係していると推定 した。そこで、さらに種々の支持塩の混合を検討したと ころ、LiPF₆とLiTFSIを1:1になるように混合した複 合支持塩を用いると、Fig.2 に示すように容量低下を生 じることなく、また、ガス発生量の低下により、初回の クーロン効率および、繰り返し特性が向上できることが 分かった。以上のように、複合支持塩を用いることでセ ル性能の向上に加え、ガス発生量を抑制することができ ることが分かった。



Fig.1 Amount of the formed gas amount during initial cycle from the cell using various mixed electrolyte support salt.



Fig.2 Discharge capacity of the cell using various mixed electrolyte support salt.

低エネルギーイオン散乱法によるペロブスカイト空気極の表面解析と 酸素解離過程

〇石原達己¹, (九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所¹)

Surface analysis of perovskite oxide with low energy ion scattering spectroscopy and oxygen dissociation step <u>Tatsumi Ishihara¹</u> (Kyushu University, WPI-I²CNER¹)

1. 目的

現在、固体酸化物燃料電池は高効率な発電装置として、さらに高性能化が期待されるとともに、逆動作さ せた水蒸気電解装置の開発が、再生可能エネルギーの有効利用の観点から求められている。これらの固体酸 化物セルでは、酸素分子を酸素イオンに解離または再結合する空気極触媒が重要な働きをする。酸素の解離 反応は活性化エネルギーの大きな反応であり、現在の課題となっている低温作動化や高出力化に対しては、 酸素極触媒の高性能化や安定性の向上が強く求められている。現在、空気極触媒として、各種ペロブスカイ ト型酸化物が広く用いられている。本研究では La(Sr)Fe(Co)O₃ 系酸化物を中心に、表面状態を低エネルギー イオン散乱法で、解析するとともに、DFT 計算により、表面での酸素の解離過程についての検討を行った。

2. 実験

試料としておもに空気極として広く用いられている La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃(LSCF)を用いた。表面組成の分析は 低エネルギーイオン散乱法(LEIS)を用いて行った。各種の温度で前処理を行い、温度による凝縮挙動につい て検討するとともに、表面からスパッタし、深さ方向の分析を行った。また酸素の解離過程は VASP を用いて、 A-0 面が露出したペロブスカイト(SrTiO₃および La₂NiO₄)系を中心に検討を行った。

3. 結果および考察

図1には1000℃でアニールしたLSCFの表面からスパッタしながら測定したLEISスペクトルの変化を示した。試料を作成後のLEIS分析を行うと、LSCFの最表面にはLa,Sr,(Fe,Co)を観測することができたが、比較的、低温から表面にはAサイトのイオンのみになり、1000℃でアニールすると、図1に示すように、LSCFの表面は、Srのみしか観測されなくなる。これは低原子価のSrが、電場として安定なので、表面に析出しやすくなるためである。一方で、Srが表面に濃縮したのちのサブ表面の構造の解析を目的に、図1にはアニール後のスパッタによる深さ分析とLEISスペクトルを示した。図1に示すように、表面はSrのみしか観測されないが、2nm程度スパッタするとBサイトのF,Coのピークが観測されるように、2-6nm程度のサブ表面では、Srが表面に凝縮した分、Srの欠損する領域があり、サブ表面はBサイトリッチになっていることが分

かる。このような表面の分相構造は、 従来は指摘されてはいたが、実験的、 観測することができた。ところで、 触媒性能は表面で進むので、Sr0 が 表面を覆った場合には、酸素の解離 は非常に遅くなると推定される。そ こで、量子計算を用いて Sr0 表面で の酸素の解離活性を検討したとこ ろ、酸素欠陥が、導入されるならば、 酸素の解離は比較的、容易に進行で きることがわかった。そこで、B サ イトに Co を導入することは酸素欠 陥を表面に供給する役割があり、B サイトにより、触媒活性が影響を受 けるのはこのような表面の酸素欠 陥濃度の制御のためと推定される。



図 1 LEIS 分析による 1000℃でアニール後の LSCF の表面からの深さ分析

電気泳動堆積と凍結乾燥を用いた垂直配向 Ti₃C2 電極の創製

O川崎裕介¹, 吉田知弘¹, 望月 大^{1,2}, 杉本 渉^{1,2} (信大繊維¹, 信大環境・エネルギー材料科学研究所²) Synthesis of vertically aligned Ti₃C₂ electrodes by electrophoretic deposition and freeze drying <u>Yusuke Kawasaki</u>,¹ Tomohiro Yoshida,¹ Dai Mochizuki,^{1,2} and Wataru Sugimoto^{1,2} (Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu Univ.,¹ Center for Energy and Environmental Science, Shinshu Univ.²)

1. 目的

近年、多孔質なナノシート電極が、蓄電デバイスの高容量化や充放電の高速化が期待できるとして注目されている。とりわけナノシートを垂直に配向させた垂直配向電極は、電解質イオンの拡散に適しているため、容量、急速充放電性の向上に有利な電極構造である。Ti₃C₂ナノシートは、シート表面での高速な酸化還元反応による疑似容量を有するため、高容量かつ急速充放電可能な電極材料として注目されている¹。電極材料として効率的にTi₃C₂ナノシートを利用するためには、電極作製時に生じるナノシートの積層を防ぎ、物質移動を最大化させる多孔質構造にする必要がある。そこで本研究では、電気泳動堆積と凍結乾燥を用いて、Ti₃C₂ ナノシートを電極基板に対し垂直配向させ、電解質イオンの拡散を最大にすることで、高容量かつ急速充放電可能な電極となると考え、垂直配向Ti₃C₂電極の創製を試みた。

2. 実験

Ti₃C₂ナノシートコロイド溶液を泳動浴として用いた。4 V cm⁻¹の直流電場を印加し、Ti₃C₂ナノシートを正 極側に電気泳動堆積した後、液体窒素を用いて予備凍結し、凍結乾燥を行い、Ti₃C₂ナノシートの垂直配向膜 を作製した。また、比較サンプルとして電気泳動堆積後に真空乾燥を行い、水平配向膜を作製した。作製し た電極の形態を SEM を用いて観察した。作用極に各配向 Ti₃C₂ 電極、対極に Li 箔、電解液に 1 MLiPF₆ /EC-DEC(1:1)を用いてサイクリックボルタンメトリー、定電流充放電試験を行い、電極特性を調査した。

3. 結果および考察

作製した Ti_3C_2 ナノシート堆積膜の SEM 像を Figure 1 に示す。凍結乾燥を行った電極では、 Ti_3C_2 ナノシート が基板に対し垂直に配向しており、膜厚は約 500 μ m で あった。また、Figure 1(b)より、細孔径が約 20 μ m の 多孔質な電極であった。

次に、各配向電極の各 C レートでの放電容量を Figure 2 に示す。垂直配向 Ti₃C₂ 電極の放電容量は、 0.2 C で 113 mAh g⁻¹、25 C で 39 mAh g⁻¹であり、0.2 C から 25 C まで放電容量を 34%保持した。一方で、水平 配向 Ti₃C₂ 電極の放電容量は、0.2 C で 212 mAh g⁻¹、 25 C で 12 mAh g⁻¹であり、保持率は 6%であった。この 理由は、Ti₃C₂ナノシートの垂直配向と多孔質な構造に より、Ti₃C₂ナノシートへの電解質イオンの拡散性が 向上したことで、物質移動が向上したため、高レート でも高い放電容量が得られたと考える。しかし、垂直 配向 Ti₃C₂ 電極の最大放電容量は、水平配向 Ti₃C₂ 電極 より小さい。この理由は、Ti₃C₂ナノシートが凍結乾燥 時に氷晶に押しつぶされたことで、数千枚のナノシート がスタックして垂直配向したことで、シートの表面積 の減少が生じたと考える。

(1) M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, *Adv. Mater.*, **26**, 992 (2014).



Fig.1 SEM image of vertically aligned Ti_3C_2 electrode. (a) side view, (b) top view.



Fig.2 Discharge capacity at various C rates of vertically and horizontally aligned Ti_3C_2 electrode.

多価金属塩含有電解液中におけるリチウムの析出挙動

〇梅木 誠¹, 清水雅裕², 新井 進² (信大院総合理工¹, 信州大工²)

Electrochemical Deposition Behavior of Lithium in Electrolytes including Polyvalent-Metal Salt <u>Makoto Umeki, ¹</u> Masahiro Shimizu,² and Susumu Arai² (Shinshu Univ.^{1,2})

1. 目的

リチウム(Li)金属は現行のリチウムイオン電池の負極材料である黒鉛の約10倍(3860 mAhg⁻¹)もの理 論容量を有することから極めて魅力的な材料である.しかしながら,Liは析出-溶解にともない樹枝状に成 長し,これが正負極間を隔てるセパレータを突き破るため電池の熱暴走を引き起こすという深刻な問題があ る.我々はLiと他の金属とが電気化学的に合金を形成することで樹枝状成長が抑制されるものと期待した. そこで本研究では,Liと二元合金を形成すること報告されているマグネシウム(Mg)金属を含む塩を電解液 に添加し、その濃度および電析条件がLiの析出形態におよぼす影響を調査した.

2. 実験

作用極に銅箔, 対極・参照極に Li 金属箔, 電解液には triethylene grycol dimethyl ether (Triglyme: G3) に lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA) と magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide [Mg(TFSA)₂] を溶解させたもの[x M Mg(TFSA)₂+(1-x) M LiTFSA/G3]を用い, 電気 化学セルを構築した. 電析後の析出形態を電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察し, 析出物を X 線回折 (XRD) により同定した. また, 比較のために Mg 塩フリーの市販有機電解液 (1.0 M LiPF6/EC:DEC) も使用した.

3. 結果および考察

市販有機電解液では Li が細長い樹枝(デンドライト)状に成長し, 凹凸のある析出物となった (Fig. 1a). 他方, Mg 塩を 0.1 M 添加した 電解液 (0.1 M Mg(TFSA)2+0.9 M LiTFSA/G3) を用いて-0.8 V vs. Li/Li+ の定電位で電析したものでは、デンドライト成長が抑制されたものの、 依然として粗い表面形態にとどまった (Fig. 1b). さらに Mg 塩を 0.5 M 添加した電解液(0.5 M Mg(TFSA)2+0.5 M LiTFSA/G3)では,期待通 り Li のデンドライト成長が抑制され、緻密かつ極めて平滑性の高い析 出物が得られた(Fig. 1c). 標準電極電位が Li(-3.045 V vs. SHE) より も貴な Mg(-2.36 V vs. SHE) が基板に優先的に析出し、これが Li と 電気化学的に合金を形成したために樹枝状成長が抑制されたものと考 えられる. 0.5 Mg 塩を添加した電解液における電析初期の析出物の形 態および組成を調査したところ,基板上に球状の Mg 金属が認められ た.他方,それぞれの電解液を用いて 30 min 電析した析出物の XRD 測定を行った結果(Fig. 1d), 0.1 Mの Mg 塩を添加した場合では, Li-Mg 合金相は存在しなかったものの, 0.5 M の Mg 塩を添加することで Li0.14Mg0.96 合金に起因する回折ピークが確認された. これは推察通り Li-Mg 合金化反応が起きていることを示すものである. 以上のことよ り, 電解液への Mg 塩添加が Li のデンドライト成長の抑制に有効であ ることが分かった.



Fig. 1 FE-SEM images of deposits obtained from (a) 1 M LiPF₆/EC:DEC, and (b,c) x M Mg(TFSA)₂+(1-x) M LiTFSA: (b) x=0.1, (c) x=0.5.



Fig. 2 XRD patterns of deposits obtained after 30 min deposition using electrolytes of (b) and (c).

リチウム金属負極の被膜形成が 炭酸エステル系濃厚電解液中のデンドライト抑制に与える効果

O関口奈都美,春田正和,土井貴之,稲葉稔(同志社大院理工)

Effects of Surface-film Formation on Lithium Deposition in Carbonic Ester based Concentrated Electrolytes <u>Natsumi Sekiguchi</u>, Masakazu Haruta, Takayuki Doi, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.,)

1. 目的

Li 金属は、負極活物質の中で最大の理論容量を有するため次世代二次電池の負極活物質として注目されて いる。しかし、充電時にデンドライトが析出し、容量劣化やショート、発火を引き起こすという問題がある。 デンドライトは、Li 金属負極近傍における Li⁺濃度の勾配が原因で生成する。従って、デンドライトの生成を 抑制するためには、被膜形成および Li 析出・溶解反応を Li 負極表面全体で均一に進行させることが必要と 考えられる。我々は、春の電気化学会において、濃厚電解液を用いることにより 1 mA cm² の高い電流密度 でもデンドライト生成が抑制され、またクーロン効率が向上することを報告した¹⁾。本研究では、クーロン 効率およびサイクル寿命の更なる向上を目指して、電極表面に良好な被膜を形成するような添加剤を含む濃 厚電解液を使用し、溶媒と添加剤の組み合わせが充放電性能へ与える影響を調査した。

2. 実験

作用極に厚さ約 30 nm の Au をスパッタ成膜した Cu 電極、対極およ び参照極に Li 金属を用いて三電極式コインセルを構成した。電解液に は、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)それ ぞれに 10 vol.%のエチレンカーボネート(EC)、ビニレンカーボネート (VC)、またはフルオロエチレンカーボネート(FEC)を添加した溶媒に、 いずれも飽和濃度に近いリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)をそれぞれ含む溶液を用いた(Table 1 に濃度を示す)。比較のた め、添加剤なしの PC または DMC に飽和濃度に近い LiFSI を含む溶液 も使用した。電流密度を 0.1 mA cm⁻²、充電時間を 10 時間、放電のカ ットオフ電圧を 1 V (vs. Li⁺/Li)とし、定電流モードで充放電を行い 11 サイクル目の充電状態にした後、大気非暴露で走査型電子顕微鏡 (SEM)装置に搬送して電極表面を観察した。充放電サイクル特性は、 電流密度を 1 mA cm⁻²、充電時間を 1 時間とし、定電流モードで調べた。

3. 結果および考察

充電後の電極表面において、すべての電解液でデンドライトが抑制 された粒状のLi析出が確認された。また、充放電サイクル特性は、溶 媒に添加剤なしのPCを用いた場合、17サイクル目でショートしたが、 PC+EC, PC+VCを用いると、いずれも50サイクルまでショートせずに 充放電を行うことができ、50サイクルの平均クーロン効率はそれぞれ 94.1, 90.5%であった(Fig.1a)。PC+FECではサイクル寿命の向上は見ら れなかった。一方、溶媒にDMC+EC, DMC+VC, DMC+FECを用いると、 いずれも添加剤なしのDMC 溶媒におけるサイクル特性を下回った (Fig.1b)。以上の結果から、添加剤によるサイクル特性への影響は、溶 媒によって異なることがわかった。当日は、その理由も併せて議論す る。

謝辞 本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援 を受けて実施された。

- (1) 関ロら、電気化学会第84回大会要旨集、1P23 (2017).
- (2) G. G. Eshetu et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 8 16087-16100 (2016).
- (3) Chao Xu et al., Chem. Mater., 27 2591-2599 (2015).

Table 1 Concentration of LiFSI (mol kg⁻¹)

	additive			
solvent	-	EC	VC	FEC
PC	7.8	6.6	5.0	4.9
DMC	10	5.6	3.7	3.6



Fig. 1. Variation of Coulombic efficiency for Li deposition/dissolution reactions in (a) LiFSI/PC and (b) LiFSI/DMC (\Box) without additive and with (•) EC, (\blacktriangle) VC or (•) FEC.

電解液の差異による電析金属リチウムの析出形態への影響について

〇西川 慶¹, 金村 聖志^{1,2} (物材機構¹, 首都大²)

Morphological Variation of Electrodeposited Li Metal in Various Electrolytes Kei Nishikawa¹, Kiyoshi Kanamura² (NIMS¹, Tokyo Metropolitan Univ.²)

1. 目的

金属リチウムは、その理論容量が非常に大きく、次世代負極材料候補の一つとして、期待される材料であ る。しかしながら、充放電反応に相当する析出反応、溶解反応を繰り返すことで、電極の可逆性が失われる という大きな問題点がある。最も深刻な事象として、デンドライト形成による電極間短絡が挙げられ、金属 リチウムは二次電池負極として実用化に至っていない。これまでに、金属リチウム表面に存在する皮膜(solid electrolyte interphase; SEI) については、非常に多くの研究がなされており、皮膜の不均一性と不可逆的な析出 形態とに相関があるということが示唆されている。しかしながらこれまでの研究報告では、コインセルサイ ズの電極を使う例が多く、電極上での析出ムラが、金属リチウムの電析現象についての定量的評価を困難に してきた。本研究においては、マイクロ電極を作用極として用いることで、電極上での析出ムラやデンドラ イト発生・成長現象を定量的に評価することを目的とした。

2. 実験

白金細線(直径 10 µm)をガラスキャピラリーに封入し、注意深く研磨した先端に銅メッキを施したもの を作用極とした。対極にはリチウム金属を用い、2 極式の電解セル内で作用極上に金属リチウムを析出させ た。電解液の種類(溶媒、リチウム塩)を変え、2 mA/cm²の電流密度で所定時間電析させ、その後 SEM 観察・ EDS 分析を行った。また、より詳細な析出形状を把握するため、直交型 FIB-SEM による 3 次元像の取得を行 った。尚、通常の SEM 観察は室温で行い、FIB-SEM 観察は低温ステージを用い、FIB 加工によるダメージの軽 減を図った。また、サンプルの各装置への移送には、大気非暴露ホルダーを用い、電析リチウム金属へのダ メージが最小限となるよう十分に留意した。

3. 結果および考察

我々はこれまでに、1M LiPF。EC:DEC(=1:1)電解液を用いた実験について、マイクロ電極上において、金属 リチウムが柱状、かつ非常に均一に析出することを報告してきた¹。本研究では、リチウム金属の析出形態へ、 電解液組成が与える影響について検討を行った。リチウム塩にはLiPF。に加え、LiC104、LiBF4、LiTFSA、LiFSA、 LiBETI などを使用し、溶媒には、EC や DEC などのカーボネート系のものに加え、エーテル系の溶媒を利用し、 これら電解液中でのリチウム金属の電析形状の差異についてマイクロ電極を用いて調査した。Fig.1 に、リ チウム塩を 1M LiPF₆と固定し、溶媒を EC から PC へと変化させて電析したリチウム金属の SEM 写真を示す。 PC系において、電析リチウムのデンドライト化が進んでいることが確認できる。これは、溶媒の分解反応や 表面 SEI の違いによるものと考えられる。当日は、他の電解液系についても報告する。



EC:PC (1:1)

PC

Figure 1. Morphological Variations of Electrodeposited Li metal in 1M LiPF₆-EC, EC:PC(=1:1), PC Electrolytes.

(1) 西川慶、金村聖志 電気化学会第84回大会、講演番号1P19

本研究の一部は ALCA-SPRING(JST)の支援を受けて行われた。関係各位に謝意を表す。

イオン液体電解液中におけるリチウムの析出形態に対するセシウムイオン添加の影響

O橘田一輝¹, 立川直樹¹, 吉井一記¹, 芹澤信幸¹, 竹川寿弘², 今井英人³, 西田哲郎⁴, 片山 靖¹ (慶大理工¹, 日産自動車², 日産アーク³, ステラケミファ⁴)

Influence of Addition of Cesium Ion on Morphology of Lithium Deposited in Ionic Liquid Electrolytes <u>Kazuki Kitta</u>,¹ Naoki Tachikawa,¹ Kazuki Yoshii,¹ Nobuyuki Serizawa,¹ Toshihiro Takekawa,² Hideto Imai,³ Tetsuo Nishida,⁴ and Yasushi Katayama¹ (Keio Univ.,¹ Nissan Motor Co., Ltd.,² Nissan Arc, Ltd., ³ Stella Chemifa,⁴)

1. 目的

金属リチウムを負極に用いるリチウム二次電池は、リチウムがウィスカーまたは針状に析出することでク ーロン効率低下や内部短絡が起こることが知られている.リチウムの溶解・析出が起こる電位は負であるた め、負極上の電極|電解液界面ではカチオンが集積することで電荷補償される.したがって、電解液に新たな カチオンを添加すると、電極界面の構造が変化する可能性がある.本研究では、イオン液体にリチウムより 還元電位が卑な Cs⁺を添加した電解液中におけるリチウムの析出形態について検討した.

2. 実験

電解液には MOMMPTFSA (1-methoxymethyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)に, 所定 の濃度になるように LiTFSA, [Li(G3)]TFSA (G3 = triglyme)および CsTFSA を溶解したイオン液体を用いた. 作 用極に銅, 対極及び参照極にリチウム箔を用いた三電極セルを用い, -0.1 mA cm⁻²の定電流でリチウムを析 出させ, その析出形態を大気非曝露で走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した.

3. 結果および考察

Table 1 に用いたイオン液体電解液の粘性率および 0.1 mA cm⁻²で定電流陰極還元を行った際の過電圧を示 す.1 M [Li(G3)]TFSA/MOMMPTFSA の電解液の粘性率は 1 M LiTFSA/MOMMPTFSA と比べて低下すること が分かった.これは Li(I)の溶存状態がかさ高い[Li(TFSA)₂]⁻から小さな[Li(G3)]⁺に変化したためであると考え

られる. Fig. 1 に銅電極上に-0.1 mA cm⁻²で 析出させたリチウムの SEM 像を示す. [Li(TFSA)2] が活性種である1M LiTFSA /MOMMPTFSA からはウィスカー状の析出 物が得られた. [Li(G3)]+が活性種である1M [Li(G3)]TFSA/MOMMPTFSA では、粒状の 析出物に加え,まばらにウィスカー状の析 出物が観察された.これらのことから析出 反応に関与する化学種が析出形態に影響を 与える可能性が示唆された.一方, Cs+を添 加した1 M [Li(G3)]TFSA/ 0.05 M CsTFSA /MOMMPTFSA では平滑な析出物が得られ た. Table 1 より Cs⁺の添加で過電圧が増加し ていることから Cs+が電極表面へ吸着する ことで電極|電解液界面の構造が変化し,低 電流密度で平滑なリチウム金属の析出物が 得られることが示唆された.



Fig. 1 SEM images of the electrodeposits obtained by galvanostatic cathodic reduction on a Cu electrode in (a), (b) 1 M LiTFSA/MOMMPTFSA, (c), (d) 1 M [Li(G3)]TFSA/MOMMPTFSA and (e), (f) 1 M [Li(G3)]TFSA/0.05 M CsTFSA/MOMMPTFSA. Current density : -0.1 mA cm⁻². Electric charge : 3.6 C cm⁻².

Table 1 Viscosities of the ionic liquid electrolytes at 298 K and the overpotentials for galvanostatic deposition of Li at -0.1 mA cm^{-2} .

Electrolyte	Viscosity / mPa s	Overpotential / mV
1 M LiTFSA/MOMMPTFSA	170	32
1 M [Li(G3)]TFSA/MOMMPTFSA	60	44
1 M [Li(G3)]TFSA/0.05 M CsTFSA/MOMMPTFSA	64	69

硝酸塩添加電解液中におけるリチウム電極特性と表面皮膜構造

〇松本充博¹, 稲垣亨², 矢ヶ崎えり子², 今西誠之¹(三重大¹, 関西電力(株)技術研究所²)

Lithium electrode and its surface film in nitrate additive contained electrolyte <u>Mitsuhiro Matsumoto</u>,¹ Toru Inagaki,² Eriko Yagasaki,² Nobuyuki Imanishi¹ (Mie Univ.,¹ *R&D Center, THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.*²)

1. 目的

高いエネルギー密度をもつ二次電池を構成する上で、リチウム金属は魅力的な負極材料である.しかし充 電時のデンドライト状結晶の生成に起因する安全性の問題や、サイクル特性の低さから実用化に至っていな い.リチウムの析出形態とクーロン効率は密接に関係しており、またそれらは電極表面に存在する皮膜に大 きく影響される.金属リチウム電極の安定化には電解液中で形成される皮膜の性質を理解することが重要で ある.リチウム硫黄電池系において硝酸塩添加剤は多硫化物のレドックスシャトルを抑制する緻密な皮膜を リチウム金属上に形成することが知られている.今回硝酸塩がリチウム電極特性や電析形態、皮膜構造に与 える影響とその溶媒依存性について調査した結果を報告する.

2. 実験

Li 塩に LiFSI を用い, 1,2-DME あるいは PC を溶媒に用いて 1 mol/L となるように調製したものを電解液と し、そこに所定の濃度となるように硝酸テトラブチルアンモニウム(TBANO₃)を添加した.リチウムの溶 解析出試験は作用極に Cu 箔,対極に Li 箔を用いた 2025 コイン型二極セルにより行った.0.2 または 1 mAcm⁻² の電流密度で 1 h、リチウムを Cu 箔上に析出させ、その後 1.5 V (vs. Li/Li⁺)に達するまで溶解し、それぞれの 電気量からクーロン効率を算出した.リチウムの電析形態の観察は SEM により行い、また各電解液中で Cu 箔上に還元、生成された皮膜を Ar⁺エッチングを組み合わせた XPS 測定により分析した.

3. 結果および考察

Fig. 1 は添加剤濃度の異なる電解液中, 0.2 mAcm²の電流密度のサイクル試験より得られたクーロン効率で ある. 添加濃度に応じて安定にサイクル可能な回数が増加した. 特に 0.5 M 添加時は約 500 サイクルにわた り急激なクーロン効率の低下はみられず, その平均クーロン効率は約 97%であった. Fig. 2 はリチウムの電析 形態の SEM 像である. 添加剤を含まない場合は Cu 箔上に偏在してリチウムが析出しているのがわかる. 一 方硝酸塩を含む場合は Cu 箔上に均一な析出がみられ, その効果は添加濃度 0.01 M の時点で確認することが できた。添加剤なしの場合は電極の洗浄過程でも基板からのリチウムの脱落が容易にみられ, 基板との密着 性が乏しいことが伺われた。このことはデッドリチウムが生成されやすく極めて低いクーロン効率を示した 要因である思われる。また表面皮膜が Cu 箔上におけるリチウムの核生成状況とその後のリチウムの成長形態 に大きく影響することが示唆され、XPS 測定による表面皮膜の分析を試みた。硝酸塩添加時は内部に Li₂O を 含む特徴的な皮膜構造が得られていた。



Fig. 1. Coulombic efficiency of Li deposition -dissolution in 1M LiFSI 1,2-DME electrolyte with different TBANO₃ concentration at 0.2 mAcm⁻²



Fig. 2. SEM images of electrodeposited Li on Cu substrate in 1M LiFSI 1,2-DME electrolyte at 0.2 mAcm⁻²

(a) additive-free, (b) +0.01 M TBANO₃

マグネシウム系金属間化合物の結晶構造と電気化学特性

O松井 雅樹^{1,2}, 桑田 紘子², 今西 誠之², 水畑 穣¹ (神戸大学¹, 三重大学²)

Crystal structure and electrochemical properties of magnesium-based intermetallic compounds <u>Masaki Matsui</u>,^{1, 2} Hiroko Kuwata,² Nobuyuki Imanishi² and Minoru Mizuhata¹ (Kobe Univ.,¹ Mie Univ.²)

1. 目的

マグネシウム金属は、その析出過程において、リチウム金属のようなデンドライト状の析出を生成しない 上に、ほぼ 100%のクーロン効率を示すことから、次世代二次電池の負極活物質として期待されている¹。し かしながらマグネシウム金属を電析可能な電解液は限られている上に、その多くはグリニャール試薬のよう な、安定性の低い化合物を含むために、実用化には課題を残している。筆者らの研究グループでは、マグネ シウム金属に代わる新規負極活物質として、Mg₃Bi₂などのマグネシウム系金属間化合物に着目して研究を行 っている。これまでの検討で、金属間化合物負極の場合、マグネシウム金属の溶解析出のできない 1M Mg(TFSA)₂のアセトニトリル溶液中においても可逆な電気化学特性を示すことを見出してきた²。本研究で は、各種 Mg 系金属間化合物の結晶構造と電気化学特性について議論を行ったので、これを報告する。

2. 実験

マグネシウム系金属間化合物の合成は、固相法によって行った。グローブボックス内でマグネシウム粉末 と、金属粉末を所定量混合し、遊星ボールミルを用いて 500 rpm 6 時間のメカニカルミリング処理を行った。 その後、得られた粉末をペレット化しアルゴンフロー下において、550℃、5 時間の焼成を行った。焼成後の ペレットは、グローブボックス内で粉砕した後に、アセチレンブラック、ポリイミドバインダーを添加して、 塗工電極を作製し、三極セルを用いて電気化学特性の評価を行った。

3. 結果および考察

合成した Mg₃Bi₂ および Mg₃Sb₂ それぞれの粉末を用い て作製した電極のサイクリックボルタモグラムを Fig.1 に 示す。Mg₃Bi₂は、既報と同様に-2.1 V vs. Ag/Ag⁺付近に高い 可逆性を示した。一方で、Mg3Bi2 と同じ結晶構造を持つ Mg₃Sb₂について、同様の測定を行ったところ、ほとんど電 流が流れず、電気化学的に完全に不活性であることが確認 された。これは、Mg₃Bi₂および Mg₃Sb₂表面に生成する不 動態皮膜の安定性の違いによるものであると考えられる。 不動態皮膜の安定性の評価について、モデル実験として大 気中での金属間化合物負極の安定性に着目して調査を行っ たところ、Mg₃Bi₂は大気中の水分と反応して、Mg(OH)₂と Biに加水分解するのに対し、Mg₃Sb₂は大気中、水中でも極 めて安定であった。この結果は、負極表面の不動態化の抑 制が、Mg 系負極活物質の可逆性を向上することを示唆し ている。さらに、Mg₃Bi₂および Mg₃Sb₂ 粉末のリートベル ト解析結果を比較すると、1a サイト(八面体位置)の Mg-Bi 間距離が 3.132 Å, Mg-Sb 間距離が 3.109 Å と比較的近いの に対して、2d サイト(四面体位置)の Mg と Bi および Sb との距離は、それぞれ 2.902 Å, 2.816Å となり、四面体位置 の Mg-Bi 間距離は、Mg-Sb 間距離に対して、相対的に。こ れは、2d サイトの Mg とアニオンである Bi との相互作用 が相対的に低いことを示している。



Fig. 1 Cyclic voltammograms of Mg₃Bi₂ (red) and Mg₃Sb₂ (blue) composite electrodes in Mg(TFSA)₂-based electrolyte solution

- 1. Matsui, M., Journal of Power Sources 2011, 196, 7048-7055.
- 2. Arthur, T. S.; Singh, N.; Matsui, M., Electrochemistry Communications 2012, 16, 103-106.

鋳造法で作製した Mg-Bi 合金の Mg 電解液中での電気化学挙動

○藤井 健太郎¹,山吹 一大¹,森田 昌行¹,板岡 加成恵¹,藤井 健太¹,城戸 太司²,松本 敏治²,吉本 信子¹

Electrochemical Behavior of Mg-Bi Alloy Prepared by Casting Method in Mg Electrolyte <u>Kentaro Fujii</u>,¹ Kazuhiro Yamabuki,¹ Masayuki Morita,¹ Kanae Itaoka,¹ Kenta Fujii,¹ Futoshi Kido,² Toshiharu Matsumoto,² and Nobuko Yoshimoto¹ (Yamaguchi Univ.,¹ Tobata Seisakusho Co. Ltd.²)

1. 目的

次世代二次電池として注目されている電池の一つに Mg 二次電池がある。しかし、Mg 二次電池は、一般 的な電解液中において Mg 負極表面上に電解液との反応で不働態皮膜を形成し、Mg イオンの可逆な析出・溶 解を妨げることが問題となっている¹。我々の研究グループでは、鋳造 Mg-Bi 合金を負極に用いると、Mg 金 属では析出反応が困難な CH₃CN 電解液中でも Mg の析出溶解挙動が起こることを報告した²。本研究では、 Mg-Bi 鋳造合金の詳細な構造や Mg の析出溶解のメカニズムについて、XRD や異なる組成比の合金に対する 電気化学測定,電気化学測定前後の表面観察によって調査した。

2. 実験

電解質塩には、マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (Mg(TFSA)₂)、溶媒にはアセトニトリルを使用した。各電解液中での Mg-Bi 鋳造合金の電気化学挙動は、対極に Mg リボン、参照極に Ag 線を備えた 3 極式セルを使用して、サイクリックボルタンメトリー(CV)により評価した。電気化学測定後の Mg-Bi 合金電極表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 結果および考察

本 Mg-Bi 合金は Mg 金属リッチな領域と Mg₃Bi₂の金属間化合物の領域が混合状態で構成されていること を XRD 測定により確認した。Fig. 1 に 0.5 M Mg(TFSA)₂/CH₃CN 電解液中での Mg-Bi(70:30 wt%)試験極、Fig. 2 には Mg-Bi(50:50 wt%)試験極のサイクリックボルタモグラムを示す。どちらの試験極においても、Mg の溶解析出反応に起因すると思われる酸化還元電流応答が確認され、純粋な Mg 電極と比べて大幅な過電圧の減 少も観察された。Bi の添加量の多い Mg-Bi(50:50 wt%)試験極の方がより大きい電流応答を示した。SEM によ る観察では、電極表面に、金属間化合物ばかりでなく Mg 金属部分にも新たな Mg の析出が認められた。このことから、Mg の溶解は金属間化合物周辺で優先的に進行していることが示唆された。



⁽¹⁾ D. Aurbach, et al., Chem. Rec., 3, 61 (2003).

(2) 吉本信子,藤井健太郎他, 電気化学会第84回大会, PBT03 (2017).

マグネシウム塩を含む有機電解液中でのアルミニウムの電気化学挙動に及ぼす 添加剤の影響

〇清木裕介, 森田昌行, 藤井健太, 吉本信子(山口大院創成科学)

Effect of Additives on Electrochemical Behavior of Aluminum in Organic Electrolyte containing Magnesium Salt <u>Yusuke Seiki</u>, Masayuki Morita, Kenta Fuji and Nobuko Yoshimoto (Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University)

1. 目的

リチウムイオン電池において電解質塩に TFSA塩を用いた有機電解液中では、正極集電体のアルミニウム (Al)が腐食する。マグネシウム二次電池でも同様の問題が想定されるため、高濃度電解液中では腐食が抑制さ れるという Li イオン電池での理論^{1,2}が適用可能か否かを確認するために、電解質塩に Mg(TFSA)₂を用いた アセトニトリル(AN)電解液中での Al の電気化学挙動の調査を行った。その結果、低濃度電解液中では Al は 腐食されるが、電解液を高濃度にすることで Al の腐食を抑制できた。この要因を探るために電解液中の溶媒 和構造を調査した。さらに、別のアプローチ法として低濃度の電解液でも腐食が抑制される添加剤の調査を 行った。

2. 実験

Mg 塩として Mg(TFSA)₂、溶媒には AN を用いて 1.0~2.0 M の各濃度の電解液を調製した。各電解液中での Al の電気化学挙動は、試験極に Al、対極に Mg、参照極に Ag を備えた 3 極式セルを使用して、サイクリックボルタンメトリー(CV)により調査した。CV 前後の Al 電極表面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。 さらに AN 中の Mg(TFSA)₂の溶存状態をラマンスペクトル測定により調査した。添加剤にはリチウム系で効 果があるとされる LiPF₆を選択した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 1.0 M, 2.0 M Mg(TFSA)₂ / AN 中での Al の CV 結果を示す。1.0 M では Al の溶解に対応する酸化電 流が観測されたのに対して、2.0 M では電流がほとんど観測されなかった。この結果の要因が電解液中の溶媒 和構造にあると考え、ラマンスペクトルを測定した。Fig. 2 に波数範囲 360 ~ 440 cm⁻¹のラマンスペクトルの 測定結果を示す。1.0 M は低波数側のバルクに存在する free の AN に起因するピークと高波数側の Mg イオン に配位した bound AN に起因するピークのどちらも確認できるのに対して、2.0 M では free のピークが非常に 小さく、bound のピークのみが確認できる。従って、Al の腐食にはバルクに存在する free の AN の存在が影響すると考えられる。添加剤を加えて測定した結果については当日報告する。



Fig. 1 Cyclic voltammograms of AI in Mg(TFSA)₂ / AN. Fig. 2 Raman spectra observed for Mg(TFSA)₂ / AN.

(1) K. Matsumoto, et al., *J.Power Sources*,**231**, 234-238(2013).

(2) Y. Yamada, et al., ChemElectroChem, 2, 1687-1694(2015).

反応性スパッタリング法を用いたマグネシウム固体電解質薄膜の作製と特性評価

O藤ノ木紀仁, 辻田卓司, 富山盛央(パナソニック株式会社)

Preparation and Characterization of Magnesium Solid Electrolyte by RF Sputtering Method <u>Norihito Fujinoki</u>, Takuji Tsujita, and Morio Tomiyama (Panasonic Corporation)

1. 目的

マグネシウム二次電池は、高い理論容量密度を持ち、安全性が高く、資源量が豊富であるという利点から、 リチウムイオン二次電池を超える二次電池として実用化が期待されている。しかし、二価であるマグネシウ ムイオンは、固体中に含まれるアニオンとの静電相互作用が大きく、固体電解質中での拡散が極めて遅いた め、そのイオン伝導率が小さいことが課題である¹。そこで本研究では、母構造としてオリビン構造を有する 珪酸マグネシウム(Mg₂SiO₄)に着目し²、反応性スパッタリング法を用いた固体電解質薄膜の作製を行い、マ グネシウムの一部をジルコニウム又はカルシウムで元素置換することにより、活性化エネルギーを低下させ、 高いイオン伝導率を示すことを見出したので報告する。

2. 実験

固体電解質薄膜の作製には高周波マグネトロンスパッ タリング法を用いた。ターゲット材料として、珪酸マグ ネシウム(Mg2SiO4)と、珪酸ジルコニウム(ZrSiO4)又は珪酸 カルシウム(Ca2SiO4)を用いた。スパッタガス Ar+O2(5%)、 スパッタガス圧 0.65Pa、スパッタパワー100~300W、基板 温度は室温の条件でスパッタすることで、Pt 電極が形成 された基板上に厚さ約 400nm のアモルファスの Mgr(Zr,Ca),SiO2 固体電解質を作製した。各ターゲットのス パッタパワーを適宜調整することで、置換比率 y/(x+y)を 制御した。作製した固体電解質のイオン伝導率を、交流 インピーダンス法により、不活性ガス雰囲気中において 試料の温度を変えながら測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1に、作製した Mg_x(Zr,Ca)_vSiO_z固体電解質の置換比 率 y/(x+y)とイオン伝導の活性化エネルギーの関係を示す。 マグネシウムの一部をジルコニウム又はカルシウムで元 素置換することに伴い、活性化エネルギーの大幅な低下 が見られた。Fig.2に、作製した Mg_x(Zr,Ca)_ySiO_z 固体電解 質の温度とイオン伝導率の関係を示す。元素置換を行う ことで比較的低温領域においても高いイオン伝導率を示 した。ジルコニウムで置換した場合、2価のマグネシウム イオンの一部が、4価の金属イオンで置換されることによ おり、電荷補償原理に基づき、マグネシウムイオンのサ イトの一部に空孔欠陥が形成されることで、イオン伝導 率が向上したと考えられる。また、カルシウムにおいて は、マグネシウムイオンのイオン半径よりも大きな同価 数の金属イオンで置換されることによって、配位多面体 の格子サイズを拡げ、マグネシウムイオンが移動する ka 拡散経路が拡大されたためであると考えられる。



(2) D.L. Farber, Q. Williams, and F.J. Ryerson, *J. Geophys. Res.* **105**, 513 (2000).



Fig. 1. Activation energy as a function of substitution ratio y/(x+y) of Mg_x(Zr,Ca)_ySiO_z.



Fig.2. Temperature dependency of conductivities for $Mg_x(Zr,Ca)_ySiO_z$ solid electrolyte.

マグネシウム二次電池正極材料 MgCo2-xMnxO4 系酸化物の第一原理計算および 量子ビームを用いた充放電過程における結晶・電子構造解析

〇石橋 千晶(PD, ishichia@rs.tus.ac.jp), 水谷 友亮, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康 (東理大理工)

Crystal and Electronic Structure of MgCo_{2-x}Mn_xO₄ as Cathode Material for Magnesium Secondary Battery using First Principle Calculation and Quantum Beam in Charge and Discharge Process. <u>Chiaki Ishibashi</u>, Yusuke Mizutani, Naoya Ishida, Naoto Kitamura and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Sci.)

1. 目的

Mg イオンは多価カチオンであり、Li イオン電池よりも高体積エネルギー密度をもつ次世代電池材料として応用されることが期待され、近年、正極材料を含む Mg 二次電池の研究開発が盛んに行われている。しかし、Mg イオンは固体内での拡散が困難であるため、正極材料において適切な構造、遷移金属の組み合わせの探索が課題である。当研究室では、スピネル型 MgCo₂O₄および MgCo_{2-x}Mn_xO₄の合成および電池特性について実験・計算を用いて相補的に検討してきた。本研究では、第一原理計算を用いて充放電に伴う MgCo_{2-x}Mn_xO₄の安定構造および電子構造の変化を量子ビームで得られた結晶構造解析のデータと対比し検討した。

2. 実験

MgCo_{2-x}Mn_xO₄は既報¹⁾の逆共沈法を参考に合成した。放射光 X 線回折(BL19B2、SPring8)データを用いて Rietveld 解析を行った。また、第一原理計算(VASP code)では GGA+U 法を用いて構造緩和を行い、安定 構造について検討した。

結果および考察

MgCo₂O₄およびMgCo_{2*}Mn_xO₄のXRDより、すべての回折ピークはスピネル型(*Fd3m*)に帰属された。Rietveld 解析の結果、充放電前のMgCo₂O₄およびMgCo_{2*}Mn_xO₄は 8*a* および16*d* サイトに Mg と Co がほぼ同程度の 割合で占有されるカチオンミキシングが生じており、Mn は主に16*d* サイトに配位する傾向が明らかになった。 一方、第一原理計算では 8*a* サイトには全て Mg が占有する正スピネルが最安定構造として得られた。MgCo₂O₄ の初回放電後(三極式セル、下限電位:-1.155V vs. Ag/Ag+)の電極の Rietveld 解析の結果、挿入される Mg はスピネルの空孔に挿入されることで岩塩型構造(*Fm3m*)が形成されることがわかった。そこで、第一原理計 算を用いて充電・放電過程における Mg の脱離・挿入メカニズムについて検討を行った。図1 に Mg_{1+(n8)}Co₂O₄(n=1-8)の1×1×1 セルにおけるMg の挿入個数 *n* と total energy の関係を示す。図1 中には初期モ デルをスピネルおよび岩塩型構造で構造緩和したもの、および、16*d* サイトに(スピネルの場合は 8*a* サイト も) Mg が含まれるミキシングした構造と Mg が 16*d* サイトに含まれないミキシングのない構造の4 種類で比 較を行った。図1 より Mg を1 個挿入(Mg_{1.125}Co₂O₄)では、充放電前と同様にスピネル-ミキシングなしの構 造が最安定で、スピネル-ミキシング構造は不安定であった。一方、Mg を4 個挿入(Mg_{1.5}Co₂O₄)では岩塩 型がスピネル型よりも安定化した。特に、ミキシングした構造がミキシングなしよりも若干安定な構造にな っていることが分かった。最終的に、Mg を 8 個挿入(Mg₂Co₂O₄)では、岩塩型-ミキシング構造が際立って

安定化し、スピネル-ミキシングなし構造は非常に不 安定化していた。従って、Mgを挿入するごとにスピ ネルミキシングなし(正スピネル)からミキシングし た岩塩型構造に徐々にシフトすることが明らかにな った。構造緩和を行った後、カチオンミキシングした 構造は一部の 8a サイトの Mg が 16c サイトに移動し 易く岩塩型に近い安定構造を形成するが、正スピネル の場合は8aサイトのMgは16cサイトへ移動できず、 結晶構造が大きく歪むためMg挿入に従い不安定化す るのではないかと考えられる。

謝辞

本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の 援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝い たします。

1) S. Yagi et al., Jpn. J. Appl. Phys., 52, 025501 (2013)



図 1 Mg_{1+(n/8)}Co₂O₄(n=1~8)の 1×1×1 セルにおける Mgの挿入量と total energyの関係

新規マグネシウム二次電池正極材料 MgCo_{2-x}Ni_xO₄の中性子線・放射光 X 線による結晶構 造解析および電池特性と熱力学的安定性の検討

〇葛西 宏毅,石田 直哉,北村 尚斗,井手本 康 (東理大理工)

Crystal structure analysis using neutron and synchrotron X-ray, thermodynamic stability, and battery characteristics of MgCo_{2-x}Ni_xO₄ as a positive electrode material for magnesium secondary battery. <u>H. Kasai</u>, N. Ishida, N. Kitamura, Y. Idemoto (Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

現在、リチウムイオン電池は多岐にわたって利用され、最近では電気自動車や定置用電源などの大型デバ イスへの適用が進められている。しかし現行のリチウムイオン電池から飛躍的な容量向上は難しく、高エネ ルギー密度、低コストな次世代電池の開発が求められている。近年、二価の Mg²⁺を可動イオンとしたマグネ シウム二次電池が注目を集めており、高エネルギー密度蓄電池の適用が期待されている。そこで本研究では 正極材料においてに検討されているスピネル型の MgCo₂O₄の高電位化を目的として、Co を Ni で置換した MgCo_{2-x}Ni_xO₄ を合成した。充放電試験では、充放電特性の組成依存について検討した。これらについて、中 性子、放射光 X 線回折測定データに対して Rietveld 解析を行い、試料の平均構造を検討した。また、XAFS 測定データに対し XANES 解析を行い金属元素の価数について検討した。さらに、試料の溶解熱測定より反 応のエンタルピー変化を求め、電池特性、平均構造の変化を熱力学的観点から検討した。

2. 実験

試料は、既報¹⁾の逆共沈法を参考に、各金属硝酸塩水溶液を所定比で混合した後、炭酸ナトリウム水溶液 に滴下し、沈殿物を濾過、洗浄、乾燥し、ボールミルを 12 h 行った後、本焼(300 ℃, Air, 24 h)することによ り得た。また、Mg/(Co+Ni)の比を 1/2 とすること、および Co/Ni を 1.9/0.1, 1.8/0.2 ~ 1.2/0.8 の条件で合成した。 試料は粉末 X 線回折により相を同定し、ICP により金属成分の組成を決定した。更に、放射光 X 線回折測定 (BL19B2, SPring-8)、中性子回折測定(BL09SPICA, J-PARC)を用いた Rietveld 法により結晶構造解析を行った。 また、XAFS 測定(BL14B2, SPring-8)により Ni と Co の価数について検討した。電気化学測定は、HS セルと 3 極式フラットセルを用いて 60,90 ℃にて充放電サイクル試験(0.345 ~ -1.155 V vs. Ag/Ag⁺, 負極: AZ31, 参照 極:Ag、電解液:1.0 mol/L-Mg (N(SO₂CF₃)₂)₂/ triglyme またはイオン液体, セパレーター:glass fiber)を行った。 また、カロリーメーターを用い、各組成の MgCo_{2-x}Ni_xO₄ を Fe(ClO₄)₂を添加した HClO₄溶液に溶解させ、得 られた溶解熱より Hess の法則を用いて $\angle H_R$ を算出し²、熱力学的安定性について検討した。

3. 結果および考察

 $M_gCo_{2-x}Ni_xO_4$ は x = 0.1 ~ 0.8 の仕込み組成で合成された。XRD により得られた試料のピークは全てスピネル型構造の立方晶 $Fd\bar{3}m$ に帰属され、ICP の結果から金属組成は Mg 組成が仕込み 組成より少ない傾向が見られた。中性子回折、放射光 X 線回折を 用いて Rietveld 解析を行った結果(Fig.1)、分析組成で x=0.3 まで は 8a サイトに Ni が優先的に置換されることがわかった。続く x=0.5 以降の試料に関しては、置換した Ni は 16d サイトへも置換 され、置換料の増加に伴って、組成が増加した。また、構造解析 結果から x=0.7, 0.8 の試料は NiO と考えられる第二相の存在が示 唆された。また、XANES 解析の結果から、Ni は 2 価で置換され ていることがわかった。さらに初回充電後と初回充放電後を比較



'ig.1 MgCo_{2-x}Ni_xO₄(x=0~0.8)の 8a サイトの占有率 (Rietveld 解析結果)

すると Ni の価数は変化せず Co の価数のみが低下していることが分かり、Mg が構造中へ挿入されたことが 示唆された。充放電試験では、60 °Cにおいて 10 サイクルの可逆的な充放電容量(18 mAh/g)を観察した。一 方で、90 °Cの試験では 1st サイクル放電で約 80 mAh/g の容量が得られた。しかし、その後副反応と思われ る容量の伸びが見られ、試験後の負極はかなり劣化していた。合成した MgCo_{2-x}Ni_xO₄ の熱力学的安定性は、 Ni 組成の増加に伴い ΔH_R が増加し不安定となる傾向が見られた。

謝辞 本研究は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感 謝いたします。

参考文献

1) S.Yagi et al., Jpn. J. Appl. Phys., 52, 025501(2013).

2) Y. Idemoto, M. Inoue, N. Kitamura, J. Power Sources, 259, 195 (2014).

マグネシウムニ次電池スピネル型正極材料 Mg(Mg_{0.5}V_{1.5-x}Ni_x)O₄の合成、 電池特性および結晶・電子構造解析

〇川上 菜津美,石田 直哉,北村 尚斗, 井手本 康 (東理大理工)

Synthesis, Crystal and Electronic Structures, and Electrochemical Properties of Spinel Type Cathode-Materials $Mg(Mg_{0.5}V_{1.5-x}Ni_x)O_4$ for Magnesium secondary Battery

Natsumi Kawakami, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

近年、安全性の問題や容量の限界により、高性能次世代電池の研究が行われている。その一つとして、現 在最も広く研究されているのが、二価の Mg²⁺を可動イオンとした二次電池であり、エネルギー密度だけでな く、リチウムイオン電池で課題となる安全性や資源的節約、また材料毒性についても克服できる可能性をも つ。そこで、マグネシウム二次電池の実現に向けて、Mgを用いた新規正極材料の探索を行った。V, Mn, Co においては正スピネルの報告¹⁾があり、Mg²⁺の拡散が生じる可能性がある。本研究では広い混合原子価を持 つVを用いたスピネル型正極材料の電池特性向上を目的としてNiを置換したMg(Mg0.5V1.5-xNix)O4を合成し、 得られた物質の電池特性および結晶・電子構造の評価を行った。

2. 実験

試料は、固相法を用いて合成した。各試料を所定比で混合した後、真空炉で焼成(1000 ℃, 24 h, 10⁴ Pa) することにより試料を得た。得られた試料は粉末 X 線回折により相の同定を行い、ICP により金属成分の組成を決定した。また、粒子形態、粒径を SEM、TEM、粒度分布計により評価した。更に、放射光 X 線回折(BL19B2, SPring-8)を測定し、Rietveld 法により結晶構造解析を、MEM 法により電子密度分布の解析を行った。また、XAFS 測定(BL14B2, SPring-8)により遷移金属元素の価数を検討した。電気化学測定では、HS セル及び 3 極 セルを用いて 90℃にて充放電サイクル試験(3.5 - 0 V vs. Mg/Mg²⁺, -1.155 - 0.345 V vs. Ag/Ag⁺, 負極:AZ31 (Al: Zn: Mg = 3:1:96 wt.%)、電解液:1 mol / L Mg(N(SO₂CF₅)₂)/ triglyme、セパレーター: glass fiber filter) を 行った。また、充放電後の電極についても放射光 X 線回折測定を用いて Rietveld 解析を行った。

3. 結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折を行った結果、ピーク はすべて正方晶(Fd-3m)のスピネル構造に帰属され、さらに Ni の置換量が増加するにつれて格子定数も増加した。また、ICP により Mg: V: Ni 比はおおよそ仕込み組成であることが確認 されたが STEM-EDS より Mg, V, Ni が均一に分布した粒子と Mg-rich な粒子が確認されたため単一相ではないことが判明 した。得られた試料について放射光 X 線回折パターンを用い て Rietveld 解析を空間群 Fd-3m と F-43m で検討し、ピーク位 置と S 値より Fd-3m 構造が妥当であると考えられた。また、 MO₆ 八面体の歪みは Ni の置換量の増加に伴い減少した。 Fd-3m で MEM 解析を行った結果、Ni 置換量が増加するにつ れ 8a-32e サイト間の電子密度が低下した。次に三極式セルを 用いて 90 ℃において充放電試験を行った。Ni を 0.1 置換し た Mg(Mg0.5V1.4Ni0.1)O4の初回放電容量は 38 mAh/g で、約 20



Fig.1 Rietveld refinment in Synchrotron XRD pattern for electrode of $Mg(Mg_{0.5}V_{1.4}Ni_{0.1})O_4$ after 1st discharge.

サイクルの良好な充放電が行われた。Ni置換を行った試料は無置換体の試料に比べ、高いサイクル特性を示した。また、XAFSの結果から初回充電後の電極は元の粉末試料よりもVがやや高価数をとっており充電により Mg が構造中から脱離されたことが示唆される。さらに放射光X線回折測定よりRietveld解析を行った結果(Fig.1) Mg が 16c サイトを占有するモデルで良好にフィッティングされたことから、Mg は 8a-16c サイト間を拡散すると考えられる。

謝辞 本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝 いたします。

1) T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi and T. Doi, J. Mater. Chem., 21, 11764 (2011).

Nb をドープしたルチル型 TiO2からなる電極のナトリウム二次電池負極性能

O大西真也^{1,3}, 薄井洋行^{2,3}, 道見康弘^{2,3}, 坂口裕樹^{2,3} (鳥取大院持続性科学¹, 鳥取大院工², 鳥取大 GSC 研究センター³) Anode properties of electrodes consisted of Nb-doped rutile TiO₂ for Na-ion battery <u>Shinya Ohnishi</u>,^{1,3} Hiroyuki Usui,^{2,3} Yasuhiro Domi^{2,3}, and Hiroki Sakaguchi^{2,3} (Graduate School of Sustainability Science,¹ Graduate School of Engineering,² Center for Research on GSC³, Tottori University)

1. 目的

低炭素社会を実現する最大の鍵は、安価な定置用蓄電池の普及による再生可能エネルギーの有効利用にある. Li₄Ti₅O₁₂ 負極は高速充放電特性に優れるため定置用リチウムイオン電池(LIB)に実用化されてきているが、コストが高い難点を持つ. 当グループでは特異な Li 拡散能(c 軸異方性)を有し、圧倒的に低コストでもあるルチル型 TiO₂ に着目してきた. その合成にはゾルーゲル法を用いており、Nb をドープし、粒子サイズに対する結晶子サイズの割合を高めることで、Li₄Ti₅O₁₂ 負極をしのぐ高速充放電性能が達成できることを見出してきた¹. これは、TiO₂ の電子伝導性が向上したことに加え、粒子の内部にまで Li が容易に拡散できるようになったためと考えられる. そこで、結晶性の高い試料が得られる水熱合成法がより有望であると考えた. 他方、Nb-doped TiO₂は LIB だけでなくナトリウムイオン電池(NIB)の負極としても良好な性能を示すことを発見している². 本研究では水熱合成法を用いて試料を調製し、その NIB 負極特性を調べた.

2. 実験

Nb-doped TiO₂ (Ti_{1-x}Nb_xO₂) は水熱合成法を用いて調製した. グリコール酸水溶液中に Titanium tetraisopropoxide と Niobium ethoxide, および 2-propanol を加え攪拌した. Niobium ethoxide は TiO₂ への Nb ドープ量 x が 0.06 となるように添加した. この混合溶液を水熱合成容器に入れ, 200 °C の温度で加熱し 3-12 時間反応させた. 沈殿物をエタノールで洗浄し, 400 °C で熱処理を行うことで, Nb-doped TiO₂粉末を得た. この粉末をガスデポジション法により Ti 箔基板上に製膜し, 試験極とした. 対極に Na 金属, 電解液には Propylene carbonate に濃度 1 M となるように Sodium bis(fluorosulfonyl)amide を溶解させたものを使用し, 二極 式コインセルを構築した. 充放電試験は, 303 K, 50 mA g⁻¹, 0.005-3.0 V vs. Na⁺/Na の電位範囲で実施した.

3. 結果および考察

水熱合成の反応時間を変えて調製した Nb-doped TiO₂の結晶子サイズと粒子サイズの関係を Fig. 1 に示す. いずれの反応時間においても、ゾルーゲル法の場合(12.6 nm)の3倍以上の結晶子サイズ(結晶性)を有す る試料が得られ、特に、6hの場合に最も結晶性が高くなることがわかった.一方、粒子サイズは3hから6h にかけて増大し、それ以上の反応時間では変化が見られなかった.粒子サイズに対する結晶子サイズの割合 (R_s)は、6hにおいて最大値をとることがわかった.これらの試料からなる電極のサイクル性能を Fig. 2 に 示す. R_s が最も大きい反応時間6hの試料からなる電極が最も良好な性能を示した.反応時間が3hのときは TiO₂への Nbのドープ量が少ないため、6hの場合の電極に劣る性能しか示さなかった.他方、反応時間を12 h に延ばした場合においても性能の改善は見られなかった.これは、TiO₂の結晶性が低下し R_s の減少を招い たことで、粒子の内部にまで Na が拡散しにくくなったためと考えられる.反応時間6h で合成した場合の電 極は、Nb が充分にドープされ、結晶性と粒子サイズのバランス(Fig. 3)が最も良かったため、良好な性能 を示したものと推察される.



H. Usui, Y. Domi, S. Yoshioka, K. Kojima, and H. Sakaguchi, ACS Sustainable Chem. Eng. 4, (12) 6695 (2016).
 H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, and H. Sakaguchi, ACS Appl. Mater. Interfaces 7, (12) 6567 (2015).

Na イオン電池 (NIB) の炭素系負極材料における Na の構造について の山邊時雄¹、石川滋²、杉田勝¹、村上信明¹(長崎総科大¹),東海大²)

Studies of structures of carbonaceous material intercalated with Na in NIB Tokio Yamabe¹, Shigeru Ishikawa², Masaru Sugita¹ and Nobuaki Murakami¹ (Nagasaki Inst. of App. Sci.¹, Tokai unv.²)

1. 目的

従来ナトリウムはリチウムと異なり黒鉛の層間に吸蔵されないため、負極に黒鉛を利用したナトリウムイ オン電池は不可能と考えられてきたが、1980年代初頭、ポリアセンと称する難黒鉛化炭素が矢田、山邊らに よって製作され、それがナトリウムを吸蔵し、有機電解質中の電極として有効であることが示されている⁽¹⁾. 近年駒場ら⁽²⁾によって、難黒鉛化炭素を負極に用いることにより、高い容量と再充放電可能なナトリウムイ オン電池が得られることが報告された.ここでは、このナトリウムイオン電池の、充電時の難黒鉛化炭素負 極材料中でのナトリウムの構造や組成について量子化学的に検討し、さらにリチウムの場合と比較した結果 について報告する.

2. 計算方法

グラフェンをピレン、コロネンなどの芳香族炭化水素で代替し、これらとナトリウム原子との複合体を検討した.構造最適化と振動解析を B3LYP/cc-pVTZ レベルの分子軌道法で行った.

3. 結果および考察

1) 難黒鉛化炭素は原材料と作製時の焼成温度等によって構成されるナノグラフェンの大きさやナノポアーの大きさは異なるが、一般にFig. 1のような概念 図で示される。図からわかるように難黒鉛化炭素はナノグラフェンが数枚重なったものが一つの構成単位になり、これがアモルファス状に重なったものと考えられる.

2) ナトリウムイオンがナノグラフアイトの層間に挿入された場合をピレンモ デルで計算した. ピレン 2 分子とナトリウム 2 原子から形成されるサンドイッ チ構造を Fig. 2 に示す. ピレン層の間隔は 4.8 Å、ナトリウム原子の電荷は+0.83 で、原子 1 個あたりの束縛エネルギーは-61kJmol⁻¹であった. 一方、リチウム 2 原子の場合ピレン層の間隔は 3.9 Å で、リチウム原子の電荷は+0.66、原子 1 個 あたりの束縛エネルギーは-148 kJmol⁻¹であった. これらの結果とさらにグラ フェンのサイズを大きくした場合と比較して考察した結果、ナトリウムの場合 はリチウムの場合のような C₆Li でなく、おおよそ C₈Na であることが推測さ れる.

3) 一般に難黒鉛化炭素においては、ナノグラフェン部分のほかにそれに隣 接したナノサイズのナノポアーと称される空間部があるとされており、それ に接する部分はナノグラファイトの表面またはエッジ部分であると考えら れる.そこで、ピレン1分子の分子面にナトリウム原子を2個から8個結合 させた場合の結合部位と結合エネルギーをもとめた.その結果、フェナント レンエッジ部分の二重結合性にナトリウムが上下から三角形型に付加する 構造と、平面上でナトリウムの数が増大するに従ってナトリウム同士が再結 合して、金属クラスターを形成する傾向のあることが推測された.

(1)T.Yamabe, *Kagaku*, Vol. 70, No. 12, 40 - 46 (2015).
(2)S.Komaba et al., *Adv. Funct. Mater.*, **21**,3859 (2011) .



 $d_{002} = 0.380 \text{ nm}$ $L_c (002) = 1.2 \text{ nm}$

Fig.1 A Structure model of hard carbon.



Fig.2 A pair of pyrene molecules sandwiching two sodium atoms.

グライム-Na 塩錯体電解液中におけるハードカーボン電極への Na イオン挿入反応

寺田尚志¹, 須佐紘子¹, O獨古 薫^{1,2}, 渡邉正義¹(横浜国大院工¹, 京大 ESICB²)

Na-Ion Intercalation into Hard Carbon Electrodes in Glyme-Na Salt Complex Electrolytes <u>Shoshi Terada</u>,¹ Hiroko Susa,¹ and Kaoru Dokko, ^{1,2} Masayoshi Watanabe ¹ (Yokohama Natl. Univ.,¹ Kyoto Univ. ESICB ²)

1. 目的

オリゴエーテルであるグライム類とナトリウム塩からなるグライムーナトリウム塩錯体は高い熱安定性および酸化安定性を有していることから、安全性に優れるナトリウムイオン二次電池の電解質として期待できる¹⁻³。本研究では、ペンタグライム(G5:CH₃O(C₂H₄O)₅CH₃)と Na[TFSA] (TFSA: N(SO₂CF₃)₂)および Na[FSA] (FSA: N(SO₂F)₂)からなる錯体を調製した。これらの錯体を低粘性かつ不燃性のフッ素系溶媒 (1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether)と混合することで電解液とし、Na 金属およびハードカーボン電極の電気化学特性を解析したので報告する。

2. 実験

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で G5 と Na[FSA]または Na[TFSA]を等モルで混合し、さらにフッ素系溶媒である HFE (CF₂HCF₂OCH₂CF₂CF₂H)を任意のモル比で混合することで [Na(G5)][FSA]/HFE 溶液と[Na(G5)][TFSA]/HFE 溶液を調製した。 ハードカーボン電極は、ハードカーボン粉末、PVdF、アセチレ ンブラックを重量比 90:7:3 で混合して作製した。参照極に 1 M Li[TFSA]/triglyme 溶液に浸漬したリチウム金属、対極にナトリウ ム金属を用いて 3 極式ビーカーセルを作製し、アルゴン雰囲気の グローブボックス内で電流密度 25 μA cm⁻²、30 °C で電気化学測 定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に[Na(G5)][FSA]/HFE および[Na(G5)][TFSA]/HFE のイオ ン伝導率の濃度依存性を示す。いずれの電解液も1M程度の濃度 でイオン伝導率は最大となった。アニオンが TFSA の錯体よりも FSA の錯体の方が高いイオン伝導率を示した。これは、アニオン のイオン半径が FSA の方が小さく、移動度が高いためと考えら れる。電解液中における Na 金属電極の安定性を評価するため、 交流インピーダンス測定を行った。[Na(G5)][TFSA]/HFE を電解 液に用いた場合、Na 金属電極の界面インピーダンスは時間とと もに増大し続け、Na 金属はこの電解液中では不安定であった。 一方、[Na(G5)][TFSA]/HFE を電解液に用いた場合には、界面イ ンピーダンスは 30 時間程度で一定となり、Na 金属が比較的安定 に存在できることが分かった。電解液にイオン伝導率が最大とな った [Na(G5)][FSA]と HFE をモル比 1:4 で混合した電解液を用い てハードカーボンの定電流充放電試験を行ったところ(Fig. 2)、ハ ードカーボンは可逆に Na を吸蔵・放出が可能であり、安定な充 放電を繰り返すことが可能であった。

謝辞

本研究の一部は文部科学省の委託(元素戦略拠点形成型プロジェ クト)を受けて実施したものである。関係各位に謝意を表する。 **文献**

- (1) T. Mandai et al., J. Phys. Chem. B, 117, 15072 (2013).
- (2) S. Terada et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 11737 (2014).
- (3) S. Terada et al., J. Phys. Chem. C, 120, 23339 (2016).



Fig.1 Concentration dependencies of ionic conductivity for [Na(G5)][FSA]/HFE and [Na(G5)][TFSA]/HFE at 30 °C.



Fig. 2 Charge and discharge curves of a hard carbon electrode in [Na(G5)][FSA]/HFE. Measured at 25 μ A cm⁻² at 30 °C. Reference electrode: Li metal in 1 M Li[TFSA]/G3; Counter electrode: Na metal.

無電解析出法により作製した Ni 被覆黒リン電極の電気化学的 Na 吸蔵 – 放出特性

〇津島湧使¹, 清水雅裕², 新井 進² (信大院総合理工¹, 信州大工²)

Electrochemical Na-Insertion/Extraction Properties of Nickel-Coated Black-Phosphorus Prepared by an Electroless Deposition Method. <u>Yuji Tsushima</u>,¹ Masahiro Shimizu,² and Susumu Arai² (Shinshu Univ.^{1,2})

1. 目的

資源が豊富で原料の入手が容易な Na を用いたナトリウムイオン電池は、次世代の蓄電デバイスとして大き く注目を集めている.その負極材料としてハードカーボンが近年研究されているが、高エネルギー密度化の 観点からさらなる高容量負極材料の開発が切望されている.黒リンはその高い理論容量(Na₃P: 2596 mA h g⁻¹) から負極材料としての活用が期待されているものの、低い電子伝導率と充放電時の激しい体積変化が原因と なりサイクル安定性に乏しい.そこで本研究では、一粒子レベルでの導電性改善と体積変化時に発生する応 力の緩和を期待し、無電解めっき法により黒リン粉末上に Ni を被覆した複合材料の創製を行った.

2. 実験

赤リン:ステンレスボールを1:30の重量比でステンレス容器に封入し,30h,380 rpmの条件でメカニカルミリング処理により黒リン粉末を調製した.SnCl₂および PdCl₂を含む HCl 水溶液に黒リン粉末を加え,粒子表面に Pd 担持を行った.次いで Ni 源として Ni(OOCCH₃)₂·4H₂O, 錯化剤として EDTA・2Na および CH₃CH(OH)COOH を含む溶液に Pd 担持黒リン粉末を加えた.これに N₂H₄·H₂O (還元剤)を滴下し,1hの 攪拌処理を行うことで黒リン粉末上への Ni 析出を試みた.得られた活物質粉末(50 wt.%),アセチレンブラック(30 wt.%),SBR (15 wt.%) CMCNa (5 wt.%)からなるスラリーを銅箔に塗布することで電極を作製した.これを試験極とし,対極に Na 金属,電解液には 1 M NaPF₆/EC:DEC (50:50 vol.%) with 5 vol.% FEC を用 いてコインセルを構築した.定電流充放電試験は,カットオフ電圧 0.005-1.5 V (vs. Na/Na⁺), 0.1 C レート (260 mA g⁻¹)の条件で実施した.

3. 結果および考察

X線回折パターンから、30 wt.%の Ni 被覆を試みたもの では、Ni₁₂P₅、NiP₂、NiP₃ が形成されていることが分かっ た.また、XPS 深さ分析からは Ni 単体が非晶質で存在す ることに加え、粒子表面から中心部に向かって金属 Ni, Ni₁₂P₅、NiP₂、NiP₃の順で被覆層が構成されていることが 示唆された.さらに、STEM 像および断面反射電子像から (Fig. 1)、黒リン粒子上の被覆層が約 100 nm の厚さを有 することが明らかとなった.

Fig. 2 は 30 wt.% Ni 被覆黒リン電極の初回サイクルおよ び 60 サイクル目の充放電(Na 吸蔵-放出)曲線を示す. また,比較として未被覆の黒リン電極のプロファイルもあ わせて示す.初回サイクルにおける充電曲線の 0.4 V 付近 に黒リンと Na との化合物化 (P+xNa⁺+xe⁻ \rightarrow Na,P)に起 因する電位平坦部が確認された.いずれの電極を用いた場 合でも炭素系負極の約5倍に匹敵する1600 mA h g⁻¹もの 高い初回放電容量が得られた.他方,60 サイクル後にお いて,黒リン電極はその容量をほとんど失ったのに対し, Ni 被覆黒リン電極は780 mA h g⁻¹の容量を維持する高い 電極性能をもたらした.これは期待通り,黒リン粒子上に 析出した Ni/Ni-P 被覆層が電極全体の導電性の向上に寄 与し,Na 吸蔵-放出時の体積変化からの応力を効果的に 緩和にしたためと推察する.



Fig. 1 (a) STEM image of 30 wt. % Ni-coated phosphorus particles. (b) Cross-sectional backscattered electron image of the 30 wt. % Ni-coated phosphorus.



Fig. 2 Charge–discharge profiles of pristine black-P and 30 wt. % Ni-coated P electrodes at the first and the 60th cycle. The capacities were calculated on the basis of weight of phosphorus without Ni.

場 D 숲

第 2 日 2D01-2D27

精密充放電装置によるリチウムイオン電池用黒鉛負極の充放電挙動解析(2)

〇山木孝博, 右京良雄 (京大産官学)

Evaluation of charge/discharge behavior of graphite anode of Li-ion cell by Ultra High Precision Charge and Discharge System (2) Takahiro Yamaki, and Yoshio Ukyo (SACI, Kyoto Univ.)

1. 目的

我々は充放電電流の極めて安定な精密充放電システムを 構築し、これまで、市販および自作のリチウムイオン電池 や正負極ハーフセルにおける、サイクルごとのクーロン 効率(CE)や容量の微小な変化の挙動とその解析結果を 報告してきた¹。既報²において、黒鉛合剤負極の CE が その合剤量と合剤密度とに依存し、本装置により約0.05% の範囲にあるこれら CE の差異を評価しうることを示した。 本報告では、黒鉛合剤負極の充放電挙動における合剤密度 と電解液の塩濃度の影響について、精密充放電装置により 検討した。

2. 実験

塊状黒鉛を活物質とした密度の異なる合剤負極を作製し た。これと金属リチウムとからなる約 20mAh のラミネート セルを作製した。電解液は LiPF6/EC 3: EMC 7 系とし、 その塩濃度を 0.3mol/dm³ (0.3M)、1.0mol/dm³ (1.0M) および 2.0mol/dm³ (2.0M) とした。作製したセルを精密 充放電装置により 10mV-1.5V で 1/20CA で充放電サイクル をした。測定値の取得は1秒ごととした。

3. 結果および考察

謝辞

Fig.1 に、1.0M セルの CE のサイクル推移を示す。 高密度ほど CE が低い値で推移し、既報²の結果が再現 された。Fig.2 の 0.3M セルの結果に示すよう、この CE の 合剤密度依存性は塩濃度によらず認められた。Fig.3 に、 CE のサイクル推移を塩濃度に対し比較した一例を示す。 サイクル初期は高塩濃度ほど CE が高い値であったが、 サイクルの進行により塩濃度の影響は認められなかった。

(1) 右京他、電気化学会第84回大会講演要旨集2N08(2017). (2) 山木他、電気化学会第84回大会講演要旨集2N07(2017).





middle density cells on LiPF6 concentration

本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)」において実施されたものである

5℃において繰り返し充放電した際における市販リチウムイオン二次電池の性能評価

○粉川航太郎¹, 大塚哲史¹, 曽根理嗣^{2,3}, 細野英司⁴, 朝倉大輔⁴, 松田弘文⁴, 梅田実¹ (長岡技術科学大学¹, 宇宙航空研究開発機構², 総合研究大学院大学³, 産業技術総合研究所⁴)

Charge/discharge characteristics of commercial 18650 type Li-ion secondary cell by cycling tests at 5°C

Kotaro Konakawa,¹ Satoshi Otsuka,¹, Yoshitsugu Sone^{2, 3}, Eiji Hosono⁴, Daisuke Asakura⁴, Hirohumi Matsuda⁴ and Minoru Umeda¹ (Nagaoka University of Technology,¹ Japan Aero Space Exploration Agency,² SOKENDAI,³ AIST⁴)

1.目的 リチウムイオン二次電池はいろいろな作動条件で使われることが考えられ,低温環境下という過酷な条件での作動も想定される. 我々は既に5℃環境で繰り返しリチウムイオン二次電池を充放電し,評 価したところ,およそ 50 サイクル充放電を繰り返すだけで著しい容量 低下が観測された¹⁾. そこで,本研究では市販品 18650 型リチウムイオ ン二次電池を5℃環境で 50 サイクルまで繰り返し充放電し,5℃におい て繰り返し充放電した際の劣化メカニズムを解明するため電池容量の 評価, dQ/dV-V 解析,交流インピーダンス解析をすることで低温環境下 におけるリチウムイオン二次電池の電気化学的評価を行うことを目的 とする.

2.実験 使用した 18650 型リチウムイオン二次電池は市販品電池を使 用しており,正極活物質に LiCoO₂ に置換元素を付加したもの,負極 活物質にグラファイトを用いている.この電池を 5℃ 環境下の恒温 槽内に保管し,1.0 C で繰り返し充放電を行った.性能評価として,容 量測定,dQ/dV vs. V測定を 10 サイクルごと 50 サイクルまで行った. また,50 サイクル終了後,電池温度を 25℃ に一旦戻し,容量および dQ/dV vs. V測定により可逆性を評価した.dQ/dV vs. V測定は充放電レ ート 0.05 C で行った.充放電には,バッテリテストシステム (KIKUSUI, PFX2011 及び PFX2021)を使用した.

3. 結果および考察 Fig.1は5℃において繰り返し充放電した際の 電池の充電/放電容量を示している.ここで0 cycle 目と51 cycle 目は 25℃ で測定した結果である.サイクル数の増加にともない容量は低 下した.50 cycle 終了後,電池温度を5℃から25℃に戻し,容量を測 定した結果,容量が回復することが分かった.Fig.2は,Fig.1で示し た様に5℃で繰り返し充放電した時の0,50,51 cycle 目のdQ/dV vs.V



Fig. 1 Discharge capacity of the battery during charge/discharge cycling at 5°C. The 0th and 51st cycles were measured at 25°C.



曲線である. 複数のピークを確認することができ, これらの帰属は, 過去に帰属されたハーフセルによる負極および正極の dQ/dE vs. E 曲線から行った^{2,3)}.0 cycle 目 (25°C)のみ 3.7 V 周辺でピーク (a)が観測されたが, 5°C で繰り返し充放電することでそのピークは消失した. このピークは負極由来のピークであることが分かっている. 3.8 V 周辺のピーク (A)に関しては充放電サイクル数にともない減少した. これは正極由来のピークであることが分かっている. また, このピークは電池温度を 5℃ から 25℃ に戻すことで回復することが分かった. このことから, 5℃ における負極と正極を評価できることを見出した.

【謝辞】本研究の一部は,経済産業省「革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施されており,関係各に深く感謝申し上げます.

- 1) 粉川航太郎, 大塚哲史, 曽根理嗣, 梅田実, 電気化学会第84回大会 (2017).
- 2) Omar Samuel Mendoza-Hernandez et al., Electrochemica Acta. 131, 168-173 (2014).
- 3) Omar Samuel Mendoza-Hernandez et al., J Solid Electrochem. 19, 1203-1210 (2015).

Comparative Analysis of Degraded Commercial 18650 Li-ion cells During Charge/Discharge Cycling at Low Temperature

<u>Omar Mendoza</u>,¹ Yoshitsugu Sone,^{1,2} Eiji Hosono,³ Daisuke Asakura,³ Hirofumi Matsuda,³ Minoru Umeda,⁴ (Japan Aerospace Exploration Agency,¹ The Graduate University of Advanced Studies,² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,³ Nagaoka University of Technology,⁴)

1. Objective

Li-ion cells have become the first choice to power aerospace systems, such as spacecraft and satellites. These applications demand a long lifetime and high safety level. However, there are still some concerns to achieve such demands, especially when the cells are operated at low temperatures. Here, we present a comparative analysis of non-degraded and degraded commercial available Li-ion cells when they are charged/discharged at low temperatures.

2. Experimental

Commercial available Li-ion cells were used. The cells use LiFePO₄ as positive electro-active material and graphitized carbon as negative electro-active material. The rated capacity of the cell is 1050 mAh. To measure the capacity of the cells, these were charged/discharged following a constant current – constant voltage (CC-CV) procedure during charge, where a constant current of 1050 mA was applied until the cells reached a voltage of 3.6 V. The discharge process takes place following a constant current (CC) step until the cut-off voltage of 2.0 V, the discharge current was 1050 mA. Some cells were degraded through a calendar aging method, where the cells were fully charged (100% State of charge) and then were stored at 60 °C for 4 weeks. After the degradation, the capacity of the cells was measured using the procedure describe above. The open circuit voltage of the Li-ion cells was measured after full charging.

3. Results and Discussion

Figure 1(a) shows the discharge profiles of the LiFePO₄/graphite Li-ion cells before and after calendar degradation. The rated capacity of the fresh cell was 1064 mAh and the rated capacity of the degraded cell was 1008 mAh. About 5% of the initial rated capacity was lost after the calendar aging. Figure 1(b) shows the open circuit voltage (OCV) as a function of time measured after the Li-ion cells are fully charged, this process is known as relaxation time. It is observed that the OCV of the fresh cell tends to decrease in comparison with that of the degraded cell. The same behavior has been referred in the literature [1]. Since the OCV change with time has a direct relationship with the degradation state and remaining capacity of Li-ion cells, as it can be observed in Fig. 1(b), it is relevant to analyze the OCV behavior when a Li-ion cell is degraded at low temperatures and it is expected that low temperature degradation will affect this behavior. LiFePO₄/graphite Li-ion cells are been subjected to charge/discharge tests at low temperature (around 0 - 10° C), in order to trace the low temperature degradation impact on the OCV profile of the cells.

[1] I. Baghdadi, O. Briat, P. Gyan, J. M. Vinassa. *Electrochim acta.* **194**, 461 (2016).

Acknowledgements



Fig. 1 a) Discharge profiles of the LiFePO₄/graphite Li-ion cells before and after degradation. b) Open circuit voltage as a function of time after the cells are fully charged.

This work has been partially supported by the International Joint Research Program for Innovative Energy Technology of the Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Japan.

80℃で保管ないし充放電サイクルした後の 18650 型リチウムイオン二次電池の熱量計測

谷口修一¹,粉川航太郎¹,〇白仁田沙代子¹,オマールメンドサ²,曽根理嗣^{2,3},梅田実¹ (長岡技術科学大学¹,宇宙航空研究開発機構²,総合研究大学院大学³)

Calorimetry Study of 18650-type Lithium-ion Secondary Cell after Storage and Cycled Charge/Discharge at 80°C Shuichi Taniguchi,¹ Kotaro Konakawa,¹ <u>Sayoko Shironita</u>,¹ Omar Mendoza,² Yoshitsugu Sone,^{2,3} and Minoru Umeda¹ (Nagaoka University of Technology,¹ Japan Aerospace Exploration Agency, ² SOKENDAI³)

1. 目的

リチウムイオン二次電池は高温環境下での使用を想定した場合に、高温環境下における電池の劣化状態を 研究することは重要である.我々はこれまで、高温環境下で劣化させたリチウムイオン二次電池を加熱し、 その際の発熱速度を走査型断熱式熱量計(ARC)にて計測してきた¹.しかしながら、劣化させる電池の充電状 態(SOC)が発熱速度にどのように影響しているかについては不明な点も多い.そこで、本研究では発熱速度の 違いを図示した Thermal mapping と、劣化させていない電池の自己発熱速度(180℃)を基準にし、同温度にお ける各電池の自己発熱速度を Exothermic degree と定義し、SOC と発熱速度の関連性を検討したので報告する.

2. 実験

使用した 18650 型リチウムイオン二次電池は市販品であ る. 正極材料は LiCoO₂に置換元素が付加されており,負極 材料はグラファイトが用いられている. この電池を 80℃で 保管した後,ARC を用いて電池を加熱した際の熱量計測を 行った. 80℃恒温槽中で同程度容量が低下するように,そ れぞれ SOC=100%,75%,50%,25%,0%に設定したものを, 7日,13日,19日,58日,143日間保管した. その後,す べての電池をそれぞれ SOC=0%,25%,50%,75%,100%に 調整し, Heat-wait-search モードで ARC 内にて加熱した.

次に,80℃恒温槽中で充放電サイクルさせた.条件は, SOC=0%-25%,75%-100%,0%-100%の範囲,0.2Cで7日間 である.その後,同様にすべての電池の SOC を調整し, Heat-wait-search モードで ARC 内にて加熱した.

3. 結果および考察

まず種々の SOC 状態で 80℃保管した際の熱量計測結果を Fig. 1 にまとめた. 80℃保管時の SOC と保管後に再調整した 際の SOC(以下, N-SOC)に対して発熱速度が 0.05℃/min 未満 (非発熱領域,青), 0.05 以上 1.0℃/min(自己発熱領域,黄), 1.0℃/min 以上(熱暴走領域,赤)と分類した.保管させた SOC が高いほど,自己発熱および熱暴走に移行する温度が低くな っているが,保管後の N-SOC にはこれらの温度は依存して いないことがわかる.

次に Exothermic degree について 80℃保管時の SOC と N-SOC に対してまとめた(Fig. 2). これより, Exothermic degree は, N-SOC が高いほど高くなっていることがわかる.

これらすべての電池に対して自己発熱および熱暴走の開始温度と Exothermic degree の相関を調べたところ, Exothermic degree が低いほど,より低温で自己発熱および熱暴走が開始しているという負の相関があることを見出した。 80℃で充放電サイクルを行った電池の結果については発表にて報告する.

(1) 谷口ら, 2016 年電気化学会第 83 大会, 1M08.



Fig. 1 Thermal mapping of N-SOC=0, 25, 50, 75, and 100% LIB after storage at SOC=0, 25, 50, 75, and 100% at 80°C.



Fig. 2 Exothermic degree of degraded cell at SOC=0, 25, 50, 75, and 100% LIB after storage at SOC=0, 25, 50, 75, and 100% at 80°C.

リチウムイオン二次電池の劣化における 二変量ストレスの交互作用に着目した統計モデリング

〇横川慎二, 國井喬介, 横澤成望(電通大)

Statistical Modeling focusing in Interaction of Bivariate Stress in Degradation of Lithium-ion Secondary Battery Shinji Yokogawa, Kyousuke Kunii, and Narumi Yokosawa (The Univ. of Electro-communications)

1. 目的

リチウムイオン二次電池(LiB)の容量劣化には、充放電とカレンダー タイムの2つの時間軸のストレスが寄与することが知られている。両者を 独立に評価した結果は数多く報告されているが、実際には電池の使用条件 に応じて両者の寄与が変化し、実際の劣化が決まる。また、観測される劣 化には個体差の効果が含まれる。そこで、2つの時間軸因子の交互作用と 個体差を、統計モデル分析により検討した結果について報告する。

2. 実験

市販の18650型LiBを用いて,充放電の切り替わり時に待機時間を設けた試験パターン(Fig.1)の組合せによる充放電試験を行なった.合計充放電回数を400サイクルに固定し,200サイクル後にパターンを切り替えて試験中の総待機時間を一定にした.

3. モデリング

一般にLiB劣化の指標には健全度(State of Health; SOH)が用いられ るが、後述の対数リンク関数を用いた場合、初期の外挿予測値が100%を超 えて推定の偏りを生じるため、本研究では劣化度(State of Degradation; SOD=100-SOH)を用いる.劣化の進行に伴って1充放電あたりに電池が経験 する充放電電荷量も低下するため、サイクル劣化を説明する時間軸因子に 累積放電容量(*j*_{cum})を用いる.カレンダー劣化には累積待機時間(*t*_{hold}) を用いる.それぞれのストレスには、複数のメカニズムの寄与による現象 への適合に優れるべき乗則モデル¹を仮定する.それらに因子の交互作用項 を考慮して、式(1)の対数リンク関数および線形予測子の関係が導かれる.







(1)

 $SOD = a_0 \cdot t_{hold}^m \cdot j_{cum}^n \cdot \exp\left[d \cdot \left(\ln t_{hold} - \overline{\ln t_{hold}}\right) \cdot \left(\ln j_{cum} - \overline{\ln j_{cum}}\right)\right]$

ここで, *a*₀は定数項, *m*はカレンダー劣化のべき乗係数, *n*はサイクル劣化のべき乗係数, *d*は交互作用の強 さを表す係数である.交互作用項(右辺指数項)は,多重共線性を避けるために中心化処理(各々の変数に おいて平均を減じる)を行なったものである.この式(1)を固定効果とし,個体間差を変量効果とすれば,混 合モデルの形式となる.すなわち,今回の結果は一般化線形混合モデル²として取り扱うことが可能になる.

4. 結果および考察

結果に対して、制限付き最尤法²と BLUP (Best Linear Unbiased Estimation)³を用いたパラメータ推定 を実施した. dの推定値は 1%有意で負の値となり、ストレスの混合によって劣化が緩和される効果が示 唆される. また、AIC (赤池の情報量基準)によるモデル選択では、個体差を導入したモデルが選択された (寄与率>99%). 固定効果の推定結果から得られる SOD の 2 次元マップを Fig. 2 に示す. 充放電と待機が安定 的に組み合わされた本検討の条件では、累積待機時間よりも累積放電容量の効果が大きいことが伺える.本 実験の対象外の効果を線形予測子に組み込むことにより、さらに実使用に近い条件での予測も可能になる.

(1) たとえば, S. W. Sun, M. Orlowski, and K.-Y. Fu, IEEE Trans. Electron Device Letters, 11, 297 (1990).

(2) A. J. Dobson and A. Barnett, *An Introduction to Generalized Linear Models*, 3rd ed., Chapman and Hall/CRC (2008).
(3) C. R. Henderson, *Biometrics*, **31**, 423 (1975).

車載用リチウムイオン二次電池の劣化メカニズム解析(2)

〇小林弘典, 倉谷健太郎, 奥村豊旗, 小池伸二, 鹿野昌弘, 齋藤喜康 (産総研)

Investigation on Electrochemical Properties and Degradation Mechanism of LIB Cell for EV (II) <u>Hironori Kobayashi</u>, Kentaro Kuratani, Toyoki Okumura, Shinji Koike, Masahiro Shikano and Yoshiyasu Saito (AIST)

1. 目的

近年、電気自動車の普及に伴いリチウムイオン二次電池(LIB)が幅広く用いられるようになってきている。 しかし、現状の車載用 LIB は厳しい環境(高温等)下では性能劣化が加速することから、劣化メカニズムを 解明して、さらなる高耐久性を実現するための対策を実施することが重要である。我々はこれまでに各種国 内外の EV 用 LIB について寿命試験を実施してきており、前回の発表では海外製車載用 LIB について電池特 性と電極構造変化の関連を中心に報告を行った。本講演では、前回時に報告した海外製の車載用 LIB につい て、非破壊解析手法の進展及び TEM 分析等を中心にした劣化メカニズムの解析結果を報告する。

2. 実験

車載用LIB単セルについて、25℃と45℃でサイクル試験及び保存試験を実施した。サイクル試験はDOD60% (SOC100%-SOC40%)、1/3Cレートで試験を実施した。また、保存試験はSOC100%とSOC40%で実施した。 試験中は一定期間毎に容量・出力試験と交流インピーダンス測定を実施した。また、容量維持率が低下した 複数の単セルについては、解体して電極を取り出し、Li 電極を対極としたハーフセルでの容量確認試験、 GD-OES 測定、XPS 測定及び TEM 分析等を実施した。

3. 結果および考察

サイクル試験と保存試験の結果を比較したところ、今回用いた単セルではサイクル劣化の影響をより大き く受ける傾向が観測された。また、保存試験では SOC40%の方が SOC100%よりも容量低下が大きく、特に 45℃の試験でこの傾向が顕著に観測された。同程度に容量低下した 25℃と 45℃で DOD60%のサイクル試験 した単セルについて、dV/dQ 曲線を比較したところほぼ一致したことから、同様の劣化メカニズムで容量低 下が進行していることが明らかになった。また、劣化後の電池の正負極電極についてハーフセルで容量確認 試験を実施したところ、正負極電極で観測された容量低下は共に小さく、単セルで観測された容量低下を説 明するには十分ではなかった。このことは、容量低下については電極自体の劣化より、単セルの正負容量バ ランスのずれが大きな影響を与えていると考えられた。

当日は、解体試験後の電極の TEM 分析結果等を中心に、劣化メカニズムについて詳細に報告をする予定である。

謝辞

本研究の一部はNEDO委託事業「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発研究開発項目③『車載用 リチウムイオン電池の試験評価法の開発』」により実施されたものであり関係各位に深く感謝いたします。

リチウムイオン電池の反応エントロピー変化評価法の比較検討

O齋藤喜康,小林弘典(産総研)

Comparative Study of Characterization Methods of the Change in Entropy of Reaction for Lithium-ion Batteries <u>Yoshiyasu Saito</u> and Hironori Kobayashi (AIST)

1. 目的

電気化学系において反応のエントロピー変化*AS*は一般には起電力(電池においては開回路電圧)の温度変化から求められる。また、*AS*は充放電中の吸発熱の一因であるので、総発熱から他の要因による熱を差し引くことができれば、熱量計で電池の充放電中の発熱を測定した結果からも評価が可能である。本研究では市販のリチウムイオン電池を試料に、開回路電圧(OCV)の温度変化から充電状態(SOC)に依存した反応の部分エントロピー変化 *dAs*を求めるとともに、等温熱測定により *dAs*を評価する手法を検討し、両者の結果を比較しながら、それぞれの手法の特徴について考察した。

2. 実験

試料電池には公称容量は 2750 mAh の市販の円筒型リチウムイオン電池 NCR18650PF (Panasonic)を用いた。この電池を 2.5 V まで 138 mA (C/20) CC 放電を行い、更に続けて 2.5 V まで 55 mA (C/50) CC 放電した状態を SOC 0% と定め、そこから所定の容量を 138 mA CC 充電することで SOC を調整した。この電池を、内部に循環恒温槽 FP50-HE (Julabo)で温度制御されたシリコンオイルが循環する空洞を設けたアルミニウム製の、均熱ブロックを兼ねた電池ホルダー内に設置し、温度の制御を行った。電池の OCV は DVV 34460A (Keysight)で計測した。また電池側面中央部の温度を T 熱電対で測定した。温度は 5℃から 50℃の範囲において 5℃間隔で制御し、OCV の温度依存性 (dV/dT) から各 SOC における dAs を求めた。また、同種の電池を双子型反応熱量計 C80-22 (Setaram) にセットし、25℃の等温条件にて 23 mA (C/120) CC 放電および充電を行った時の発熱の経時変化を測定した。試料電池の充放電には TOSCAT (東洋システム)を用いた。

3. 結果および考察

OCV の温度依存性評価において、試料電池を長時間等 温保持しても OCV は一定値に収束しなかった。これは充 放電中に生じた電池内部のリチウム分布の緩和や自己放 電、副反応等の様々な要因によると考えられる。ただし時 間 *t* に対してほほ一定の勾配を示したので、OCV - *t* 直線を 温度ステップ直前まで外挿することで、ステップ前後の OCV の差と温度差から *d s* を算出した。

等温熱測定による dAs 評価においては分極および抵抗に 起因する発熱をいかに差し引くかが課題となる。電流値 が小さくなるほどエントロピー起因の発熱が支配的とな ることから、本研究では C/120 の低レートを選択した。そ





の結果、充放電間の電圧差はほぼ全 SOC 域に渡って約 30 mV となった。そこで半分の 15 mV を充放電時の 過電圧とみなし、測定値から一律 345 µW を差し引くことでエントロピー起因の発熱を求め、dΔs を算出した。

Fig. 1 に 2 つの手法で求めた試料電池の dAs をまとめて示すが、得られた値はオーダー的にも定性的にもほ ぼ一致している。ただし dV/dT 法では設定した SOC 間隔が広いため、詳細な SOC 依存性は評価できていな い。インターカレーション反応を利用したリチウムイオン電池のように、充放電中に電極の組成が変化する 系の dAs 測定においては熱測定が有効に活用できると言える。SOC 0%から 30%にかけての領域、および 60% 付近に複数のピークやステップ状の変化が見られるが、これらはリチウム吸蔵黒鉛負極のステージ変化に帰 属される。熱測定法では、SOC 30 ~ 60 %のステージ 2 の領域で熱測定法では dV/dT 法より高めの値が得ら れており、また SOC 20%付近のピーク挙動に充放電間の非可逆性がうかがえること等から、通電されている 動的状態の熱測定では dAs にリチウム分布等の影響が含まれている可能性がある。

謝辞 本研究の一部は NEDO「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発」において実施した。

等価回路モデルを用いたリチウムイオン電池の過渡応答解析

〇時任倫央,漆畑広明,河野昭彦,藤田洋司,小山正人,岡部孝康(金沢工業大)

Transient Response Analysis of Lithium Ion Battery by the Equivalent Circuit Model Michihisa Tokito, Hiroaki Urushibata, Akihiko Kono, Yoji Fujita, Masato Koyama, and Takayasu Okabe (Kanazawa Institute of Technology)

1. 目的

リチウムイオン電池は蓄電システムに利用されるが、 電力変換器からサージ等の電圧変動が印加され、これが 劣化等の原因となる可能性もある。しかし、この様な高 周波信号の影響を理論的に検討した例は少ない。このた めパルス電圧等に多孔質電極が如何に応答するかを解 析する技術の構築が必要である。そこで本講演では正極 にステップ電圧を印加し、数十~数百 µsec レベルの多 孔質電極内電流分布を解析した結果について報告する。

2.1 実験

実験に使用した評価セルを Fig.1 に示 す。作用極に直径 2mm の LiCoO2 系正極、 対極に直径 15mm のリチウム金属、参照 極に直径 2mm のリチウム金属を使用し、 作用極一対極間には電解液(LiPF₆)含浸積 層セパレータ(3mm)を使った三極セルを 用いた。

2.2 等価回路モデルの作成

Fig.2 に電極細孔内の等価回路モデル

を示す。この回路は伝送線回路(1)に R_a(活物質層抵抗)を 考慮したモデルである。Rsol(セパレータ層の抵抗)、Re(細 孔内電解液抵抗)、R_{ct}(反応抵抗)、C_d(二重層容量)と R_a からなるブロック(Fig.2)を1つのRCユニットとし、RC1 ~100の100ユニットを並列に接続、ユニットごとの反 応分布解析を可能にした。このモデルを MATLAB(回路 シミュレータ)上で作成した。従来のモデルはインピーダ ンス解析を目的とし、R_{ct}は固定抵抗であったが、R_{ct}は Cdの充電状態により変化する可変抵抗である。そこで電 流電圧特性の微分係数から反応抵抗の電圧依存性を求 め、細孔構造を基に単一細孔に分配しMATLABに実装、 Cdlの充電電圧に連動する可変抵抗を実現した。このモデ ルに電圧ステップを印加し、電流分布を解析した。

3. 結果および考察

Fig.3 に電流分布解析結果を示す。印加直後はCd への 充電電流が流れ(Fig.3a)、充電の進展に伴い反応電流が増 加する(Fig.3b)ことが分かる。細孔入口(RC1,2)に大きな電流が 流れ、徐々に細孔内部(RC4以降)も反応することが確認できた。



Fig.3 Current distribution;

(a) Charge currents, (b) Reaction currents. (1) J. P. CANDY et al., Electrochimica Acta, Vol. 27, No. 11, pp.1585-1593, 1982.

謝辞 本研究は科研費基盤(B)26289080の支援で行われた。活物質層抵抗に関し、山形大学大学院理工学研究 科仁科辰夫教授にアドバイスを頂き、日置電機株式会社の支援を受けました。関係各位に感謝致します。



0.1 (a) current[µA/RCunit] 90'0 70'0 RC1 -RC2 -RC3 RC4 -RC5 0.02 0 RC1 -RC2 -RC3 (b) 40 RC4 -RC5 current[pA/RCunit] 30 60 80 100 time[µs]

Fig.2 Equivalent circuit in a pore.

ウェーブレット変換の時間-周波数特性とリチウムイオン二次電池への応用

O蒲野 悠介¹, 星 芳直¹, 四反田 功^{1,2}, 板垣 昌幸^{1,2} (東理大¹, 東理大総研院²)

Time-frequency Characteristics of Wavelet Transformation and Its Application for Lithium-ion Rechargeable Battery <u>Yusuke Gamano</u>,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda,^{1, 2} and Masayuki Itagaki^{1, 2} (Tokyo University of Science¹, RIST TUS²)

1. 目的

リチウムイオン二次電池 (LIRB) の評価法として,非破壊で電池の内部状態を評価できる電気化学インピーダンス法 (EIS) がある. 周波数解析方法の一つであるウェーブレット変換 (WT) は,特定時刻に着目した インピーダンスの算出が可能であり,電流および電圧信号から伝達関数としてインピーダンスを決定するこ とができる^{1.2)}.本研究では,WT によってインピーダンスを決定する際に生じる時間-周波数領域の不確定性 について検討し,最適なパラメータに基づき駆動中における LIRB のインピーダンスを決定した.

2. 実験

WT においてガウス窓の窓幅(帯域パラメータ: f_b) は時間分解能および周波数分解能に影響を与えるパラ メータである.本研究では、WT におけるパラメータの変化が時間-周波数分解能に与える影響について検討 した.はじめに、帯域パラメータ $f_b & f_b = 1 \times 10^{-5} \text{ s}^2$, $f_b = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^2$, $f_b = 2 \times 10^4 \text{ s}^2$ と変化させ、各々に対応する ウェーブレットの波形とエネルギー密度 $|\psi_{a,b}(f)|^2$ を計算することで、周波数分解能の変化を検討した.中心 周波数およびスケールパラメータは $f_c = 200$ Hz, a = 1 とした.シミュレーションにはソフトウェア MATLAB2015a (The Mathworks, Inc.) を用いた.次に、波の伸縮度を表すスケールパラメータ a を a = 0.67, a = 1.0, a = 2.0 と変化させ、それぞれのウェーブレットの波形とエネルギー密度 $|\psi_{a,b}(f)|^2$ を計算することで、 周波数分解能の変化を検討した.このとき、 $f_b = 1 \times 10^4 \text{ s}^2$, $f_c = 300$ Hz とした.最後に、市販の UR18650 型 電池を用いて、電池の放電時における電流信号と電圧信号をデータロガー(KEYENCE 社、NR-500) により 測定した.これらの信号を最適なパラメータを用いて WT することで駆動中の LIRB のインピーダンススペ クトルを決定した.周波数範囲は 100 Hz から 0.1 Hz とし、測定点は対数掃引 1 桁 5 点でおこなった.さらに、 比較のために FRA を用いて UR18650 型電池のインピーダンススペクトルを測定した.

3. 結果および考察

帯域パラメータfbを変化させた際のウェーブレットの波 形とそのときのエネルギー密度の算出結果から、fb 値が大 きいときはエネルギー密度がシャープな形状を示すため, 周波数分解能が高いことがわかった.一方, f, 値が小さく なるにつれて複素正弦波が局在するため、fb 値が大きいと きのエネルギー密度と比較してブロードなピークとなり, 周波数分解能が下がることが明らかとなった.また、スケ ールパラメータ a を変化させた結果,エネルギー密度が同 じピークの形状を示したことから,解析する周波数に合わ せてマザーウェーブレットが伸張することで,全ての周波 数において同一の周波数分解能であることが示された.周 波数分解能を考慮し,WTによって決定したUR18650型電 池のボードプロットを Fig. 1 に示す. エラーバーは WT の 際に含まれる周波数範囲を示している. Fig. 1 に示した範 囲において,WTにより決定したUR18650型電池のインピ ーダンススペクトルと FRA で測定したインピーダンスス ペクトルが一致したことから WT が稼働中の LIRB のイン ピーダンスを決定する有効な手法であることが示された.



Fig. 1 Impedance spectra of LIRB determined by WT and measured using the FRA (\bigcirc : WT, \triangle : FRA).

参考文献

- (1) Yoshinao Hoshi, Natsuki Yakabe, Koichiro Isobe, Toshiki Saito, Isao Shitanda, Masayuki Itagaki, *J. Power Sources*, **315**, (2016) 351-358.
- (2) Masayuki Itagaki, Masaki Ueno, Yoshinao Hoshi, Isao Shitanda, Electrochim Acta, 235, (2017) 384-389.

伝送線モデルを用いたリチウムイオン二次電池正極の電気化学インピーダンス解析

O加藤 洋崇¹, 内薗 駿介¹, 星 芳直¹, 四反田 功^{1,2}, 板垣 昌幸^{1,2} (東理大¹, 東理大総研院²)

Electrochemical Impedance Analysis of Positive Electrode of Lithium Ion Rechargeable Battery Using Transmission Line Model

<u>Hirotaka Kato</u>¹, Shunske Uchizono¹, Yoshinao Hoshi¹, Isao Shitanda^{1,2}, and Masayuki Itagaki^{1,2} (Tokyo University of Science,¹ RIST TUS²)

1. 目的

リチウムイオン二次電池(LIRB)正極は活物質,導電助剤,バインダーからなる多孔質構造を有している と考えられる.LIRB 正極のインピーダンススペクトルでは高周波数領域に多孔質構造の電流線分布に起因し た特徴的な 45°の立ち上がりが観察されることから,伝送線モデル^{1,2})による解析が報告されている³⁾.し かし,このモデルでは電極材料の抵抗は十分に小さいと仮定している.本研究では,LIRBの正極のインピー ダンススペクトルの解析に電極材料の抵抗を考慮したダブルチャンネルの伝送線モデル⁴⁾を適用し,正極に おける活物質層の比抵抗を解析した.

2. 実験

東洋システム社製の三極セルを用いて、アルゴン雰囲気のグローブボックス内で室温 25 ℃ とし、3 サイクル充放電後に SOC 50 % において LIRB の電気化学インピーダンス測定を行った.測定には正極にコバルト酸リチウム(パイオトレック株式会社)、負極には天然球状グラファイト(パイオトレック株式会社)を活物質とした面積 0.785 cm²の円状電極を用いた.参照極には金属リチウム箔、セパレータにはポリプロピレンフィルムを用いた.電気化学インピーダンス測定は、周波数範囲を 10 mHz から 100 kHz,電位振幅 10 mV,対数掃引一桁 5 点とした.測定には電気化学測定システム HZ-7000(北斗電工株式会社)を用いた.

3. 結果および考察

Fig. 1 に正極のインピーダンススペクトルを示す. 高周波数領域 に容量性半円,中間周波数領域で45°の直線から実数軸に収束する 軌跡,低周波数領域には拡散のインピーダンスの一部が描かれた. 高周波数領域の容量性半円の直径は接触抵抗に起因していると考え られる.式(1)に電荷移動過程を含むダブルチャンネルの伝送線モデ ルの理論式を示す.

$$Z = \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} \left(L + \frac{L\lambda}{\sinh(L/\lambda)} \right) + \lambda \frac{x_1^2 + x_2^2}{x_1 + x_2} \coth(L/\lambda)$$
(1)

ここで、
$$\lambda$$
は式(2)で表すことができる。
 $\lambda = \left(\frac{\zeta}{x_1 + x_2}\right)^{1/2}$ (2)





式(1)および式(2)において, x_1, x_2 はそれぞれ比抵抗[Ωm^{-1}], Lは電極厚さ[m], ζ は単位長さあたりの界面イン ピーダンス[Ωm]を表している.式 (1)を用いて、中間周波数領域のインピーダンススペクトルの軌跡に対 してカーブフィッティングを行い、電極材料の抵抗を求めた.また、正極活物質層の電子伝導率をインピー ダンス測定により求めた.その結果、ダブルチャンネルの伝送線モデルにより見積もった電極材料の抵抗と よい一致を示した.以上より、ダブルチャンネルの伝送線モデルを LIRBの正極のインピーダンススペクト ルの解析に適用することで、電極材料の抵抗を考慮した解析可能であることがわかった.

参考文献

(1) R. de Levie, *Electrochim. Acta*, 8, 10 (1963).

(2) R. de Levie, *Electrochim. Acta*, 9, 9 (1964).

(3) Hiroki Nara, Daikichi Mukoyama, Tokihiko Yokoshima, Toshiyuki Momma, and Tetsuya Osaka, J. Electrochem. Soc. 163, 3 (2016).

(4) J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, A. Compte, *Electrochem. Commun*, 1, 9 (1999).
新規高電位電解質開発および作用機構の解明

〇明石憧, 田中康隆(静岡大)

Development of a Novel Electrolyte exhibiting High Oxidation Potential for Lithium ion batteries and Clarification of Oxidation Resistance observed Nozomu AKASHI, and Yasutaka TANAKA (Shizuoka University)

1. 目的

リチウムイオン二次電池は現在,さらなる小型化・軽量化が求められている.小ささと軽さの指標は電池 の容量と作動電圧の積で表されるエネルギー密度であり、より高い電位で作動する高電位型の電池は小型・ 軽量と言える.現在の電解質溶媒である炭酸エステル類,例えばエチレンカーボネート EC やエチルメチル カーボネート EMC は、約 4.5 Vで酸化分解するため高電位正極に対応できない.そのため高電位で使用可 能な耐酸化性の高い電解質の開発が求められている.我々は耐酸化性に優れたジニトリル化合物を炭酸エス テルと混合させて、電解質の酸化電位向上の検討を行った.ジニトリル化合物の混合量を炭酸エステルに対 して低くした場合の酸化電位に関しても検討を行った.

2. 実験

ジニトリル化合物として 2-methylcyclopentane-1,1-dicarbonitrile (1) と 2-methylglutaronitrile (2) を用いた. 1 は一段階で合成した. 1,2 とも二回の減圧蒸留で精製した. 密度汎関数法 (DFT, B3LYP/6-311+G(d, p))を用 いた理論化学計算により, 1,2 および炭酸エステル類である EC や EMC の HOMO/LUMO エネルギーレベル を算出した. 1.0 mol/kg LiPF₆ in EC/EMC (= 1/1, weight) を標準電解質とし,塩濃度を 1.0 mol/kg に保ちなが ら,溶媒に 1 あるいは 2 を混合した.酸化電位は密閉型二極式セルを用いたリニア・スイープ・ボルタンメ トリー (LSV,作用極: Pt,対極: Li) で評価した.サイクル試験には同様に密閉型二極式セルを用い, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂を正極,Li 金属を負極とし,セパレーターには Celgard 3501 を用いた.測定条件はカット オフ電圧を 3.0 - 4.5 V,充放電レートを 0.2 C とした.

3. 結果および考察

Table 1 HOMO/LUMO energy levels of 1, 2,EC, and EMC

compound	HOMO (eV)	LUMO (eV)
1	-9.115	-0.700
2	-9.283	-0.603
EC	-8.490	-0.321
EMC	-8.132	0.065

理論化学計算の結果より,1と2はECやEMCと比較して より低いHOMOレベルを有することから,高い酸化電位を有 する電解質の溶媒成分として期待できることが解った(Table 1).

種々のジニトリル化合物の混合比での, 電解質の酸化電位を Fig. 1 に示した. 1 を電解質溶媒に混合すると酸化電位の著し い上昇が観測された(EC/EMC/1 = 1/1/0 vs. 1/1/1 in Fig. 1). 電 解質中で, 2 と EC, EMC 分子との分子間相互作用は既に観測





されている.1 も同様に EC, EMC 分子との分子間相互作用することにより EC や EMC 分子上の電子が,二つのニトリル官能基(-C≡N)を有する1の高い電子求引性で引き寄せられ,結果として電解質全体の酸化電位が上昇したと考えられる.1の混合比をさらに低下させても,比較的高い酸化電位が保たれることが判明した(EC/EMC/1 = 10/10/1 vs. 50/50/1 in Fig. 1).ここでは他の作用機構の存在も考えられる.充放電サイクル試験の結果とともに報告する.

電解質添加剤としての含ケイ素環状ホウ酸エステルと電解質中での反応機構

〇石原遼太郎, 田中康隆(静岡大)

A Cyclic Borate containing Silicon as an Electrolyte Additive for Li-ion Batteries and Reaction Mechanism <u>Ryotaro ISHIHARA</u> and Yasutaka TANAKA (Shizuoka Univ.)

1. 目的

リチウムイオン電池の電解質は充放電の過程において電極上で分解を起こし、電極上に被膜(SEI)を形成 する.この SEI 形成は電解質の消耗だけでなく内部抵抗の増大にもつながり、電池のサイクル特性を低下さ せる原因となる.このような問題を解決する手段として電解質添加剤の導入がある.電解質に導入された添 加剤は、電極上で電解質より優先して分解し、電極上に安定な SEI を与える.安定な SEI は電極界面を不動 態化し、電解質の分解および内部抵抗の増大を抑制する機能を果たす.

含ケイ素ホウ酸エステルや環状ホウ酸エステルなど,^{1,2} 現在までに種々の化合物が有効な添加剤として報告されてきた.本研究では電解質添加剤として含ケイ素環状ホウ酸エステルである Tris(trimethylsiloxy)broxine (TMSBx)に着目し,その添加効果を評価した.¹¹B および²⁹Si 核に注目して,核磁気共鳴分光法(NMR)を応用した電解質中での反応の追跡を行なった.

2. 実験

1.0 mol/kg LiPF₆ in ethylene carbonate (EC) /ethylmethyl carbonate (EMC) (= 1/2 volume) を本研究における標準 電解質 (STD) とし,そこへ TMSBx を含む混合添加剤 (1.0 weight%相当)を加え含添加剤電解質 (AD) を 得た.サイクル試験には密閉型二極式セルを用い,LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂を正極,Li 金属を負極とし,セパレー ターには Celgard 3501 を用いた.測定条件はカットオフ電圧を 3.0 - 4.3 V,充放電レートを 0.2 C とした.

0.1 mol/kg TMSBx in EC/EMC (= 1/2 volume)の電解質に等モルの LiPF₆を加えて,添加前後の¹H-, ¹³C-, ³¹P-, ¹¹B-, ²⁹SiNMR を測定して電解質中での化学変化を追跡した.

3. 結果および考察

STD および AD を用いたセルのサイクル試験の結果を Fig. 1 に示す. STD と比較して, AD では容量低下 が効果的に抑えられていることがわかる. AD における初期容量低下は, 混合添加剤等の分解に起因すると 考えられる. これらの結果は TMSBx を含む混合添加剤系が電極界面に安定な SEI を形成したこと、それに より電解質の分解進行が抑制されたことが示唆される.²⁹SiNMR によると, LiPF₆存在下では等価であるはず の Si 核のシグナルが二つに分裂している (Fig. 2). 混合するだけで新しい化学種を生成し, その化学種が電 気化学的に酸化や還元を受けることで, SEI を形成したのではないかと推察される.



(1) X. Zuo, C. Fan, J. Liu, X. Xiao, J. Wu, and J. Nan, *J. Power Sources* 229, 308 (2013)
(2) T. Horino, H. Tamada, A. Kishimoto, J. Kaneko, Y. Iriyama, Y. Tanaka, and T. Fujinami, *J. Electrochem. Soc.* 157, 681 (2010).

イオン液体電解質中へのシクロデキストリンの添加効果(I) -イオン伝導性に及ぼす影響-

〇鈴木美欧,竹岡裕子,陸川政弘,藤田正博(上智大理工)

Addition Effects of Cyclodextrin in Ionic Liquids Electrolytes (I) -Influence on Ionic Conductivity-<u>Mio Suzuki</u>, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, and Masahiro Yoshizawa-Fujita (Sophia Univ.)

1. 目的

イオン液体(IL)は高い熱的・電気化学的安定性を有するため、次世代の電解質材料として期待される。IL 中において目的イオン(例えば Li⁺や Mg²⁺)を優先的に輸送できれば、高性能蓄電池の開発につながる。我々は IL 中の Li⁺伝導性を向上させるために triacetylated β -cyclodextrin (Ac β -CD)に着目した。 β -CD の環内部は疎水 性であり、bis(trifluoromethylsufonyl)amide (TFSA)アニオンを包接することが知られている¹。本研究では、TFSA アニオンを有する IL に Ac β -CD を添加し、Li⁺伝導性に与える効果を検討した。

2. 実験

(1) IL/LiTFSA/Acβ-CD 塩複合体の作製 メチルピロリジンと塩 化プロピルの四級化反応を行い、ピロリジニウム塩を合成した ([P13][Cl])。[P13][Cl]と LiTFSA のアニオン交換反応を水中で行 い、[P13][TFSA]を合成した(図 1)。アルゴン雰囲気下のグロー ブボックス内で IL に所定量(IL:LiTFSA = 18:1(物質量比))の LiTFSA を溶解させた後、LiTFSA と同物質量の Acβ-CD を加え て溶解させ、IL/LiTFSA/Acβ-CD 複合体を作製した。(2) 評価 IL/LiTFSA/Acβ-CD 及び IL/LiTFSA 複合体の¹⁹F NMR 測定、TG 測定、DSC 測定、イオン伝導度測定、CV 測定を行った。

3. 結果および考察

IL/LiTFSA 複合体に Acβ-CD を添加し、加熱撹拌したところ、 無色透明の溶液が得られた。その後室温まで放冷したが、 Acβ-CD の析出は観測されず、無色透明のままであった。 IL/LiTFSA/Acβ-CD の¹⁹F NMR 測定を行ったところ、CD 未添加 の系と比較して、TFSA アニオンに基づく化学シフトのピーク 位置が低磁場側へシフトした。Acβ-CD が TFSA アニオンを包 接したことが示唆された。TG 測定を行った結果、 IL/LiTFSA/Acβ-CD の 5% 重量減少温度は 292℃ であり、重量減 少量は Acβ-CD の添加量と一致した。DSC 測定の結果、Acβ-CD を添加した系では、ガラス転移点(-82℃)のみを示し、未添加の 系では融点(8°C)が観測された。IL/LiTFSA/Acβ-CD 及び IL/LiTFSA 複合体の25℃におけるイオン伝導度はそれぞれ0.71 mS cm⁻¹、2.07 mS cm⁻¹であり、Acβ-CD の添加により、イオン伝 導度は低下した。図2に複合体のイオン伝導度のアレニウスプ ロットを示す。IL/LiTFSA のイオン伝導度は系が結晶化したた め、0℃以下の温度域で急激に低下した。一方、 IL/LiTFSA/Acβ-CD は結晶化が抑制され、0℃以下の温度域にお いても 10-5 S cm-1 程度の値を示した。CV 測定において、 IL/LiTFSA/Acβ-CD は可逆的な Li の酸化・還元挙動を示し、 Acβ-CDの添加によりクーロン効率が向上した。

4. References

(1) S. Amajjahe and H. Ritter, Macromolecules. 41, 716 (2008).



Fig. 1. Chemical structures of IL and Ac β -CD



Fig. 2. Arrhenius plots of ionic conductivities for IL/LiTFSA/Ac β -CD and IL/LiTFSA composites.

Fe レドックス活性を有する新規溶媒和イオン液体の調製とそのカソライトとしての特性 評価

〇検見崎 裕太¹, 上野 和英², 堤 宏守¹ (山口大¹, 横国大²)

Redox-active Li salt-glyme solvate ionic liquids: physicochemical and electrochemical propertied. <u>Yuta Kemmizaki</u>,¹ Kazuhide Ueno,² and Hiromori TsuTsumi¹ (Yamaguchi Univ.,¹ Yokohama National Univ.²)

1. 目的

溶媒和イオン液体は長寿命な錯イオンをその構成成分とする新しいイオン液体群の一つである¹。オリゴエ ーテル系溶媒である glyme と Li 塩(LiX)から成る[Li(glyme)][X]はその構成成分の構造を適切に選択すること で優れたリチウム伝導性を持つ溶媒和イオン液体となる²。これまでの研究では錯カチオンのみならず、錯ア ニオンにもレドックス活性を有する新規溶媒和イオン液体[Li(G3)][FeBr₄]を研究対象とし、比較的高い可逆性 やクーロン効率を示すことが分かった。しかし、室温で固体状態であることや粘度が高いという問題がある。 そこで本研究では非対称グライム G3*(Triethylene glycol butyl methyl ether)、異なる錯アニオン[FeCl₃Br]を用 いることで上記の問題を解決し得る溶媒和イオン液体を調製し比較検討した。

2. 実験

FeBr₃及び[Li(G3)]Br を Ar 雰囲気下で等モル量混合し、アルミバス で 120 ℃ で加熱攪拌したものを[Li(G3)][FeBr₄]とした。また FeCl₃と [Li(G3)]Br を同様の操作で 100 ℃ で混合したものを[Li(G3)][FeCl₃Br] とした。さらに非対称グライム G3*については LiBr と 150 ℃ で加熱 攪拌することで[Li(G3*)]Br とし、FeBr₃及び FeCl₃ とそれぞれ 100 ℃ で混合し溶媒和イオン液体を調製した。液体状態で各種測定を行うた めに、溶媒として[Li(G3)][TFSA]及び[Li(G3*)][TFSA]を適量加えた。 調製した各種溶媒和イオン液体の物性及び電気化学特性を評価する ために DSC 測定、粘度・密度測定、イオン伝導度測定、さらに CV 測 定及び充放電試験を行い、その特性の比較検討を行った。

3. 結果および考察

調製した4種の溶媒和イオン液体のDSC 測定の結果をFig. 1.に示す。 錯アニオンに[FeCl₃Br] を選択することで融点が大きく低下した。最も 融点が低かったものは、[Li(G3)][FeCl₃Br]で、その融点は45.2 °C であ った。一方で、G3*による影響はDSC 曲線には大きく現れなかった。 また、[Li(G3)][FeCl₃Br]: [Li(G3)][TFSA] = 5:95 (モル比)混合系で最も 高いイオン伝導度を示し、30 °C において 8.3×10⁻⁴ S cm⁻¹ であった。こ れは適切な錯カチオン[Li(G3)] ⁺を選択したこと及び錯アニオン [FeCl₃Br] を用いたことによる粘度低下に起因していると考えられる。

Fig. 2.に各種溶媒和イオン液体電解液の CV 測定の結果を示す。この時、作用極はグラッシーカーボン、対極は Pt、疑似参照極としてAg線を用いた。錯アニオンを[FeBr4]から[FeCl3Br]ですることで、またG3からG3*にすることで酸化還元ピークが卑な方向にシフトしたが、いずれも可逆性の高いシャープな酸化還元ピークを示した。また充放電試験においては、錯アニオン[FeCl3Br]を選択することで、 [FeBr4]を含む場合に比べ理論容量が増加するために高い放電容量を示した。また、容量維持率およびクーロン効率についても高い値を示した。これは[FeCl3Br]の高い安定性によるものと考えられる。



(2) K. Ueno, *Electrochemistry*, **84**, 676 (2016).



Fig. 1. DSC curves of [Li(G3)][FeCl₃Br], $[Li(G3^*)]$ [FeCl₃Br], $[Li(G3^*)]$ [FeBr₄], and $[Li(G3^*)]$ [FeBr₄].



Fig. 2. Cyclic voltammograms of solvate ionic liquids electrolytes. (1 mV/s)

ジグライムを用いたアルミニウム電析浴における水分量の影響

〇加藤有紀也,北田 敦,深見一弘,邑瀬邦明(京大院工)

Effect of Water Content in Aluminum Electrodeposition Bath Using Diglyme Yukiya Kato, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

1. 目的

アルミニウム (Al)は軽量、豊富な資源、耐食性といった特性を持ち、電池負極材料や電気めっき材料とし て注目されている。しかし、Alの標準電極電位は-1.676 V vs. SHE と卑であるため、水溶液から金属 Al の電 析は困難である。これまでに高温溶融塩・有機溶媒・イオン液体等を使用した電解液が報告されている¹。し かし、高融点、高揮発性、高コストといった問題が存在する。当研究室では溶媒として沸点が150 ℃ 以上と 室温において安全なグライム類に注目し、AICl₃/ジグライム (G2)系電解液からの室温金属 AI 電析に成功し ている²。卑な金属の電析においては浴中の水分量の管理が重要であるが、グライム系 AI 電析浴において水 分の影響の詳細はわかっていない。本研究ではAlCl₃/G2系電析浴中の水分量に注目し電析挙動との関係性 を調査した。また、添加剤の効果についても検討した。

2. 実験

電解液の調製および電気化学測定はすべてアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。電気化学測定 には三極式セルを用い、作用極には Cu 板、対極および参照極には Al 板を用いた。セル及び極板は使用前に アセトンによる超音波洗浄を行った。電解液はモル比が AlCl₃: G2 = 1:5 となるように調製した。水分を意図 的に添加するためにグローブボックス内に長期間保管した AlCl₃(和光純薬製)及び G2(関東化学製)を用 いて調製したもの(以下、低純度電解液)と、水分や不純物を取り除いた高純度 AlCl₃(日本軽金属製)及び 購入直後のG2(関東化学製)を用いて調製したもの(以下、高純度電解液)の二つを用いた。また、ジメチル アミン塩酸塩 (DMAC)を添加剤として検討した。高純度電解液を用いて添加剤濃度が5mgL⁻¹となるように 調製し、DMACを含む電解液と含まない電解液の二つを用いて比較した。電位-1.0 V vs. Al における定電位 電析を10時間行った。建浴、電析前後における電解液の水分量をカールフィッシャー法により測定した。測 定は全て室温で行った。

3. 結果および考察

Fig.1に各電解液を用いた際の定電位電析後のCu板及び 電解液の水分量を示す。予備電解を行わない場合、低純度 電解液からは電析物は得られなかった。高純度電解液にお いては予備電解を行わなくても黒色の電析物が得られた。 電析物は XRD 測定により金属 Al と同定した。高純度電解 液において DMAC を加えた場合、Cu 板における電析物の 被覆率が上がることがわかった。低純度電解液における水 分量は 200ppm 程度であり、高純度電解液における水分量 Fig. 1 予備電解なしの各電解液からの電析結 は 100ppm 程度であった。DMAC を加えた高純度電解液は 水分量が200ppm程度であったが析出することがわかった。

(a) (b) (c) 121ppm

219ppm

205ppm

果と電解液の水分量 (a) 低純度電解液 (b) 高 純度電解液

以上より、電解液中の水分量が一定量を超えると AI 電析ができないことがわかった。そのため建浴時から 純度の高い試薬を用いるなどして電解液中の水分量を 100ppm 程度にまで減らす必要がある。DMAC はスル ホン系電解液での役割がめっき膜純度を上げることである³のに対してジグライム系電解液では電析物の被 覆率を向上する働きがあることが確認された。DMAC が Cu 極板に作用し Al の析出過電圧を下げている可能 性があり、実際 CV 測定において過電圧は減少している。我々はこれまでの研究で予備電解により被覆率が 上がることを報告しているが⁴、そのプロセスを簡略化できると考えられる。

(1) Y. Zhao and T. J. Van der Noot, *Electrochim. Acta*, 42, 3 (1997).

(2) A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami, and K. Murase, Electrochim. Acta, 211, 561 (2016).

(3) H. Hoshi, A. Okamoto, and S. Andoh, 日立金属技報, 27, 20 (2011).

(4) Y. Kato, K. Nakamura, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase, 表面技術協会 第 134 回講演大会 1B-28 (2016).

前駆体合成法を用いたガーネット型 Li6.5La3Zr1.5Ta0.5O12の低温合成と物性評価

〇浜尾尚樹¹, 片岡邦光¹, 秋本順二¹(産総研¹)

Low-temperature synthesis and characterization of garnet type Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂ oxide using precursor synthesis method Naoki Hamao,¹ Kunimitsu Kataoka,¹ and Junji Akimoto¹ (AIST¹)

1. 目的

次世代蓄電池の1つとして全固体リチウム二次電池が高い安全性を有するため、高い注目を集めている。 酸化物系固体電解質材料であるガーネット関連型リチウムイオン伝導体は室温で高いリチウムイオン伝導度 を有するため、合成法、組成制御に関する報告が多くなされている¹⁾。ガーネット関連型リチウムイオン伝 導体の中でも組成の最適化の結果、立方晶系のLi_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂は非常に高いリチウムイオン伝導度を示し ている。しかし、Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂は合成温度が高く、難焼結性という欠点がある。これまで、パイロクロ ア型La₂Zr₂O₇を前駆体として用いることで正方晶系のLi₇La₃Zr₂O₁₂が比較的低温で合成が可能であると報告 がなされている²⁾。そこで、本研究では、パイロクロア型La₂Zr₂O₇とWeberite型La₃TaO₇を前駆体として立 方晶系のLi_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂の合成を行い、得られた試料について物性の評価を行った。

2. 実験

前駆体となるパイロクロア型 La₂Zr₂O7 と Weberite型La₃TaO₇は固相法にて合成を行った。 出発原料である La₂O₃ と ZrO₂、および Ta₂O₅を 所定比にて秤量を行い、混合を行った。その後、 それぞれを 1200~1300℃にて焼成、混合を繰り 返すことで目的の相を得た。さらに、得られた La₂Zr₂O₇とLa₃TaO₇およびLi₂CO₃を 1.5:1:6.5 のモル比にて秤量した後に、遊星型ボールミル にて混合を行い、700℃にて焼成することで目 的の Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂ を得た。相の同定を行 うため粉末状にした後、粉末 X 線回折測定を行 った。また、交流インピーダンス法によるイオ ン導電率の測定を行うため、焼結体ペレットの 両面に Au をブロッキング電極としてスパッタ リングし、32 MHz~100 Hz の周波数領域にて測 定を行った。また、253~313 K における導電率 の温度依存性から活性化エネルギーの算出を 行った。



3. 結果および考察

Fig. 1 に合成した前駆体の La₂Zr₂O₇ と La₃TaO₇および Li₂CO₃ を加えて作製した Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂の XRD パターンを示す。 $2\theta = 30$ °付近に La₂O₃ のピークが僅かに見られたが、主相のピークは立方晶系(空間群: *Fd-3m*)のパイロクロア型 La₂Zr₂O₇ と斜方晶系(空間群: *Cmcm*)の Weberite 型 La₃TaO₇にて帰属することができた。さらに、これらを前駆体として、Li₂CO₃ と共に混合し、焼成した試料の XRD パターンのピークは立方 晶系(空間群 *Ia-3d*)に帰属することができた。前駆体より作製した Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂の粒子形状を SEM にて 観察した結果、およそ 2µm の粒子となっていた。低温にて合成を行うことによって、粒成長が抑制されたと 考えられる。

(1) Y. Li, J.T. Hah, C.A. Wang, H. Xie and J.B. Goodenough, J. Mater. Chem. 22, pp. 15357-15361 (2012).

(2) C. Deviannapoorani, S. Ramakumar, N. Janani and R. Murugan, Solid State Ionics, 283, pp. 123-130 (2015).

2D21

ガーネット型酸化物固体電解質上における Li 析出溶解反応の in-situ SEM 観察

○本山宗主,田中佑樹,山本貴之,入山恭寿(名大)

In-Situ SEM Observations of Li Plating/Stripping Reactions on Garnet-type Oxide Solid Electrolyte <u>Munekazu Motoyama</u>, Yuki Tanaka, Takayuki Yamamoto, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)

1. 目的

革新電池の中でも、Li 空気電池、Li 硫黄電池、全固体型Li 電池では、負極にLi 金属の使用が期待されて いる.全固体型Li 電池だけでなく、Li 空気電池及びLi 硫黄電池でもLi 金属負極側に無機固体電解質を配す る電池構造が検討されており、無機固体電解質上におけるLi の析出溶解反応の制御は、革新電池の開発に向 け必須課題と考えられる.これまで我々は、非晶質電解質であるLiPONを用い、粒界が存在しない平滑な固 固界面で起こるLi の析出溶解反応について調査してきた¹⁾.一方、室温でLiPONより二桁から三桁大きいイ オン伝導率を有するガーネット型構造の立方晶Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZ)は、その高いイオン伝導率に加え、Li 金属に対し安定であることから、実用化が期待される酸化物系固体電解質として注目されている.しかし、 LLZ上でLi の析出溶解を繰り返すと、次第に過電圧が上昇し、短絡する現象が報告されている²⁾.Li がLLZ の粒界中を成長することが原因として考えられているが、短絡を誘発する要因や短絡経路の詳細については 不明な点が多い.本研究では、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、TaドープされたLLZ上で起こるLi の析 出溶解反応をその場観察し、粒界及び粒内上の析出挙動の違いを調べ、LLZの短絡機構について考察した.

2. 実験

電解質には 10 × 10 × 0.5 mm の Ta ドープされた LLZ 基板 (株式会社豊島製作所)を用いた. LLZ の片面に厚さ 30 nm の Cu 集電体をパルスレーザー堆積法を用いて成膜した. そ の後,反対側の面に厚さ 2-3 μm の Li 膜を真空蒸着し, Cu/LLZ/Li の全固体セルを作製した. 作製したセルは大気暴 露させずに, SEM 観察室(SU8030,日立ハイテクノロジー ズ)内へ導入した. 集電体表面を観察しながら 100 μA cm⁻² の定電流密度で Li の析出溶解を行った.

3. 結果および考察

厚さ 30 nm の Cu 集電体を成膜した LLZ 上で Li を析出さ せたときの電圧の時間変化を Fig.1 に示す. 測定開始 10 秒 頃に Li の核生成に起因する過電圧ピークが認められた¹⁾. その後、電圧は次第に定常値を示した. Li の析出は LLZ の 粒界(図中dの1,3,4)と粒内(2,5)から起こり、粒界か らの優先的なLiの核生成及び成長は認められなかった.450 秒後(図中h),電圧は突然0V付近まで減少した.このと き、Li ロッドの上方への成長が停止する様子を SEM 観察か らも確認した.また,Fig.1の測定後,交流インピーダンス 測定からセルの短絡を確認した. 析出した Li ロッドは約 50 µmの長さに成長しており、Liの析出速度から電流密度を見 積もると,約80 mA cm⁻²の電流密度が局所的に流れていた ことがわかった. Cu/LLZ 界面での不均一な析出サイトの分 布が電流密度を局所的に増大させ,短絡を誘発したと考えら れる.当日は,LLZの短絡機構についてさらに考察する. 謝辞:本研究は, ALCA-SPRING の援助を受けて行いました. 関係各位に深く感謝致します.

M. Motoyama *et al.*, J. Electrochem. Soc., **162**, A7067 (2014).
 F. Yonemoto *et al.*, J. Power Sources, **343**, 207 (2017).





Figure 1. (Top) Voltage transient during Li plating on Ta-doped LLZ electrolyte coated with a 30-nm-thick-Cu current collector at 100 μ A cm⁻². (Bottom) *In-situ* SEM images during Li plating. The alphabets of the images correspond to those in the top figure. (a) 0, (b) 11, (c) 12, (d) 13, (e) 14, (f) 50, (g) 100, (h) 450 s, and (i) after finishing the Li plating. Scale bar: 5 μ m

グラフェン多層膜/LiPON 界面における Li⁺挿入脱離反応

〇三好 啓太,本山 宗主,山本 貴之,入山 恭寿(名大院工) Li⁺ Intercalation and Deintercalation Reactions at Graphene/LiPON Interfaces <u>Keita Miyoshi</u>, Munekazu Motoyama, Takayuki Yamamoto, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)

1. 目的

現在, 市販されている Li イオン電池の負極活物質には主に黒 鉛が使用されている. 黒鉛への Li⁺挿入脱離反応は, 有機電解 液の電位窓よりも低い電位域で起こるため, 有機電解液の還元 分解に起因する SEI が黒鉛表面に形成される. 一方, 酸化物系 無機固体電解質の中には黒鉛負極の充放電電位でも電気化学的 に安定な材料が存在する. こうした酸化物系無機固体電解質を 用いて黒鉛への Li⁺挿入脱離反応が行えると考えられるが, 酸 化物系無機固体電解質/黒鉛界面の Li⁺挿入脱離反応に関する研 究報告例は, 硫化物系に比ベ少ない¹⁾.

本研究では、リン酸リチウムオキシナイトライドガラス (LiPON)をグラフェン多層膜(MLG:30-60層)上に形成し、 そのLi⁺挿入脱離反応や充放電特性について調査した.

2. 実験

1.0×1.0 cm²の Ni 箔全面に成膜された MLG(グラフェンプラ ットフォーム社)上に, RF マグネトロンスパッタリング法を用 いて厚み 4-5 µm の LiPON を成膜した.その後,真空蒸着法を 用いて φ 5.0 mm の Li 薄膜を成膜し,Li/LiPON/MLG/Ni の全固 体セルを作製した.作製したセルの CV 測定を 1.0-0.020 V の電 位範囲で行った (ν = 0.05 mV s⁻¹).また,所定の電位において, 交流インピーダンス (EIS) 測定を行い,LiPON/MLG 界面の電 荷移動抵抗 (R_{cl})を算出した.充放電測定は CCCV モードで行 い,+1.0 V と+20 mV をそれぞれ上下限のカットオフ電位とし, 電流密度は 3.52 µA cm⁻² から 176 µA cm⁻²まで変え,各電流密度 で 5 サイクルずつ測定した.以上の電気化学測定はアルゴング ローブボックス中で,室温で行った.

3. 結果および考察

Fig. 1 に本研究で使用した MLG の表面 SEM 像を示す. MLG 表面には 0.08 μm⁻¹の線密度でクラックが存在した.

Fig. 2に Li/LiPON/MLG/Ni セルの CV を示す. セル作製直後, MLG はおよそ+2 mV の開回路電位を示した. 開回路電位から +1.0 V まで掃引する過程で最大 10 μA 近くの酸化電流が流れ, その後のサイクルで 0.21 V, 0.12 V, 0.08 V の電位に 3 つの酸

化還元ピークが現れた. これらはそれぞれ dilute stage-1 と stage-4, stage-2L と stage-2, stage-2 と stage-1 の二 相共存反応に由来すると考えられる²⁾. MLG 表面のクラックを介して Li⁺が伝導し, MLG 内へ Li⁺が挿入脱 離されたと推察される.

Fig. 3 に, Li/LiPON/MLG/Ni セルの充放電曲線を示す. 176 μA cm⁻² での放電容量は 3.52 μA cm⁻² の 91%の 値を保持し,比較的良好なレート特性を示すことがわかった。当日の講演では,有機電解液を用いた測定結 果との比較とともに, EIS の解析結果についても議論する.

参考文献

- 1) K. Takada et al., J. Electrochem. Soc., 150, A274 (2003).
- 2) J. R. Dahn, Phys. Rev. B, 44, 9170 (1991).



Fig. 1. Surface SEM image of MLG.



Fig. 2. CV for a Li/LiPON/MLG/Ni cell. $v = 0.05 \text{ mV s}^{-1}$.



Fig. 3. Charge-discharge curves for a Li/LiPON/MLG/Ni cell measured at different current densities.

液相加振法による Li2S-P2S5-Lil 系固体電解質の高速合成

O山本常春¹, Nguyen Huu Huy Phuc¹, 平原栄人¹, 武藤浩行¹, 松田厚範¹, (豊橋技科大¹)

Ultra-Fast Preparation of Li₂S-P₂S₅-LiI Solid Electrolytes by Liquid-Phase Shaking <u>Tokoharu Yamamoto</u>,¹ N. H. H. Phuc,¹ Eito Hirahara,¹ Hiroyuki Muto,¹ and Atsunori Matsuda¹ (Toyohashi Univ. Tech.¹)

1. 目的

全固体リチウムイオン二次電池は難燃性の無機系固体電解質を用いて作製されるため、従来の有機系電解 液を用いる電池に比べ発火の危険性が少なく、負極にリチウム金属を用いることで、エネルギー密度の向上 も見込めることから、現在広く研究されている。我々の研究室では、全固体リチウムイオン二次電池に用い る固体電解質を、簡便に調製できる液相加振法を用いて、リチウム金属に対して高い安定性を示す Li₇P₂S₈I 固体電解質の調製に成功した⁽¹⁾。本研究では固体電解質の高速合成を目指して、液相における加振時間を短 縮して Li₂S-P₂S₅-LiI 系固体電解質を調製し、得られる電解質の構造および特性評価を行った。

2. 実験

出発原料である Li₂S、P₂S₅ および LiI を Li_{7-0.08x}P₂S_{8-0.04x}I (x=0~7) となるように秤量し、エチルプロピオネート (10 ml) と撹拌メディアである 4 mm ジルコニアボール (約 150 個) と共に遠沈管に加えた後、市販の振盪 器を用いて加振処理を 45 min 行った。得られた固体電解質前駆体サスペンションを 170℃ で真空乾燥し、固体電解質を調製し、XRD 測定および交流インピーダンス法によって構造解析および特性評価を行った。

3. 結果および考察

Fig.1にx=0~7の試料の室温での導電率と活性化エネルギー、Fig.2にx=0~7の試料のXRDパターンを示す。 Fig.1より、Li₂Sの含量によって室温での導電率と活性化エネルギーが変化し、x=1で4.6×10⁴S cm⁻¹と最も 高い導電率を示した。Fig.2より、全ての試料からLi₇P₂S₈I 結晶相と20=20.2°付近に不明な結晶相に起因する ピークが観測され、特にx=1の試料でこのピーク強度が大きくなった。この結晶相は高い導電率を示すこと が報告されており⁽²⁾、x=1の試料の導電率が最も高い値を示したのは、この高伝導相の析出が原因であると考 えられる。









謝辞

本研究の一部は(独)科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発、特別重点技術領域「次世代蓄電池」 (ALCA-SPRING)によって実施された。

- (1) 平原他,"液相加振法による高伝導性 Li₇P₂S₈I 固体電解質の調製",日本セラミックス協会年会 3K08 (2016).
- (2) 長田他, "硫化物固体電解質材料, 硫化物ガラス, および硫化物固体電解質材料の製造方法", 特許公開公報 P2015-11901A (2015).

SnO₂/多孔カーボン電極の硫化物系全固体電池への応用

O能登原 展穂¹, 瓜田 幸幾¹, 森口 勇¹, 山村 英行² (長崎大院工¹, トヨタ自動車²)

Application of SnO₂/porous carbon composite for sulfide-based all-solid-state battery <u>Hiroo Notohara</u>,¹ Koki Urita,¹ Isamu Moriguchi¹, Hideyuki Yamamura² (Graduate school of engineering, Nagasaki Univ.,¹ TOYOTA Motor Corp.²)

1. 目的

EV や PHEV 用の大型二次電池の開発が進む中, リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化ならびに 安全性の向上が求められている。このような背景において,不燃性の固体電解質を用いる全固体型リチウム 二次電池の高性能化に関する研究が活発化してきている。これまでの研究では,固体電解質と活物質電極が 密に接触した界面設計のもとで開発が行われてきたが,高い理論容量を示す Si や Sn、SnO₂などの合金系負 極材料を利用する場合,充放電に伴う大きな体積変化により,電極/電解質の安定的な接触界面を維持するこ とが困難である。

我々は、合金・脱合金化反応やコンバージョン反応に必要な反応空間を予めに確保した活物質/多孔カー ボンナノ複合系電極材料についてこれまで研究を行い、有機電解液系における優れたサイクル安定性等を明 らかにしてきた。¹⁻³⁾ 今回、ナノ空間制御された SnO₂/多孔カーボンナノ複合負極の全固体型電池系への応用 を初めて検討し、安定に作動することを見出したので報告する。

2. 実験

SnO₂/多孔カーボンナノ複合材料は,既報³⁾に従って合成した。今回は,45 nmの細孔を有する多孔カーボン10 wt%に対して,SnCl₂を90 wt%で混合し,熱処理,水洗,乾燥により複合体(SnO₂/C45)を得た。組成や構造は,示差熱分析(TG-DTA),X線回折(XRD),窒素吸着等温線測定,透過型電子顕微鏡(TEM)観察により評価した。

LiI-Li₂S-P₂S₅系の固体電解質(SE)を用い,作用極に上述した SnO₂/C45 と SE の混合物,対極に金属 Li を用いたハーフセルにおいて,定電流充放電特性を評価した。室温にて,0.01~2.5 V vs. Li/Li⁺の電位領域で, 0.1 C の条件で測定を行った。さらに,Li-Ni-Co-Mn-O 系正極と組み合わせたフルセルでの充放電特性の評価 (電位領域 4.5~2.0 V) も行った。

3. 結果および考察

TG-DTA 測定より, SnO₂/C45は72wt%のSnO₂担持量を有し, その値は窒素吸着等温線測定における細孔容積変化より求めた SnO₂担持量と一致した。すなわち, SnO₂がカーボン細孔内に優 先的にカーボン細孔内に担持されていると考えられる。さらに, XRD 測定および TEM 観察より, 粒径 3~6 nm の SnO₂ ナノ粒子 が多孔カーボンナノ細孔内に高分散に担持されていることを確 認した。

Fig. 1 に, ハーフセルにて測定した初期充放電曲線を示す。 充電過程において, SnO₂の脱合金化反応(~1.0V vs. Li/Li⁺)お よびコンバージョン反応(1.0 V 以上)による容量が確認され, 全体として SnO₂重量当たりで 750 mAh/g の初期充電容量が発 現した。この値は, SnO₂/C45 において有機電解液中で測定した





値と同程度あるいはそれ以上であり、固体電解質と直接接触していないカーボンナノ細孔内の SnO₂ が充放電 反応に関与していることを示唆している。また、フルセルでの充放電測定において、 SnO₂ 重量当たりの放 電容量は 600 mAh/g 以上の高容量が発現し、また 30 サイクル後においても 86%の容量維持率を示した。

以上の結果より、ナノ空間制御された SnO₂/多孔カーボンナノ複合負極が全固体型電池系へ応用可能である ことが明らかとなった。

- 1) H. Tabuchi, K. Urita, I. Moriguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 88, 13784 (2015).
- 2) S. Oro, K. Urita, <u>I. Moriguchi</u>, Chem. Commun., 50, 7143 (2014).
- 3) S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, J. Phys. Chem. C, 120, 25717 (2016).

Li フリー固体溶媒への Li 塩ドープによる、新規固体電解質開発

〇宮崎怜雄奈¹, 野田泰斗², 日原岳彦¹(名工大¹, 京大²)

Fabrication of a solid electrolyte based on the doping of Li salts into Li-free solid solvent <u>Reona Miyazaki</u>,¹ Yasuto Noda,² and Takehiko Hihara¹ (Nagoya Institute of Technology,¹ Kyoto University²)

1. 目的

全固体リチウム電池用の固体電解質材料の多くは、研究の黎明期からLi塩そのものが材料開発の対象とされてきた。これに対し我々のグループでは、Liフリー固体溶媒へLi塩をドープすることで、新規固体電解質の作製を試みている。我々は過去に、固体溶媒としてKIやNalを選択し、LiBH4のドープで純Li+伝導体となることを報告した¹⁻³。その中でNalにおいて、固体溶媒中のBH4-が固溶したLi+の安定性に大きく関係している結果が示唆されている³。今回はKIへのLi+ドープに及ぼすBH4-の効果をより明確にするために、Li塩とBH4-のドープを別々に行い、カチオン比・アニオン比を制御した。LiI-KI-KBH4系における、Li+の固溶・Li+イオン伝導特性を明らかにすることを、本研究の目的とする。

2. 実験

原料試薬の KI、KBH4 および LiI は Aldrich 社より購入した。これらをグローブボックス中で所定のモル比 で混合し、クロム鋼製ミリング容器に、φ10のボール 10 個と共に密閉した。続いて、遊星型ボールミル装置 で5時間ミリングを行い、試料を作製した。回転数は 400 rpm とした。まず BH4をドープした KI-KBH4 系固 体溶媒を作製した後、所定のモル比で LiI をドープした。XRD 測定により、作製した試料の結晶相の評価を 行った。Li 周囲の微細構造は、⁷Li MAS-NMR により解析を行なった。電気伝導度測定のため、粉末試料をニ 軸成型し、φ10、1mm¹のペレットとした。ペレット両面に、Li あるいは SUS 電極を取り付け、交流インピー ダンス法により各温度で測定した。

3. 結果および考察

まず BH₄を含まない KI へ、LiI ドープを試みた。XRD 測定の結果、Li 固溶による格子サイズ変化はほとんど確認されず、未反応のLiI の水和物が検出された。従って KI には LiI はほとんど固溶しないことが考えられた。しかし過去に KI への LiBH₄の固溶は確認されており⁻¹、Li の固溶機構に BH₄・の存在が密接に関係していると予想される。そこで固体溶媒を、BH₄・ドープした KI-KBH₄系とし、各組成で LiI をドープした。ここで LiI ドープ後のアニオン比 (I: BH₄) が 9:1 となるように、あらかじめ固体溶媒の組成を調整した。LiI を 6 mol% ドープした試料は、XRD 測定の結果、固体溶媒の回折ピークのみが観測されたことから、単相であることが確認された。これは KI への LiI ドープと大きく異なる結果であり、BH₄・が Li 固溶を促進していることを示唆している。13 mol%および 25 mol% ドープした試料では、第二相のピークが観測されたことから、固体溶媒の BH₄-濃度が 10 mol%の場合、Li の固溶限は 10 mol%程度であることが考えられた。更に、LiI の固溶により、固体溶媒の格子の膨張が見られた。6 配位環境におけるイオン半径は K⁺の方が Li⁺よりも大きいため、この結果は Li⁺と K⁺の置換では説明できない。従って、Li⁺が固体溶媒の格子間に存在することが予想された。実際、⁷Li NMR スペクトルのピーク位置は、6 配位サイトの Li で予測される位置から大きくシフトしており、格子間 Li⁺の存在をより強く示唆する結果となった。圧粉体の SEM による組織観察結果、および伝導度測定結果については、当日発表する。

- (2) R. Miyazaki, D. Kurihara and T. Hihara, J. Solid State Electrochem., 20 2759 (2016).
- (3) R. Miyazaki, D. Kurihara, D. Hayashi, S. Furughori, M. Shomura and T. Hihara, MRS Advances 2(7) 389 (2017).

⁽¹⁾ R. Miyazaki, H. Maekawa and H. Takamura, APL Materials 2, 056109 (2014).

プラスチッククリスタルを用いたフレキシブル固体電解質の開発(I) -リチウム塩種の効果-

〇山田大雅, 宮地ゆかり, 竹岡裕子, 陸川政弘, 藤田正博(上智大理工)

Development of flexible solid electrolytes composed of plastic crystals (I) -Effect of lithium salt species-<u>Hiromasa Yamada</u>, Yukari Miyachi, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa and Masahiro Yoshizawa-Fujita (Sophia Univ.)

1. 目的

有機イオン性プラスチッククリスタル(OIPC)は比較的高いイオン伝導性を示し、難燃性や可塑性などの特長を有するため、新規な固体電解質として注目されている¹⁾。我々は bis(fluorosulfonyl)amide (FSA)アニオン を有する OIPC が室温を含む広い温度範囲でプラスチッククリスタル相を発現し、室温で高いイオン伝導度 を示すことを報告した²⁾。本研究では、FSA アニオンを有しカチオン側鎖構造の異なる3種の OIPC を合成した。 所定量の Li 塩を添加することで、添加塩種が OIPC の熱物性と電気化学的特性に及ぼす効果を検討した。

2. 実験

(1) OIPC/Li 塩複合体の作製 メチルピロリジン とハロゲン化アルキルの四級化反応により側鎖 構造の異なる3種のピロリジニウム塩を合成した。 ピロリジニウム塩とLiFSAのアニオン交換反応を 水中で行い、FSA アニオンを有する3種の [P11][FSA] [P12][FSA] OIPC を合成した(図 1)。アルゴン雰囲気下のグ



Fig. 1. Chemical structures of OIPCs.

ローブボックス内で OIPC に LiFSA あるいは

lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA)が 5mol%となるように添加し、dichloromethane に溶解させた後、 真空乾燥により溶媒を除去して OIPC/Li 塩複合体を作製した。(2) 評価 OIPC 及び OIPC/Li 塩複合体の DSC 測定 を行った。インピーダンス測定によりイオン伝導度を測定した。LSV 測定および CV 測定を行った。

3. 結果および考察

DSC 測定の結果、いずれの OIPC も-20 から-40℃ の範囲で固相間 相転移を示し、100℃ 以上に融点を示した。融解エントロピーの値は いずれも 20 J K⁻¹ mol⁻¹ 以下であり、Timmermans の経験則と一致した。 3 種のピロリジニウム塩はプラスチッククリスタルであることが示 唆された。[P11][FSA]、[P12][FSA]、[P22][FSA]の 25℃ におけるイオ ン伝導度はそれぞれ 1.34×10⁻⁸ S cm⁻¹、1.23×10⁻⁶ S cm⁻¹、8.44×10⁻⁶ S cm⁻¹ であった。イオン伝導度はアルキル鎖長の伸長とともに増加した。 OIPC/Li 塩複合体のイオン伝導度のアレニウスプロットを図 2 に示す。 いずれの OIPC も Li 塩の添加によってイオン伝導度は 1 桁程度増加 した。LiTFSA を添加した系は LiFSA を添加した系よりも高いイオン 伝導度を示した。LSV 測定の結果より、[P22][FSA]/LiFSA は 5 V 以 上の広い電位窓を有することがわかった。CV 測定では、 [P22][FSA]/LiFSA において可逆的な Li の酸化・還元反応が確認され た。Li 塩のアニオン種がプラスチッククリスタルの電気化学的特性 に影響を及ぼすことがわかった。





4. References

1) J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, J. Mater. Chem., 2010, 20, 2056.

2) M. Yoshizawa-Fujita, E. Kishi, M. Suematsu, T. Takekawa, and M. Rikukawa, Chem. Lett., 2014, 43, 1909.



第 1 日 1E07-1E33

導電性アモルファスカーボンのマイクロパターニングによる 高感度電気化学センサーへの応用

〇大友慎平、楢木野宏、本多謙介(山口大)

Application of Conductive Amorphous Carbon Films for High-sensitive Electrochemical Sensors by Micropatterning

Shimpei Otomo, Hiroshi Naragino, and Kensuke Honda (Yamaguchi Univ.)

1. 目的

環境モニターやバイオセンサーなどへの応用のため、水溶液中の重金属イオンや生体関連物質の電気化学的な微量分析法が研究されている。しかし、それら酸化還元種の多くは標準電極電位が酸素発生電位(1.23 V vs. SHE)よりも貴電位側に存在する。そのため、既存の金、白金電極では水の電解による酸素発生反応が優先し、検出不可能である。

本研究グループは、アモルファスカーボン中の炭素組成や(導電性を担う)ホウ素原子の量を制御する手法を 確立することで、酸素発生電位を超える標準電極電位を有する Ce^{3+/4+}(1.60 V vs. SHE)を測定可能なホウ素ド ープダイヤモンドライクカーボン(B-DLC)を開発してきた¹。さらに、B-DLC に対して 100 倍以上の検出限界 の向上が見込めるくし形電極化を試み、数 µM の微量分析を実現してきた²。くし形電極は、2 対のマイクロ バンド電極をマイクロメートル間隔で配置した構造を持つ。酸化または還元電位がそれぞれ印加された電極 間では、反応種が酸化還元反応を繰り返す。それにより、検出電流は増幅され、高感度化へ繋がる。電極の 幅と間隔は狭い程、電流増幅率が高くなることが報告されているが、反応種と増幅率の関係は明らかではな い³。本報告では、反応機構(内圏・外圏)や電荷移動速度の異なる反応種の増幅率を調査した。それにより、 各反応種に対して高感度測定に最適な電極幾何構造を決定することを試みた。

2. 実験

B-DLC 膜は、trimethyl borate および n-hexane を原料とした高周波プラズマ化学気相成長法(Samco Inc., BP-1) を用いて石英基板上に成膜した¹。B-DLC のくし形加工は、フォトリソグラフィ法とリフトオフ法を用いて行った²。設計構造は対本数 65 対(130 本)、長さ 200 μm、電極幅を 2μm に固定し、間隔を 10 μm、5 μm、2 μm と変化させた。Ce(NO₃)₃・6H₂O、[Ru(NH₃)₆]Cl₂、K₂[Fe(CN)₆]、Dopamine のサイクリックボルタンメトリー(CV) 測定を行い、反応種と増幅率の関係を調査した。

3. 結果および考察

くし形加工により得られた電極幅と設計値との誤差を±0.05 μm 以 下に抑えることができた。その誤差は、増幅率における電極間隔変更 の効果のみを反映すると仮定できるものである。

Fig. 1 に、幅と間隔が 2 μ m のくし形 B-DLC 電極を用いた Ce^{3+/4+}の CV 測定結果を示す。増幅電極に 1.7 V の電位を印加し、検出電極の 電位を 0.8-1.7 V まで掃引した(dual mode)。single mode 測定に対する dual mode 測定の還元電流値の増幅率は 69 倍となった。この増幅によ り、検出限界を 39 μ M から 0.13 μ M まで向上させることに成功した。

また、同一の幅、間隔を持つくし形 B-DLC 電極を用いて、各反応 種の増幅率を測定した。増幅率は $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ に比べ て、Dopamine、Ce^{3+/4+}で半分となった。Dopamine 等の内圏型反応種 では、電荷移動反応に電極表面への吸着が必要となり、検出-増幅電 極間の反応面までの拡散距離が長くなる。そのため、Dopamine では



Fig. 1 Cyclic voltammograms of B-DLC-IDA in single and dual mode measurement for $Ce^{3+/4+}$ ion (Sweep rate: 10 mVs⁻¹).

極間の反応面までの拡散距離が長くなる。そのため、Dopamine では 増幅率が低くなったと考えられる。 $Ce^{3+/4+}$ の低い増幅率には、増幅電極での酸化反応に酸素発生反応が約4 割含まれ、増幅電極上での Ce^{3+} 酸化反応が阻害されていることに起因すると推測される。

くし形 B-DLC 電極を用いて、ナノモーラー(nM)レベルで水溶液中に存在する生体関連物質等を定量分析す るためには、約 700 倍の増幅率が必要となる。しかし、最小電極間隔(2 μm)において、生体関連物質に多い 内圏型反応種の増幅率は 70 倍と低い。ゆえに、内圏型反応種の拡散距離を短くすることを目的とし、増幅率 をさらに 10 倍高くすることが見込めるサブミクロンの電極間隔の実現を試みている。また、Ce^{3+/4+}等の 1.7 V 以上の標準電極電位をもつ酸化還元種に対しては、酸素発生反応が Ce³⁺酸化反応を阻害しない測定を確立す るため、酸素発生電位に対する過電圧がより高い電極材料の開発を検討している。

(1) K. Honda, H. Naragino, and Y. Shimai, J. Electrochem. Soc. 161, 207 (2014).

- (2) S. Ohtomo, H. Naragino, K. Okafuji, R. Kobayashi, and K. Honda, ECS Trans. 75, 217 (2016).
- (3) O. Niwa, M. Morita, and H. Tabei, Anal. Chem. 62, 447 (1990).

CuSn ナノツリーを用いた QCM センサの特性評価

O若松寬気,和田卓十,浅井直人,清水智弘,伊藤健,新宮原正三(関西大学)

Evaluation of QCM sensor using CuSn Nanotrees H. Wakamatsu, T. Wada, N. Asai, T. Shimizu, T. Ito and S. Shingubara (Kansai Univ.)

1. 目的

QCM センサは金電極表面上に物質が吸着すると物質の質量に比例して共振周波数が減少するという特性 がある¹。この特性を利用し、金電極上にナノ構造を作製して電極の比表面積を増大させ、より多くの物質を 吸着できるようにすることにより高感度化を図る研究が行われている。CuSn ナノツリーは CuSn の合金が互 いに直交して分岐する樹枝状(デンドライト)の形状となったナノスケールの構造体である²。微細な枝分かれ 構造を持つため、QCM 上に CuSn ナノツリーを形成することで高感度なセンサ応答が得られると期待される。 今回は CuSn ナノツリーを形成した QCM のセンサにおける抗原抗体反応の検出を検討した。

2. 実験

QCM センサの金電極上に Cu-Sn 合金の電解めっき堆積を電位一定モードで行った。めっき液には金属塩に 塩化スズ(Ⅱ)二水和物と硝酸銅(Ⅱ)三水和物、錯化剤にシュウ酸アンモニウム等を用い、浴温が 55℃で pH が 3.5 になるように調整した。ナノツリーの形状観察は SEM により行った。抗原抗体反応の測定には抗体に Anti-Mouse-IgG(100 µ g/ml),抗原に Mouse-IgG,ブロッキング剤に牛血清アルブミン(BSA,0.01%),バッファーに トリス-塩酸(10mM, pH=7.4)を用い、測定には QCM 装置(SEIKO EG&G, QCM922A)を使用した。ナノツリー を形成した QCM に抗体を滴下して 10 分間つけ置きし、バッファーで洗浄後、同様に BSA を滴下して 10 分 間つけ置きし、バッファーで洗浄する。QCM にウェル型セルを取り付け、QCM 装置に接続する。セルにバ ッファーを入れて共振周波数が安定するまで待ち、抗原を入れて周波数変化を測定した。

3. 結果および考察

CuSn 合金ナノツリーにおいては中心軸に幹があ り、それに対して垂直方向に枝が成長し、またさら なる枝分かれが直交した方向に次々と起きている (Fig.1)。

抗原抗体反応を測定した結果、従来のQCMセン サでは抗原を入れてから約 600 秒で共振周波数の 変化量は 50Hz 程度であったのに対し、ナノツリー を電極上に形成したQCMは 250Hz以上変化し、約 5 倍の感度が得られた(Fig.2)。しかし、従来型QCM センサでは400秒以降で共振周波数が安定している のに対し、ナノツリーを形成したQCMセンサでは、 抗原を入れてから400秒以降も共振周波数が緩やか に変化し続け、安定しなかった。そのため、抗原に 反応して変化した共振周波数を正確には測定できな かった。その原因として、ナノツリー構造が複雑す ぎて抗原の吸着しにくい箇所があることや、隣接す るナノツリー相互で干渉などの影響があることが考 えられる。

参考文献

- (1) G. Sauerbrey, Z. Phys. 155, 206 (1955).
- (2) T. Shimizu, Y. Tada, N. Kaneko, S. Tanaka, and S. Shingubara, *SURF. COAT. TECH.* **294**, 83 (2016).



Fig.1 The SEM image of CuSn nanotree (a) Magnification 10000 times (b) Magnification 30000 times



Fig.2 Frequency change of Normal QCM and QCM with nanotree

Fabrication of Ag Nanostructures onto Printable Electrode and Application to SERS Based Bioanalysis

〇朱子誠¹, 吉川裕之¹, 斎藤真人^{1,2}, 民谷栄一¹(阪大¹, 産総研·阪大²)

Fabrication of Ag Nanostructures onto Printable Electrode and Application to SERS Based Bioanalysis Zicheng Zhu,¹ Hiroyuki Yoshikawa¹, Masato Saito^{1,2} and Eiichi Tamiya¹ (Osaka Univ.,¹ AIST-Osaka Inst.²)

1. 目的

I. A quick and highly productive way of fabricating SERS-active electrode with low SERS background noise by Ag sputtering deposition was proposed.

II. The best silver film thickness was investigated for SERS enhancement.

III. Electrochemical SERS experiments was conducted for bioanalysis.

2. 実験

I. The Ag thin film thicknesses of 2 nm, 5 nm, 7 nm and 10 nm were deposited on the working electrode of the SPEs by sputtering coating.

II. Raman spectra of rhodamine 6G were measured on these sputtered electrodes to investigate the best film thickness for SERS enhancement

III. Spectroelectrochemical analysis of uric acid were conducted.

3. 結果および考察

The deposited thicknesses of Ag films were analyzed by ellipsometer which indicated the real deposited thickness of Ag film closing to that of design. Combined SEM analysis with SERS experiments of rhodamine 6G, the SERS signals at 5nm silver-deposited film with concentrated island structure were the strongest among those at the other thicknesses of silver-deposited films. The spectroelectrochemical investigation of uric acid indicted that applying proper negative potentials on the electrode have a significant effect



Fig. 2. Raman signals of 1μ M uric acid solution with different potentials on the AgNPs (5nm Ag film) electrode

on SERS signals enhancements. It is worth mentioning that thickness errors of continuous 5 batches of 5 nm Ag coating were ± 0.1 nm which showed fairly excellent reproducibility of Ag deposition by sputtering deposition. It is reasonable



Fig. 1. (Black and White) SEM analysis of different silver deposited film thicknesses on the working electrode which is (a) 2nm, (b) 5nm, (c) 7nm and (d) 10nm.€

to conclude that sputtering method is extremely applicable for the manufacture of SERS-active SPEs, and hopefully, applied to mass production in the future.

電気化学手法を用いたプラズモニック金属ナノ構造の極限幾何形状制御

〇南本大穂, 及川隼平, 村越 敬 (北大院理)

Ultra-Fine Tuning of Plasmonic Nano-Structure via Electrochemical Method <u>Hiro Minamimoto</u>, Shunpei Oikawa, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

金属ナノ構造への光照射により局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が誘起されると、光の回折限界を超えたナノ空間に光エネルギーを高度に閉じ込めることが可能になる。特に数ナノメートル程度の間隙を有する金属 二量体構造は、光照射によりその間隙に非常に強い光電場を形成するため、表面増強ラマン散乱等の光化学 系において積極的に応用されている¹。金属二量体の光学特性は、その間隙距離に依存して変化し、数 nm の 僅かな変化に対してプラズモン共鳴波長等の性質は敏感に変化する。加えて、原子レベルの間隙、もしくは 伝導パスを有する場合、電荷移動プラズモン(CTP)や電子トンネリング等の興味深い光学特性が発現すること も明らかになってきている²。これまでに我々の研究グループでは、伝導パスを有する二量体構造の表面に電 気化学的還元反応により金属を析出/溶解することで伝導パスサイズを変化させ、それに依存した光学特性変 調を暗視野散乱測定により確認してきた³。本研究では、更なる発展として、導電性基板上に様々な金属構造 を作製し、その構造表面での電気化学的酸化溶解反応を緻密に制御することで、金属構造とその光学特性を 精密に変調することを試みた。

2. 実験

透明導電性基板である酸化インジウムスズガラスの表面に、電子線リソグラフィー法により種々のサイズの金属ナノ構造を作製した。電気化学的構造制御は、作製した金属構造担持基板を作用極とし、対極に Pt、参照極を Ag/AgCl とした三極式セルを用いて、ハロゲン溶液中で正電位を印可することで行った。顕微散乱分光測定は倒立型顕微鏡に接続したイメージング分光器を用いて電気化学電位制御下において散乱スペクトルの経時変化を取得した。

3. 結果および考察

電気化学電位を印可することで金属ナノ構造を酸化溶解 し、その過程を散乱顕微鏡により観測した。電気化学電位の 印可前後で取得した走査型電子顕微鏡像をそれぞれ Fig. a, b に示す。酸化反応の進行に伴い金属構造の体積減少、それに 伴う間隙の形成が確認された。Fig. c には電気化学測定の際 に取得した金属ナノ構造の in-situ 暗視野顕微散乱測定結果 を示す。金属構造の変化に付随した散乱強度の減少、共鳴波 長シフトが確認された。サイズ現象に由来する散乱極大波長 の変化が観測された。特に電気化学電位の印可開始からおよ そ 420 s 付近において、金属構造間に間隙が形成したことに 由来するスペクトル形状変化がはっきりと確認できた。得ら れたスペクトル形状は導電性パス由来の CTP モードから二 量体の光学特性である結合性プラズモンへの遷移に由来し ていると言える。この結果より、原子レベルの分解能で反応 制御を達成したと言える。以上より、電気化学的アプローチ による金属構造の形状制御が、電子トンネリングや誘起双極 子混成モード等の複雑な光学特性を簡便に制御し得る可能 性があることが示された。



Fig. SEM images of Au nanodimer obtained (a) before (t = 0 s) and (b) after (t = 1200 s) applying electrode potential. (c) Time dependent scattering spectra of Au nanodimer obtained with applying 0.91 V (vs. Ag/AgCl).

(1) H. Minamimoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16051 (2016); *ChemNanoMat* (invited review) *in press* (2017). (2) J. J. Baumberg *et al.*, *Nature*. **499**, 574 (2012).

(3) S. Oikawa, H. Minamimoto, and K. Murakoshi, Chem. Lett., 46, 1148 (2017).

イオン液体界面を利用する Au/Rh 複合ナノ粒子膜の作製と電極触媒活性評価

○ 濵田 隆志¹, 亀山 達矢¹, 桑畑 進², 鳥本 司¹ (名古屋大院工¹, 大阪大院工²)

Sputter deposition of Au/Rh nanoparticle monolayer on an ionic liquid surface and its electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction

Takashi Hamada,¹ Tatsuya Kameyama,¹ Susumu Kuwabata,² and Tsukasa Torimoto¹ (Nagoya Univ.,¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

燃料電池触媒に用いられる Pt ナノ粒子触媒の代替電極触媒材料の開発を目指して、様々な合金ナノ粒子の 合成と形状制御による触媒活性の高活性化が研究されている。なかでも Au は異種金属と合金化することで 高い触媒活性を示すことから、Au 系合金ナノ粒子の作製と触媒利用が注目されている。これまでに当研究室 では、イオン液体/金属スパッタリング法を用いて、カチオン構造内に水酸基を持つイオン液体に対して Au をスパッタ蒸着することにより、イオン液体界面に Au ナノ粒子からなる単粒子層膜を作製することに成功 した⁽¹⁾。さらに Au 単粒子膜に Pt をスパッタ蒸着することで Au ナノ粒子表面に AuPt 合金シェルを形成させ ると、メタノール酸化反応に対して高い電極触媒活性を示すことを見出した⁽²⁾。そこで本研究では、イオン 液体表面に作製した Au ナノ粒子単層膜にさらに Rh をスパッタ蒸着することで、Au/Rh 複合ナノ粒子単層膜 を作製しその電極触媒活性を評価した。

2. 実験

水酸基を持つイオン液体である1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートを スライドガラス上に均一に塗布し、スパッタ電流値40 mA、Arガス圧20 Paの条件でイオン液体にAuをスパッ タ蒸着して、Auナノ粒子(粒径4.2 nm)単層膜を作製した。さらに得られた単粒子膜にRhをスパッタ蒸着し て、イオン液体表面にAu/Rh複合ナノ粒子膜を形成させた。この複合単粒子膜をグラッシーカーボン(GC)電 極上に担持して回転電極の作用極とし、酸素を飽和させた0.5 mol/dm³水酸化カリウム水溶液中で対流ボルタ モグラムを測定することで酸素還元反応(ORR)活性を評価した。

3. 結果および考察

Fig.1のTEM像から、Au/Rh複合ナノ粒子膜は単粒子層から形成されている ことがわかった。また、Rhスパッタ蒸着によって膜中の粒子サイズが4.2 nm から4.7 nmへと増大し、スパッタされたRhがAuナノ粒子と複合化したこと が示唆される。Au/Rh複合ナノ粒子複合膜のXPSスペクトルでは、Au 4fシグ ナルがAu粒子膜のものよりも低エネルギー側にシフトしており、少なくと も粒子表面でAuとRhが合金層を形成していることがわかった。

Au単粒子膜およびAu/Rh単粒子膜の対流ボルタモグラムを、Fig. 2に示す。 比較として、イオン液体中に分散したRh粒子を加熱によりGC電極に担持し た結果も示す。ORRによる還元電流の立ち上がり電位は、Au膜およびRh 粒子に比べてAu/Rh膜では大きく正側にシフトし、0.92 V vs.RHEとなった。 また、Koutecky-Levichプロットにより、0.7 V vs. RHEの電位印加におけ るORRの活性支配電流密度を求めたところ、電流密度は膜中のRh割合に対 して火山型の挙動を示した。以上のことから、RhとAuの合金化によって、 Au/Rh単粒子膜のORR電極触媒活性が大きく向上することがわかった。 (1) T. Torimoto, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 13150-13159 (2015) (2) T. Torimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater.*, **8**, 10874-10883 (2016).



Fig. 1 A TEM image of Au/Rh nanoparticle film.



Fig. 2 Hydrodynamic voltammograms of Au, Au/Rh, and Rh nanoparticle electrodes for ORR at 2500 rpm.

Si 電析プロセスにおける還元種と有機溶媒の相互作用の理論的解析

O真田歩¹, 國本雅宏², 露木 康博¹, 福中 康博², 中井浩巳¹, 本間敬之^{1,2} (早大先進理工¹, 早大ナノライフ²)

Theoretical analysis of interaction between reduced species and organic solvent in Electrodeposition of Si <u>A. Sanada,</u>¹ M. Kunimoto,² Y. Tsuyuki, ¹ Y. Fukunaka, ² H. Nakai,¹ and T. Homma^{1, 2} (Department of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda Univ.²)

1. 目的

Si の薄膜形成法として、大面積への一括形成及び微細構造形成が可能な電析法が注目されている.電析法 においては、Si 還元種の析出電位が卑であることから電位窓の広い非水溶媒が電解液として用いられている. 我々は、有機溶媒やイオン液体を用いて SiCl₄を還元する Si 電析プロセスの開発に取り組んでいるが、今後 の更なるプロセス高精度制御においては、その反応機構の解析が重要な課題となっている.特に、反応挙動 に対する溶媒効果は重要な因子であり、反応機構に対する溶媒分子の影響の理解は、このような課題に必須 である.本検討では、有機溶媒アセトニトリルを用いた Si 電析系に着目し、主に SiCl₄反応種とアセトニト リル分子の相互作用を理論的に解析することで、還元反応に対する有機溶媒の効果を検討した.特に従来の 電気化学測定から、有機溶媒中の微量の H₂O が SiCl₄の反応機構に影響を及ぼすことが示唆されているため¹、 この条件下での Si 還元種の存在状態に着目して解析した.

2. 実験

密度汎関数法を用いて解析を行った.計算パッケージにはGaussian09を用い,基底関数には6-311++G(2d,2p) を,交換相関汎関数にはB3LYPを用いた.遷移状態計算にはSTQN法を用いた.反応種の周囲に溶媒分子を 配位させてその溶媒和構造を算出することにより,溶媒効果を考察した.反応種はSiCl4,有機溶媒はアセト ニトリルCH3CNである.また,微量のH2Oの挙動をあわせて解析するため,対象系にはH2Oも導入した.

3. 結果および考察

アセトニトリル分子が存在する条件における,SiCl₄と H₂O の相 互作用を解析した結果,SiCl₄は H₂O と,SiCl₄ + H₂O \rightarrow SiCl₃(OH) + HCl のように反応することが示唆された.遷移状態計算から算出さ れたこの加水分解反応の活性化エネルギーは,アセトニトリル非存 在下では+108.8 kJ/mol であるのに対し,アセトニトリル存在下では +45.7 kJ/mol と著しく低く,アセトニトリルがこの加水分解反応を 促進することが示唆された.遷移状態では,Si 還元種と H₂O の反 応系に対し 2 分子のアセトニトリルが,SiCl₄の Cl 原子,H₂O の H 原子とそれぞれ相互作用しており,これによって系が安定化してい ると考えられる(図 1).

エネルギーダイヤグラムを算出したところ, アセトニトリルによって SiCl₃(OH)が得られた後も加水分解反応が安定に進行すること が示唆された.加水分解反応の進行に従い, Si 還元種には一つずつ OH 基が結合していくことになるが,この-OH 基1つに対して2分 子のアセトニトリルが環状に配位する特徴的な溶媒和構造を形成



図 1. SiCl₄から SiCl₃OH が生成される加 水分解の遷移状態構造

するようになり, Si の水酸化物が安定化することが,加水分解反応の安定な進行に重要であると考えられた. これらのことから,アセトニトリル存在下において溶媒中に H₂O が微量に存在する際には,Si 種は Sin(OH)4n として安定に存在し得ることが示唆された.更なる解析の結果,アセトニトリルは SiCl4 と強く相 互作用しないものの,加水分解生成物である Sin(OH)4n とは強く相互作用することが示唆された.これにより Sin(OH)4n は安定化すると考えられるが,このように反応種の状態や反応性を変化させることがアセトニトリ ルの効果として重要であると考えられる.

(1) Y. Tsuyuki, M. Tsuzuki, Y. Fukunaka, T. Homma, ECS Meeting Abstract, MA2016-02 1588 (2016).

イオン穿孔膜における微細孔の形状制御:漏斗型穿孔の形成

〇佐藤裕真¹, 越川博², 山本春也², 杉本雅樹², 澤田真一², 八巻徹也^{1,2}(群大¹, 量研機構²)

Shape control of nanopores in track-etched membranes: Preparation of funnel-shaped pores <u>Yuma Sato</u>,¹ Hiroshi Koshikawa,² Shunya Yamamoto,² Masaki Sugimoto,² Shin-ichi Sawada,² and Tetsuya Yamaki^{1,2} (Gunma Univ.,¹ QST²)

1. 目的

高分子膜に重イオンビームを照射すると、重イオン一つ一つの軌跡に沿って高密度にダメージを受けたイ オントラックと呼ばれる領域が形成される.この膜を化学エッチングすることで選択的にイオントラックの みを溶解させ、微細孔を有する多孔膜、いわゆるイオン穿孔膜を作製できる.極めて均一な寸法と形状を有 するイオン穿孔は、ナノ構造体を形成するためのテンプレートとして利用されることから、重イオンビーム 照射と化学エッチングの組み合わせで穿孔形状の制御性を高めることが重要な課題である.穿孔形状は深さ 方向と孔径方向のエッチング速度によって決まり、一般に深さ方向のエッチング速度は、物質を通過する重 イオンが単位長さ当たりに付与するエネルギー(線エネルギー付与、以下 LET と呼ぶ)と正の相関がある¹. 今回、LET が深さ方向に増大するように重イオンビームを照射し、深さ方向のエッチング速度がエッチング とともに加速させるエッチング条件を見出し、従来の円すい形状とは異なる漏斗型穿孔の作製を試みた.

2. 実験

厚さ 25 µm のポリエチレンテレフタレート (PET) 膜(三菱樹脂株式会社ダ イアホイル)に対し,560 MeV¹²⁹Xe,150 MeV⁴⁰Ar イオンを1 cm² あたり 3.0×10^7 個のフルエンスで照射した. このときの試料における LET を TRIM コードに より計算すると,深さ 30 µm まではそれぞれ 12.3, 3.0 MeV/µm でおおよそ一 定であった,そこで、各イオンを 25 µm 厚の PET 膜に照射し,それらに対す る深さ方向のエッチング速度をコンダクトメトリー¹ により調べることで,深 さ方向のエッチング速度が LET に敏感となるエッチング条件を探索した.

上記の理論計算では、560 MeV ¹²⁹Xe の LET は停止直前大きく減少した.そこで次に、この LET 減少の領域が 25 μ m 厚の PET 膜の内部に位置するように別の高分子膜を重ねて、¹²⁹Xe イオンを照射した。このときの試料内 LET 深さ分布を Fig. 1 に示す.ように深さに対して LET が減少したイオン照射 PET 膜を作製した.濃度を変化させた温度 60℃の NaOH 水溶液でエッチングを行った後、穿孔のサイズと形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した.

3. 結果および考察

¹²⁹Xe または ⁴⁰Ar イオンを LET 一定の条件で照射後,温度 60℃,濃度 2.0, 4.0, 6.0 mol/L の NaOH 水溶液を用いてエッチングしたとき,深さ方向のエッ チング速度の比を Xe/Ar で取得すると,高濃度ほど高かった.従って, LET 減 少に最も敏感なエッチング条件は 60℃, 6.0 mol/L の NaOH 水溶液であること がわかった.

Fig. 1 のような LET 深さ分布で照射した試料を裏面からエッチングすると, LET の増加方向にエッチングが進行する. 60° C, 6.0 mol/L の NaOH 水溶液に よる裏面エッチングで得られたイオン穿孔の断面 SEM 像が Fig. 2 (a) である. Fig. 2 (b) は LET 一定の条件で作製した穿孔の断面で,円すい型であることが 確認できる.これに対し,(a)では深さ 2.6 µm の漏斗型穿孔が作製され,この 深さまでの領域で LET が 3.4 から 5.4 MeV/µm に増加したことにより,エッチ ング速度の上昇した結果と考えられる.

(1) P. Y. Apel, I. V. Blonskaya, O. L. Orelovitch, B. A. Sartowska, and R. Spohe, *Nanotechnology*, **23**, 225503 (2012).



Fig. 1. LET calculated by TRIM code as a function of thickness.



Fig. 2. SEM images of the pore cross-section. The chemical etching was done from the surface with different LET distributions: (a) increasing from the surface and (b) constant as a function of depth.

The electrochemical syntheses of functional nanomaterials and their applications

O和田 慶祐¹, Wu Kuo-Hui¹, 西原 寛¹ (東大¹)

The electrochemical syntheses of functional nanomaterials and their applications Keisuke Wada,¹ Wu Kuo-Hui,¹ and Hiroshi Nishihara¹ (The Univ. of Tokyo¹.)

1. 目的

Nowadays, electricity is one of the most important types of energy in our modern society and its consumption is increasing day by day due to the fast development of new technology. However, to improve the efficiency of electricity storage is still challenging due to the limitation of current energy storage materials in the most commonly used energy storage devices, such as batteries and supercapacitors.

Supercapacitors are often used parallely with batteries in energy storage systems to compensate the low operation current density of batteries. And also due to their extremely long lifetime, supercapacitors are regarded as one of the best energy backup systems for emergency. However, the energy density of current supercapacitors is far lower than that of batteries. Therefore, to enhance the energy density of supercapacitors is one of the most urgent research challenges to improve the performance of supercapacitors.

Coordination nanosheets (CONASHs) have attracted great attentions as electrode materials for supercapacitors.^{1,2} CONASHs are a type of coordination

polymers made of organic planer three-way bridging ligands and metal ions, and have π -conjugated two-dimensionally expanded structures similar to graphene. Owing to the unique structures, they are expected to have several characteristics such as large surface area, high electrical conductivity and redox activity, which can enhance the performance of supercapacitors. In this research, bis(diimino)nickel **CONASH** (**NiDI**) (**Figure. 1**) was electrochemically synthesized, and its potential as a material for a supercapacitor was investigated.

2. 実験

NiDI was electrosynthesized by utilizing a unique property of hexaaminobenzene: it forms stable coordination complexes with metal ions after oxidized. By this method, **NiDI** sheet was generated and tightly attached on the surface of the working electrode. The characterizations were conducted by powder X-ray diffraction, AFM and several types of spectroscopic techniques.

The electrochemical properties of **NiDI** were first investigated by cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge test in an organic electrolyte.

3. 結果および考察

According to the results of electrochemical experiments, **NiDI** was found to show more than two types of redox reactions which is also known in the mono-nuclear complex of **NiDI** (**Figure 2, 3**). Furthermore, the charge-discharge test revealed that the specific capacitance of NiDI was 274 F/g at maximum, the value of which is higher than that of classic carbon materials, especially tested in organic electrolytes.

- (1) T. Kambe *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2462 (2013).
- (2) D. Sheberla et al., Nat. Mater. 16, 220 (2017).



Figure 1. Chemical structure of bis(diimino)nickel CONASH.



Figure 2. Redox reactions of NiDI.



Figure 3. Cyclic voltamogram of NiDI

ピロリン酸アノード酸化によるハニカム状酸化物の形成とアルミニウムの撥油化

O中島大希,近藤竜之介,菊地竜也,夏井俊悟,鈴木亮輔(北海道大学)

Fabrication of oleophobic aluminum surface covered by honeycomb oxide via pyrophosphoric acid anodizing Daiki Nakajima, Ryunosuke Kondo, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui and Ryosuke O. Suzuki (Hokkaido Univ.)

1. 目的

アルミニウムのアノード酸化は、アルミニウムの耐食性向上や電解コンデンサの誘電体皮膜の形成、ナノ 構造形成用テンプレートなどに幅広く利用されている. アノード酸化によってアルミニウム表面に生成する 酸化皮膜のナノ形状は、アノード酸化に用いる電解質化学種とアノード酸化条件に強く依存する.近年発表 者らは,アルミニウムをピロリン酸中に浸漬してアノード酸化を行なうと,直径 10 nm 以下のアルミナナノ ファイバーがアルミニウム表面上に大量生成することを見いだした.アルミナナノファイバー形成表面は, 無数のナノファイバー間を水が浸透するため極めて良好な濡れ性を示すが,直鎖アルキル基をもつ自己組織 化単分子膜(SAM)によってアルミナナノファイバーを修飾することにより、超撥水性が発現することを見 いだした.

本研究においては、サブミクロンスケールのディンプルアレイを形成したアルミニウム表面にピロリン酸 アノード酸化を行うことにより、ハニカム状酸化物やサブミクロン/ナノ階層構造を作製し、さらなる撥液 性の向上を試みた研究結果について報告する.

2. 実験

厚さ 400 μm,純度 4N のアルミニウム試料をエタノール中で超音波洗浄したのち,酢酸/過塩素酸混合溶液 中に浸漬して電解研磨を施した. 電解研磨試料を 0.2 M エチドロン酸水溶液 (T=283 K) 中に浸漬して V=240 Ⅴの定電圧アノード酸化を行い、アルミニウム表面にポーラスアルミナを作製した.その後、りん酸/クロ ム酸混合水溶液を用いて酸化皮膜のみを選択的に化学溶解し, アルミニウム上にディンプル構造を作製した. 試料を濃ピロリン酸溶液中(74 wt%, T=293 K)に浸漬し, V=10-75 Vの定電圧アノード酸化を t=120 min まで行った.アノード酸化ののち,試料を 0.5 mM ペルフルオロオクタンホスホン酸(FOPA,CF3(CF2)5C2H4 PO(OH)2) エタノール溶液中に浸漬し,酸化物表面に SAM を修飾した.アノード酸化試料の表面を電界放射 型走査電子顕微鏡(FE-SEM)および走査型透過電子顕微鏡(STEM)により観察するとともに、試料表面の 濡れ性を液滴接触角計(液滴量 2.5 μL)によって評価した.

3. 結果および考察

アルミニウムを0.2 Mエチドロン酸水溶液中に浸漬して240 Vの定 電圧アノード酸化を2時間行なったのち,酸化皮膜のみを選択的に 化学溶解すると, 600 nm 程度の平均直径をもつナノディンプルアレ イがアルミニウム表面に生成した.図1はナノディンプルアレイ形 成試料をピロリン酸(T=293 K)中に浸漬して,25 Vの定電圧アノ ード酸化を t = 8 min 行なった試料の SEM 写真を示している. 薄膜状 の壁面をもつ酸化物がナノディンプルアレイの形状に沿って生成し Fig. 1 SEM images of the Al dimple array ている様子が観察される.長時間のアノード酸化によって,試料全 面にナノファイバー構造が生成し、このハニカム構造は消失した. このハニカム状酸化物表面に FOPA-SAM を修飾したのち,菜種油を 用いて試料表面の濡れ性を測定した結果を図 2 に示す. 比較のため に、平滑な電解研磨アルミニウム試料を用いて同様のピロリン酸ア ノード酸化を行った試料の濡れ性も示した. ナノディンプル形成試 料を用いたピロリン酸アノード酸化により, 撥油性は 20-30°程度向 上していることが明らかである. ピロリン酸アノード酸化電圧を 10 V および 75 V として同様のアノード酸化を行なうと、いずれのナノ ディンプル形成試料も平滑試料より高い撥油性を発現した.一方,



anodized in pyrophosphoric acid at 25 V for 8 min.



ナノファイバーの全面成長が生じると、試料表面の接触角は平滑試 Fig. 2 Changes in the rapeseed oil contact angle on the electropolished and dimple-patterned Al 料と同程度まで減少することがわかった. specimens with the anodizing time.

色素増感太陽電池用カーボンナノホーン薄膜の対極性能:カーボンナノホーンの酸 化状態の影響

○田中 誠太郎, 松永 真理子 (中央大)

Carbon Nanohorn Films for Counter Electrode of Dye-Sentisized Solar Cell: Influence of Oxidation State of a Carbon Nanohorn <u>Seitaro Tanaka</u>, Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

1. 目的

本検討は色素増感太陽電池の性能向上を目的として行なった.近年のエネルギー需要の増加に対する対策 として、CO₂ 排出量が少ない色素増感太陽電池は注目されている発電デバイスの一つであるが、有力な対極 材料である Pt が高価かつ希少であることが課題となっている.そのため、我々は単層カーボンナノホーン (Single Walled Carbon Nanohorn : SWCNH)を代替材料として用いる研究をこれまで行ってきた¹. SWCNH を ITO 基板に堆積させた電極が、Pt 基板に近い I₃/T還元ピーク電流密度を示した事から、SWCNH は電極材 料として優れていると考えられた.また、我々の以前の検討^{1,2}において、カルボニル基を有する SWCNH が 他の SWCNH よりも高い活性を示す事が示唆されたため、本検討では、SWCNH を酸化処理する事によって カルボニル基をカーボン骨格に付与した酸化カーボンナノホーン (Single Walled Carbon Nanohorn Oxide: SWCNHox)を材料として用いた.

2. 実験

今回の実験では、溶質である SWCNH, SWCNHox の使用量を、SWCNH: SWCNHox=1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1 と 変更して触媒活性の差について測定を行なった. アセトンに各溶質 10 mg と界面活性剤として SDBS を加え, 超音波・撹拌処理を行なった後にトリエキシ(3-グリシジルオキシプロピル)シランを加えた後に再び超音 波・撹拌処理を行い析出浴とした. 電極の作製は電気泳動法を用いて行い,50 V の電圧を 100 s 印可する事 によって酸化インジウムスズ透明電極上に SWCNH/SWCNHox 薄膜を堆積させた.

3. 結果および考察

Fig.1 に、各条件で作製した電極を作用極として測定した サイクリックボルタンメトリーにおいて-0.1 V 付近に観察 された I₃/T還元ピークの電流密度の値をまとめたグラフを 示す. SWCNHox のみで薄膜を形成した場合、通常の SWCNH を用いた系と同等の電流密度が得られた.それに対し、 SWCNH と SWCNHox を混合した薄膜では、SWCNHox を含 む溶液から薄膜を堆積させることで大幅な電流密度の低下 が確認された. SWCNHox は化学構造上 SWCNH よりも電気 伝導性が低くなることが分かっている.このことより電流密 度の減少の一因として薄膜に SWCNHox が組み込まれたこ との影響が考えられる.また一方で SWCNHox の割合を大 きくするにつれて電流密度の増大が認められた.

薄膜の SEM 画像より, SWCNHox の割合を大きくするにつ れて薄膜はクラックの増加が確認された.このようなことか ら,SWCNHox の割合の増加に伴う電流密度の上昇は,反応 界面の面積増加が一つの要因であると考えられる.



Fig.1 The peak currents density at around -0.1 V of SWCNH/SWCNHox thin films in acetonitrile solution of Lil: 10 mM, LiClO₄: 0.1 M, I₂: 1 mM. Scan rate : 50 mV/s.

(1) 須田健斗, 烏野力也, 松永真理子, 電気化学会第 83 回大会 講義要旨集, PS31, 大阪, Mar. 2016.
(2)(a)Mariko Matsunaga and Kento Suda, PRiME 講演要旨集, Hawaii(USA), Oct.2016., (b)村松拓哉, 松永真理子, 電気化学会第 84 回大会 講演要旨集, PS76, 東京, Mar. 2017.

色素増感太陽電池用カーボンナノホーン薄膜の対極性能:シラン分子付与条件の影響

〇村松拓哉,松永真理子(中央大)

Carbon Nanohorn Films for Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cell: Effect of Silane Molecules in the Films on the Electrochemical Performance <u>Takuya Muramatsu</u>, Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

1. 目的

従来の太陽電池と比べ安価な色素増感太陽電池や水素を燃料とする燃料電池の電極材料には白金が用いら れている.しかし、コストが高いことや希少性の高さから白金を使用しない代替電極の開発が求められてい る.我々はこれまで、単層カーボンナノホーン(Single-Walled Carbon Nano Horn: SWCNH)薄膜の作製と色素増 感太陽電池の対極としての利用を検討してきた^{1,2,3}.その結果 SWCNH 溶液にシランカップリング剤を付与し、 電気泳動法により電着した場合に均一で耐久性の高い薄膜が形成されることを見出している.さらに、ある 特定のシラン分子を用いた際に I₃/T還元反応が進行しやすいことが示唆された.そこで本検討ではより詳細 にシラン分子による耐久性や触媒活性性能への影響を検討するために滴下法を用いて SWCNH/シラン分子複 合薄膜を作製した.

2. 実験

アセトンに界面活性剤(Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate: SDBS)と SWCNH を加え超音波攪拌(30 min)および磁気攪拌(30 min)を行った.その混合溶液にシランカップリング剤を加える.この時加える量を変化させた.その後磁気攪拌(30 min)および超音波攪拌(30 min)を行い SWCNH 溶液の作製を行った.これを 5 μl, グラッシーカーボン電極(電極直径: 3 mm)に滴下し,乾燥させることで SWCNH 薄膜を作製する. I₃/Γ還元反応に対する触媒活性評価をサイクリックボルタンメトリー(溶液条件: LiI: 10 mM, LiClO₄: 0.1 M, I₂: 1 mM, アセトニトリル: 10 ml),形状評価に走査型電子顕微鏡,分析法としてエ ² Glassy carbon

ネルギー分散型 X 線分光法や X 線光電子分光法を用いた.

3. 結果および考察

Fig. 1 にシラン分子を 1 wt%付与した SWCNH 溶液を 5 μl 滴下し て作製した SWCNH 薄膜のサイクリックボルタモグラムを示す. この結果より三ヨウ化物イオン還元反応活性のピーク電位はシラ ンを付与することで-0.08 V 付近から 0.06 V 付近にシフトしている ことが分かる. 還元ピーク電流密度も-0.6 mA/cm²から-0.9 mA/cm² に上昇していることが分かる. このことから改めてシラン分子を複 合させることで SWCNH の三ヨウ化物イオン還元反応活性が向上す ることが分かる. Fig. 2 に還元ピーク電流密度とシラン分子濃度の 関係を示す. シラン分子の質量パーセント濃度を 2 wt%まで増加さ せると還元ピーク電流密度は増加したが 2 wt%以降は緩やかに減 少し, 2 wt%で最大の値となった. この理由について, シランと SWCNH が結合する量が増えることにより電流密度が増加するが, シランの濃度が増加しシランと SWCNH の結合が飽和してしまう とシラン自体の電気および拡散抵抗により電流密度が減少したも のと考察した.

- (1) 須田健斗, 鳥野力也, 松永真理子, 電気化学会第83回大会 講 演要旨集, PS31, 大阪, Mar. 2016.
- (2) Mariko Matsunaga, Kento Suda, PRiME 講演要旨集, # B01-1091, Hawaii (USA), Oct. 2016.
- (3) 村松拓哉, 松永真理子, 電気化学会第 84 回大会 講演要旨集, PS76, 東京, Mar. 2017.



Fig. 1 Cyclic voltammograms of grassy carbon and SWCNH films, and the 2 wt% Silane/SWCNH composite film in acetonitrile solution of 1 mM I₂, 10 mM LiI, 0.1 M LiClO₄. Scan rate is 50 mV/s.



Fig. 2 The relation between the reductive peak current density of the composites and the silane concentration in acetonitrile solution.

The synthesis of two-dimensional nanomaterials and their application on electrocatalysis

O林 穎捷¹, 吳 國暉¹, 西原 寬¹ (東大¹)

The synthesis of two-dimensional nanomaterials and their application on electrocatalysis <u>Yingjie Lin</u>, ¹ Kuo-Hui Wu, ¹ and Hiroshi Nishihara² (The Univ. of Tokyo¹)

1. 目的

This research is to design and fabricate novel π -conjugated coordination nanosheets constructed by hexa-substituted benzene ligands and late transition metals for electrocatalysts.

2. 実験

The nanosheets were prepared by interfacial syntheses at solid-liquid and liquid-liquid interfaces. After preparation, the materials were transferred to various substrates to characterize their chemical and nano strucutres. Finally, the materials were immobilized on glassy carbon electrode to test their electrochemical performances.

3. 結果および考察

The π -conjugated coordination nanosheets were successfully synthesized and characterized by SEM, XPS and AFM. From SEM and AMF, the sheets showed layered structure with a thickness ranging from tens to hundreds of nanometers. From XPS analysis, the element ratio fitted to the desired structure very well implying the structure having good coordination geometry for the catalytic reactions. Furthermore, the sheets were immobilized on glassy carbon electrode to test their catalytic performance revealing its promising potential in energy conversion applications.

(1) H. Maeda, R. Sakamoto and H. Nishihara, Coord. Chem. Rev. 346, 139 (2017).

(2) R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe and H. Nishihara, Chem. Commun. 53, 5781 (2017).

アノード酸化とインプリントを用いたナノレンズアレイ作製プロセスの開発

〇河原魁, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔(北大院工)

Fabrication of Nanolens Array via Anodizing and Imprint Techniques Kai Kawahara, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, and Ryosuke O. Suzuki (Hokkaido Univ.)

1. 目的

アルミニウムを適切な酸性水溶液中に浸漬してアノード酸化すると、ナノサイズの細孔が規則的に配列し たポーラスアルミナを作製できる。この高規則ポーラスアルミナのナノ構造を「型」として利用することに より、さまざまなナノデバイスの作製が提案されている。一方、ポーラスアルミナ形成試料のアルミナを選 択的に化学溶解すると、高規則ポーラスアルミナの底部の形状に対応したディンプルアレイ状のアルミニウ ム表面が露出する。このアルミニウムディンプルもまた「型」としての利用が期待できる。

本研究においては、アルミニウムのアノード酸化によって高規則ナノディンプル構造を形成したのち、インプリントの手法を用いてナノディンプル構造をポリマーに転写することにより、高規則ナノレンズアレイの作製を試みた。

2. 実験方法

試料として純度 5N のアルミニウム板を用いた。アルミニウム試料を超音 波洗浄および電解研磨したのち、0.2 M エチドロン酸水溶液(298 K)に浸 漬して定電圧アノード酸化を 24 h まで行った(図 1a)。アノード酸化ののち、 試料を 0.2 M クロム酸 / 0.51 M リン酸混合水溶液に浸漬してポーラスアル ミナのみを化学溶解し、ナノディンプル構造を得た(図 1b)。アルミニウム ディンプルに自己組織化単分子膜(SAM;テトラデシルホスホン酸(TDPA)、 フルオロオクタンホスホン酸(FOPA))を修飾したのち、インプリントの 手法を用いて紫外線硬化ポリマー(mercapto ester polymer NOA60)およびポ リジメチルシロキサン(PDMS)にナノディンプル構造を転写した(図 1c および 1d)。それぞれの過程における試料の表面を電解放射型走査型電子顕 微鏡(FE-SEM)および原子間力顕微鏡(AFM)により観察するとともに、 X線光電子分光法(XPS)により試料最表面の定性元素分析を行った。

3. 結果および考察

アルミニウムを0.2 Mエチドロン酸水溶液中に浸漬して260 Vのアノード 酸化を行うと、アノード酸化時間の増大とともに自己規則化が進行した。 24 hのアノード酸化ののち、生成したポーラスアルミナのみを化学溶解す ると、アルミニウム表面に平均直径 670 nm、平均深さ 160 nm のディンプル 構造がハニカム配列している様子が観察された。このアルミニウムディン プルをモールド(型)とし、インプリントの手法を用いて紫外線硬化ポリ マー表面へディンプル構造の転写を試みると、ポリマーとアルミニウムと の良好な密着性により、離型の際にポリマーの部分的な欠落が生じてディ ンプル構造を正確に転写することは困難であった。一方、アルミニウムデ ィンプル表面に SAM を修飾したのち同様のインプリントを行うと、ポリマ ーの離型は容易になり、欠陥部の少ない形状転写が実現できた。転写ポリ a) Anodizing



b) Chemical dissolution



c) Coating and curing



d) Removal



Fig.1 Schematic illustration showing the fabrication process of spherical convex nanolens array.

マーの表面を AFM により観察すると、ディンプル構造が反転した凸レンズ状のナノ構造が規則配列している 様子が観察された。生成したナノレンズ表面の精緻さはアルミニウムディンプルと同程度であり、インプリ ントによってナノメータースケールの精度で転写できることがわかった。複数回のインプリントを行った場 合も、同様のナノレンズアレイが形成できることを確認した。アルミニウムモールドに修飾した SAM は複数 回のインプリントののちもアルミニウム表面に残存しており、SAM を修飾したアルミニウムディンプルがイ ンプリントのモールドとして繰り返し利用できることを明らかにした。

陽極酸化ポーラスアルミナにもとづく 微細開口を有するテーパー型同軸ナノケーブルの形成と光伝搬特性評価

〇近藤 敏彰, 黒沢 みずき, 柳下 崇, 益田 秀樹 (首都大都市環境)

Fabrication of Tapered Coaxial Nanocable Array and Its Optical properties <u>Toshiaki Kondo</u>, Mizuki Kurosawa, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的 同軸ナノケーブルには導波管に見られる遮断波長が存在しないため、開口径をナノサイズ化する ことで、回折限界を超えたナノ集光素子への応用が期待できる. 我々はこれまでに、陽極酸化ポーラスアル ミナにもとづいた同軸ナノケーブルアレイの形成とナノ集光素子への応用に関して検討を行ってきた^{1,2}. そ して同軸ナノケーブルへのテーパー形状の適用は、集光サイズの微細化と光伝搬の効率化に有効であること を報告している.本報告では、同軸ナノケーブルの集光サイズの更なる微細化を目指し、図1に示すような テーパー型同軸ナノケーブルの開口径の微細化に関し検討を行った結果について述べる.

2.実験 A1を酸性電解液中にて陽極酸化することで得られるポーラスアルミナを用いてポリマーピラーアレイを形成し、それをテンプレートとして金属の電析を行い金属ナノホールアレイ(外部導体)を得た.原子 層堆積(ALD)法により、金属ナノホールアレイの表面に誘電体(SiO₂)層を形成した.その後、電析により細孔の空隙に金属(内部導体)を充填し同軸ナノケーブルアレイを得た.テーパー型同軸ナノケーブルは、テーパー細孔を有する陽極酸化ポーラスアルミナを出発構造とすることで作製した.開口径の微細化は、陽極酸化ポーラスアルミナの開口径を微細化することで行った.得られた試料の幾何学形状は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した.同軸ナノケーブルアレイの光伝搬特性は、透過スペクトルを測定することで評価した.

(a)

(b)

Ag

3. 結果および考察 図2には、本手法で得られた同軸ナノケーブルアレイのSEM観察像を示す.図2(a)の表面像より、外部導体(Ag)、内部 導体(Ag)、誘電体(SiO₂)層からなる同軸構造が 規則配列している様子が確認された.図2(b) の裏面像においても、同軸構造の形成が確認さ れた.表面と裏面における同軸ナノケーブルの 開口径は、それぞれ、(a)350nmと(b)140nm で あり、テーパー型同軸ナノケーブルの形成が確 認された.図3には、本検討で得られた微細開 口を有するテーパー型 Ag 同軸ナノケーブルア レイの透過スペクトルを示す.比較として、テ

ーパー型 Ag ナノホールアレイの場合も 示す.ホールアレイの場合,波長 415nm 付近に透過ピークが観察された.一方, 同軸ナノケーブルの場合には,可視光か ら近赤外光の幅広い波長帯域において光 透過する様子が観察された.本手法によ り得られたテーパー型同軸ナノケーブル は,回折限界を超えたナノ集光デバイス への適用が期待される.

(1)黒沢,近藤,柳下,益田;電気化学会 第84回大会,2S10 (2017).
(2)近藤,黒沢,柳下,益田;第64回応 用物理学会春季学術講演会,14p-F202-12 (2017).



図1 テーパー型同軸ナノケーブルアレイの開口径の微細化



図2 微細開口を有するテー パー型同軸ナノケーブルアレ イの(a)表面, (b)裏面 SEM 像

図3 テーパー型同軸ナノケーブルア レイの透過スペクトル測定結果

電析と選択溶解を用いた Au-Ag ナノポーラス構造制御

O齋藤美紀子¹, 古賀俊一², 水野 潤¹, 西川 宏² (早稲田大学¹, 大阪大学²)

Control for Au-Ag Nanoporous Structure by Electrodeposition and Dealloying <u>Mikiko Saito</u>,¹ Shunichi Koga, Jun Mizuno, and Hiroshi Nishikawa² (Waseda Univ.,¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

低炭素社会の実現には、電気自動車などの電力変換に 用いるパワーデバイスや、太陽電池などのエネルギーデ バイスの性能向上が鍵となっており、デバイスを構成す る半導体素子の性能向上だけでなく、接合技術など含め たデバイスパッケージ内の各要素技術の革新が不可欠と なっている.ナノポーラス材料¹は低温での焼結が進行す ると報告されており²、接合技術への新たな応用化が期 待される.本検討では電析法を用いて Au-Ag 合金を作製 し、選択溶解から得られる Auナノポーラス構造の作製検 討や粒子の形態制御の検討を進めた.

2. 実験

Au-Agの膜形成は電気化学測定装置(HZ7000, 北斗電 工株)を用いて行った. Table 1 に溶液構成³を示す. 膜形 成は-700 mV vs. Ag/AgCl の定電位電析で行った. 選択溶 解は, 0.1 M の HNO₃溶液中において, -1 V vs. Ag/AgCl, 1 分の定電位や 6.5 M の HNO₃溶液中 10 s の条件で行った. 組成分析は ICP-MS (ICAP-Q, Thermo Scientific)や GD-OES (JY-5000RF, (㈱堀場製作所)を用いて行った.

3. 結果および考察

作製した Au-Ag 膜の FE-SEM 像を Fig. 1 の(a), (b), (c), (d)に示す. (a), (c)は電析後それぞれ 50 °C, 150 °C, 1 時間の窒素中熱処理後であり, (b), (d) は(a), (b)の選択溶 解後の試料の SEM 像である. 50 °C の熱処理では 10 nm 以 下の粒径の試料が 150 °C の熱処理により大きくなること, また 50 °C の熱処理を行った試料では選択溶解後に大きく 形態が変化するのに対し, 150 °C の熱処理の試料では形 態に大きな差が観測されず部分的に溶解が進んでいるこ とを確認した. 電析後の熱処理温度により Au-Ag 電析膜 の形態や溶解特性が異なることを確認した. Au ナノポー ラス構造の形態は接合強度に大きく影響を与えることか ら⁴ 今後は詳細に形態と接合強度について検討を進めて いく予定である. Table 1. Bath composition.

Chamicals	Concentration
$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$	1 mM
AgNO ₃	2 mM, 4 mM
Thiourea	0.2 M
H_2SO_4	0.01 M



Fig. 1. FE-SEM images of the samples.

AgNO₃: 4 mM. (a), (b): Electrodeposited and annealed at 50 °C . (c), (d): Electrodeposited and annealed at 150 °C. (b), (d): After dealloying.

参考文献

(1) J. Erlebacher. M. J. Aziz, A. Karmer, N. Dimitrov, and, K. Sieradzki, Nature., 1410, 450 (2001).

(2) T. Kaneda, J. Mizuno, A. Okada, K. Matsunaga, S Shoji, M. Saito, H. Nishikawa, 2015 International Conference on Electronic Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC), 473 (2015).

(3) Y-Y. Tang, C-L. Kao. And P-Y. Chen, Analytical Chimica Acta, 711, 32 (2012).

(4) M. Saito, K. Matsunaga, J. Mizuno, H. Nishikawa, *5th Electronics System Integration Technology Conference ESTC*, Category number CFP14TEM-ART; Code 109411, Article number 6962819 (2014).

形状制御した Pt 微粒子による Si エッチング:ポアの湾曲と粒子運動の関係

O松﨑健太¹, 深見一弘¹, 北田 敦¹, 邑瀬邦明¹ (京大院工¹)

Si etching catalyzed by shape-controlled Pt nanoparticles: the relation between bend of a pore and motion of the particle <u>Kenta Matsuzaki</u>, ¹ Kazuhiro Fukami, ¹ Atsushi Kitada, ¹ and Kuniaki Murase¹ (Kyoto Univ. ¹)

1. 目的

らせん状微細構造は電子・光学デバイスの観点から非常に興味深い材料である.デバイスとして用いるためにはらせん状微細構造が基板に対して垂直に配列していることが理想的であるが,らせん状微細構造の垂直配列のために現在提案されている作製手法は多くの複雑な工程を必要とする¹.このような背景のもと,より簡便な手法の開発が進められている.本研究ではPt粒子を触媒としたSiの金属触媒エッチングにより形成されるらせん状の孔(ヘリカルポア)に着目した².この手法ではPt触媒粒子を担持したSiをエッチング液に浸漬する操作のみでヘリカルポアを作製できる.そこで,ヘリカルポアのカイラリティーやピッチを制御し,後処理として孔充填を行うことでらせん状微細構造を簡便に作製できると考えた.しかし,ヘリカルポアの形状を決定する要因は未解明な部分が多い.そこで,Pt粒子の形状が与える要因を探索すべく,形状制御したPt粒子を用いてヘリカルポアを作製することを試みた.

2. 実験

比抵抗 10-20 Ω cm の p-Si(100)を1 mM H₂PtCl₆ + 150 mM HF 水溶液に5 分間浸漬し, Pt 粒子を無電解めっ きにより析出させた. その後, エッチング液(48 wt.% HF: 30 wt.% H₂O₂ = 10:1)に 10 分間浸漬し, ヘリカルポ アを形成した. Pt 粒子の形状が及ぼす影響について検討するため, 電子線リソグラフィーを用いて厚さ 20 nm, 1 辺 500 nm の正三角形の Pt を担持させた Si を同条件でエッチングした, FE-SEM により形成された孔の形 状を観察することで比較した.

3. 結果および考察

Figure 1 は無電解めっきにより Pt を担持した Si をエッチングした試料の断面 SEM 写真である. エッチン グにより Pt 触媒粒子は回転運動をしながら Si へと沈み込み, ヘリカルポアが形成された. 孔壁には筋状のエ ッチング痕がみられたことから, Pt 触媒粒子は常に同じ面を Si に接触させながらエッチングの進行に伴って 沈み込んでいると考えられる. 一方, Figure 2 はリソグラフィーにより Pt を担持した Si をエッチングした試 料の表面 SEM 写真およびその模式図である. エッチングにより Pt 触媒粒子は Si 内部に沈み込んだ後, Si 表 面へ戻ってきた. この運動によってヘリカルポアの湾曲部と同形状のポアが形成したと考えられ、Figure 1 の試料と同様に Pt 触媒粒子は同じ面を Si に接触させながらエッチングされたと考えられる. Pt 粒子の形状 によって Si のエッチング挙動に大きな差が確認できたことから, 触媒粒子の形状を精密に制御することでヘ リカルポアの形状を任意に制御できる可能性が示唆された.



Figure 1無電解めっき後のエッチング試料断面 SEM





Figure 2 Pt 粒子をパターンニングした試料の (a)エッチング後における表面 SEM 像と(b)模式図

(b)

- (1) J. K. Gansel et al., Science, **325**, 1513 (2009).
- (2) *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C193 (2005).

アノード酸化ナノディンプルアレイ上への金属微粒子形成プロセス

〇池田大樹, 中島大希, 菊地竜也, 夏井俊悟, 鈴木亮輔(北大院工)

Fabrication of metal particles on a nanoscale dimple array formed by anodizing <u>Hiroki Ikeda</u>, Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki (Hokkaido Univ.)

1. 目的

ナノスケールの金属微粒子はバイオイメージングや光学センサ、 光触媒など幅広い分野への応用が期待されている。近年、様々な 物理的・化学的手法を用いて基板上に金属微粒子を規則配列する 手法の開発が試みられているが、より容易な形成プロセスの開発 が求められている。

本研究においては、規則配列したアルミニウムディンプル構造 に金属薄膜を形成したのち、熱処理を用いて金属薄膜を無数の粒 子に変形することにより、規則配列した金属微粒子を形成するプ ロセスの開発を試みた。

2. 実験

純度 5N のアルミニウム試料(厚さ 0.5 mm)に超音波洗浄およ び電解研磨を施した。研磨試料を 0.3 M シュウ酸水溶液中(290 K) に浸漬したのち、40 V の定電圧アノード酸化を 24 h 行った。アノ ード酸化ののち、試料を 0.2 M CrO₃ / 0.51 M H₃PO₄ 混合水溶液中 (353 K)に浸漬して酸化皮膜のみを化学溶解し、アルミニウム表 面に高規則ディンプル構造を形成した。ディンプル形成試料表面 に Au をスパッタコーティングしたのち、473-873 K の熱処理を最 大 24 h まで施した。それぞれの過程における試料の表面を電界放 射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)および原子間力顕微鏡(AFM)に

3. 結果および考察

より観察した。

図 1a は、アルミニウムをシュウ酸水溶液中に浸漬して 40 Vの 定電圧アノード酸化を24h行ったのち、酸化皮膜のみを化学溶解 して作製したアルミニウムディンプルアレイ上に厚さ6 nm の Au をスパッタコーティングした試料の表面 SEM 写真を示している。 直径 100 nm のディンプルがアルミニウム表面に規則配列し、Au 薄膜は表面のディンプル構造に沿って形成されている様子が観察 される。Au 薄膜をよく観察すると、非常に微細な Au 粒子の集合 体からなり、それに伴ってコントラストの濃淡が見られる。この 試料に 473 K の熱処理を 10 min、30 min および 24 h 行った試料の 表面 SEM 写真が図 1b-1d である。10 min の熱処理によって Au 薄 膜が流動し、微小に分裂している様子が観察される(図 1b)。さら なる長時間の熱処理によって、Au 薄膜は完全に結合を断ち切り、 独立の球形粒子に成長するとともに、アルミニウムディンプルア レイの底部に規則配列していることがわかる(図 1c および 1d)。 このような Au 薄膜の粒子化は、薄膜を構成する Au 微粒子の界面 エネルギー低下に起因して生じたものと予想される(図2)。



Fig.1 a) An SEM image of the aluminum dimple array covered with a 6 nm thick gold layer. b)-d) SEM images of the Au-coated dimple array after thermal treatment at 473 K.

a) Au coating



Fig.2 Schematic illustration showing the formation of Au nanoparticles.

Syntheses of nanomaterials and their electrochemical applications

O吳 國暉¹, 曹 建¹, 林 穎捷¹, 西原 寬¹ (東大¹)

Syntheses of nanomaterials and their electrochemical applications <u>Kuo-Hui Wu</u>,¹ Jan Cao,¹ Yingjie Lin, and Hiroshi Nishihara² (The Univ. of Tokyo¹)

1. 目的

This research employed electrochemical methods to fabricate a series of one (polymer wires) and two (π -conjugated coordination nanosheets) dimensional nanomaterials and studied their electrochemical performances.

2. 実験

Monomers of those materials were dissolved in various electrolyte solutions and suitable potentials were applied on working electrodes (glassy carbon and ITO) to carry out these syntheses in a three electrode electrochemical cell. The resulted materials were studied by Raman, SEM, XPS and power XRD to identify their structures. These materials then were applied as functional materials in electrochemical systems.

3. 結果および考察

The electrochemical syntheses successfully prepared ultra-long one dimensional polymer wire arrays by a single step process. This method was also readily applied on preparing hetero-metal polymer wires with similar array structures. On the other hand, two dimensional π -conjugated coordination nanosheets were also successfully synthesized by electropolymerization. These two electrosythesized film were stably attached on the working electrode after the electrochemical syntheses.

The homo-metal polymer wires were electrochemically identified to have outstanding redox conductivity and charge transportability. Moreover, the hetero-metal polymer wires showed unique redox diode nature resulting from the energy the energy level difference between two metals.

The electrochemical synthesized π -conjugated coordination nanosheets shows high surface area with open reaction sites. It also found to be a promising electrochemical hydrogen evolution catalyst.

In conclusion, electrochemical syntheses are found to be excellent methods to directly prepare and immobilize nanomaterials on electrode surface. The as-prepared materials show high stability under electrochemical conditions and strong affinity to electrode surface. Finally, due to the nanostructure nature and the functionality of the building blocks, these electrochemical synthesized materials show promising potential on the application of molecular/bio electronics, energy harvesting materials and electrocatalysts.

(1) S. Mustafar, K.-H. Wu, R. Toyoda, K. Takada, H. Maeda, M. Miyachi, R. Sakamoto and H. Nishihara, *Inorg. Chem. Front.* **3**, 370 (2016).

(2) H. Maeda, R. Sakamoto and H. Nishihara, Coord. Chem. Rev. 346, 139 (2017).

(3) R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe and H. Nishihara, Chem. Commun. 53, 5781 (2017).

局所集中プラズマ CVD 法による粒子径コントロール可能な波長セレクティブ Si 添加 a-C 半導体ナノ粒子の合成法の確立

〇本多謙介,小林龍太郎,岡藤圭吾,楢木野宏(山口大学大学院創成科学研究科)

Fabrication of a-C semiconductor nanoparticles with variable optical gawps and particle size using high-density plasma in localized area

Kensuke Honda, Ryutaro Kobayashi, Keigo Okafuji and Hiroshi Naragino (Yamaguchi University, Graduate School of Sciences and Technologies for Innovation)

1. 目的

ドラックデリバリーシステムや量子ドット太陽電池、水素生成光触媒 など、新たな高機能デバイスの実現にむけ、粒径と光学ギャップを制御 可能な半導体ナノ粒子の合成法の確立が求められている。近年、申請者 は、Si 添加量によってバンドギャップを 2.8~1.2 eV まで可変なシリコ ン(Si) 添加アモルファスカーボン(a-C)半導体の開発に成功した¹。さ らに、この波長セレクティブ(可変バンドギャップ) a-C をプラズマ合 成する際、プラズマ中に多数の細孔を有する導体板を挿入し、細孔内部 に局所的にプラズマパワー密度の高い領域(局所集中プラズマ)(Fig. 1) を形成すると、直径 15 nm のナノ粒子が得られることを発見した。本研 究では、このナノ粒子生成のメカニズムを解明し、Si 添加 a-C 半導体ナノ 粒子の粒子サイズ、光学ギャップ、半導体特性のコントロール手法を確立 することを目的とした。

2. 実験

Si 添加 a-C 半導体ナノ粒子は、プラズマ基礎研究装置(Samco; BPD-1) により作成した。テトラメチルシランと n-ヘキサンの混合溶液を Si、C 源 として用いた。さらに、1133-ジシラザンを n-型不純物源として添加し、窒 素ドープした Si 添加 s-C を作成した。合成時に、プラズマ中に直径 5 mm ~10 mm の細孔を有するアルミ板を挿入、アルミ細孔板の直下の下部電極 上に石英板を介してシリコン基板を配置し、その上に生成するナノ粒子を 回収した。粒子形状は AFM(セイコー; SPM-3800)、光学ギャップは紫外 可視分光光度計(日本分光; V-600)、光電気化学測定はポテンシオ/ガルバノ スタット(北斗電工; HZ-3000)と紫外光源(ウシオ電機; SP-9)を 10

3. 結果および考察

Fig. 2 に作成した Si 添加 a-C ナノ粒子の AFM 像を示す。生成する ナノ粒子の数は、プラズマ出力に比例することから、ナノ粒子の核 は、①カソード近傍のプラズマ内部で生成すると考えられる。粒子 径は、チャンバー内圧と細孔板の厚さに比例する傾向を示した。② 細孔内部を通過する際、ナノ粒子の核は高プラズマ領域内で成長す ると結論づけられる。粒子径に関与する合成条件の制御により、Si 添加 a-C ナノ粒子の粒子サイズを 14.8 nm~271.8 nm までコントロー ルすることに成功した。Fig. 3 に光学ギャップ 1.86 eV の Si 添加 a-C ナノ粒子の Tauc Plot を示す。ナノ粒子の光学ギャップは、原料溶液



Fig. 1. アルミナ細孔中に生成 する高密度プラズマ領域



Fig. 2. 径 14.8nmの Si 添加 a-C 粒子の AFM 像



添加 a-C の Tauc Plot

の Si/C 比の変更により、2.04 eV~1.18 eV まで制御可能であった。Si 添加 a-C 半導体ナノ粒子には、窒素を 不純物として添加しているため、n型半導体として機能する。光学ギャップ 2.04~1.18eV の Si 添加 a-C ナノ 粒子は、リン酸ナトリウム溶液中での光電気化学測定において、紫外光照射下で酸素発生反応に由来する光 励起電流を示した。量子効率は 0.1~0.8%であった。低量子効率であるが、光電変換機能をもつ光学ギャップ・ 粒子径を選択可能な半導体ナノ粒子の合成とその合成手法を確立することができた。

(1) Kensuke Honda, Kohsuke Yoshinaga and Yoshiya Nagata, ECS J. Solid State Sci. Technol., 5, 590 (2016).

液体に分散した酸化鉄ナノロッドの交流磁場に対する振舞の解析

〇保田和樹¹,北本仁孝¹(東京工業大学¹)

Study of Frequency-Dependent Magnetic Behavior of Iron Oxide Nanorods Dispersed in Fluid Kazuki Yasuda,¹ Yoshitaka Kitamoto¹ (Tokyo Institute of Technology.¹)

1. 目的

磁性微粒子を用いて生体に関連する目的物質を検出する磁気バイオセンシングは、磁気信号の安定性、結合・未結合ラベルの分離が不要である検査の簡便さなどから、光を用いるバイオセンシングに匹敵する優れた技術となりうると期待されている。磁気バイオセンシングにおいては交流磁場下での磁性粒子の回転が重要である。我々は、Fe₃O₄ナノロッドでは形状磁気異方性の寄与に伴い、球状 Fe₃O₄ナノ粒子と比較して粒子の回転がより支配的になると考え、Fe₃O₄ナノロッドの作製を行ってきた。本研究ではβ-FeOOHナノロッドを還元剤中で加熱し Fe₃O₄ナノロッドを作製する手法において、加熱条件を変化させて Fe₃O₄ナノロッドの形状および磁気特性の制御を行った。更に、Fe₃O₄ナノロッドの磁気バイオセンシングへの応用可能性を検討するため、Fe₃O₄ナノロッドの交流磁化特性を、球状 Fe₃O₄ナノ粒子と比較しながら詳細に評価した。

2. 実験

純水に塩化鉄(III)六水和物とポリエチレンイミン(Poly(ethyleneimine))を加えて加熱還流を行い, Fe₃O₄ ナノ ロッドの前駆体として用いる β-FeOOH ナノロッドを得た.これをオレイルアミンに加えて加熱還流を行い, β-FeOOH ナノ粒子の形状を反映した Fe₃O₄ ナノロッドを合成した¹. Fe₃O₄ ナノロッドの表面をクエン酸三ナ トリウムで修飾し,水に分散させた.作製した試料に対して,TEM による観察と XRD を用いた結晶構造解 析,磁気特性評価,粒径分布測定およびゼータ電位測定を行った.

3. 結果および考察

Fig.1 に,作製した Fe₃O₄ナノロッドの TEM 像を示す. TEM 像から見積もった平均長径は 46 nm,平均ア スペクト比は 3.5 であった. Fig.2 に,作製した Fe₃O₄ナノロッドの X 線回折測定結果を示す.全ての回折ピークは Fe₃O₄に帰属できた. Fig.3 に,水に分散した状態での Fe₃O₄ナノロッドの交流磁化特性を示す.励起 磁場の周波数増加に伴い磁化率の実数部 χ' は単調に減少し,虚数部 χ'' は 3 kHz 付近で極大となった.周波 数の増大によって励起磁場の変化に粒子が追従できなくなり,こうした磁化率の変化が現れたと考えられる. 交流磁化率の周波数依存性から算出した流体力学的径の平均値は 58 nm であり,TEM 像から見積もった平均 長径に近い値が得られた.講演では Fe₃O₄ ナノロッドの磁気特性に重点を置き,液相及び固相での交流磁化 特性などについて報告する.



(1) J. Mohapatra, et al., Nanoscale, 2015, 7, 9174

構造制御したポーラスアルミナを口金としたポリマーナノファイバーの紡糸

〇柳下 崇, 三木 怜, 益田秀樹 (首都大都市環境)

Preparation of Polymer Nanofibers Using Anodic Porous Alumina with Modified Pore Shape <u>Takashi Yanagishita</u>, Rei Miki, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

1.目的 ナノスケールで直径の制御されたポリマーナノファイバーは、様々な機能性デバイスを作製する ための基盤材料として注目されている.我々のグループでは、これまでに高規則性ポーラスアルミナを口金 とした湿式紡糸により、サイズ均一性に優れたポリマーナノファイバーが連続的に紡糸可能であることを報 告してきた[1].本プロセスによれば、用いるポーラスアルミナロ金の直径変化によって、得られるポリマー ナノファイバーの直径制御が可能であることから、極微細ファイバーの形成法としても期待できる.しかし ながら、ポーラスアルミナロ金の細孔径が小さくなると、口金から押し出されるポリマー溶液の流量が減少 するため、ファイバーの形成が困難になるといった問題点があった.本検討では、微細なポリマーナノファ イバー形成のためのポーラスアルミナロ金の形状制御について検討を行った.具体的には、ポリマー溶液を 押し出す際の圧力損失を軽減するため、最表面のみ細孔経が微細化された構造を陽極酸化とエッチングによ って形成することを試みた.また、得られた口金を用いたナノファイバーの紡糸についても検討した.

2. 実験 図1にポーラスアルミナロ金の作製プロセスを示す. Al 板を陽極酸化しポーラスアルミナを形成 したのち,エッチング,再陽極酸化を行うことで,細孔径の異なる二段構造を有するポーラスアルミナを得 た.その後,スルーホール処理を施すことで紡糸用の口金を得た.図2に,ポリマーナノファイバーの紡糸

プロセス概要図を示す.ポリアクリ ロニトリルを N, N-ジメチルホルムア ミドに溶解させたポリマー溶液を口 金を介して凝固液中に押し出し,一 定速度で引き上げることによって連 続的にナノファイバーを形成した.

3. 結果および考察 図3に本検討 で作製したポーラスアルミナロ金の 断面 SEM 像を示す. 直径の異なる細 孔が積層した構造を有していること が観察できる.図4には、本検討で 得られたポリマーナノファイバーの SEM 像を示す. SEM 像より,細孔径の 異なる二段構造を有するポーラスア ルミナロ金を用いた場合においても, 口金表面の細孔径に対応した均一な 直径のファイバーを得ることが可能 であった.また、二段構造を有する 口金を用いることで, 従来のポーラ スアルミナロ金では形成が困難であ った微細なポリマーナノファイバー を得ることも可能であった.

[1] 高井, 柳下, 益田, 2015 年電気 化学秋季大会, 2A21 (2015).





図2 ファイバー紡糸プロセス



図 3 二段構造を有する アルミナロ金



図4 ポリマーナノファイバー

フレキシブルインターコネクトに向けた導電性ポリマー/金属コンポジット材料の 導電特性の向上

〇川喜多 仁, 知京 豊裕 (NIMS)

Improvement of electrical characteristics of conductive polymer/metal composite toward flexible interconnect Jin Kawakita, Toyohiro Chikyow (NIMS)

1. 目的

自在に折り曲げることが可能な電子機器(フレキシブルデバイス)では、電気信号を流す微細配線(イン ターコネクト)に対して、導電性や基材と目されるプラスチックとの密着性に加え、曲げ繰り返しに対する 耐久性や高い生産効率が求められる. NIMS が開発している導電性ポリマーと金属からなる複合材料(コン ポジット)は光溶液化学反応を用いることから、めっきや CVDより 10 倍以上速く合成することができ¹、イ ンクジェット等の溶液を配列できる方法と組み合わせることで、ミクロンオーダー幅の微細配線を 10 分以内 で形成することができる². さらに、ポリイミドや PET を含むプラスチックとの密着性に優れており³、1 万 回以上の曲げ繰り返しを行っても導電性を維持することができる.

これまで、このコンポジット材料において得られている最も高い導電率は、ポリピロール (PPy) と銀の組 み合わせにおいて、 $2 \ge 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であったが、インターコネクト用途においては、さらなる向上が求められ ている.そこで、本研究においては、導電性ポリマー/金属コンポジットの導電率を 10 倍以上向上させるこ とを目的とした.

2. 実験

テトラフルオロホウ酸銀 (AgBF₄) およびピロールまたは 3,4-エチレンジオキシチオフェンを含むアセトニ トリル溶液をポリイミドフィルム上に線状に滴下した後,溶液に対して紫外光 (光量:50~150 mW·cm⁻²,輝 線波長:365,405,436 nm)を 5~10 分間照射し,BF₄をドープした PPy あるいはポリ (3,4-エチレンジオキシ チオフェン) (PEDOT) と金属銀からなるコンポジットを合成した.

得られたコンポジットについて,2端子法による抵抗測定を行った.また,その表面を光学顕微鏡および 電子顕微鏡により観察した.

3. 結果および考察

導電性ポリマー/金属銀コンポジットを合成 する際に光照射の強度および時間を制御する ことで、PPyと銀の組み合わせにおける導電率 を $3 \ge 10^4 \Omega^{-1} \operatorname{cm}^{-1} \equiv$ で向上させることができ た.他方、積算光量と導電率の間には明確な 相関は見られなかった.さらに、ポリマー種 を PPy から PEDOT に変更することにより、コ ンポジットの導電率を $2.1 \ge 10^5 \Omega^{-1} \operatorname{cm}^{-1}$ (従来 の 10 倍以上)に向上させることができた.こ れについては、コンポジットにおけるポリマ



Fig. 2 (a) Optical and (b) SEM images of surface of PEDOT/Ag composite.

ー種が PPy の場合には、大きさの異なる銀粒子が局所的に存在する一方、PEDOT の場合には Fig.1 に示すように微細な銀粒子が密集して存在するため、導電経路が多く存在することになったためと推測している. なお、銀粒子が密集する構造については、コンポジットはポリマーと銀が同時に生成する反応により形成されるが、ポリマーの生成速度が比較的小さい場合には、銀の核生成が優先となり、結果として径が小さい粒子が多く形成し、金属銀の分布が均一的になったためであると考えられる.

(1) J. Kawakita et al., Jpn. J. Appl. Phys., 51 (2012) 06FG11.

- (2) J. Kawakita et al., Jpn. J. Appl. Phys., 54 (2015) 06FJ12.
- (3) J. Kawakita et al., Jpn. J. Appl. Phys., 52 (2013) 06GG11.



第 1 日 1F07-1F32
ファインバブル界面に形成される球状イオンコンプレックス膜

O馬場龍之介¹, 田中泰彦¹, 城野祐生¹, 相樂隆正²(佐世保高専¹, 長崎大学²)

Spherical Ion Complex Film Formed on Fine Bubble Interface <u>Ryuunosuke Baba</u>,¹ Yasuhiko Tanaka,¹ Yuuki Johno,¹ and Takamasa Sagara² (NIT, Sasebo College,¹ Nagasaki Univ.²)

1.目的

気泡径が100 µm 以下である微細な気泡はファインバブルと呼ばれている.ファインバブルは界面に負の電荷を有し、かつ内部が疎水的空間であるため、バブル界面で有機物を吸着する特徴を持つ.

これまでの研究により、ファインバブル水溶液に対して、正電荷とアルキル鎖を持つ有機分子(1,1'-ジア ルキル-4,4'-ビピリジニウム、以下アルキルビオロゲン)および負電荷を持つ分子ポリスチレンスルホン酸ナ トリウムを添加することで、ファインバブル界面で、球状構造体が生成することを確認している¹.この球状 構造体について我々は、アルキルビオロゲンとポリスチレンスルホン酸イオン(PSS)とが、ファインバブル界 面をテンプレートとして球状のイオンコンプレックス膜を形成していると考えている.

本研究はこの球状イオンコンプレックス膜の形成に対して、ビオロゲン分子中のアルキル鎖長の長さをパ ラメータとして、鎖長がバブル界面への吸着に及ぼす影響を調査し、その結果から、形成される球状イオン コンプレックス膜の特性について考察する.

2. 実験

加圧溶解方式のファインバブル発生装置を用いて水槽中の水道水にファインバブルを発生させた. これを ファインバブル水溶液として,ファインバブル水溶液1mLに対して各種アルキルビオロゲン水溶液(所定濃 度:5 mg/20 µL または5 mg/40 µL)を 20 µL 添加し,その後,直ちに 30%ポリスチレンスルホン酸ナトリウ ム水溶液(所定量:10 µL または5 µL)を添加した. これを検液として,検液をシャーレ上に滴下し,液滴 をデジタル光学顕微鏡で観察した.

3. 結果および考察

Fig. 1 にヘプチルビロゲン (1,1'-ジヘプチル-4,4'-ビピリジニウム ジブロミド,以下 C₇V)を用いた場 合の検液の観察画像を示す.検液中に数 μ m オーダー の球状構造体の存在を確認できる.これがファインバ ブル界面で形成される C₇V と PSS とのイオンコンプ レックス膜であると考えられる.

次にメチルビオロゲン(1,1'-ジメチル-4,4'-ビピリジ ニウム ジクロリド, C₁V), オクチルビオロゲン(1,1'-ジオクチル-4,4'-ビピリジニウム ジブロミド,以下 C₈V), オクタデシルビオロゲン(1,1'-ジオクタデシル -4,4'-ビピリジニウム ジブロミド, C₁₈V) についても 同様の実験操作を行い,顕微鏡観察を行った.C₈V は C₇V を用いた場合と同様に球状構造体が観測された. C₁V では球状構造体の形成はほとんど確認できず,ま た C₁₈V については, C₇V を用いた場合に対して球状構 造体の形成量が比較的少なく,また球状でない構造体 の形成量が比較的多かった.



Fig.1. Optical microscopy image of the spherical structures formed from C_7V and PSS on fine bubble in aqueous phase.

以上の結果より、ファインバブル界面をテンプレートとした球状イオンコンプレックス膜形成について、 球状になるためのアルキル鎖の鎖長依存性が存在することが予想される.

(1) 田中泰彦, 佐藤友香, 城野祐生, 相樂隆正, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 P074, 416 (2016).

プラズマ滅菌効果の電気化学的検出

○田中泰彦,森山美幸,柳生義人,山崎隆志(佐世保高専)

Electrochemical Detection for Effect of Plasma Sterilization Yasuhiko Tanaka, Miyuki Moriyama, Yoshihito Yagyu, and Takashi Yamasaki (NIT, Sasebo College)

1. 目的

近年,プラズマを利用した新しい滅菌技術の開発・実用化が注目を集めている¹.本研究グループでは,大 腸菌を用い,微生物の増殖に対するプラズマの影響の検討を行っている.これまでの研究成果として,プラ ズマ照射により大腸菌が死滅するとことを見いだしている.しかしこの手法では,プラズマ照射後の大腸菌 を培養し菌の増殖の有無を調べることにより滅菌の可否を判定しているため,滅菌効果を確認するまでに時 間を必要とする.本研究ではプラズマ処理により大腸菌の膜を破壊し,菌体内部より取り出したキノン誘導 体を電気化学測定によって検出し,キノン誘導体の応答²の有無から滅菌効果を短時間で判定する方法を検 討した.

2. 実験

寒天培地により培養した大腸菌をガラス基板上にのせ、大腸菌試料と平板プラズマ電極間の距離を約1mm にした状態で、大腸菌にプラズマを120秒間照射した.次に、酸化インジウムスズ(ITO)電極の導電面が大 腸菌に付着するようにして大腸菌をガラス基板とITO 電極で挟み込みクリップで固定した.このガラス/大腸 菌/ITO 挟み込み電極を作用極、金線を対極、銀塩塩化銀電極を参照極として三極式の電解セルを組み、pH7 のリン酸緩衝液中でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った.プラズマ照射を行わない大腸菌を用い てガラス/大腸菌/ITO 挟み込み電極を作製し、同様にCV 測定を行い、プラズマ滅菌の効果を比較した.

3. 結果および考察

プラズマを照射されていない大腸菌,照射された大腸 菌,それぞれのガラス/大腸菌/ITO 挟み込み電極の CV 測 定結果を Fig.1 に示す.プラズマ照射されていない大腸 菌では,ピークは観測されなかった (Fig 1(a)).一方,プ ラズマを照射した大腸菌では,-0.25 V 付近に還元ピーク が観測された (Fig. 1(b)).プラズマ照射されていない大 腸菌,すなわち生きた状態の大腸菌の測定では,膜が破 壊されていないため,大腸菌内部のキノン類の応答が観 測されないのに対して,プラズマを照射した大腸菌の測 定では,プラズマ照射により大腸菌の膜が破壊され,内 部からキノン誘導体が流出し,キノン類由来のピークが 観測されたのだと考えられる.今回の実験からプラズマ 照射による滅菌効果を,死滅した大腸菌から流出するキ ノン類の電気化学測定によって短時間で判定できること がわかった.

- (1) 例えば 永津 雅章, J. Plasma Fusion Res. 83, 601 (2007).
- (2) Dung.Le Ouynh, 床波 志保, 西野 智昭, 椎木 弘, 長岡 勉, *電気化学会大会講演要旨集*, 82, 3008 (2015).



Fig. 1. CVs of Escherichia coli without (a) and with (b) plasma irradiation on ITO electrode in phosphate buffer solution (pH 7).

Ir/MWCNT および Pt シェル-Ir コア/MWCNT 上でのアンモニア酸化時に生成する窒素被毒 種の脱離過程の解析

〇原田祐弥¹, 城石英伸¹, 山田晋矢², 齋藤守弘² (東京工業高等専門学校¹, 東京農工大学²)

Study of Desorption Processes of Nitrogen Poisoning Species Generated during Oxidation of Ammonia on Ir/MWCNT and Pt/Ir/MWCNT <u>Yuya Harada¹</u>, Hidenobu Shiroishi¹, Shinya Yamada², Morihiro Saito² (National Inst. of Tech., Tokyo College¹, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology ²)

1. 目的

低温型ダイレクトアンモニア燃料電池のための高活性なアンモニア酸化触媒の開発のために, Pt や Ir 上でのアンモニア酸化反応を研究することは重要である.電気化学的アンモニア酸化反応において,被毒種である N 原子が生成し,アンモニア酸化活性が低下するという問題があったが¹,吸着 N 原子の脱離過程については明らかになっていなかった.我々は,ノーマルパルスボルタンメトリーを用いて Ir ディスク電極上の N 原子被毒種の脱離過程を研究し,前回の大会で報告した².本研究では,ノーマルパルスボルタンメトリーを用いて Ir ナノ粒子担持多層カーボンナノチューブ(Ir/MWCNT)および Pt シェル-Ir コアナノ粒子担持多層カーボンナノチューブ(Pt/Ir/MWCNT)からの吸着 N 原子の脱離過程に対する基礎科学的知見を得ることを目的とする.

2. 実験

修飾電極として、グラッシーカーボンディスク電極に 2 mg/mL_{0.1wt%Nafon-2-PrOH}触媒懸濁液を 10 µL キャストし,1h 風乾した ものを使用した.作用極に修飾電極を,対極に Ir を,参照極に RHE を用い3 電極セル構成とした.電解液は,0.1 M NH₃-0.1 M KOH を 用い,電解液と同成分の溶液中に潜らせた窒素気流下で測定した. なお,本要旨の電位はすべて RHE 基準で表記する.被毒種である 吸着 N 原子が,各電位でどのように脱離するのかを測定するため に Fig. 1 のような電位波形のノーマルパルスボルタンメトリーを 行った.まず,アンモニア酸化電位である 0.6 V で 180 秒間電位 を保持することによって被毒種である吸着 N 原子を生成させた 後,電位(*E*recover [V])を所定時間(*t*recover[s])印加することによって被 毒種を脱離させた (*t*_{recover}=1 s, 2.5 s, 5 s, 7.5, 10 s, 20 s, 60 s, 180 s とした). *E*recover 値は 0.40 V から 0.05 V まで 0.05 V 毎に低 下させ,吸着 N 原子の被覆の程度は,再び 0.6 V を印加して 0.1 秒後のアンモニア酸化電流で評価した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に, 触媒として Ir/MWCNT を用いた際の, 0.1 M KOH-0.1 M NH₃ 水溶液中でのノーマルパルスボルタンメトリー測定において,回復電位(*E*_{recover})からアンモニア酸化電位(0.6 V)へのポテンシャルステップ後の電流値の経時変化を示す.これより,回復電位が低下するほど,アンモニア酸化電流が大きくなることが明らかとなった.これは窒素被毒種が低電位を印加するほど脱離したためであると考えられる.Pt/Ir/MWCNT の結果については当日報告する.



Fig. 1 Scheme of the electrochemical measurements for studying the ammonia oxidation mechanism.



Fig. 2 Time dependence of ammonia oxidation current after potential step ($E_{\text{recover}} \rightarrow 0.60 \text{ V}$) using the GC[0.1 µm Nafion[Ir/MWCNT] electrode at 25°C in 0.1M KOH – 0.1M NH₃ (t_{recover} =180 s).

1. V. Rosca, M. Duca, M. T. de Groot, and M. T. M. Koper, *Chem. Rev.*, **109**, 2209 (2009).

2. 原田 祐弥,城石 英伸,山田 晋矢,齋藤 守弘, 電気化学会第 84 回大会, 1130 (2017).

Fe/N/C 系非白金系酸素還元触媒調製時における亜鉛塩の添加効果

〇小野遼真¹,城石英伸¹,齋藤守弘²,吉田司³,宮澤薫一⁴,田中優実⁴ (東京高専¹,東京農工大工²,山形大³,東京理科大⁴)

Effect of Zinc Salt Addition at the Preparation Stage of Fe/N/C-based Non-platinum Oxygen Reduction Catalysts <u>Ryoma Ono¹</u>, Hidenobu Shiroishi¹, Morihiro Saito², Tsukasa Yoshida³, Kun'ichi Miyazawa⁴ and Yumi Tanaka⁴ (National Inst. of Tech. Tokyo College¹, Tokyo Univ. of Agri. and Tech.², Yamagata Univ.³, Tokyo Univ. of Sci.⁴)

1. 目的

水素社会実現に向け、固体高分子形燃料電池(PEFC)が注目されているが、そのカソード触媒としては資源 量の少ない白金が使用されており、更なる普及のためには非白金系酸素還元触媒の開発が不可欠である.近 年、Dodelet らによって Zn の金属有機構造体 ZIF-8 を前駆体とした高活性な非白金系酸素還元触媒が開発さ れたが¹,前駆体への有機金属構造体でない亜鉛塩の添加効果について詳細に研究された例は少ない.そこで、 本研究では、窒素源として 1,10-phenanthroline(phen)を用いた Fe/N/C 系酸素還元触媒の前駆体調製時に Zn(NO₃)₂を添加することによって生じる触媒の物性や活性に対する影響を明らかにすることを目的とした.

2. 実験

0.05 MのZn(NO₃)₂溶液 10 mLにケッチェンブラック(KB)および phen をそれぞれ 0.2 gと, 鉄の担持率が KB に対して 1 wt%となるように Fe(CH₃COO)₃ を加え, 蒸発乾固することで触媒前駆体とした(以後 Fe-phen-Zn/KB と称す). また, 比較のため phen 無添加(Fe-Zn/KB), Zn 無添加(Fe-phen/KB), Zn および phen 無添加(Fe/KB)の合計 3 種類の触媒前駆体も調製した. 得られた前駆体を Ar 雰囲気下, 1050℃で 60 分, NH₃ 雰囲気下, 950℃で 15 分熱処理を行うことで非白金系酸素還元触媒を調製した.

調製した触媒の酸素還元活性は RRDE 法により評価した. 触媒修飾電極は、2.0 mg mL⁻¹触媒懸濁 0.1 wt% Nafion-MeOH 溶液を Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極($\phi 6$ mm)の GC ディスク電極上に 10 μ L キャストし、温風乾燥することにより作製した. 作用極に修飾電極、対極に GC 電極、参照極に RHE、電解 液に 0.1 M HClO₄ 水溶液を用いた. 酸素還元電流は窒素下で

測定したブランク電流を差し引くことにより見積もった.

3. 結果および考察

Fig. 1(a)に酸素還元反応の分極曲線を, Fig. 1(b)に4電子還 元率(%H₂O)の電位依存性を示す. phen の有無にかかわらず, Zn(NO₃)₂を添加することによって,酸素還元電流の立ち上が り電位が貴な電位にシフトした.また, phen を添加した触媒 においては,全電位領域において4電子還元率の向上が見ら れた. XPS 測定より,従来我々が報告した1 次元 MOF([Zn(4,4'-bpy)₂]_n)を添加した場合と異なり,亜鉛の添 加の有無により触媒の C_{1s} スペクトルに大きな差異は見ら れなかった(上記 MOF を添加すると, sp²炭素の比率が増 加し, sp³炭素の割合が減少する).これより Zn(NO₃)₂の 添加によって酸素還元能が向上するメカニズムは,上記 MOF によるものと異なることが示唆された.

Tafel Plot の傾きは, Zn(NO₃)₂の添加によって 140 mV/decade から 105 mV/decade(Fe-Zn/KB), 83 mV/decade から 68 mV/decade(Fe-phen-Zn/KB)と小さくなった.

TEM 観察ならびに,BET 測定,C_{1s}以外の XPS 測定の結果 については当日報告する.

- (1) J. P. Dodelet et al., Nat. Commun., 2:416, 1-9 (2011).
- (2) Y. Shimbori et al., Mater. Sci. Eng. B, submitted.



Fig. 1. (a) Polarization curves for oxygen reduction and (b) dependence of the efficiency of the O_2 reduction to H_2O (% H_2O) on applied potential using the modified electrodes in 0.10 M HClO₄. Rotating speed was 600 rpm. Scan rate is 5 mVs⁻¹. Fe/KB (---), Fe-Zn/KB (--), Fe-phen/KB (---) and Fe-phen-Zn/KB (--)

地域支援あるいは社会貢献を指向した実務教育・技術相談事業などの概要と実践例

〇田村健治¹(首都大・産技高専品川¹)

Outline and Practical Examples of Practical Education and Technical Consultation Projects Oriented toward Regional Support and/or Social Contribution Kenji TAMURA¹ (TMCIT¹)

1. 目的

近年、高等教育機関では教育・研究だけでなく、地域支援あるいは社会貢献などについても主体的に参画 することが必須要件となっている。教育活動・研究活動において、得られた成果を地域あるいは社会に還元 することで、自治体・企業・地域コミュニティ・在住者あるいは在勤者などから、より必要とされる地域に 根差した開かれた事業所としての任を担っている。

従来型の教科教育(在学生対象)だけでなく、幅広い年齢層の受講者や多用な目的に対応する様々な教育 的催事などにおける導入(小中学生対象)・社会(地域・親子対象)・生涯(社会人対象)・実務(企業・技術 者・教員対象)教育分野に関する教育活動については、これまでにも報告を行ってきている¹。本報では、地 域支援事業あるいは社会貢献事業の一環として実践してきた、企業・自治体・地域コミュニティやそれに関 連する在住者・在勤者を対象とする実務教育事業ならびに技術相談事業の概要と実践例について報告する。

2. 企業・技術者を対象とする実務教育事業の概要

本学では大田区・品川区と連携し、城南地区のものづくり関連企業からの要請を受けた若手技術者支援事 業(基礎講座・出前講座・出張技術指導)を行って来ている。機械系および電気系の学科・コースが母体で ある本学においては、本事業の主な基礎講座として、機械設計・工業材料・加工測定・デジタルマニュファ クチュアリング・電気回路・シーケンス制御など機械系および電気系関連講座を中心に講座を展開している。 それらの多くは、平日の就業時間後の夕刻に開講されており、企業などにおける初任者研修の一部を担う実 務講座となっている。このうち著者は、機械系基礎講座(工業材料)を分担し、さらに本事業における出前 講座・出張技術指導の一環として、関連する依頼講演ならびに企業診断などをはじめ、教育催事等から派生 する教員向けの依頼講演などについても柔軟に対応している。

3. 企業・自治体を対象とする技術相談事業の概要

これまでに著者は様々な企業あるいは自治体からの要請・依頼を受けて技術相談に対応してきた。技術相 談事業の主たる窓口は、文部科学省・自治体(品川区・大田区・その他)・本学などである。加えて学会など での講演がきっかけとなって、あるいは企業間のロコミなどでも要請・依頼件数が増加している傾向が見受 けられる。対応した企業は、品川区・大田区・台東区をはじめとする都内に留まらず、静岡県・岡山県など を中心に青森県から熊本県まで非常に広範囲に及んでいる。技術相談から着手し、共同研究・競争的助成金 獲得支援・関連学会などにおける成果公表まで推進させた事例もある。

品川区がものづくり支援事業の骨子として推進している技術相談関連事業は、①本学との連携で推進する 設備利用を基盤とする技術相談事業、②品川区がビジネスカタリストとして登録する技術者・法務関連有資 格者(弁護士・弁理士など)を派遣するアドバイザー派遣事業、③各種競争的助成金事業などが挙げられる。 また、④産学連携開発支援事業として、大学などとの共同研究・受託研究に関わる費用の一部(費用の3分 の2上限50万円まで)を品川区が負担するなどの中小企業支援を行っている。これらの自治体関連事業に ついても著者は、技術相談対応や助成金事業審査など多方面から支援を行ってきている。

(1) (a) Tamura, K. 57th Ann. Soc. Jpn. Sci. Teac., P-2, Kariya, (2007). (b) idem, 58th Ann. Soc. Jpn. Sci. Teac., P-20, Fukui, (2008). (c) idem, 76th Ann. Meet. Electrochem. Soc. Jpn., 1C18, Kyoto, (2009). (d) idem, 77th Ann. Meet. Electrochem. Soc. Jpn., 2A05 and 2A06, Toyama, (2010). (e) idem, Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn., 2L19, Atsugi, (2010). (f) idem, 78th Ann. Meet. Electrochem. Soc. Jpn., 1P20 and 1P21, Yokohama, (2011). (g) idem, Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn., 1G20, Meguro, (2013). (h) idem, Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn., 1A22, Sapporo, (2014). (i) idem, Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn., 1L17, Fukaya, (2015). (j) idem, 84th Ann. Meet. Electrochem. Soc. Jpn., 1I08, Hachioji, (2017).

メタンハイドレートを題材とするエネルギー教育の取り組み

〇綱島克彦 (和歌山工業高等専門学校生物応用化学科)

Energy Education Based on Methane Hydrate <u>Katsuhiko Tsunashima</u> (Department of Applied Chemistry and Biochemistry, National Institute of Technology Wakayama College)

1. 目的

和歌山工業高等専門学校では、和歌山県の地域環境および地域社会との共生に関する理解および倫理観を 身につけ、公共の安全や利益に配慮したものづくりの考え方を理解できることを主眼として、エンジニア育 成のための工学教育プログラムを実施している.また、当校生物応用化学科(旧物質工学科)では、和歌山 県の特産物の活用に着目した地域密着型の創造化学実験プログラムを推進している^{1,2}.一方、和歌山県沖に 位置する太平洋南海トラフの海底には新エネルギー資源として注目されているメタンハイドレート(メタン ガスの包接水和物)が埋蔵されていることが知られており、創造力を涵養するエネルギー教育の好適な題材 となると考えられる.本講演では、メタンハイドレートを題材とするエネルギー教育活動として実績のある 最近のいくつかの事例を報告する.

2. 方法

和歌山工業高等専門学校生物応用化学科本科生およびエコシステム工学専攻科生を教育の対象とした.本校の無機化学関連科目を主体として、メタンハイドレートの化学構造や物理化学的性質について講義を行った.さらに、有志の学生を募ってワーキンググループを立ち上げ、メタンハイドレート研究機関の見学会や公開講座を実施した.教育の効果については、学生へのアンケートおよび課題レポートにより検証した.

3. 結果および考察

まず生物応用化学科第2,3学年の無機化学関連科目において、包接化合物の一種としてのメタンハイド レートについて、その化学構造や物理化学特性を説明しながらエネルギー資源としての可能性を説明した. さらに、種々の無機化合物や錯体の化学的特性を調査対象とするレポート課題を学生に与えたところ、メタ ンハイドレートをとりあげたレポートも多数提出され、その認知度と理解度が高まったことが確認された. 上記と同時に、有志学生を集めてメタンハイドレートワーキンググループを立ち上げた.このグループに

参集した学生を主な対象としてメタンハイドレートの最先端研究施 設(産業技術総合研究所,大阪大学)の見学会を企画した.参加学生 にメタンハイドレートの新エネルギー資源としての可能性や地球温 暖化との関連について考察させたところ,太平洋側での採掘技術や和 歌山県地域との関連についても発展的な議論が及んだ.さらに,本校 学生のみならず,和歌山県地域の小中学生に対する啓蒙活動の一環と して,メタンハイドレートを専門とする研究者を招聘して公開実験講 座も開催した(2015年10月,産業技術総合研究所メタンハイドレー トプロジェクトユニット).

また,有志の学生の2名が,メタンハイドレート採掘技術アイデア コンテスト(主催:海洋エネルギー資源開発促進日本海連合)に「独 立型太陽エネルギー供給システムによるメタンハイドレート回収法」 という題目で応募したところ,「優秀賞」を受賞した(Fig.1).



Fig.1 表層型メタンハイドレート採掘 技術アイデア.

謝辞:本教育は,経済産業省資源エネルギー庁主催「エネルギー教育モデル校」事業および総務省・文科省 「地(知)の拠点大学による地方創生推進(COC プラス)」事業の支援を受けて実施された.

(1) 綱島, 電気化学会第83回大会講演要旨集, 1R21 (2016).

(2) 綱島, 奥野, 電気化学会第84回大会講演要旨集, 1125 (2017).

モデル型微生物燃料電池を用いた硫酸塩還元菌の発電能力の評価方法の検討

○伊藤 隼人, 中川 元斗, 平井 信充(鈴鹿高専)

Consideration of power generation ability of sulfate reducing bacteria using model type microbial fuel cell <u>Hayato Ito</u>, Gento Nakagawa, and Nobumitsu Hirai (NIT, suzuka college)

1. 目的

堆積物型微生物燃料電池(Sediment Microbial Fuel Cell; SMFC)とは、負極を嫌気的雰囲気のヘドロ中に、正 極を好気的雰囲気の海水中に設置することで、微生物の働きによりヘドロから電気エネルギーを得る装置で ある. SMFC では、ヘドロ中の硫酸塩還元菌(Sulfate Reducing bacteria; SRB)が産生した硫化物イオン(S²⁻)が負 極へ拡散して酸化されることにより、負極に電子が授与されると考えられている^{1.2}. 現状この SMFC は電極 面積あたりの最大出力が 30 mWm⁻²程度¹と非常に小さいことが問題点としてあげられる. そこで発電性能の 向上にはそれぞれの成分の解析が必要であるが、SMFC は自然由来のもの(種々の微生物、化学種)が多く含ま れるので複雑な混合物となっており一つ一つの成分の解析が困難である.

以上のことから我々は SMFC のモデル電池を作製し、単一成分の SMFC の負極電位に与える影響、特に発電に大きく関わっているとされる SRB の挙動に着目し調査を行った.

2. 実験

2-1 硫酸塩還元菌の培養

理研微生物材料開発室(JCM)より,河口堆積物由来の SRB である Desulfobulbus japonicus Suzuki et al. 2007(JCM14043, RIKEN), Desulfovibrio portus Suzuki et al. 2010(JCM14722, RIKEN)を購入した.購入後,バイアル瓶を用いて,カタログに記載された培地を用い 30℃で嫌気的に培養を行った.この時の外観の経時変化を観察した.

<u>2-2</u>単一硫酸塩還元菌でのモデル電池(Model Fuel Cell; MFC)の作製

模擬ヘドロ(カオリン),模擬海水(Postgate 液体培地),単一 SRB の接種 源としては、14722 株の培養液を用いた.負極材料(活性炭素繊維 1x1cm²) 及び導線(ステンレス線)を用いて、SMFC を模したモデル電池を作製し (Fig.1), Ag/AgCl 参照電極に対する負極電位、外観の変化を観察した.

2-3 単一硫酸塩還元菌及び Bacillus subtilis を用いた共生型

モデル電池の作製

好気性菌である Bacillus subtilis が SRB と同一の培地で生育可能である かを調査した.調査後 2-2 で作製したモデル電池に好気性菌である B. subtilis を接種し、単一硫酸塩還元菌と B. subtilis での共生型モデル電池 を作製し、Ag/AgCl 参照電極に対する負極電位、外観の経時変化を観察 した.

3. 結果および考察

JCM より購入した JCM14722 株の培養では培養二日後にバイアル瓶 の底部に沈殿が確認され 14722 株の培養が成功したと考えられる. JCM14722 株を用いた MFC では自然由来のヘドロを用いて作製した SMFC と同様に-0.4V 付近の負極電位が得られ(Fig.2),モデル電池にお いてもヘドロ由来の SMFC と同様の反応が起こっていると考えられ た.また負極電位の降下に伴い模擬ヘドロ層であるカオリンが黒変し た.これは SRB による硫化物イオンの生成に伴い,培地中の鉄イオン と反応し,硫化鉄(FeS)が生成したためであると考えられる.また 14043 株を使用した結果については当日報告する.



(1) L.M.Tender et al., nature biotechnology, **20**, 821 (2002).

(2) K.P.Nevin, C Wardman, D. R. Lovely, Frontiers in Microbiology, 5, 621-1 (2014).



サイクリックボルタンメトリーによる鉛電極反応に及ぼす各種リグニンの添加効果の評価

〇田邉壮,平井信充(鈴鹿高専)

Evaluation of effects of various lignins on lead electrode reaction by cyclic voltammetry So Tanabe and Nobumitu Hirai (NIT, suzuka college)

1. 目的

鉛電池負極にはスルホン化リグニン(以下リグニン)が添加されている。リグニンとは木材に 20~30%含まれ ている有機高分子材料であり、リグニンの与える影響には放電性能の改善や充電性能の悪化などがある。そ のため、放電性能を保ちつつ、充電性能の悪化が小さいリグニンが必要とされている。本発表ではサイクリ ックボルタンメトリー(CV)を用いて鉛電極反応に及ぼす各種リグニンの添加効果を調べた結果について報告 する。

2. 実験

CV 測定では、三電極方式で行い対極には鉛板、作用極には鉛版、参照電極には Hg/Hg2SO4電極を用いた。 電解液は純水 100mL に各種リグニン(Vanillex N(以下 VN), Vanisperse A, Vanillex RS)を 0.1g 溶かしたものを、 100mLの37%硫酸水溶液に0.1mL添加した溶液を50mL用いた。走査速度は50mV/secで200cycle行った。 比較のため、37%硫酸 50mL のみでリグニン無添加の電解液を用いた。CV 測定後、作用極の鉛板を四酸化オ スミウムでコーティングし、FIB-SEM によって作用極の鉛板の断面観察を行った。

3. 結果および考察

無添加時と VN 添加時の CV を図1に示す。CV の形状は、1 サイクル時には、VN 添加時と無添加時で大 きな差が見られないが、VN 添加時は、サイクル数が増えるにつれ放電量と充電量ともに大きくなるのに対 し、無添加時はサイクル数を増やしても大きな変化が見られないことがわかる。また、1 サイクル時には、 アノード酸化ピークの大きさ(放電量に相当)はカソード還元ピークの大きさ(充電量に相当)に比べ大き いが、200 サイクル時には放電量と充電量の大きさがほぼ等しいことがわかる。



200 サイクル後の鉛板の FIB-SEM による断面観察結果を図 2 に示す。図より、無添加時と比較して VN 添 加時には、PbSO4/Pb 界面により細かい凹凸が見られることがわかる。よって、200 サイクル時の CV におい って、無添加時と比較して VN 添加時に放電量が大きくなったのは、VN 添加時に表面積が大きくなり反応面 積が増えたためと考えられる。また、図より、VN 添加時と比較して無添加時は、PbSO4の膜厚が大きいこと がわかる。この詳細については当日報告する。



図 2. FIB-SEM による断面観察結果(左から VN 添加時、無添加時)

先端ナノ材料としてのカーボンナノチューブ 一基礎ならびにエネルギー材料への応用ー

〇中嶋 直敏(九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所)

Carbon Nanotubes as an advanced Nanomaterial

Naotoshi Nakashima (International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University)

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は、単層 CNT (SWNT),2単層 CNT (DWNT)、及び、多層 CNT (MWNT)に分類される。いずれも突 出した特性、機能をもつ1次元導電性分子ナノワイヤーであ るが、固体状態ではファンデアワールス力等により束(バン ドル)構造体を形成し、水や汎用の溶媒にはほとんど溶解 しない。超音波照射により一部は分散するが、水や有機溶 媒は CNT を十分に溶媒和できないため、超音波照射を止め



図1. 可溶化剤吸着による CNT の可溶化

ると、すぐにバンドル状態に戻ってしまう。従って、CNTを可溶化するためには CNTの「溶媒和」が必要になる。これに対して「化学修飾法(化学修飾可溶化)」あるいは「物理修飾法(物理修飾可溶化)」を用いる(図1)。¹⁾可溶化により CNTの利用、応用は飛躍的に広がるため、CNT可溶化は CNTの基礎研究、および応用展開の鍵を握っている。ここでは、その現状、およびそれらを利用したエネルギー応用に焦点を当てる。

2. 単層カーボンナノチューブの電子準位の決定²⁾

CNT の発見以来、数多くの研究グループが解明に取り組んできた SWNT の電子準位は、ナノチューブの基本特性のなかでも最も重要な特性であり、ナノチューブ科学の基盤をなす。SWNT のバンドギャップ、フェルミ準位、仕事関数はカイラル指数に強く依存し SWNT の基礎的な電子特性の理解に不可欠な物理量である。 我々は、カイラリティごとに明確なスペクトルが得られる SWNT のフォトルミネッセンス(PL)を用いて分光 電気化学測定とデータのネルンスト解析を行うことにより各カイラリティの電子準位(酸化電位、還元電位、 フェルミ準位、バンドギャップ、仕事関数)を正確に決定することに成功した。さらにこの実験データを用 いて、電子準位を決定する経験式を提出した。これにより、実験なしで、SWNT の電子準位の決定が可能と なった。さらに、この PL 分光電気化学測定により、SWNT(正、および負)トリオンが室温で安定に存在す ることを見出した。

3. CNT を素材とした燃料電池³⁾

近年のエネルギー危機に伴い、高性能電池開発は喫緊の課題となっている。電池には、一次電池、二次電池、燃料電池、生物電池(微生物電池など)など多彩な種類がある。2011年の東日本大震災と福島での原子力発電所の事故により、いわゆる「クリーンエネルギー」や「分散電源」の重要性が高まっており、この両者を満たす「電源」である「燃料電池」に大きな期待が寄せられている。ここでは、次世代の燃料電池として、CNTを素材とする非白金型の燃料電池開発に関する私たちの研究を紹介する。

文献

(1)中嶋直敏, 監修,「カーボンナノチューブ・グラフェン分散技術の工業化と機能展開」, S&T出版、pp. 1-133, 2014; 中嶋 直敏、藤ヶ谷剛彦,"ナノカーボン担体貴金属触媒を用いた高耐久性PEFC開発に関する研究", 燃料 電池, 2016,16,63-68.

(2) N. Nakashima et al. Angew. Chem. Int. Ed., **2009**, 48, 7655 ; J. Am. Chem. Soc., 2010, **132**, 13072; Sci. Rep. **2013**, 3, no. 2959.; J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 14461; Nanoscale, **2014**, 6, 12798-12804.

(3) N. Nakashima et al. J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 1184-1191; Sci. Rep., 2017, 7, art.no.45384.

単極電位および単イオンの活量について

〇神崎 愷(神奈川工科大)

On the single electrode potential and the activity of single ion, Yasushi Kanzaki (Kanagawa Inst. Tech.)

1. 絶対電位

絶対電位(真空中無限遠から見た電位差)についてその概念 は電気化学のテキストには必ず記載されている。「絶対電位」 の測定については二つの問題点がある。一つは本質的な問題点 で「二点間の電位差=内部電位差は測定できない」¹いう理論。 もう一つは「実験的に測定できない」である。前者は何処でも 説明されているが後者への言及は少なく、測定法が掲載された 文献も少ない。Fig.1 は筆者が一般化学実験テキストに掲載し た図である。この図を見たある高校の先生から「絶対電位は測 定できないのですね!」と質問があった。概念的で説明する事 柄(philosophy)と、実験で測定する事象(Natural Science)とは 全く異なる概念であろう。(Fig.1)



Fig.1 Relation between single electrode and cell

2. 標準電極電位

電気化学の基本の一つである金属のイオン化系列とそれに対応するのが標準電極電位の表であり、この表 は「水溶液」が大前提となっている。この表中で**0**V(基準)は()付きで記載され、これが「水素イオ ン/水素」の系である。この水素電極系を実験的に測定したことがある研究者は何人いるであろうか。さら にこれらの数値の大部分が熱測定から計算した数値であることはどれだけ周知されているであろうか。イオ ン化系列の「序列」と「大きさ」は殆どの溶媒で大まかに成り立つ。しかし**0**(基準)は溶媒によって大き く異なる。この各種溶媒で異なる**0**(基準)はどのように説明されているであろうか。

3. 電気的中性の原理と単イオンの活量

電解質溶液は塩を水に溶かして作成する。このとき重要なのは電気的中性の原理である。我々は標準電極 電位の表を見て「単極」の表現に慣れ親しんでいる。例えば電極電位の濃度依存性を測定するとき、横軸に 単イオンの濃度(*C_i*)の対数に気体定数*R*を乗じた量(*R* ln *C_i* または 2.303 *R* ln *C_i*)をとる。濃度が高いと きは濃度の代わりに単イオンの活量(*α_i*)と単イオンの活量係数(*γ_i*)を使う。しかし実測できない単イオン の活量係数はデータベースには記載されておらず、代わりに陰イオンと陽イオンの積の形の実測可能な平均 活量係数を使う。我々が単イオンの性質を調べる溶液は単イオンの溶液ではなく、電気的に中性な塩の溶液 である。一方「電気的中性の原理」は原子・分子レベルの領域まで小さくすると成立しない。エントロピー では原子・分子の数がある程度多い必要がある。Nernst 式と同時にエントロピーにも触れて欲しい。

4. 電気化学におけるエントロピーの表示

熱力学のテキストでは E = U - TS、G = H - TSなどの式に頻繁に出会う。一方「エントロピー」については「エントロピーが難しい」ことを誇張するような記述や書物を見かける。電気化学のテキストにはNernst 式として $E = E^0 + RT/nF \ln C$ の形の式がある。両者を比較するとエントロピー Sが $R/nF \ln C$ に対応することはすぐに分かる。Nernst の歴史的論文²において「Volta 電堆の電圧が時間とともに減少していく」現象を説明するために導かれたNernst 式は電池反応が進行するにつれて溶液中の金属イオン濃度が増加するためであることを証明したものである。つまり定圧下の電気化学反応でエントロピーは濃度に起因すること、またそれは $R/nF \ln C$ (化学反応であれば $R \ln C$)であることを証明したものである。このことはBoltzmannのエントロピーと確率に関する有名な $S = R \ln W^3$ と対応してみれば明らかであろう。また濃い溶液と薄い溶液を接触させると溶質は濃い溶液側から薄い溶液の方向に一方的・自発的に流れ、逆方向には流れず(熱力学的不可逆性)、そこにはエネルギー変化がない(温度変化がない)ことを我々は日常的に目にしており、この不可逆性は熱力学の原点である。電気化学を学ぶことによりNernst やBoltzmannの本質に迫ろう。

- 1. E. A. Guggenheim, J. Phys. Chem., 33, 842 (1929).
- 2. W. Nernst, Z. Physik. Chim., 4, 129 (1890).

3. Boltzmannn (1877) の現在の公式 ($S = k_B \ln W$) は後に Plank によって refine されたものである (1900).

金属内包多層フラーレンによる酸素還元の電極活性評価

〇吉田生未¹,山田千波¹,長谷川舞¹,石丸裕也¹,石川浩也²,宮越昭彦¹,梅田実³,小寺史浩¹ (旭川工業高等専門学校¹,大阪大学²,長岡技術科学大学³)

Electrode Activity Evaluation of ORR by Metal-include Multilayer Fullerene <u>N. Yoshida</u>,¹ C. Yamada,¹ M. Hasegawa,¹ H. Ishimaru,¹ H. Ishikawa,² A. Miyakoshi,¹ M. Umeda,³ and F. Kodera¹ (National Institute of Technology, Asahikawa College¹, Osaka University,² Nagaoka University of Technology³)

1. 目的

近年,地球環境への配慮から,二酸化炭素などの温室効果ガスを排出しない新エネルギーの開発が急務となっている.固体高分子形燃料電池 (PEFC) は,地球温暖化の原因となる二酸化炭素を排出しないことから,クリーンエネルギー発電として今後の普及に大きな期待が持たれている.PEFC は,アノードでの水素酸化反応とカソードでの酸素還元反応 (ORR)を動作原理とし,反応を促進するため,高い触媒活性を有する白金が使用される.しかしながら,白金は希少かつ高コストであるため,PEFC の普及には白金代替触媒の開発が不可欠となっている.

我々は、マイクロ波を用いるメタン直接分解法に着目し、生成する炭素粉末を ORR 用の白金代替触媒とし て応用する試みに取り組んできた¹⁾. これまでの研究から、生成する炭素粉末には、ニッケル金属微粒子を 多層フラーレンが包みこんだニッケル内包多層フラーレンが多量に含まれており、予想を上回る ORR 活性を 有していることを見出した.本研究では、グラフェン層の層数を制御することにより内包ニッケルと酸素分 子間の距離を変化させ ORR への影響を評価した.具体的には、化学的および物理的なアプローチから試料粉 末にいくつかの処理を施し、電気化学的評価を試みた.

2. 実験

炭素粉末は、希硫酸処理したものを標準炭素とし、この他に化学 的なアプローチとして熱混酸処理、物理的なアプローチとしてミリ ング処理を行った.また、炭素粉末生成のメカニズムを考慮してメ タン直接分解の反応時間を短くした短時間反応炭素を作成し、それ ぞれの炭素粉末の酸素還元開始電位を比較した.作用極として試料 粉末を充填した多孔質マイクロ電極(PME、 $\phi=50 \mu$ m)、対極とし て螺旋白金線、参照極として Ag/AgCl(3M-NaCl, BAS)を用いて ORR を電位掃引法にて計測した.ORR 計測には、高純度酸素を用い、測 定溶液として 0.1M-Na₂SO₄ 及び 0.1M-H₂SO₄ を用い、溶媒には超純 水(18.2 MQ・cm)を使用した.計測機器として、Potentiostat (Type1112, HECS)、Function generator (Type1114, HECS)、Data logger (GL900, GRAP HTEC)、および HZ-5000 HAG-1512m (北斗電工製)を用いた.

3. 結果および考察

各処理後の炭素粉末における 0.1M-Na₂SO₄(aq)中での ORR 測定結 果を Fig.1, 0.1M-H₂SO₄(aq)中での ORR 測定結果を Fig.2 に示した. Fig.1 から中性溶液下の測定では各炭素粉末の還元開始電位は短時 間反応炭素≒ミリング処理炭素≒混酸処理炭素>標準炭素となっ た.一方, Fig.2 の酸性溶液下の測定では,混酸処理炭素>ミリング 処理炭素>短時間反応炭素≒標準炭素となった.これらの結果から 短時間反応炭素に酸性溶液下の測定で大きな活性の低下が見られ, 短時間反応炭素は酸に不安定な構造であることが示唆された.



Fig.1 Linear sweep voltammograms at carbon powder in O_2 -saturated 0.1M-Na₂SO₄ (aq). SR=10mV/s.



Fig.2 Linear sweep voltammograms at carbon powder in O_2 -saturated 0.1M-H₂SO₄ (aq). SR=10mV/s.

1) 吉田生未, 石川浩也, 長谷川舞, 石丸裕也, 宮越昭彦, 梅田実, 小寺史浩, 電気化学会第84回大会講演要旨, 1117 (2017).

物質工学分野における多様な障害を持った学生に対応した早期技術者教育における 実験実習教材の開発(1)

○城石 英伸,伊藤 篤子,庄司 良,高橋 三男,中野 雅之,井手 智仁,金澤 亮一,石井 宏幸,雑賀 章浩,西村 亮 (東京工業高等専門学校)

Development of teaching materials for experimental practice for students with various obstacles in the field of chemical engineering(1)

Hidenobu Shiroishi, Atsuko Itoh, Ryo Shoji, Mitsuo Takahashi, Masayuki Nakano, Tomohito Ide, Ryoichi Kanazawa, Hiroyuki Ishii, Akihiro Saiga, Makoto Nishimura (National Inst. of Tech., Tokyo College)

1. 目的

平成26年2月に、障害者権利条約が我が国においても発効し、平成28年4月には、障害者差別解消法の 合理的配慮規定が施行された.高等専門学校を含む国公立の高等教育機関では、障害者の差別的取扱いの禁 止と合理的配慮の不提供の禁止が法的義務となった.実験・実習は、障害の程度によっては安全上の問題が 起こりやすくなる場合があるにもかかわらず、その事例が殆どないのが現状である。上述の合理的配慮規定 が施行されたことによって、当該障害を有する学生の入学者数が増加することが予想されるため、障害者に 対応できる教材開発を行い、全国に広く公開することによって、高等教育機関の理工系の実験・実習におけ るノウハウを蓄積することが全国的に急務であると考えられる.

東京工業高等専門学校(東京高専)では、早期技術者教育において、早期に細分化しない教育を目指して、 2005 年度よりくくり相当入試を導入した.入学学科を限定せずに 200 名の新入生を入学させ、本校の5 つ の専門学科に対応した、機械工学、電気工学、電子工学、情報工学、物質工学分野での共通導入教育(もの づくり基礎工学 150 時間)を 40 名単位のローテーションで実施している.

本研究では、上記共通導入教育の物質工学分野において、障害者に対応できる教材開発を行い、高等教育 機関の理工系の実験・実習におけるノウハウを蓄積すること目的とした。本発表では、聴覚障害、視覚障害、 肢体不自由のいずれかあるいは複数の障害を有する学生が、現実験・実習テーマを受講する際に障害となる 箇所について検討した結果について報告する.また、色覚障害者や聴覚障害者それぞれに向けた実験・実習 を予習復習できる動画ファイルの作成を目指した.

2. 障害を有する学生が物質工学分野の実験・実習をする際に配慮すべき点

本年度,下半身に障害を有する学生が入学することになったため,まず安全上の観点から実験・実習を検討した.車椅子使用時に,実験台に正対すると,実験器具に手が届かないという問題があることがわかった. また,滴定操作のように,目の高さを変えて測定しなければならない場合,実験台の高さを変えられるほうが望ましい.このようなエレベータ実験台(1800 mm×600 cm)は1台およそ40万円+据え付け費30万円で 導入可能なことがわかったが予算措置上の問題から,現在のところ導入できていない.

また,色覚障害を有する学生に対して配慮しなければならない点について検討した結果,無機定性分析な どで生じる沈殿反応,炎色反応を確認する実験,酸・塩基反応を確認するための pH 試験紙や紫キャベツ色 素等の色などで配慮が必要であるという結論を得た.スマートフォンやタブレット用の色覚障害者向けアプ リケーション(Android 用「色確認カメラ」等)を使用し,各実験テーマの色の確認に使用できるかについて検 討した.その結果,メタノールスプレータイプの炎色反応では,炎色反応が一瞬で終わるため,色の名前を 確認することが難しいことがわかった.

3. 色覚障害者や聴覚障害者それぞれに向けた予習復習できる動画ファイルの作成

障害を有していることによって,実験・実習への理解に時間がかかることが考えられる.そこで,色覚障 害者向けには,色名の字幕付きの実験動画を,聴覚障害者向けには字幕付きの実験動画を作成した.実際の 動画は当日報告する.

謝辞 本研究は科研費基盤 C(17K00995)の援助を受けて実施いたしました。関係各位に感謝申し上げます。

リチウムイオンを含有するホスホニウム型ポリマー電解質の特性解析

O土田裕介¹,綱島克彦¹,岩本仁志¹,山田裕久²,松宮正彦³,保田真吾⁴,的場哲也⁴,石田克之⁴ (和歌山高専¹,奈良高専²,横国大院³,新中村化学工業株式会社⁴)

Characterization of Lithium-Containing Phosphonium Based Polymer Electrolytes <u>Yusuke Tsuchida</u>,¹ Katsuhiko Tsunashima,¹ Hitoshi Iwamoto,¹ Hirohisa Yamada,² Masahiko Matsumiya,³ Shingo Yasuda,⁴ Tetsuya Matoba,⁴ Katsuyuki Ishida⁴ (National Institute of Technology Wakayama College,¹ Nara College,² Yokohama National University,³ Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.⁴)

1. 目的

イオン液体は、不揮発性、難燃性、高い電気化学的安定性などの 特性から、電気化学デバイスの新たな電解質として注目されてい る.また、イオン液体とポリマーを複合的に用いたポリマー電解質 系にも興味が持たれている¹.これまでに我々はホスホニウムイオ ン液体をポリメチルメタクリレート樹脂に適用したホスホニウム 型ポリマー電解質について、物理化学特性に及ぼす種々の架橋剤 (Fig.1)の影響を調査してきた.その結果、ホスホニウム型ポリマ

ー電解質は,適切な架橋剤を選択することでポリマー鎖との相互作



Fig 1. Structures of crosslinking agents.

用が低減し、より導電率を高められることを明らかにした³. そこで本研究では、リチウムイオンを含有する ポリマー電解質の導電率および熱安定性を解析して、リチウム二次電池電解質としての応用の可能性を評価 した.

2. 実験

Methyl methacrylate (96 mol%), Benzoyl peroxide (2 mol%), 及び Fig. 1 に示した各種架橋剤(2 mol%)を 混合し重合剤とした. この重合剤とイオン液体である Tributylmethylphosphonum bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (P4441-TFSA), または Tributylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (N4441-TFSA)を重量 比 4:6 で混合し, 80℃で 24 時間加熱した¹. 得られた電解質について, 導電率(交流インピーダンス法)お よび熱分解温度(TGA)を測定した. また,使用したイオン液体について,GAUSSIAN09を用いて HF 法 (基底関数:6-311G(d,p))により再安定構造を求め,次いで密度汎関数法(基底関数:6-311G(d,p),交換相関 汎関数: B3LYP)により電荷分布を推算した(MK 法).

3. 結果および考察

まず,リチウムイオンを含むポリマー電解質においても, 熱安定性に大きな変化が見られないことを確認した.

導電率はいずれのポリマー電解質についてもリチウムイオ ンの含有によって低下した.これは、リチウムイオンがその 他のイオン種と強く相互作用を引き起こし、イオン伝導を阻 害しているためであると考えられる.しかしながら、リチウ ムイオン含有下においても、ホスホニウム型ポリマー電解質 は対応するアンモニウム型のそれと比較して高い導電率を示 した.このことは、ホスホニウムカチオンの特異な電荷分布 により、対応するアンモニウムカチオンよりもポリマー鎖や イオン種との弱い相互作用によるものと考えられる.

- (1) M. Watanabe, et al, J. Am. Chem. Soc., 127, 4976 (2005).
- (2) K. Tsunashima, et al, Electrochem. Commum., 9, 2353 (2007).
- (3) 土田ら, 電気化学会第 84 回大会要旨集, 1I27 (2017).



Fig. 2 Thermogravimetric traces for various polymer electrolytes.

四級ホスホニウムブロミドの特性と準包接水和物生成のアルキル鎖長依存性

〇嶋田 仁¹,綱島克彦¹,菅原 武²(和歌山高専¹,大阪大院²)

Properties of Quaternary Phosphonium Bromides and Dependence of Alkyl Chain Length on Semi-clathrate Hydrate Formations <u>Jin Shimada</u>,¹ Katsuhiko Tsunashima,¹ and Takeshi Sugahara² (National Institute of Technology Wakayama College,¹ Osaka University²)

1. 目的

準包接水和物(semiclathrate hydrates, SCHs)は、水分子が水素結合により形成したネットワークケージ内 に四級オニウム塩のカチオン部分を包接した包接化合物の一種である¹.アニオンは水分子の一部と置換して ハイドレートケージ上に存在する.また、ゲスト物質の付近には、空のハイドレートケージが複数存在する ことが知られており、天然ガスや二酸化炭素、水素ガスなどを貯蔵、輸送する媒体として検討が進められて いる^{2,3}.ゲスト物質となる四級オニウム塩は、tetra-n-butylammonium bromide(TBAB)が最もよく知られて おり、ブチル基もしくはイソアミル基を有する四級オニウム塩が SCHs を生成することが知られている.上 述したようにガス分子をハイドレート内に多く包接するための研究は多数報告されているが、カチオン中の アルキル鎖長を変えることによってハイドレートケージに空隙を増やす試みは稀少である⁴.本研究では、 種々の鎖長のアルキル基を有する四級ホスホニウムブロミド類を合成して物性評価を行い、さらにそれらか ら成る準包接水和物の生成挙動を調査した結果を報告する.

2. 実験

ゲスト物質となるホスホニウム塩は、トリブチルホスフィンに種々のアルキルブロミドを求核付加反応さ せて合成した.得られた塩の熱分解温度、電位窓、融点

等の物性を測定した.それらの塩の種々の濃度の水溶液 を調製し、示差走査熱量計(DSC)を用いて、0.5℃/min の冷却/昇温速度の条件にて SCHs の相平衡温度を測定し、 さらに吸熱特性および水和数等を評価した.



2

3. 結果および考察

得られた塩はすべて白色固体であった.得られた塩の熱分解温度 を測定したところ、分岐型のアルキル鎖がカチオンに導入されること で、熱分解温度が低くなる傾向が見られた.それらの塩を種々の濃度 の水溶液にして得られたホスホニウム SCHs の固一液相平衡図を Fig. 1 に示す. Tetra-*n*-butylphosphonium bromide (P4444-Br)型 SCH では 約8℃までハイドレート状態を保つと報告されているが³、一つのブ チル基を*n*-プロピル基、アリル基またはイソブチル基に変更すると、 いずれも大幅に相平衡温度が下降することがわかった.また、同炭素 数からなる Tri-n-butyl-*n*-propylphosphonium bromide (P4443-Br)型 SCH と、Tri-*n*-butylallylphosphonium bromide (P444A1-Br)型 SCH と、Tri-*n*-butylallylphosphonium bromide (P444A1-Br)型 SCH これは、炭素-炭素二重結合を含むアリル基のコンフォメーションに よる影響であると考えられる.

(1) L.S. Aladko, et al, J. Struct. Chem. 43, 990 (2002).

- (2) K. Shin, et al, J. Phys. Chem. A, 113, 6415 (2009).
- (3) N. Mayoufi, et al, J. Chem. Eng. Data, 56, 2987 (2011).
- (4) H. Nakayama, et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 1254 (1976).





トリハロ酢酸アニオン型ホスホニウム塩の物理化学特性と準包接水和物生成挙動

〇嶋田大海,嶋田 仁,綱島克彦(和歌山工業高等専門学校)

Physicochemical Properties of Trihaloacetate Anion Based Phosphonium Salts and the Formation Behavior of Semiclathrate Hydrates Masami Shimada, Jin Shimada, Katsuhiko Tsunashima (National Institute of Technology, Wakayama College)

1. 目的

第四級オニウム塩の一部は準包接水和物(セミクラスレートハイドレート, SCHs)と呼ばれる包接型の水 和物を形成することが知られている. SCHs は水素結合によって水分子がカゴ状構造(ハイドレートケージ) を形成し、カチオンが複数のケージにまたがって包接されたものである.SCH 中では、アニオンはケージを 形成する水分子と置換しており、このことからアニオンの構造は SCHs 生成条件に大きく影響すると考えら れている.また,アンモニウム塩およびホスホニウム塩は共に SCHs を形成することが知られているが ⁻,ア ンモニウム塩に比べてホスホニウム塩に関する研究報告は極めて少ない.このような状況において,我々は カルボン酸アニオンを有する種々のホスホニウム塩をデザインして電解質特性を精査しながら、さらに SCHs 生成挙動についても調査してきた².本研究では、酢酸イオン構造中にハロゲン原子が導入されたホスホニウ ム塩を調製し、それらの SCHs 生成挙動に与えるハロゲン原子の影響を調査することを目的とした.

2. 実験

オニウムカチオンには Tetra-n-butylphosphonium (P4444)及び Tetra-n-butylammonium (N4444)を採用した. アニ オンとしては Trifluoroacetate (TFA)³, 及び Trichloroacetate (TCA)を用いた. これらの塩は P4444-OH 及び N4444-OH とトリハロ酢酸との中和反応により合成した.合成した塩の融点(DSC),熱分解温度(TG)及びリニアス ウィープボルタンメトリー(LSV)を測定した. さらにこれらの塩の 10-60 %水溶液を調製し, SCHs 生成の 相平衡温度を測定した.これらの測定彼得たデータを P444-Acetate (Ac)の結果と比較し、ハロゲン導入の影響 を調査した.

3. 結果および考察

いずれの塩も室温において固体となったが、この中では P4444-TFA が最も低い融点を示した(34℃). 各ホ スホニウム塩のアセトニトリル溶液のLSVを測定したところ, P444-TFA は他の塩に比べて高い酸化安定性を 示すことがわかった (Fig. 1). これは電子吸引性のフッ素原子導入による効果であると考えられる. Fig. 2 に, 種々の濃度における各ホスホニ

ウム塩水溶液の相平衡図を示す. ハロゲン原子が導入された P4444-TFA および P4444-TCA は いずれも, P444-Ac に比べて SCHs 生成の温度が低下する傾 向が観測された. これはケージ 内のハロゲン原子が,その高い 電気陰性度によりケージを不安 定にさせることによる影響であ ると考えられる.これらの結果 から, ハロゲン原子の導入は SCHs の生成温度を制御する因 子となることが分かった.



Fig. 1 LSVs of various salt MeCN solutions.

(1) S. Muromachi et al., CrystEngComm, 16, 2056, (2014).

(3) H. Nakayama, et al., Chem. Phys. Lett., 628, 108, (2015).

⁽²⁾ J. Shimada et al., ECS Trans., 75, 105, (2017).

場 F 会

第 2 日 2F01-2F32

銅のウェットエッチングのシミュレーション

〇佟 立柱¹,福川 真¹(計測エンジニアリングシステム¹)

Simulation of Copper Isotropic Wet-chemical Etching <u>Lizhu Tong</u>¹ and Makoto Fukukawa¹ (Keisoku Eng. Sys.¹)

1. 目的

近年の電子産業分野における目覚ましい発展に伴い,半導体チップ間を接続するプリント配線板において も,配線のさらなる高密度化が要求されている.これにはウエットエッチングの微細加工技術としての応用 が重要な役割を果たしている.ウエットエッチングは,不溶性レジスト存在下の固 - 液系不均一反応であり, エッチング液の流れ,液側物質移動および界面化学反応の過程が絡み合った複雑な現象である.エッチング 現象を正確に捉え理論付けることが重要である¹³.本研究では,COMSOL Multiphysicsを用いて,塩化第二銅 (CuCl₂)溶液による銅のウエットエッチングのシミュレーションを行う.エッチング液の質量輸送と銅表面 の化学反応およびエッチングによる金属表面の大変形を計算する.銅表面のCuCl₂濃度に基づくエッチングレ

ート、金属表面の大変形による流れ分布および銅の厚さの影響も検討する.

2. 数值計算方法

本研究では、銅のウエットエッチングが液の再生の容易な CuCl₂ - HCl 溶液を扱い、エッチング反応は以下の式に従い、進 行していると考えられている^{2.3}.

$$Cu + CuCl_2 \to 2CuCl . \tag{1}$$

エッチングレートは式(2)で表される.

$$r = -kc_s$$
, (2)
ここで, k はエッチングレート定数, c_s は銅表面のCuCl₂濃度であ

る. 銅表面において式 $D\frac{\partial c}{\partial n} = kc$ が成り立つ. DはCuCl₂種の拡散係数である. CuCl₂種の輸送計算は式(3)で行われる.

 $\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = \nabla \cdot (D \nabla c), \tag{3}$

u は溶液の流速である. 銅の表面の変形を追跡する計算は, ALE (Arbitrary Lagrangian and Eulerian)法に基づく移動メッシュ法を用いられている.

3. 結果および考察

銅のウエットエッチングの1時間後の空間と銅表面のCuCl2濃 度と流速分布および銅表面の変形を図1に示す.バルク中のCuCl2 濃度は1×10³ mol/m³である.本研究はHClの計算を含まない.初 期エッチングレートは0.017 mol/m²sとする².キャビティ内部の 流れは、キャビティ外と比べ流速は非常に遅い.エッチングは 大変形になり、銅の厚さを超えて、底部の絶縁体と接触した. 絶縁体表面に式(1)の反応を発生しないため、その際、式(2)での エッチングレートがゼロになった.図1(b)に示したように絶縁体 表面のCuCl2濃度が高くなった.エッチングによる銅表面の大変 形を絶縁体表面に到着するまで追跡できた(図1(c)).



Fig.1 銅のウエットエッチングの1時 間後の空間(a)と銅表面(b)の CuCl₂ 濃 度と流速分布および銅表面の変形(c).

- (1) C. B. Shin and D. J. Economou, J. Electrochem. Soc. 136, 1997 (1989).
- (2) 松本克才, 荒井秀幸, 谷口尚司, 菊池淳, エレクトロニクス実装学会誌 5, 35 (2002).
- (3) 乃万裕一,中西徹,エレクトロニクス実装学会誌 7,599 (2004).

Bockris 機構に基づく鉄の腐食のフェーズフィールドシミュレーション

O露木智咲¹,山中晃徳¹,荻本泰史²(東京農工大¹,富士電機²)

Phase-field simulation of iron corrosion based on the Bockris mechanism <u>Chisa Tsuyuki</u>,¹ Akinori Yamanaka,¹ and Yasushi Ogimoto² (Tokyo Univ. Agri. and Tech.,¹ Fuji Electric Co., Ltd.²)

1. 目的

鉄(Fe)の腐食は、溶液のpHに依存することが知られており、Bockris 機構¹に代表されるようにpH 依存性 を考慮した Fe の溶解機構の推定が行われている.一方で、Fe の腐食の数値シミュレーションの研究は数多 く報告されているが、Fe の腐食のpH 依存性と Fe 電極の表面形態の変化を同時に再現可能なシミュレーショ ンモデルは見当たらない.本研究では、界面位置を陽に追跡することなく界面移動を表現可能なフェーズフ ィールド(PF)法に注目し、Bockris 機構に基づく Fe の腐食の PF モデルを提案する.また、提案する PF モデ ルを Fe の均一腐食の数値シミュレーションに適用し、Fe の腐食の pH 依存性を再現可能であることを示す.

2. Bockris 機構に基づく Fe の腐食の PF モデル

本研究で提案する PF モデルでは、座標と時間に依存する変数として、Fe 電極の存在確率を表す PF 変数 と溶液中に存在するイオン濃度 c_i ($i = Fe^{2+}$, H⁺, OH⁺, Cl⁻)を定義する. $\xi = 1$ の領域は Fe 電極、 $\xi = 0$ の領域は溶 液、 $0 < \xi < 1$ の領域は Fe 電極と溶液の界面領域を表す. これら変数の時間発展は、系の全自由エネルギーの 単調減少を仮定することにより導出する. 特に、PF 変数 ξ の時間発展方程式は、Bockris 機構および Butler-Volmer 機構 ²に基づき導出することで、界面の移動速度が溶液の pH に依存することを表現する. 腐食 による界面でのイオン濃度の変化量は、Fe の溶解量(ξ の時間変化量)と、界面で生じる化学反応および電流値 に基づき決定する. 溶液中の c_i の時間発展は、濃度勾配による拡散と電位勾配による泳動を考慮し、拡散方 程式を解くことにより計算する. 電位分布は、界面を通過する電流値より Poisson 方程式に基づいて算出する.

3. 結果および考察

温度 60 °C, pH 2.5 および 3.5 の酸性水溶液中における Fe の均一 腐食の 1 次元シミュレーション結果を示す.計算領域の長さは 2 μ m であり,初期状態では 0 μ m $\leq x \leq 1 \mu$ m を Fe, 1 μ m < $x \leq 2 \mu$ m を溶液とする. ξ の時間発展方程式中の未知パラメータは,計算初 期において Fe の溶解量がアノード電流密度と等しくなるように設 定する.アノード電流密度は,電位-0.25 V において Corrosion Analyzer³より算出される値を用いる.

Fig. 1に,各 pH における $\xi \ge c_{Fe2+}$ の時間変化を示す. いずれの pH においても,時間の経過に伴い,腐食により Fe が溶解することで Fe 電極と溶液の界面が移動する.界面近傍では,Fe が溶解するこ とで Fe²⁺イオン濃度が増加し,溶解した Fe²⁺イオンが溶液へと拡散 していることが確認できる.Bockris 機構が支配する低 pH(<4.0)の活 性域(例えば-0.4 V)では電流密度は pH と共に増加するが ^{1,2},本条件 (-0.25 V)は活性態/不働態遷移域近傍にあるため,pH 2.5 におけるア ノード電流密度は pH 3.5 での値の約 3 倍である.このため低 pH(= 2.5)条件で Fe がより多く溶解し(Fe²⁺イオン量の増加),より大きな 界面移動量を示すシミュレーション結果が得られる.

以上より,本研究で構築した Fe の腐食の PF モデルを用いて溶液の pH に依存した Fe 表面の界面移動を解析可能であることがわかる.

- (1) J. O'M Bockris, D. Drazic, and A. R. Despic, *Electrochim. Acta* **4** (1961), pp. 325-361.
- (2) 杉本克久, 金属腐食工学, 内田老鶴圃, (2009).
- (3) http://www.olisystems.com/oli-studio-analyzers-scalechem



Fig. 1 Evolutions of Fe^{2+} ion concentration (left axis) and existence probability of iron electrode (right axis) in the case of pH (a) 2.5 and (b) 3.5.

チオ硫酸/塩化物イオン共存下における孔食シミュレーション:硫黄粒子径依存性

O荻本泰史(富士電機)

Pitting simulation of stainless steels in the presence of thiosulfate and chloride ions: Dependence of sulfur particle size on corrosion potential and pit current density Yasushi Ogimoto (Fuji Electric Co., Ltd.)

1. 目的

チオ硫酸イオン($S_2O_3^2$)と塩化物イオン(CI^-)が共存する水溶液中における孔食の特徴は、 $S_2O_3^2$ の不均化により生じる硫黄の粒(solid S)が鋼材表面でのFeSとの反応を介して激しい腐食を引き起こす点にある¹. これは MnS 介在物を起点とする孔食においても然りであり、solid S の有無が孔食を支配する事が実験的に明らかにされている².前回の報告で我々は市販ソフト(OLI Analyzer)を用いたシミュレーションにより「 $S_2O_3^2$ (及び S)と CI⁻の共存系」における孔食メカニズムが解析可能であることを示したが³、孔食発生の有無を判定するには solid S の生成条件に加えて鋼材表面でのFeS との接触条件を考慮する必要がある.

本発表では solid S 生成量の S₂O₃²/Cl⁻濃度依存性を系統的に調べるとともに, FeS への接触比率に対応する パラメータとして solid S の平均粒子径を取り入れて計算した腐食電位及び Pit 電流密度について報告する.

2. 計算条件

OLI Analyzer を用いて sus316 鋼を対象に T=25°C, P=1 atm, H₂O (1 kg) 中 Na₂S₂O₃ (10⁻⁴~1 mol) × NaCl (0.1~5 mol) 条件でのシミュレーション を行う. Solid S と FeS の接触によるカソード電流 (FeS, S)=FeS+S²⁻-2e⁻の寄与は Solid S の平均粒 子径 (*d*) をパラメータ (0.1~20 mm) として計 算する. 孔食発生条件は腐食電位 (E_{corr}), 再不動 態化電位 (E_{rp}) の大小関係により判定している ($E_{corr} > E_{rp} \Rightarrow$ Pit 発生)⁴.

3. 結果および考察

Fig.1 (a)に solid S 生成量の等高線マップを示す. Solid S 生成に必要となる Na₂S₂O₃ 量の臨界値は NaCl 高濃度側で半減する(2×10-3⇒1×10-3 mol). pH 依存性は柴田らによる報告と一致しており⁵, 低 pH 側で solid S 生成が促進される [Fig.1 (b)]. これらの結果は solid S 生成条件に関する水溶液 中の電解質の熱力学計算の妥当性を示している. 一方, 仮に d=2 mm として Pit 電流密度を map out した Fig.1 (c)を見ると孔食発生条件の境界は solid S 生成量~10⁻⁵ mol の等値線と対応しているが, これは(FeS, S)反応のカソード電流の d 依存性に よる Ecorr の変化を介して影響を受ける事になる. 実際, Fig. 1 (d)に示すように Ecorr は d と共に減少 しており,平均粒子径は接触比率に対応したパラ メータとして扱える⁶. すなわち, $S_2O_3^{-2}$ と Cl^- 共 存下における孔食は①solid S 生成量, ②solid S と FeS との接触比率、を取り入れたカソード電 流の寄与を考慮することにより解析可能である.



Fig. 1. Common simulation condition analyzing pitting corrosion of SUS316 is T=25 °C and P=1 atm. Contour plots of the amount of solid S (a) and pit current density where d=2 mm (c) on the Na₂S₂O₃-NaCl content plane. (b) pH dependence of the amount of solid S with varying Na₂S₂O₃ content in a 1 mol NaCl solution. (d) Dependence of the S-particle size on corrosion potential in 2 mmol Na₂S₂O₃ solutions with (red circle) and without (blue square) 1 mol NaCl, respectively; corrosion potentials without taking account of the (FeS, S) reaction for the former and the latter are also plotted for comparison (filled symbols).

(1) See, for example, L. Choudhary, D. D. Macdonald, and A. Alfantazi, *Corrosion* **71**, 1147 (2015). (2) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.* **160**, C511 (2013). (3) 获本, 電気化学会第 84回大会講演要旨集 **1S25** (2017). (4) A. Anderko *et al., Corrosion Eng. Sci.&Tech.* **40**, 33 (2005). (5) 柴田, 春名, Zairyo-to-Kankyo **41**, 217 (1992). (6) D. D. Macdonald, B. Roberts, and J. B. Hyne, *Corrosion Science* **18**, 411 (1978); G. Schmitt, *Corrosion* **47**, 285 (1991).

液滴下におけるステンレス鋼の孔食挙動数値シミュレーション

〇小田原雅司,藤本愼司(大阪大)

Numerical Simulation of Pitting Corrosion for Stainless Steel under a Droplet <u>Masashi Odahara</u>, and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

1. 目的

ステンレス鋼は表面に不働態皮膜を形成することにより優れた耐食性を示す.しかし,海浜地域など,塩 化物が存在する環境下では,結露などにより高濃度の塩化物イオンを含む水滴がステンレス鋼表面に付着し, 局所的な不働態皮膜の破壊によって孔食が発生する.発生した孔食の成長には,塩化物イオン濃度,液滴厚 さ,液滴面積,pHなど様々な因子が影響する.液滴内のイオン濃度分布や電位分布を知ることは液滴下での 孔食の発生および成長を明らかにする上で重要であるが,例えば,プローブを液滴に直接挿入して測定する と,プローブによって液滴の液性が変化し,孔食の発生・成長に影響を及ぼすことが考えられ,実験的には 困難である.そこで本研究では,塩化物イオンを含む液滴下でのステンレス鋼の腐食挙動と化学種の濃度分 布を数値シミュレーションを用いて検討した.

2. 実験

数値シミュレーションでは、ステンレス鋼表面に液滴が付着した際の液滴形状を、2 次元回転対称モデル を用いて再現した.液滴は初期濃度を 3.6 mol/l とする MgCl₂水溶液、その形状を高さ 0.4 mm、半径 0.65 mm の回転半楕円体とした.ステンレス鋼に発生する孔食表面ではターフェル式に従う金属の溶解反応、孔食外 部ではターフェル式および酸素の拡散に従う酸素還元反応を想定した.孔食内部の分極挙動には、3.6 mol/l MgCl₂水溶液に1 mol/l HCl 水溶液を加えて pH を 1.0 に調節した試験液中での SUS304 のアノード分極曲線を 用いた.また、本研究で想定した MgCl₂液滴は高濃度であるため各イオン種の拡散係数は希薄水溶液中にお ける拡散係数と比べて小さくなるが、濃厚水溶液における全イオン種の拡散係数を測定するのは困難である. そのため、ストークス - アインシュタインの式を用いて、希薄水溶液における各イオン種の拡散係数のデー タから本研究に用いる拡散係数を決定した.さらに、数値シミュレーションによって得られた結果と実験結 果を比較するため、ステンレス鋼への MgCl₂液滴の滴下試験を行った.SUS304 試料(25×25×2 mm³)に 3.6 mol/l MgCl₂水溶液を 350 µL 滴下し、25℃、R.H. 57.6%に制御した密閉容器内に所定の期間保持した.その後、試 料を脱イオン水で超音波洗浄し、レーザー顕微鏡を用いて孔食形状を調査した.液滴滴下試験によって確認 された腐食速度や腐食生成物に関して数値シミュレーション結果と比較し、数値シミュレーションの妥当性 を評価した.

3. 結果および考察

液滴滴下試験の結果,すべての試料で1つの液滴下で1個の孔食が発生した.また,孔食から少し離れた 位置に赤褐色の腐食生成物が観察された.孔食深さは時間の経過にとともに増加した.数値シミュレーショ ンでは,孔食内部で鉄やクロムなどの金属イオンが溶出すると加水分解反応により孔食内部で pH が低下す る結果を得た.一方,孔食外部では酸素還元反応により pH は上昇した.そのため,孔食外部へ拡散した第 一鉄イオンは空気酸化反応および加水分解反応により赤褐色の水酸化第二鉄として孔食外部で多く生成して おり,液滴滴下試験の結果と同様の傾向であった.また,孔食の深さ方向への進展速度に関しても実験結果 とおおむね一致した.以上のことから,数値シミュレーションによって液滴下におけるステンレス鋼の腐食 挙動と化学種の濃度分布を明らかにすることが可能であることが分かった.

GUI を活用するスペクトル重畳モデル型インピーダンス解析ソフト

〇小林 清, 鈴木 達 (物材機構)

New impedance analysis software based on spectrum convolution model applying graphic user interface Kiyoshi Kobayashi and Tohru S. Suzuki (NIMS)

1. 目的

防蝕コーティングの特性評価法の一つに電気化学インピーダンス法がある. 電気化学インピーダンス法は 非破壊分析であるため非常に有用な手法と考えられる。一方で解析時にスペクトルを可能な限り再現できる 等価回路を設定して非線形最小自乗法を適用する必要があるため解析の難しさがある.

従来のインピーダンス解析ソフトでは解析者が表示されたスペクトルデータの形状を観察し、その形状に 合いそうな等価回路とパラメータの初期値を設定した後,複素非線形最小自乗法を適用する.しかし最適な 等価回路を観察のみで推測すること,適切な初期値を推測することは困難である.我々はスペクトルグラフ そのものをインタラクティブなインターフェイスとして用いる新しいタイプのインピーダンス解析ソフトを 開発している¹. このソフトをコーティングされた金属のインピーダンス解析に適用してみたところ, 詳細部 分に複雑な特徴が存在していることを見いだした.さらに部分インピーダンスの重畳モデルに基づく解析法 を用いて詳細部分まで再現可能かつ経験則パラメータを含まない等価回路探索を実行したところ、様々な詳 細設定を導入することにより高精度な解析が実現できる可能性を見いだしたので報告する.

2. 実験

スペクトル重畳モデルに基づくソフトウェアには高度なグラフィックインターフェイス(GUI)制御が必要 であったことから IgorPro² のマクロプログラムを用いて開発した. テストデータとして Impedance Spectroscopy グーグルグループに投稿されたエポキシをコートしたアルミニウムを海水に浸漬させて測定し たインピーダンス・スペクトルデータ 3を用いた.解析は部分インピーダンスを当てはめて最適化を行い, 対数実測値と対数計算値の残差を確認しながらモデルを修正する方法を採用した.

3. 結果および考察

エポキシコートアルミニウムを1日海水に浸漬させたインピーダンスプロット(Fig. 1)は1つの半円の一 部であるように見えるが、対数周波数とインピーダンス虚数項の絶対値の対数およびその勾配を確認すると 2つ以上の緩和が重なっている特徴が確認できた(Fig. 2). データの重み付けとして理論インピーダンスの絶 対値の2 乗値を採用するのが経験的に適切であることを確認した. インピーダンス実数項も広い周波数域で モデルと一致させることが可能であった(Fig. 3). その他の問題については当日発表する.

- (1) K. Kobayashi et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 124, 943-949 (2016)
- (2) IgorPro, WaveMetrics, http://www.wavemetrics.com
- (3) Jo, the data in "model of impedance spectra of epoxy coated aluminium (2016/06/08)" thread on "Impedance Spectroscopy" google group, https://groups.google.com/forum/#!forum/impedance-spectroscopy
- 本ソフトウェア問い合わせ先:物材機構外部連携部門事業展開室(担当:芦田)

-20



Fig. 1. Impedance plot of the epoxy coated aluminum saturated in sea water for 1 day3. The cross mark, solid red curve and dotted broken curve are measured data, calculated total-impedance, and calculated partial impedance, respectively.





Fig. 2. Relationship between the logarithm of the frequency and real part of the impedance (Z_{real}) for the epoxy coated aluminum saturated in sea water for 1 day3. The cross mark, solid red curve and dotted broken curve are measured data, calculated total-impedance, and calculated partial impedance, respectively. ΔZ_{imag} is the difference between the measured Z_{real} and calculated Z_{real} , respectively.

Fig. 2. Relationship between the logarithm of the frequency and imaginary part of the impedance (Z_{imag}) for the epoxy coated aluminum saturated in sea water for 1 day³. The cross mark, solid red curve and dotted broken curve are measured data, calculated total-impedance, and calculated partial impedance, respectively. $|Z_{imag}|$, $d \log (|Z_{imag}|)$, and ΔZ_{imag} are the absolute value of Z_{imag} , slope of the log ($|Z_{\text{imag}}|$), and difference between the measured Z_{imag} and calculated Z_{imag} , respectively.

コンクリートブロック中でのインピーダンス応答の空間分布解析

〇石田 考, 齋藤 嵩, 小泉 均, 安住 和久 (北大大学院)

Spatial Distribution Analysis of Impedance Response in Concrete Block Kou Ishida, Syu Saito, Hitoshi Koizumi, Kazuhisa Azumi (Hokkaido University)

1. 目的

橋梁などのコンクリート構造体はサイズが大きく,鉄筋の腐食に関わる水や塩類の侵入状況は場 所により異なるため,構造体内部の腐食環境をモニタするために設計当初から診断用の腐食センサ (電極)をコンクリート内部に埋設しておくことが考えられる。本研究では多数の鉄線電極(腐食試 料)をマトリクス状にセメント試験体に埋め込み,任意の2電極間インピーダンス測定によりセメン ト構造体内部の環境と腐食状況の3次元マップを得ることを目的としている。

2. 実験

試験体は、市販のインスタントセメントで作製したブロック(200W x 200D x 60H)に鉄線(Nilaco 社製, 純度 99.5%, 0.2mm φ)を三次元マトリクス状(8 列×8 列×4 層,間隔 10mm)に埋め込んだものである(Fig. 1)。上面の中心部(27mm φ)から水を浸透させながら、2本の鉄線間の2電極インピーダンス・スペクト ルを測定した。このとき、2本の電極が直交あるいは平行となるように選択した。インピーダンス測定には 電気化学計測装置(Iviumstat,印加交流振幅 20mV)を使用した。

3. 結果および考察

直交および平行電極間のインピーダンス・スペクトルを Fig. 2 に示す。スペクトルは鉄試料の電荷移動抵抗 R_{CT} と電気二重層容量 C_{DL} を並列接続し、これにセメントの電気抵抗 R_{C} を直列接続した等価回路で表される。ただし C_{DL} は理想容量から外れたため CPE として扱った。CPE の係数 α は0.7~0.8 程度であった。Fig.2 より、直交の場合、選択した2 電極の交点がブロックの中央から遠ざかるにつれて R_{C} が大きくなり、またインピーダンス応答も全体的に乱れが顕在化するようになった。一方、平行の場合も、2 電極がブロックの中央から遠ざかるにつれて R_{C} が大きくなった。これは、水を浸透させたセメントブロックの中央部下方向の内部が湿潤状態となって抵抗値が下がったのに対し、中央から離れるにつれて水の蒸発によりセメントブロック内が乾燥する傾向となることで電気抵抗が大きくなったためである。特に直交の場合、インピーダンスは主に2 電極の交点付近における電極面ならびにセメントのインピーダンスが支配的となるため、 R_{C} には交点付近のセメントの湿潤状態がよく反映する。



Fig.1. Test cement block.

Fig.2. Impedance spectra of iron wires embedded in cement block with (a) crossing (b) parallel arrangement.

招 2F08

アルマイト被膜のナノ細孔中に電析された強磁性金属ナノワイヤー配列素子の物性

大貝猛(長崎大)

Magnetic Properties of Metallic Nanowire Allays Electrodeposited into Anodized Aluminum Oxide Nanochannels Takeshi Ohgai (Nagasaki Univ.)

1. 目的

Ni, Co, Fe 等の強磁性金属結晶を直径 (D) 50 nm 以下, 長さ (L) 50 μm 以上の超高アスペクト比 (L/D = 1000 以上)を有する真直型細線状(ナノワイヤー)に加工出来れば,空間分解能に優れる異方性磁気抵抗効果 (AMR)や界面垂直通電型巨大磁気抵抗効果 (CPP-GMR)を発現出来、次世代の超高感度磁気センサ素子や 超高密度磁気メモリ素子として応用可能である。また,多数の強磁性金属ナノワイヤーを等間隔に配列させ, バルク状に集積化出来れば,希土類フリー型の異方性永久磁石材料としても応用可能である。そこで本研究 では,アルマイト被膜のナノ細孔¹⁻²をテンプレートとして利用し,水溶液からの電析法により強磁性金属ナ ノワイヤー配列素子を作製し,その構造および物性を評価することを目的とした。

2. 実験

電解研磨された金属アルミ棒の断面をシュウ酸また は硫酸水溶液中で陽極酸化した。生成した酸化被膜は, カソード剥離法(アルミ断面で発生した水素ガス圧に よる物理的剥離)またはアノード剥離法(アルミ断面 の電解エッチングによる化学的剥離)により回収した。 得られた酸化被膜に金スパッタ膜を形成させ,ナノワ イヤー配列素子電析用のナノチャンネルテンプレート 陰極とした。また,陽極には金線,参照電極には飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。純金属または合金ナノワイヤ 一電析時には定電位電解法,多層ナノワイヤー電析時 には非磁性層と強磁性層の電析電位を交互に切り替え る電位制御パルス電解法を適用した。更に,振動試料 型磁力計(VSM)および計測電源(DC Voltage Current Source/Monitor)によりナノワイヤーの直流磁化及び磁 気抵抗を評価した。

3. 結果および考察

異なる電解条件で作製したメンブレンフィルターの表面 および断面 SEM 像を図1に示す。陽極酸化電圧を減少させ ると平均細孔径も減少し,陽極酸化電圧20Vでは平均細孔径 は約 25nm であることが判明した。アルミナ製テンプレート のナノ細孔中(孔径 34nm)に電析された Co ナノワイヤーの SEM 像を図2に示す。ナノ細孔の形状を反映した高アスペク ト比形状の Co ナノワイヤー配列素子が得られていることが 明らかとなった。また、電析 Co ナノワイヤー配列素子の結 晶配向性に及ぼす細孔径 (ナノワイヤー直径)の影響を調査 した結果,ナノワイヤー直径の大きさに依らず,hcp-Coの磁 化容易軸方向である c 軸<002>がナノワイヤーの長軸方向に 配向していることが判明した。図3に、電析 Coナノワイヤ 一配列素子の磁気特性に及ぼすナノワイヤー直径の影響を示 す。ナノワイヤー直径の減少に伴い、保磁力と角型比が増大 し、直径25nmのCoナノワイヤーにおいて、保磁力が約2.4kOe まで向上することが明らかとなった。



図1. 異なる電解条件で作製したメンブレンフィルターの表面断面 SEM 像



図2. ナノ細孔テンプレート中に電析された Co ナノワイヤーの SEM 像



図3.Coナノワイヤー配列素子の磁化曲線に及ぼすナノワイヤー直径の影響

H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, J. Electrochem. Soc. 144, L127 (1997).
 H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, J. Electrochem. Soc. 148, B152 (2001).

しゅう酸塩水溶液中での Au と AI のアノード酸化挙動

〇西尾和之(東京工科大工学部)

Anodization of Au and Al in an oxalate solution <u>Kazuyuki Nishio</u> (Faculty of Engineering, Tokyo Univ. Tech.)

1. 目的

我々は、金のアノード酸化について研究を進めてきた.しゅう酸およびしゅう酸塩の水溶液を用いると基本的に金の 多孔質皮膜が得られるが¹⁾、しゅう酸以外のカルボン酸²⁾や無機系電解質の水溶液では酸化金の多孔質皮膜となり、 自発的な還元や電気化学的還元の後に金の多孔質皮膜が得られる.また、AIの表面に形成した金薄膜をしゅう酸水 溶液中でアノード酸化することで、金の使用量を抑制して金多孔質皮膜を形成することができる³⁾.このとき、金のアノ ード酸化に続いて進行する下層 AIのアノード酸化では、電流値と多孔質皮膜の成長速度が低下し、電気化学反応 が大幅に抑制される.今回は、しゅう酸塩水溶液中で金とAIのアノード酸化挙動を調べた結果を報告する.

2. 実験

金のアノード酸化は、純度 99.95%の金箔を鏡面研磨して用いた. Alのアノード酸化では、純度 99.99%の Al板を電 解研磨後, 0.1M 四ホウ酸アンモニウム水溶液中で 100V で陽極酸化し、推定膜厚 140nm のバリヤー型の酸化皮膜を 形成した. 50℃のクロム酸・リン酸混合液中で酸化皮膜を選択的に溶解し、電解研磨時に形成される微細組織を除去 した. また、イオンコーターを用いて Alの表面に金の薄膜を形成した. これらを電極として、0℃の 0.3M しゅう酸カリ ウム水溶液中でアノード酸化を行った. 電位は、Hg/Hg₂SO₄参照電極(+0.64V vs. SHE)に対して 1.8V を基本とした.

3. 結果および考察

図1に、金箔を電極として0Vから1.8Vまで10mVs⁻¹で掃引し、1.8V到達後30分間アノード酸化を行って得られた試料の破断面SEM像を示す.多孔質皮膜が、明確な細孔構造を有する上層と非常に微細な組織の下層の2層からなっている様子が観察された.上層は金の多孔質皮膜、下層は金酸化物の多孔質皮膜と推測される.皮膜全体の厚さは約500nm、平均的な成長速度は17nm/minであった.図2に、Alを1.8Vで60分間アノード酸化して得られた試料の破断面SEM像を示す.電流値は約0.1mAcm⁻²を維持し、電解液はほぼ中性であるものの、しゅう酸水溶液と同様に微細なポーラス型皮膜が成長することがわかった.膜厚は約85nmであり、平均的な皮膜の成長速度は約1.4nm/minとなる.図3に、Alの表面に金を約120nmスパッタし、1.8Vで2時間アノード酸化した試料の破断面SEM像を示す.しゅう酸水溶液中でのアノード酸化では、細孔が下層のAlに到達すると電流値が大幅に低下したが³⁾、しゅう酸カリウム水溶液中では、2時間のアノード酸化中に電流値の減衰が生じなかった.図3のSEM像から、未反応の金の層が多孔質皮膜の下部に観察され、多孔質皮膜の成長が途中で停止していたことがわかった.この結果から、しゅう酸カリウムを用いると、しゅう酸に対して得られる多孔質皮膜の膜厚が低下することが確認された.



図1 金箔を1.8V で 30 分間アノード酸 化して得られた多孔質皮膜の破断面 SEM 像

図 2 Alを 1.8V で 60 分間アノード酸化 して得られたポーラスアルミナの破断 面 SEM 像

図 3 金/Al 2 層構造のアノード酸化 によって形成された多孔質皮膜の破 断面 SEM 像

(1) K. Nishio and H. Masuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1603 (2011).

(2) K. Nishio and H. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 1144 (2013).

(3) 西尾, 渡邉, 電気化学会第 84 回大会要旨集, 1S19 (2017), K. Nishio, Electrochem. Commun., 82, 30 (2017).

マグネシウムのポーラス型・PEO 型複合アノード酸化による皮膜成長挙動

〇小野幸子¹, 阿相英考¹, 橋本英樹¹, 森 陽一², 閤師昭彦², 廖金孫² (工学院大¹, 栗本鐵工所²)

Formation behavior of porous/PEO type duplex anodic films on magnesium <u>Sachiko Ono¹</u>, Hidetaka Asoh¹, Hideki Hashimoto¹, Yoichi Mori², Akihiko Koshi², Jinsun Liao² (Kogakuin Univ.,¹ Kurimoto Ltd.²)

1. 目的

マグネシウムに耐食性を付与する表面処理法として、火花放電を伴う高電圧でのプラズマ電解アノード酸化(PEO)が古くから産業的に用いられてきた。一方、低電圧電解においても、耐食性の高いポーラス型皮膜が成長することが報告された¹。著者らはポーラス皮膜の素地界面での密着性の改善を目的として、低電圧でポーラス型皮膜を生成した後に高電圧での電解を行う複合皮膜を形成し、その成長挙動と特性を検討した。

2. 実験

AZ31 (3 mass% Al, 1 mass% Zn)Mg 合金を用いて 1 mol dm⁻³ KOH 中, 200 Am⁻² で 1 次電解(最終電圧 7V) した試料に対し,二次電解として 0.5 mol dm⁻³ Na₃PO₄ 中, 200 Am⁻² で顕著なスパーク発生前まで 1 分(最終 電圧 150V)からスパーク発生後まで電解を行った。生成した皮膜の表面及び断面形態は FE-SEM で観察し, 皮膜中の元素分布を EDX で評価した。

3. 結果および考察

単独の 0.5 mol dm⁻³Na₃PO₄ 電解液中で定電流電解を行った際は,200 V 付近で試料全体に細かなスパークが 発生し電解時間 20 分を超えると局所的な激しいスパークが発生する。これに対し一次電解でポーラス皮膜を 付与し二次電解として Na₃PO₄ 電解液中で電解を行った際は,約1分後,150 V 付近で細かなスパークが観察 され,電解時間 7,8分を超えると局所的なスパークが発生した。二次電解の時間が1,5,8分の場合の皮膜 表面及び断面 SEM 構造を図1に示す。電解時間1分の皮膜断面を観察すると低電圧電解のアノード酸化ポー ラス皮膜に特有のセル構造の下部に,約2µmの緻密な酸化物層が観察された(図1a)。ポーラス皮膜の孔を 埋めて Na₃PO₄ 電解液由来の複合皮膜が形成されたと考えられる。この事は,EDX 分析による P の分布がこ の緻密層で高いことからも示された。電解時間5分では、複合酸化皮膜と Mg 合金素地の界面により滑らか で緻密な PEO 酸化物層が観察された(図1b)。電解時間経過とともに PEO 皮膜の厚さが増加し,電解時間 8 分では一次電解で生成した低電圧ポーラス酸化皮膜の下部に,PEO 皮膜特有の球状のボイドを内包した酸化 物層が生成した(図1c)。この複合膜の素地密着性と耐食性は、単一皮膜より優れていた。従来の PEO 皮膜 化皮膜の新しい特性を見出す端緒になる可能性を示している。



図1 1 mol dm⁻³ KOH 中, 200 Am⁻² (7V)で1次電解してポーラス皮膜を生成し, 0.5 mol dm⁻³ Na₃PO₄を用いて 二次電解を行った際の複合皮膜断面の SEM 像。2 次電解時間: (a)1分, (b)5分, (c)8分

(1) 兵藤礼司,橋本英樹,阿相英孝,小野幸子,第132回表面技術協会講演大会要旨集 p112 (2015).
(2) S. Ono, S. Moronuki, Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh, *Electrochim. Acta*, 240, 415 (2017)

二層アノード酸化によるポーラススルーホールメンブレンの形成

O柳下 崇, 稲田裕美, 近藤敏彰, 益田秀樹 (首都大都市環境)

Preparation of Porous Through-Hole Membranes by Anodization of Two-Layer Anodization <u>Takashi Yanagishita</u>, Hiromi Inada, Toshiaki Kondo, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

1.目的 Ti をアノード酸化することによって得られるポーラスチタニアは、太陽電池や光触媒をはじめ、 様々な応用が期待できる機能性材料である.アノード酸化によって形成されたポーラスチタニアは、地金よ り剥離し貫通孔化処理を行えば、スルーホールメンブレンとすることもできる.しかしながら、既存の作製 手法では、細孔が規則配列したチタニアスルーホールメンブレンを効率的に形成することは困難であった. 我々は、これまでに、新規なアノード酸化ポーラスアルミナスルーホールメンブレンの作製手法として二層 アノード酸化プロセスを提案し報告してきた[1].本プロセスによれば、アノード酸化によって溶解性の異な るアルミナの二層構造を形成し、エッチングにより皮膜底部を選択的に溶解除去することでスルーホールメ ンブレンの剥離を行うことが可能である.また、残存地金に対して本プロセスを繰り返し施すことで、高規 則性ポーラスアルミナスルーホールメンブレンを効率的に形成することもできる.本報告では、アノード酸 化ポーラスチタニアに対して二層アノード酸化プロセスを適用し、高規則性チタニアスルーホールメンブレ ンの高効率形成を行った結果を報告する.

2.実験 実験プロセスを図1に示す.本検 討では,溶解性の異なるチタニア層を形成す るために,既報のプロセスを参考にアノード 酸化を行った試料に熱処理を施す手法を採 用した[2].その後,再度アノード酸化を行 うことで,皮膜底部に溶解性の高いチタニア 層を形成した.得られた試料の皮膜底部を選 択的に溶解除去し,スルーホールメンブレン を得た.また,残存地金に本プロセスを繰り 返すことで,高規則性チタニアスルーホール メンブレンの高効率形成を行った.

3. 結果および考察 図2に本検討で得られ たチタニアスルーホールメンブレンの SEM 像を示す.表面,裏面ともにサイズの均一な 貫通細孔が規則配列している様子が観察で きる.また,残存地金に対して再度アノード 酸化を行った結果,表面から細孔が規則配列 したポーラスチタニアを得ることが可能で あり,熱処理,再アノード酸化,エッチング を行うことで,繰り返しスルーホールチタニ アメンブレンの形成が可能であることが確 認された.

[1] T. Yanagishita and H. Masuda, Electrochim. Acta, 184, 80 (2015).

[2] G. Cha, K. Lee, J. Yoo, M. S. Killian, and P. Schmuki, 179, 423 (2015).







異なる耐食性を示す溶液中で金属上に形成する酸化物皮膜の分析

〇坂入正敏,大谷恭平, Md. Saiful Islam(北大院工)

Analysis of oxide film formed on metals in solutions with different corrosion property <u>Masatoshi Sakairi</u>,¹ Kyohei Otani,¹ and Md. Saiful Islam¹ (Hokkaido University)

1. 目的

各種プラント,循環系配管や温調設備の適切な保全の観点から,金属材料の腐食予測は重要な課題である。 金属材料の腐食速度は,塩化物イオン濃度,pHや溶存酸素濃度に依存するため,これらに着目した研究は多 数報告されている。腐食環境には様々な金属カチオンが存在しているが,これらに着目した研究は少ない。 各種環境における金属材料の腐食予測を実現するためには,金属カチオンによる金属材料の腐食に及ぼす影 響を明らかにすることが必要である。この観点から著者らは,これまでに淡水中の金属材料の腐食に及ぼす 溶液中の金属カチオンの影響を調査し,環境中に存在する金属カチオンの種類により金属材料の耐食性が大 きく異なることを報告した¹⁻³。また,異なる金属カチオンの腐食への影響を評価するために,腐食指標 Yを 提案した。金属カチオン腐食抑制効果は,Yの増大に伴い,腐食速度が減少することを明らかにした²。環境 中に存在する金属カチオンの種類により腐食速度が変化した理由として,金属カチオン由来の表面層が影響 していると推察された。しかし,表面層の化学状態と断面構造は十分に解明されていない。

本研究の目的は,各種金属カチオンを含む異なる耐食性を示す溶液中で鋼表面に形成した表面層の分析を 行い,表面層の化学状態や断面構造を解明することである。

2. 実験

軟鋼板(厚さ 0.7 mm)を 7 mm×7 mm に切り出し, 試料として用いた。SiC 耐水研磨紙により#4000 までの研 磨とコロイダルシリカにより鏡面研磨を行った。研磨後は, 高純度水およびエタノール中で超音波洗浄を行 った。腐食試験には, 1.0 molm⁻³ NaCl, 0.5 molm⁻³ MgCl₂, 0.5 molm⁻³ ZnCl₂の 3 種類の溶液を用いた。金属カ チオンの腐食指標, Y, の値は, Na⁺が 0.26, Mg²⁺が 1.87, Zn²⁺が 6.65 である ⁵。298 K に保持した各溶液に 28.8 ks (8 h)浸漬した。浸漬後の試料表面を X 線光電子分光装置 (XPS) により分析した。分析には Mg Ka X 線源 を用い, スポットサイズは直径 1 mm で, Ar イオンによるエッチングを用いて, Fe, O, Zn, Na, Mg の深さプ ロファイルを測定した。なお, SiO₂のスパッタリングレートを用いて深さに換算した。

3. 結果および考察

Fig.1に,各溶液に浸漬した試料のFe 2p 3/2 スペクトルを示す。図中の線は,下から0nm,5nm,10nmの深 さにける結果である。MgCl₂および ZnCl₂溶液中で形成した皮膜の最表面にFe は存在しないことが分かる。 各元素のナロースペクトルから溶液中のMg²⁺とZn²⁺は鋼の酸化物皮膜に結合して水酸化物を形成すること が,深さプロファイルから各溶液中で形成される表面層の厚さはMgCl₂,NaCl,ZnCl₂の順に薄くなることが 明らかとなった。

(1) K. Otani, M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki, and D. Nagasawa, J. Solid State Electroche., 18, 325 (2014).

(2) K. Otani and M. Sakairi, Corrosion Science, 111, 302-312 (2016).

(3) K. Otani, Md. Saiful Islam, and M. Sakairi, J. Electrochem. Soc., 164, C498 (2017).



Fig. 1 XPS narrow spectra, Fe 2p3/2, at different depth of specimens after immersion tests.

局部光電気化学反応によるチタン酸化物皮膜の変質と表面処理

O金澤友美¹,北川裕一²,中西貴之²,長谷川靖哉²,伏見公志²(北大院総化¹,北大院工²)

Degradation and surface treatment of titanium oxide film by local photo-electrochemical reaction <u>Tomomi Kanazawa</u>,¹ Yuichi Kitagawa,² Takayuki Nakanishi,² Yasuchika Hasegawa,² and Koji Fushimi² (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering,¹ Faculty of Engineering, ² Hokkaido University)

1.目的

チタン酸化物皮膜は n 型の半導体的性質を有し、アノード分極下のチタン電極表面への紫外光照射は光電 気化学反応を誘発する¹。Fushimi らは紫外光照射したチタン酸化物皮膜が下地金属面方位に依存して不均一 変化し、短時間照射により皮膜を介した電荷移動抵抗がわずかに増加することを報告している²。このことは、 紫外光局部照射の効果的な利用により不均一性是正および耐食性向上が可能であることを示唆する。本研究 では、紫外光局部照射によるチタン酸化物皮膜の変質の評価を行った。また、紫外光局部照射を利用したチ タン酸化物皮膜の光電気化学的表面処理を試みた。

2. 実験

試料には純度 99.5% の多結晶チタンを用いた。0.05 M 硫酸水溶液中にて試料をアノード酸化後 (4 V vs. SSE, 3.6 ks 間)、同溶液中、各電位 (1-3 V vs. SSE) に分極した状態で紫外光を局部照射した (波長: 375 nm、ビーム径:約 50 μ m)。照射による電流増加分から求めた電気量 Q (0.5-5 μ C)、すなわち光電気化学反応量が一定値となるよう照射時間を制御した。紫外光照射中の試料表面は消光型エリプソ顕微鏡²によりその場観察した。また、Q が照射位置毎に一定となるように紫外光を試料一部に走査し、その照射部において、微小キャピラリセル法³を用いて電気化学インピーダンス測定を行った (キャピラリ径: 300 μ m、測定電位:開回路電位、重畳電圧: ±10 mV、周波数範囲: 10⁵-10⁻¹ Hz)。

3. 結果および考察

紫外光照射中の試料表面のエリプソ顕微鏡像では、照 射部において皮膜厚さまたは光学定数の変化に由来する 明度変化が見られた。明度は照射初期には増加し、光電 気化学反応量の増加とともに減少に転じた。この皮膜変 質は紫外光照射時の電極電位に依存し、電極電位が高い ほど皮膜変質が促進されることが明らかとなった。紫外 光照射部を顕微ラマン分光法により分析すると、非照射 部はアモルファスであったのに対し、照射部では光電気 化学反応量の増加または電極電位の貴化とともにアナタ ーゼ由来の結晶性ピークが観測された。紫外光非照射部 および照射部において、微小キャピラリセル法により測 定したインピーダンススペクトル(Bode 線図)を図1に 示す。紫外光照射部ではスペクトル形状が変化している ことから、紫外光照射により酸化物皮膜の電子構造が変 化していることが示唆された。



図 1. 微小キャピラリセル法により測定した紫外 光照射部および非照射部におけるインピーダンス スペクトル (Bode 線図)。

- (1) T. Ohtsuka, T. Ohtsuki, J. Electroanal. Chem. 473, 272 (1999).
- (2) K. Fushimi, K. Kurauchi, H. Ikeyama, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Ueda, T. Ohtsuka, J. Solid State Electrochem., 19, 3579 (2015).
- (3) Y. Takabatake, K. Fushimi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, J. Electrochem. Soc., 161, C594 (2014).

局所電気化学測定による金属組織に依存した不働態皮膜の評価

〇中川凌吾¹,北川裕一²,中西貴之²,長谷川靖哉²,伏見公志²(北大院総化¹,北大院工²)

Evaluation of passive film depending on metallographic structure by local electrochemical measurements <u>Ryogo Nakagawa</u>,¹ Yuichi Kitagawa,² Takayuki Nakanishi,² Yasuchika Hasegawa,² and Koji Fushimi² (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering,¹ Faculty of Engineering,² Hokkaido Univ.)

1. 目的

金属表面に形成する不働態皮膜は金属の耐食性に大きく寄与するが、その性質は下地金属の結晶面方位や 金属組織に依存して異なることが報告されてきている¹.ゆえに、高精度な腐食寿命の予測には各結晶面方位 や金属組織上で不働態皮膜の性質を分析する必要がある.本研究では、汎用材料である炭素鋼 S45C の中性 ホウ酸塩緩衝液中でパーライト相上に形成する不働態皮膜の性質について検討した.具体的には、微小キャ ピラリーセル(MCC)法および走査型電気化学顕微鏡(SECM)を用いて皮膜の電気化学的性質について評 価した.

2. 実験

試料には、熱処理した炭素鋼 S45C (0.45 wt%-C, 0.2 wt%-Si, 0.8 wt%-Mn, bal.-Fe)を用いた。表面を鏡面研 磨し、超純水で超音波洗浄後、電気化学測定に供した. MCC 法には内径約 100 μm のキャピラリーを用い、 白金対極および銀/塩化銀参照電極を使用した. pH 8.4 ホウ酸塩緩衝液中にて 1.0 V vs. SHE で 1 時間定電位分 極し、試料のパーライト相およびフェライト相上に不働態皮膜を形成した後、インピーダンス分光測定を行 った. また、三電極式のマクロセルを用いて上述と同様の条件で試料全体に対し不働態皮膜を形成し、SECM 測定により皮膜の電子伝導性を評価した. SECM 測定は 1 mM hydroxymethyl ferrocene (FcMeOH)を含む中性 ホウ酸塩緩衝液中、直径 10 μm の白金微小プローブ電極および試料電極を各々0.8 および 0.1 V vs. SHE に保 持した状態で行った.

3. 結果および考察

MCC 法を用いて形成した不働態皮膜に対して 行ったインピーダンス分光測定により得られた Bode 図を Fig.1 に示す.パーライト相およびフェ ライト相上において,両スペクトルは類似した形 状を示す. また, 10⁵-10⁻² Hz の範囲では1つの時 定数が観測されることから Randles 型等価回路を 用いて電荷移動抵抗 R_{ct}および皮膜の静電容量 C_f を算出した(Table 1). 皮膜形成時,パーライト 相はフェライト相に比して低い電荷移動抵抗を有 し、パーライト相上には電導性の良い皮膜が形成 することが示唆される. また, SECM の結果から パーライト相上には電子伝導性の良い皮膜が形成 したことが示され、これはインピーダンス分光測 定で得られた結果の傾向と一致する.したがって, パーライト相上の不働態皮膜が比較的高い電気化 学反応性を有することは明らかであり、これはパ ーライト相上に形成する皮膜に多くの欠陥が内包 されることが原因であると予想される.

- (1) K. Fushimi, M. Seo et al., ISIJ Int. 39, 4 (1999).
- (2) Y. Takabatake, K. Fushimi et al., *J. Electrochem.* Soc. **164**, 7 (2017).



Fig. 1. Bode plots of the passive films formed on pearlite and ferrite phases at 1.0 V vs. SHE.

Table 1. Average values of charge transfer resistance R_{ct} and film capacitance C_{f} obtained pearlite and ferrite phases.

phase	$R_{\rm ct}$ / M Ω cm ²	$C_{\rm f}/\mu{ m F~cm^{-2}}$
Pearlite	0.46	15
Ferrite	0.65	14

プラズマ窒化処理による硫酸中での純鉄への水素侵入の抑制

〇菅原 優, 工藤 知央, 武藤 泉, 原 信義 (東北大)

Effect of plasma nitriding on hydrogen absorption into pure iron in sulfuric acid. Yu Sugawara, Tomohiro Kudo, Izumi Muto, and Nobuyoshi Hara (Tohoku University)

1. 目的

鋼に水素が侵入すると、脆性的な破壊が起こることがある。耐食性の観点から、亜鉛めっきやカソード防 食等、実用には鋼の電位を下げる処理を行うことも多く、鋼への水素侵入を抑制する対策が必要とされてい る。そこで本研究グループでは、窒化処理に着目した。水素と同じ侵入型元素である窒素を鋼に固溶し、表 面に窒化物層を形成させることで、鋼への水素の侵入を抑制できる可能性がある。本研究では、処理温度が 低く構造制御が容易なプラズマ窒化処理を純鉄に施し、硫酸中における水素侵入挙動を評価した。

2. 実験

厚さ1mmの純鉄(99.99 mass%)を試験片として用いた。1µmのダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨した試験片に、窒素・水素混合ガス雰囲気で1時間プラズマ窒化処理を施した。ガス圧力は600 Paとし、温度は400 ℃となるように制御した。窒化処理後に表面を再度鏡面研磨し、裏面も鉄素地が露出するまで研磨した。裏面にはめっきと蒸着によってパラジウムを成膜し、水素透過試験に供した。水素透過試験にはDevanathan-Stachurski セルを用いた。¹窒化処理を施した表面を水素侵入側とし、0.1 M H₂SO₄中で定電流分極(-10 mA·cm⁻²)を行い水素を侵入させた。水素検出側は、十分にArで脱気した 0.1 M NaOH 中で、0.3 V vs. SHE に保持して水素透過電流を計測した。水素透過試験は室温(298 K)で5時間行った。

3. 結果および考察

プラズマ窒化処理では、窒素と水素の 混合比を変化させることで、窒化層の組 織を制御することができる。本研究の検 討から、 $N_2:H_2=3:1$ のときに γ '相 (Fe₄N) と ϵ 相 (Fe₂₋₃N)で構成される窒化層が形 成し、 $N_2:H_2=1:7$ のときに γ '単相となる ことが分かった。Figure 1に、ナイター ルエッチング後の窒化層の断面顕微鏡 写真を示す。母材側がエッチングされて いるのに対し、エッチングされてない表 面層が窒化物層に相当する。 γ '相と ϵ 相

で構成される窒化層 (N_2 : H_2 =3:1) は 4 µm、y, 単相 の窒化層 (N_2 : H_2 =1:7) は 2 µm 程度の厚さだった。 Figure 2 に、窒化処理を施した純鉄の水素透過電流の 経時変化を示す。未処理材では、約 1.3 µA の定常電 流が計測され、試験終了後まで値は変動しなかった。 窒化処理材は、開始直後に未処理材と比べて低い水 素透過電流が計測され、特に窒化層がy, 相とe相で 構成される場合には、水素透過を 1/100 程度まで抑 制することが分かった。徐々に透過電流が上昇して いるのは、窒化層が溶出し鉄素地が出現することに 起因する。つまり、y, 相とe相で構成される窒化層 は耐水素透過性と耐久性に優れることが分かった。

(1) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, *Proc. Roy. Soc.*, **A270**, 90 (1962).



Fig. 1 Cross sectional surface images of plasma-nitrided specimens. Gas composition: (a)N₂:H₂=3:1, (b)N₂:H₂=1:7.



Fig. 2 Hydrogen permeation current densities for the nitride $(\gamma' + \varepsilon, \gamma')$ and the untreated specimen.

招2F22

Online monitoring of metal dissolution during anodisation of valve metals

OJan Philipp Kollender¹, Achim Walter Hassel^{1,2} (Institute for Chemical Technology of Inorganic Materials¹, CD-Laboratory for Combinatorial Oxide Chemistry² Johannes Kepler University Linz, Altenbergerstrasse 69, 4040 Linz, Austria jan.kollender@jku.at)

Valve metals are non-noble metals which are spontaneously reacting with water or oxygen forming dense oxide layers on their surface. These thin passive layers are protecting the metals from further corrosion. The thickness of the passive layers can be artificially increased for improved corrosion and wear resistance using an electrochemical process called anodisation. It is commonly accepted that the oxide growth during anodisation occurs via ion transport through the oxide film under high field conditions.

Many aspects of the oxide growth process during anodisation of valve metals have been investigated in the past. The most widely used model for description of the oxide growth mechanism during anodisation is the high field model (1). One parameter that cannot be described by the high field model or any other existing model is the metal dissolution during oxide growth. Until now the metal dissolution during anodisation of Ti, Nb and Ta has also never been experimentally observed or quantified. To investigate this phenomenon a flow-type scanning droplet cell microscope (FT-SDCM) which is directly coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (2) was used. Using this technique we investigated the time and potential dependent metal dissolution during anodisation.

In case of Ti we found that only a few percent of the total current is used for generation of soluble Ti species while the majority is probably used for oxide formation. It was additionally found that oxygen evolution which occurs on Ti at higher applied potentials does not increase the dissolution rate. During long-term potentiostatic anodisation experiments, no clear correlation between the measured current and the dissolution rate (as measured by ICP-MS) was observed. While the measured current density was continuously decreasing, the actual dissolution rate stayed rather constant (3).

For tantalum which is typically considered as the most corrosion resistant valve metal we found a spontaneous dissolution rate of about 0.3 pg s⁻¹ cm⁻² in concentrated sulfuric acid. During the electrochemical experiments up to $8V_{SHE}$ less than 0.3% of the total current was used for generation of soluble Ta species reflecting its extremely high level of passivity.

(1) M. M Lohrengel, Mater. Sci. Eng. R. 11, 243 (1993).

- (2) J. P. Kollender, A. I. Mardare, A.W. Hassel et al., J. Electroanal. Chem. 740, 53 (2015).
- (3) J. P. Kollender, A. W. Hassel, ChemElectroChem 4, 1 (2017).

硫酸中での純 Ti および Ti-Nb-Sn 合金の高電位域での電気化学挙動

O井上博之¹, 正橋直哉², 花田修治³ (大阪府大¹, 東北大金研², 東北大³)

Electrochemical Behavior of pure-Ti and Ti-Nb-Sn alloy in Sulfuric Acid at High Potential Region <u>Hiroyuki Inoue</u>,¹ Naoya Masahashi,² and Shuji Hanada³ (Osaka Pref. Univ.,¹ IMR Tohoku Univ.,² Tohoku Univ.³)

1. 目的

インプラント用のチタン材料の骨伝導性を高める方法として,陽極酸化による TiO₂皮膜の表面処理が注目 されている.純チタンやチタン合金の陽極酸化処理は、しばしば 100V を越える高電位域で実施される.し かし、これら材料の高電位域における電気化学挙動は必ずしも明かではない.本研究では、250V に至る高電 位域で、動電位ならびに定電流、定電位の各条件下でチタン電極の陽極酸化を行い、電極電位と電解電流の 変化を測定した.電極の材料には、工業用純チタン(純 Ti)および人骨に近い低いヤング率を有する、 Ti-Nb-Sn 合金¹を用いた.

2. 実験

試験極には、表面が 1cm×2cm、厚さ 1mm の純 Ti および Ti-Nb-Sn 合金の旗型電極を用いた.電源には、 シリーズレギュレータ方式の直流電源(高砂製作所製 GP0500-3R 型)を使用した.溶液は 1M の硫酸とした. 試験極の電位は、ルギン毛管を介して銀-塩化銀参照電極で測定した.対極には大面積のラス網の白金電極を 用いた.動電位での陽極酸化では浴電圧を 10V/min.で増加させた.定電流の場合は、所定の電流密度に相当 するアノード電流を試験極に印加した.定電位では、電源の出力電圧の最大値を所定の値に制限し、定電流 で陽極酸化を実施した.浴電圧が設定の最大値に到達後は、この浴電圧で(つまり定電位条件で)陽極酸化 が進行する.測定した電極電位の IR 損を補正するため、実験毎に試験極とルギン毛管先端の間の溶液抵抗を 実測した.陽極酸化皮膜の結構構造を解析するため、陽極酸化後の試験極表面の XRD パターンを測定した.

3. 結果および考察

Fig,1 に, 動電位条件で純 Ti および Ti-Nb-Sn 合金の試験極 の陽極酸化を行った際の,電位と電流の経時変化を示す.図 の電位は、測定値の IR 損を補正した値をプロットした. 純 Ti の電位データの欠損部は、試験極で発生した酸素ガス がルギン毛管の先端部に付着し, 適切な測定値が得られなか った区間である. Fig,1 に示したとおり, 純 Ti および Ti-Nb-Sn 合金のいずれの試験極も、100V よりも貴な電位域 では,絶縁破壊に対応すると推察される電流振動が観測され た.この振動成分を除いた、定常の電流密度に注目すると、 いずれの電極も、電位が約 170V よりも貴な電位領域では、 より卑な電位領域と比較し,電位変化あたりの電流の増加率 は大きい. 定電位条件で陽極酸化された試験極の XRD パタ ーンは、純 Ti および Ti-Nb-Sn 合金のいずれの場合も、150V で陽極酸化された試験極では、ルチル TiO2 とアナタース TiO2の両方のピークが高い強度で確認された.しかし,200 V 以上で陽極酸化した試験極では,主要なピークはルチルTiO2 に限定された.機構の詳細は不明であるが、170Vよりも貴 な電位領域では、高温相であるルチルが生成し易い条件にあ ると考えられる.また、100Vから170Vの電位域での定常 の電流密度は、純 Ti と比較し Ti-Nb-Sn 合金の方が小さい. 同電位域においては、Ti-Nb-Sn 合金の方が酸化速度は低いと 推察される.

参考文献

(1) 花田修治, まてりあ, 47, 242 (2008).



Fig.1 Change in potential and current density with time during the anodic oxidation of a pure-Ti and a Ti-Nb-Sn electrode in 1M H₂SO₄ when the bath voltages were increased at a constant rate of 10V/min.

欠陥を生成させた 3C-SiC の電気化学特性

〇前田有輝¹, 深見一弘¹, 近藤創介², 檜木達也², 北田 敦¹, 邑瀬邦明¹ (京大院工¹, 京大エネルギー理工研²)

Electrochemistry of 3C-SiC containing irradiation-induced defects Yuki Maeda, Kazuhiro Fukami, Sosuke Kondo, Tatsuya Hinoki, Atsushi Kitada, and Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

1. 目的

SiC (Silicon Carbide)は高昇華点・高強度といった特性を持ち、また優れた化学的安定性を持つためにジルカ ロイに代わる原子炉燃料被覆管の代替材料として注目されている.原子炉環境中では材料に絶えず中性子が 照射され、多くの格子欠陥が生成される.中性子が引き起こす欠陥生成をイオン照射で模擬した実験におい て SiC へ欠陥が生成すると腐食が促進することが報告されている¹.しかし腐食を考える上で必要不可欠な電 気化学挙動についての報告はまだなく、その腐食メカニズムは未解明である.そこで本研究ではイオン照射 により単結晶 3C-SiC 中に格子欠陥を生成させ、その電気化学挙動について調査を行った.

2. 実験

SiC は窒素ドープの n 型 high dope 3C-SiC (111) on Si (111)基板を用いた.イオン照射は京都大学複合ビーム 材料照射装置(DuET)を用い, Si²⁺イオンを 5.1 MeV, 400 °Cで照射した.イオン照射時間は 0.3 min から 300 min まで種々に変化させた.この試料に対し 21 mM HF + 12 mM NH₄F + 0.967 M NH₄Cl 水溶液中において三電極 式セルを用いて電気化学測定を行った.作用極には SiC,対極には Pt,参照極には Ag/AgCl 電極 (sat. KCl) を用いた.電気化学測定はすべて大気圧,常温環境下で行った.SiC が有する半導体特性を考慮し,全ての 電気化学測定を暗所にて行った.

3. 結果および考察

Figure 1 にイオン照射時間を様々に変化させ、欠陥を生成した 3C-SiC のサイクリックボルタモグラムを示 す.イオン未照射(0 min)では掃引した電位域においてほとんど電流は流れていない.一方イオン照射した 試料では照射時間が増加するにつれて還元電流の値が増加し、イオン照射時間が 30 min 以上では還元電流の 増加が飽和した.またイオン照射時間 10 min 以上では酸化電流の立ち上がりも観察された.この挙動の変化 が SiC への欠陥生成によるものであることを確認するために、イオン照射を 10 min 行った後 800 ℃,1000 ℃ に昇温保持をした試料についてサイクリックボルタンメトリーを行った.その結果を Figure 2 に示す.イオ ン照射によって立ち上がっていた酸化電流・還元電流が、昇温保持により減少することが確認された.これ はイオン照射により形成された欠陥が昇温保持により回復したためと考えられ、Figure 1 で確認された変化が SiC 中の欠陥によるものであるということが示唆された.本講演では以上の結果に加えて、還元電流の増加 がどのような反応に起因するものであるかについても議論する.



Figure 1 各照射時間における CV. 掃引 速度は 10 mV sec^{-1} .



Figure 2 昇温保持による CV 挙動の変 化. イオン照射時間 10 分の試料を使用.

⁽¹⁾ S. Kondo et al., Corros. Sci. 112, 402 (2016).

pH センシング CFDE によるマグネシウムのアノード分極における水素発生挙動の評価

〇星 芳直¹, 宮澤 慧¹, 四反田 功^{1,2}, 板垣 昌幸^{1,2} (東理大¹, 東理大総研院²)

Evaluation of hydrogen evolution behavior from Mg during anodic polarization by pH sensing CFDE

Yoshinao Hoshi¹, Kei Miyazawa¹, Isao Shitanda^{1, 2}, and Masayuki Itagaki^{1, 2} (Tokyo University of Science ¹, RIST TUS ²)

1. 目的

Mg は軽量かつ高強度という特長を有するため、大型輸送機器の軽量化に向けた Mg 合金の開発が進んでいる.しかしながら、Mg は腐食速度が大きく、アノード分極中に水素ガスが発生するという特徴がある.この現象は"Negative Difference Effect"¹⁻³と呼ばれており、Mg のアノード溶解と水素発生反応に関する機構は現在も議論されている.一方、Mg はアノード溶解にともない電極近傍の pH が上昇するため、緩衝溶液を用いた電気化学的解析が検討されている⁴⁾.しかしながら、Mg のアノード溶解・水素ガス発生・pH 変化の各々の反応を分離するのは困難であるため、これらの詳細な解析手法が必要となる.そこで本研究では検出極をpH 測定電極(W 電極)としたチャンネルフロー電極セル(pH-CFDE)を開発した.この測定法では、上流に Mg 電極(作用極)、下流に W 電極(検出極)を設置することで Mg のアノード溶解中の pH 変化をモニタリングした.さらに、測定中の Mg 表面を動画撮影⁵⁾することにより表面の溶解および水素ガス発生挙動を評価した.

2. 実験

pH-CFDE では、作用極に Mg (1×4 mm²)、検出極に W 電極(0.1×4 mm²)を用いた.作用極と検出極の距離 は 0.1 mm とした.参照極には飽和銀/塩化銀電極(SSE)、対極には Pt 線を用いた.この測定では、セルの内部 に流れる電解液は層流条件を満たしており、作用極近傍の電解液の pH を一定としている.さらに、対極を 作用極よりも下流に設置し、電解液は廃液処理するため、対極におけるガス発生に起因する pH 変化の影響 はない.電解液には窒素ガスによって溶存酸素を脱気した 0.1 M の硫酸ナトリウム水溶液 (pH=5.9)を用いた.アノード分極曲線の測定は自然電位から-1.30 V vs. SSE まで Mg 電極をアノード方向に 20 mV min⁻¹の走 査速度で電位走査した.また、参照極に対する W 電極の電極電位を測定することで pH 測定をおこなった.

3. 結果および考察

Mgのアノード分極中における Mg 表面の動画撮影から, アノード分極初期は表面の大きな変化が見られないことがわかった. 貴な電位に分極されると, アノード電流の大きな立ち上がりとともに表面には黒い腐食サイトが発生し, 激しい溶解とともに表面全体に腐食サイトが広がることが確認できた. また, 水素ガスは腐食サイト発生とともに小さな気泡として観察され, 表面の溶解が激しくなるとともに大きな気泡が確認できた. 一方, アノード分極中にモニタリングしている pH は, Mg の表面が健全なときには pH は一定の値を示していた. 表面に腐食サイトが現れ, 水素発生が起きると, pH は上昇を続けたことから, pH は水素発生挙動と相関があることが示唆された. このときの水素発生速度を有限要素法によるシミュレーションにより見積もると, アノード分極中における Mg の水素発生速度は約 10⁻⁶ mol cm⁻² s⁻¹となり, 既報とよい一致を示した⁹.

謝辞

本研究は公益財団法人東京応化科学技術振興財団の助成を受けて行った成果である.

参考文献

1) R. P. Hamlen, E. C. Jerabek, J. C. Ruzzo, E. G. Siwek, J. Electrochem. Soc., 116, 1588-1592 (1969).

- 2) G. Song, A. Atrens, D. St John, X. Wu, J. Nairn, Corros. Sci., 39, 1981-2004 (1997).
- 3) G. S. Frankel, A. Samaniego, N. Birbilis, Corros. Sci., 70, 104-111 (2013).
- 4) L. Rossrucker et al., J. Electrochem. Soc., 162, C333-C339 (2015).
- 5) Y. Hoshi, T. Oda, I. Shitanda, and M. Itagaki, J. Electrochem. Soc., 163, C450-C452 (2017).
- 6) Y. Hoshi, R. Takemiya, I. Shitanda, M. Itagaki, J. Electrochem. Soc., 163, C303-C305 (2016).

淡水中における錫めっき銅の孔食に対する電気化学的評価

O熊谷健吾¹,星 芳直¹,四反田 功^{1,2},板垣昌幸^{1,2},高見千保美³ (東理大理工¹,東理大総研院²,東邦ガス³)

Electrochemical Evaluation of Pitting Corrosion of Tin-plated copper in Freshwater <u>Kengo Kumagai</u>,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda^{1,2}, Masayuki Itagaki,^{1,2} and Chihomi Takami³ (¹Tokyo University of Science, ²RIST TUS, ³TOHO GAS Co., Ltd.)

1. 目的

銅は熱伝導性,加工性に優れているため,給水・給湯配管などに用いられているが,水質環境によっては 孔食などの局部腐食が問題となっている¹⁻³⁾.淡水環境下での腐食問題の解決策として,銅管内面に純錫を被 覆する表面処理を行うことで,銅管の耐食性が大幅に向上することが報告されている⁴⁾.一方,淡水中にお ける錫めっき銅の腐食挙動についての詳細な評価は,防食効果をさらに高めるために重要な知見となる.本 研究では,電気化学インピーダンス法によって,錫めっき銅の腐食挙動について詳細に検討した.

2. 実験

電気化学測定は3電極法で行った.作用極には錫電極および錫めっき銅電極を用いた.対極には白金線, 参照極には飽和 KCl/銀/塩化銀電極 (SSE)を用いた.アノード分極曲線の測定では,浸漬電位から貴方向に 100 mV min⁻¹で 0.5 V vs. SSE まで電位を走査した.電解液は淡水を模擬するために,NaCl,Na₂SO₄および NaHCO₃を用いて任意の濃度に調製した.電気化学インピーダンスの測定では,10 mM NaCl 溶液を用い,測 定周波数を 10 kHz から 100 mHz,電位振幅を 10 mV,対数掃引を1桁5点とし,100 回繰り返し測定するこ とで 3D インピーダンスを測定した.測定電位は,孔食が発生する-200 mV vs. SSE に保持した.

3. 結果および考察

10 mM NaCl 溶液における錫電極のアノード分極曲線を Fig. 1 に示す. -200 mV vs. SSE 付近から電流値が急 激に上昇しているのは、錫の溶解に伴いピットが発生したためである.次に、-200 mV vs. SSE における錫電 極の 3D インピーダンス測定結果を Fig. 2 に示す.高周波数領域における容量性半円は電荷移動抵抗および電 気二重層容量に起因し、低周波数領域における誘導性半円および容量性半円は電極素反応に起因したファラ デーインピーダンスであると考えられる.時間が経過するにつれて電荷移動抵抗が小さくなっていることが わかる.これは、ピットが成長したことに伴い反応表面積が増えたことに起因すると考えられる.また、低 周波数領域における誘導性半円および容量性半円は時間が経過するにつれ、容量性半円の時定数が小さくな り、誘導性半円に 2 つの時定数が出現した.これらの結果を基に反応機構を検討した.詳細は当日報告する.



Fig. 1. 10 mM NaCl溶液における錫電極のアノード分極曲線 Fig. 2. 10 mM NaCl溶液における錫電極の3Dインピーダンス(-200 mV)

参考文献

- (1) S. Yamauchi, and S. Sato, Boshoku-gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 30 469 (1981).
- (2) Y. Hoshi, K. Ochi, I. Shitanda, M. Itagaki, K. Sekiguchi, Y. Hirata, and T. Hishinuma, Zairyo-to-Kankyo, 65 88 (2016).
- (3) Y. Hoshi, R. Kobayashi, I. Shitanda, M. Itagaki, Y. Hirata, and T. Hishinuma, Zairyo-to-Kankyo, 65 159 (2016).
- (4) T. Atsumi, Y.Yamada, J. Ito, and K. Nagata, *Journal of the Japan Copper and Brass Reserch Association*, **33** 48 (1994).

模擬生体環境で定荷重を付与した 316L ステンレス鋼の腐食挙動に タンパク質が及ぼす影響

〇海瀬祐太,宮部さやか,藤本慎司(大阪大学)

The Effect of Proteins on Corrosion Behavior of Type 316L Stainless Steel under Constant Load in Simulated Body Environment <u>Yuta Kaise</u>, Sayaka Miyabe, and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

1. 目的

生体内は、引っ張りや圧縮応力、摩耗などの力学的要因と無機イオンやタンパク質、細胞などの化学的要因が相乗作用を及ぼす複合環境である。医療用金属材料として用いられている 316L ステンレス鋼は表面に不働態皮膜を形成し高い耐食性を有しているが、変形により不働態皮膜が破壊され、体液と新生面が接触すると金属溶解や局部腐食を生じることがある。我々の研究グループは、316L ステンレス鋼に急速ひずみを付与して不働態皮膜を破壊した際にタンパク質や細胞が再不働態化を抑制することを明らかにしてきた¹。しかし、静的応力下で遅い変形が生じる際のステンレス鋼の腐食挙動にタンパク質が及ぼす影響は明らかになっていない。そこで本研究では、模擬体液中で試料に静的応力を付与し、変形およびタンパク質が 316L ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす影響を調査した。

2. 実験

2 mm 厚の 316L ステンレス鋼板から切り出した引っ張り試験片(ゲージ部寸法: $20 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$)をオートクレ ーブ滅菌し、タンパク質非含有溶液(α -MEM(Minimum Essential Medium))またはタンパク質含有溶液 (α -MEM+10 vol.% FBS(Fetal Bovine Serum; ウシ胎児血清))に1日浸漬させた(α -MEM 試料、 α -MEM+FBS 試 料)。これらの試料に、定荷重試験機を用いて模擬体液(約 37℃、5% CO₂に保持した α -MEM または α -MEM+10 vol.% FBS)中で 5×10² MPa の引っ張り応力を付与し、応力付与前後の試料の腐食電位を所定の期間測定した。 また比較のために、応力を付与しない試料の腐食電位も測定した。

3. 結果および考察

α-MEM 試料および α-MEM+FBS 試料の応力付与後 24 時間までの 腐食電位の経時変化を Fig. 1 (a)、Fig. 2 (a)に示す。応力付与開始とと もに両試料とも腐食電位は降下し、付与した応力が 5×10^2 MPa に達 した時(Time = 0)に腐食電位は最も低くなり、その後ただちに回復し 始めた。しかし、タンパク質の有無により Time = 0 以降の腐食電位 の挙動に差異が認められた。すなわち、α-MEM 試料の腐食電位は応 力の有無に関わらず同様の挙動を示したが、α-MEM+FBS 試料の腐 食電位は応力付与した方が低い値を示した。

試験期間中、試料はクリープ変形し不働態皮膜破壊が継続的に生 じているが、Time = 4 h ではひずみ速度が 10⁻⁷程度とクリープ変形の 速度は小さく、α-MEM 試料の場合、変形により露出した新生面はた だちに再不働態化され、静的応力の付与は腐食電位に影響を及ぼさ なかったと考えられる。一方で、α-MEM+FBS 試料の場合、試料に 接着したタンパク質が新生面の再不働態化を阻害し金属溶解を促進 させたため、静的応力の影響で腐食電位が低下したと考えられる。 (1) K. Doi, S. Miyabe, and S. Fujimoto, J. Soc. Mater. Sci., Jpn.64 (12) (2015) 981-988.





Time, t / hFig.2 Open circuit potentials of Type 316L stainless in α -MEM+10 vol.% FBS : (a) under stressed condition ($0 \le t$), and (b) under non-stressed condition.
乾湿繰り返し環境における二相ステンレス鋼の孔食特性

○西方 篤, Li Mingyang, 大井 梓, 多田英司(東工大)

Pitting Corrosion Property of Dual-phase Stainless Steels under Cyclic Wet-dry Conditions <u>Atsushi Nishikata</u>, Li Mingyang, Azusa Ooi and Eiji Tada (Tokyo Inst. of Tech.)

1. 目的

海浜大気環境のステンレス鋼表面には塩化物イオンを含む液滴が形成され,乾湿繰り返しにより液滴中の 塩化物イオン濃度が大きく変化するため,孔食の発生と再不働態化が繰り返すことが知られている¹⁹. すな わち,湿度の低下により塩化物イオンが上昇し,ある湿度(RH_{pit})まで下がると孔食の臨界濃度([CI]_{pi})に 達し孔食が発生する.また,その後の湿度の上昇により塩化物イオン濃度は低下し,ある湿度(RH_{rep})まで 上がると再不働態化の臨界濃度([CI]_{rep})に達し孔食は再不働態化する.本研究では,二相ステンレス鋼 SUS329J3Lの乾湿繰り返し過程での孔食発生と再不働態化をモニタリングして,それらの臨界湿度を決定す る.

2. 実験

供試体 SUS329J3L の化学組成(mass%) は以下の通りである. C:0.02, Si:0.37, Mn:0.92, P:0.023, S:0.001, Ni:5.25, Cr:22.51, Mo:3.10, N:0.18

孔食のモニタリング用のセルを Fig.1 に示す. 80 mm×35 mm のステンレス鋼板(SS)2 枚を平行に置き,その上に,1.0 M MgCl₂の液滴 50 µL をそれぞれ 5 滴ピペットで載せ,恒温恒湿槽中で乾湿繰り返しを行った. 乾湿繰り返しは,高湿度 95%と低湿度 35%(あるいは 45%)の間を 5%RH/h の速度で 6 回サイクルした. 温度は 25℃一定とした.その間,Ag 細線と SS 間の電位差を連続的に測定することにより,同時に 10 個の 液滴下での孔食発生・再不働態化のモニタリングを行った.

3. 結果および考察

電位モニタリングの結果,湿度を下げる過程で孔食発生による急激な 電位降下が観察され、また、湿度を上げる過程で再不働態化による急激 な電位上昇が観察された.これらの測定結果から孔食発生の臨界湿度 RH_{pit}は54~35%(平均40%)の範囲にあり、一方、再不働態化の臨界 湿度 RH_{rep}は36~56%(平均46%)となり、オーステナイト系ステンレ ス鋼である SUS304 やフェライト系ステンレス鋼である SUS430より低 い臨界湿度となった.これにより SUS329 はこれらのステンレス鋼より 高い塩化物イオン濃度で孔食発生および再不働態化する.すなわち、こ の結果は SUS329 が海浜大気環境でより高い孔食特性を示すことを示 唆している.

参考文献

(1) C. Cheng, L. I. Klinkenberg, Y. Ise, J. Zhao1, E. Tada, A. Nishikata, *Corros. Sci.* **118**, 217 (2017).

(2) T. V. Nam, S. Hastuty, E. Tada, A. Nishikata, *Mater. Trans.* 56, 1219 (2015).

(3) T. V. Nam, H. Nakamura, E. Tada, A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.* 162, C419 (2015).

- (4) S. Hastuty, E. Tada, A. Nishikata, Y. Tsutsumi, T. Hanawa, ISIJ, 54, 199 (2014).
- (5) S. Hastuty, A. Nishikata, T. Tsuru, ISIJ, 52, 867 (2012).
- (6) S. Hastuty, A.Nishikata, T.Tsuru, Corros. Sci. 52, 2035 (2010).
- (7) Y.Tsutsumi, A.Nishikata, T.Tsuru, Corros. Sci. 49, 1394 (2007).
- (8) Y.Tsutsumi, A.Nishikata, T.Tsuru, J. Electrochem. Soc. 153, B278 (2006).
- (9) Y.Tsutsumi, A.Nishikata, T.Tsuru, J. Electrochem. Soc. 152, B358 (2005).



Fig. 1 Schematic diagram of cells for monitoring pitting corrosion; (a) top view and (b) side view. (1) Stainless steel sheets, (2) MgCl₂ solution film, (3) Ag wire for reference electrode, (4) insulating tape (0.1 mm thickness) as spacer between Ag wire and stainless steel, (5) acrylic plate, and (6) weight to strain Ag wire.

めっき法によるアルカリ水電解用高性能電極の創製

〇今野七月¹,吉原佐知雄¹(宇都宮大院工¹)

Creation of high performance electrode for alkaline water electrolysis by plating method <u>Nazuki Konno¹</u>, Sachio Yoshihara¹ (Grad. School of Eng, Utsunomiya Univ¹)

1. 目的

世界的な環境問題への意識の高まりから、次世代のエネルギー媒体として注目されているのが、水素である。しかし、現在におけるエネルギー需要を満たすことの出来る安価で大量の水素を製造する技術の開発には至っていない。本研究はアルカリ水電解で用いられるカソード、アノード電極に、合金めっき処理を施すことによって電極の高触媒活性・高耐食性化を目指したものである。合金材料として Fe に着目し、基板上に電析させ合金めっき電極とした。水電解にはリニアスイープボルタンメトリー(LSV) 測定を用いて、その電極特性の評価を行った。

2. 実験方法

対極に Ni 板、作用極にステンレス基板(SUS430)を使用し、定電流電解法により、2 種の Fe-Ni-W①, Fe-Ni-W②合金めっきを施した。めっき皮膜の組成分析には、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)を用い た。LSV 測定では、作用極に作製した合金めっき電極、対極に Pt 電極、参照電極には SCE 飽和 KCl を 使用した。走査範囲をカソード -0.5~-1.5 V vs. SCE, アノード-0.3~0.7 V vs. SCE とし、試験溶液には 30 wt% KOH 水溶液を使用した。

3. 結果および考察

EDX により得られた Fe-Ni-W①, Fe-Ni-W②合金めっきの元 表 合金めっき皮膜の元素組成 (wt%) 素組成を表に示す。Fe-Ni-W②合金めっき電極は Fe-Ni-W①合金 Fe Ni W O

素組成を表に示す。Fe-Ni-W(2)合金めっき電極は Fe-Ni-W(1)合金 めっき電極よりも Fe の含有量が多く、W の含有量が少ない合金 めっきとした。

	Fe	Ni	W	0
Fe-Ni-W①	29.4	24.2	42.7	3.7
Fe-Ni-W2	57.7	11.3	14.9	16.1

カソード、アノードについてのLSV 測定の結果を図1,2に示す。

カソードでは Fe-Ni-W②合金めっき電極の水素触媒活性が良好であり、アノードでは Fe-Ni-W①合金めっき電極の酸素触媒活性が良好であることがわかった。Fe-Ni-W②合金めっき電極は酸素含有量が多いことから、めっき皮膜中に金属酸化物を多く含んでおり、水素発生を阻害する電解液中の水酸化物イオンを吸着し、水素発生を促進していると考えられる。一方、酸素発生では金属酸化物に強く吸着した水酸化物イオンのアノード反応が遅くなることで、酸素発生を抑制していると考えられる。





1) Ming Gong *et al.*, *Nature communications*, **5**, 4695, 2014.

Mg 合金への Cu プレコーティング活性化処理の最適化

O渡邊 純平, 池田 和樹, 小泉 均, 安住 和久 (北海道大学大学院)

Optimization of Cu Pre-coating Activation Treatment for Mg alloy Jumpei Watanabe Kazuki Ikeda, Hitoshi Koizumi and Kazuhisa Azumi (Hokkaido University)

1. 目的

Mg 合金は軽量で高比強度,減震性,導電性,熱伝導性,生体親和性,リサイクル性などに優れ,資源量も 豊富なことから,航空・自動車などの運輸機器や通信用携帯機器などでの利用拡大が望まれているが,耐食性 が著しく低いため,合金表面に緻密な耐食性保護層を形成して耐環境性を向上させる必要がある。Mg 合金 に典型的な NaCl-KCl-AlCl₃3元系溶融塩浴から耐食性 Al めっきを行う場合,表面皮膜の影響除去,高温の 浴中での表面保護,表面電析活性の付与のために,表面を Zn で置換するジンケート処理法が用いられる。我々 は典型的な Mg 合金である AZ91D に対してこれらの要請を満たすジンケート前処理法を開発した。この手法 では、ジンケート前処理の前段階として Cu 微粒子析出による活性化処理を施し,続くジンケート処理におけ る Zn 析出核とする。また単純浸漬によるジンケート処理後にカソード分極を行うことで Zn 膜を厚膜化し Mg 合金表面を高温の溶融塩浴から保護する。これらの処理は AZ91D に対しては効果的であったが, AD31 では不十分であった。そこで本研究では、AZ31 に対するこれらの前処理条件の最適化に関して検討した。

2. 実験

AZ31 合金を 30×5×6 mm に切り出し, #1500 エメリー紙で機械研磨後に続いて洗浄,酸洗,活性化処理, ジンケート処理,Zn 電析を行った.活性化処理ではCu 微粒子を置換析出させるが,このときCu の析出を 促すために単純浸漬に続いて定電位カソード分極を追加した。またZn 電析では定電流パルス電解(-10 mA cm⁻², $t_{on} = t_{off} = 0.5 \text{ s}$)を行った。電解操作にはPt またはZn 対極,Ag/AgCl 参照電極,電解装置(Iviumstat) を用いた。処理後の試料表面をFE-SEM で観察した。

3. 結果および考察

活性化処理では、Cu 微粒子を高密度かつ均一に Mg 合金表面に置換析出させる必要がある。特に AZ31 で は AZ91D に比べて Cu 析出が起こりにくい。AZ31 に適した Cu 微粒子析出条件を明らかにするため、先行研 究では、Cu²⁺イオン濃度 [0.15, 0.3, 0.6×10⁻³ mol dm⁻³],浴温度 [室温, 45, 65, 75°C] を変えて調査し、最 適濃度 0.3 mM、最適温度 65℃を得た。また Cu 微粒子析出をさらに促進するため、単純浸漬に続けて定電位 カソード分極を行った.図1 は活性化処理時に (a)単純浸漬のみ(120s) (b)単純浸漬(10s)に続いてカソード分 極(-1.85 V, 10s) を行った試料に対し、ジンケート処理(単純浸漬のみ)を施した後の SEM 像である。Zn 置 換析出は反応活性の低い Mg 合金表面よりも Cu 微粒子上で起こるため、活性化処理における Cu 置換析出の 状態が Zn の析出状態に反映する。図1 では、カソード分極を施すことにより Cu 微粒子析出が促進された結 果,Zn 析出密度が向上していることが確認できる。図2 に示したジンケート処理中の浸漬電位の経時変化で も、カソード分極によりジンケート処理時間が短縮化されたことから、Cu 微粒子析出が促進されたことが確 認できる。



図1. ジンケート処理後の SEM 像。活性化処理時 **図2.** ジンケート処理の電位変化 のカソード還元時間:左 0s,右 10s

G 場 숲

第 1 日 1G01-1G32

酸化物固体電解質の通電焼結体におけるリチウムイオン伝導性

〇奥村豊旗,田港聡,竹内友成,小林弘典(産総研)

Lithium-Ion Conductivity of Oxide Electrolyte Sintered by Spark Plasma Sintering Process <u>Toyoki Okumura</u>, Sou Taminato, Tomonari Takeuchi, and Hironori Kobayashi (AIST)

1. 目的

リチウムイオン伝導性酸化物では、粒界における抵抗が焼結体の全導電率の低下に寄与することが知られている。そのため、この粒界抵抗の制御は、例えばバルク型全固体電池の出力特性の向上において重要である。通電焼結(SPS)は、セラミックス粉体に圧力を加えながらパルス電流を印加し、緻密焼結体を作製する手法である[1]。従来の方法に比べて焼結体組織が微細化するため、誘電性や機械的特性といった粒界における物性を利用した機能性セラミックスの作製方法の一つとして報告されている[2,3]。本研究では、複数の酸化物固体電解質を通電焼結法によって焼結した際の微細構造とリチウムイオン伝導性について調べた。

2. 実験

酸化物固体電解質には、Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O₃ (Li₂CO₃型構造)とLi_{3.5}Ge_{0.75}S_{0.25}O₄ (γ-Li₃PO₄型構造)、Li_{3.75}Ge_{0.75}P_{0.25}O₄ (γ-Li₃PO₄型構造)を用意した。それぞれ固相反応法により単相を合成し、さらに振動ミルにて粉砕することで 平均粒径を1µm 程度とした。得られた粉末試料を、通電焼結装置を用いて 30 MPa で加圧しながら1分間熱 処理(450-650 °C, Ar 中)することで通電焼結体ペレットを作製した。また比較として、粉体を 800 MPa で 一軸加圧成型し、電気炉で2時間熱処理(650-1000 °C, O₂ flow 下)した焼結体ペレットも作製した。焼結体 ペレット表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像より微細構造を観察した。また、室温・Ar 雰囲気にて交流インピ ーダンス測定を行い、リチウムイオン伝導性を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に(a) Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O₃ と(b) Li_{3.5}Ge_{0.75}S_{0.25}O₄、(c) Li_{3.75}Ge_{0.75}P_{0.25}O₄の焼結体表面の SEM 像を示す。いずれの酸化物固体電解質においても、電気炉焼結体では焼結後に粒成長が観察される。一方で、通電焼結体では、短い焼結時間において粒界が接合するため、微細な組織を有することがわかった。

Fig. 2 に上記 2 種類の焼結方法で作製した(a) Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O₃ と (b) Li_{3.5}Ge_{0.75}S_{0.25}O₄ 、 (c) Li_{3.75}Ge_{0.75}P_{0.25}O₄ のペレットにおけるナイキストプ ロットの違いを示す。いずれの酸化物固体電解質に おいても、電気炉焼結体では低周波数側と高周波数



Fig. 1. Surficial SEM images for (a) $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$, (b) $Li_{3.5}Ge_{0.75}S_{0.25}O_4$, and (c) $Li_{3.75}Ge_{0.75}P_{0.25}O_4$ sintered in conventional furnace and by SPS process.

側にそれぞれ2つの抵抗成分が確認された。一方、通電焼結体では、低周波数側の抵抗成分の寄与のみが減 少しており、高周波数側の抵抗成分が支配的であった。このことから、通電焼結法により酸化物固体電解質 粉末を焼結することで、粒界抵抗を低減できることが明らかになった。



Fig. 2. Nyquist plots for (a) $Li_{2,2}C_{0,8}B_{0,2}O_3$, (b) $Li_{3.5}Ge_{0.75}S_{0.25}O_4$, and (c) $Li_{3.75}Ge_{0.75}P_{0.25}O_4$ sintered in conventional furnace (gray circles) and by SPS process (black circles).

(1) M. Tokita, J. Soc. *Powder Tech. Jpn.*, 30 (1993) 790-804., (2) T. Takeuchi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 939-943., (3) T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A455-A461.

NbTi(PO₄)₃系材料の電極特性と充放電過程の平均・局所構造

O松永 康佑¹, 北村 尚斗¹, 石田 直哉¹, 井手本 康¹ (東理大理工¹)

Electrode Characteristics and Average/Local Structure during Charge and Discharge Process of NbTi(PO₄)₃-based material. K.Matsunaga¹, N.Kitamura¹, N.Ishida¹ and Y.Idemoto² (Tokyo University of Science¹)

1. 目的

Li イオン二次電池は小型電子機器用の電源として幅広く使用されてきたが、近年、電気自動車等への用途の拡大に伴い、安全性の確保や安価な材料の利用が求められている。このような材料の候補として、オリビン型構造を有する LiFePO4 をはじめとしたオキソ酸塩系正極材料の研究・開発が精力的に進められている。このような背景から、本研究では NASICON 型を有するリン酸塩に着目した。NASICON 型構造は、その空孔サイトにカチオンを挿入することが可能であり、高速イオン拡散が期待できる。そこで NbTi(PO4)3を固相法にて合成し、LIB 用正極材料としての電極特性と放射光 X線・中性子回折測定による結晶構造の検討を行った。また、カチオン種の影響を検討するため V を置換した NbTi_{1-x}V_x(PO4)3 も合成し、同様の評価を行った。さらに、リチウムイオンの伝導機構を結晶構造の観点から考察するため、放充電過程の結晶構造解析と、BVS(Bond Valence Sum)マッピングによる伝導経路の検討、第一原理計算を用いた Li⁺の挿入サイトの検討を行った。

2. 実験方法

NbTi_{1-x}V_x(PO₄)₃(x=0,0.1,0.15,0.2)は固相法によって合成した。出発原料として Nb₂O₅,TiO₂,V₂O₅, NH₄H₂PO₄ を用い、乳鉢にて 2 時間湿式混合した。その後、200℃焼成(Air, 12h)、600℃焼成(Air, 6h)、900℃焼成(Air, 15h)、 1000℃焼成(Air, 5h)で焼成した後、無置換体は 1300℃, Air, 1h、V 置換体は 1200℃, Air, 1h の条件で焼成した。 また、合成した試料について、X 線回折測定により相の同定及び格子定数の算出を行った。さらに、電極特 性の評価と Li 挿入後の結晶構造を検討するため、NbTi_{1-x}V_x(PO₄)₃ と導電材の SUPER C65、結着材の PVdF を 重量比 80:10:10 で混合して正極を作製し、負極に金属 Li、電解液に 1 mol/L LiPF₆-EC:DMC(体積比 1:2)を用い て、二電極式の HS セルにより放充電試験を行った。なお、放充電試験の条件は、室温、定電流 5 mA/g(約 0.2 C レート)、カットオフ電位 1.4~4.0 V vs. Li/Li⁺とした。これらの試料の結晶構造とリチウムイオンの拡散経 路を明らかにするため、室温において放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)および中性子回折測定(SPICA, J-PARC)を行った。得られた回折データを用い、まず Rietveld 解析(RIETAN-FP)により結晶構造を解析した。 次に、精密化した結晶構造を用いた BVS マッピングにより、ホスト構造中の Li⁺の存在し得る位置を可視化 し、伝導機構を考察した。さらに、第一原理計算を用いた構造緩和と放射光 X 線全散乱測定により得られた データを解析することにより、Nb, Ti の分布と Li の挿入サイトについて考察した。

3. 結果

合成した試料について XRD 測定を行った結果、いずれの試料も主要なピークは NASICON 型構造に帰属で き、ほぼ単一相であった。また、V 置換体については格子定数が増加する傾向が見られた。無置換体につい て放充電試験を行った結果、118 mAh/g の初期放電容量が得られた。一方、V 置換体については初期放電容 量が増加する傾向が見られた。これは V 置換により間隙が大きくなったことにより Li⁺の挿入量が増加した

ためと考えられる。これらの試料の結晶構造を検討す るため、放射光X線回折パターンを用いたRietveld解 析を行った。空間群をR-3cとして解析を行った結果、 いずれの試料も良いフィッティング結果を得ること ができた。また、放電後についてもNASICON型構造 を保持していることがわかった(Fig. 1)。次に、 NbTi(PO₄)₃のホスト構造中にLi⁺が存在し得る位置と 伝導経路を明らかにするため、BVSマッピングを行っ た。これらの解析の結果、Nb(Ti)O₆八面体とPO₄四面 体が頂点共有し3次元的配列をしているために、結晶 構造中に大きな空隙を有していることが確認され、こ の位置を伝導経路としてLi⁺が伝導することが示唆さ れた。



Fig.1 NbTi(PO₄)₃ after Li⁺ intercalation

フッ素を部分置換した MoO3 ナノ粒子の電気化学特性と結晶・電子構造の関係

〇久 貴行, 北村 尚斗, 石田 直哉, 井手本 康 (東理大理工)

Relationship between electrochemical properties and crystalline / electronic structure of MoO₃ nanoparticles partially substituted with fluorine

Takayuki Hisa, Naoto Kitamura, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

リチウムイオン電池の用途の多様化に伴い、新たな高容量電極材料の開発が期待されている。Moを含む酸 化物はこのような候補材料の1つであり、近年、新規材料探索が進められている。このような背景から、本 研究では本研究では MoO₃ に着目した。この物質は合成条件に応じてトンネル型構造(六方晶)あるいは層状 構造(直方晶)となり、高い理論容量(372 mAh/g)を有することが知られている。また、電池材料において酸素 を部分的にフッ素に置換することで電池特性の向上が見られたことが報告されている¹⁾。そこで、本研究で は六方晶と直方晶の MoO₃ ナノ粒子を部分的にフッ化させ、その電極特性を評価することを目的とした。ま た、無置換体とフッ素置換体について放射光 X 線回折、中性子回折測定及び XAFS 測定の結果を用いて結晶・ 電子構造解析を行うことで、結晶・電子構造と電極特性の関係について検討した。

2. 実験

MoO₃は水熱合成法により合成した。(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (AHM)1.5 g を秤量し、蒸留水 50 mL に完全に溶 解させた後、添加剤としてポリエチレングリコール(PEG)1.68 g を加えた。その後、超音波処理を行い、硝酸 により pH 2~3 に調製した後、水熱合成(200 ℃、20 h)を行うことで h- MoO₃を得た。得られた h- MoO₃を乾 燥(100 ℃、24 h)させ、フッ化水素アンモニウム(NH₄F·HF)を所定の比で混合し、大気雰囲気下で焼成(450 ℃、 5 h)することでフッ素置換体を合成した。得られた試料について、粉末 X 線回折(XRD)により相の同定と格子 定数の算出を行い、SEM による粒子形態の観察と粒度分布測定を行った。さらに、XPS により、フッ素置換 体の元素分析を行った。電極特性は二電極式の HS セルを用いて行った。正極活物質 MoO_{3*}F_x、導電材 SUPER C65、結着材 PVdF を重量比 80:10:10 で混合し、AI 箔に塗布したものを正極とし、負極に金属リチウム、電 解液に 1 mol/L LiPF₆-EC:DMC(体積比 1:2)、セパレーターにポリプロピレンフィルムを用いた。放充電試験は 25 ℃、定電流 5 mA/g(約 0.2 C レート)、カットオフ電位 1.4~3.4 V vs. Li/Li⁺により行った。結晶構造解析は放 射光 X 線回折(BL19B2, SPring-8)の結果を用いてリートベルト解析(Rietan-FP)を行った。

3. 結果および考察

水熱法により得られた生成物について高温 XRD を用いて測定した結果、室温付近では主要なピークは六 方晶(S.G.: P6₃)の h-MoO₃に帰属されたが、400 ℃で加熱すると主相は直方晶(S.G.: Pbnm)の α-MoO₃ へ相転 移することが明らかになった。また、TG-DTA により相転移温度は 320 ℃付近であることを確認した。SEM による粒子形態観察と粒度分布測定の結果、h-MoO₃とα-MoO₃はいずれも約 200 nm のナノ粒子であった。ま た、水熱合成前の溶液を超音波処理することで、凝集を抑制することができた。XPS 測定により α-MoO₃ を 部分フッ化した試料(MoO_{3-x}F_x)ではフッ素由来のピークを観測することができたが、Fig. 1 に示す XANES 測

定結果よりフッ素置換による Mo の価数変化は見られなかった。これらの試料について放充電測を行った結果、 α -MoO₃に比べ h-MoO₃では高い初期放電容量を示した。また、MoO_{3-x}F_xナノ粒子では無置換体と比較して電池特性の改善が示唆された。このような電極特性の変化の要因を検討するため、放射光X線回折の結果を用いてリートベルト法による結晶構造解析を行った。

1.2 ı ∕a. u. 1.0 Vormalized Absorption MoO₂ Standard 0.8 ·-··· MoO₃ Standard α-MoO_{3-x}F_x (x=0.05) 0.6 x-MoO_{3-x}F_x (x=0.2) 0.4 0.2 0.0 20.05 20.00 20.10 20.15 20.20x10³ Photon Energy / eV

参考文献

1) P. Yue, Z. Wang, H. Guo, X. Xiong, X. Li, *Electrochim. Acta*, **92**, 1 (2013).

Fig. 1 XANES spectra at Mo K-edge for α -MoO_{3-x}F_x (x = 0.05, 0.2).

臭化ヨウ化銀ナノ粒子における超イオン伝導相の室温安定化

O山本貴之¹, 小林浩和², 山本知一³, 松村 晶³, 久保田佳基⁴, 北川 宏² (名古屋大¹, 京都大², 九州大³, 大阪府立大⁴)

Room-Temperature Stabilization of the Superionic Conducting Phase of Silver Bromide Iodide Nanoparticles <u>Takayuki Yamamoto</u>,¹ Hirokazu Kobayashi,² Tomokazu Yamamoto,³ Syo Matsumura,³ Yoshiki Kubota,⁴ and Hiroshi Kitagawa² (Nagoya Univ.,¹ Kyoto Univ.,² Kyushu Univ.,³ Osaka Pref. Univ.,⁴)

1. 目的

高性能・高安全な全固体型電池の実現のためには、現行の液体電解質に代わる固体電解質材料の開発が必要である。ヨウ化銀の高温相である α 相は 1 S/cm を越える非常に高い銀イオン伝導性を示すことから、イオン伝導体としての研究が古くから行われている。しかし、バルクのヨウ化銀は 147 °C 以下で β/γ 相に相転移し、イオン伝導性が著しく低下する。 α 相をより低温まで安定化させるために、我々はこれまでにヨウ化銀のナノサイズ化に着目し、粒子サイズが 10 nm 以下であるようなヨウ化銀ナノ粒子では α 相が 40 °C 程度まで安定に存在することを見いだしてきた¹²。さらに最近ではヨウ化銀ナノ粒子に圧力を印加することで、圧力下で α 相が室温でも安定に存在することを報告している³。本研究では常温常圧で α 相を安定化させるために化学圧力に着目した。ヨウ化物イオンの一部をイオン半径の小さい臭化物イオンで置換した臭化ヨウ化銀ナノ粒子(AgBr_{1-x}I_x, x=0~1)を合成し、相転移挙動を制御し、常温常圧で α 相を安定化させることを目的とした。

2. 実験

本研究で使用した AgBr_{1-x}I_x ナノ粒子は以下の手順に示す液相法により合成した。ポリビニルピロリドンの 存在下、臭化ナトリウムとヨウ化ナトリウムを任意の比で水に溶解させ、硝酸銀水溶液と混合した。室温で 撹拌した後、濾過により回収と洗浄を行い、真空乾燥することで試料を得た。得られた試料は粉末 X 線回折 (PXRD)測定と走査透過型電子顕微鏡観察(STEM)およびエネルギー分散型 X 線分析(EDX)により同定 を行い、示差走査熱量測定(DSC)により相転移挙動を調べた。また、交流インピーダンス法により試料のイ オン伝導性の評価を行った。

3. 結果および考察

PXRD 測定の結果、 $x = 0 \sim 0.4$ の試料は岩塩型構造、 $x = 0.9 \sim 1$ の試料は β /γ相を有する単一成分の固溶体を形成していることがわかった。一方、 $x = 0.5 \sim 0.8$ の試料についてはこれらの成分の共存状態として存在することが示唆された。STEM-EDXの結果と合わせることで、2相共存状態にある試料では、岩塩型構造を有する臭素リッチの粒子と、 β /γ相として存在するヨウ素リッチの粒子が別々の粒子として存在することが明らかになった。また、DSC 測定において、 $x = 0.5 \sim 1$ の試料では臭素の割合が増加するに従って相転移温度が低温にシフトする様子が観測された(Figure)。臭素を含まないヨウ化銀ナノ粒子(x = 1)の相転移温度が40.6 °C であるのに対し、AgBr_{0.5}I_{0.5}ナノ粒子(x = 0.5)では相転移温度が16.9 °C であり、化学圧力を導入することにより常温常圧でα相を安定化させることに成功した。当日はイオン伝導性も含めて議論する。



(1) R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, K. Kato, and M. Takata, *Nat. Mater.* **8**, 476 (2009).

(2) S. Yamasaki, T. Yamada, H. Kobayashi, and H. Kitagawa, Chem. Asian J. 8, 73 (2013).

(3) T. Yamamoto, M. Maesato, N. Hirao, S. I. Kawaguchi, S. Kawaguchi, Y. Ohishi, Y. Kubota, H. Kobayashi, and H. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc. 139, 1392 (2017).

A 型ゼオライトの膜作製と電気的特性

O宮原 葵, 橋新 剛, 松田元秀 (熊本大学)

Fabrication of A type zeolite film and its electrical properties Aoi Miyahara, Takeshi Hashishin and Motohide Matsuda (Kumamoto University)

1. 緒言

ゼオライトは構造内に分子サイズオーダーの均一且つ剛直なミク ロ孔を有することから、吸着材や触媒など粉末状で幅広く利用され ている。近年、ゼオライトのミクロ孔をより高度に利用することに より、機能性材料として新たな応用分野への展開が期待されている。 これまでに行われてきたゼオライトに関する多くの研究は、吸着 性や触媒性などの化学的特性に関する調査が大半で、物理的特性に 関する報告例は少ない。現在我々の研究グループではゼオライトの 単結晶合成や膜作製を通じて、ゼオライトの電気的特性調査を行っ ている。本研究では比較的低温で合成可能なA型ゼオライトに注目

し、検討を進めている。ここでは、二次成長法を用いたA型ゼオラ

イトの膜作製とその電気的特性の評価結果を報告する。

2. 実験方法

成膜は A 型ゼオライト種結晶を用いて行われた。基板にはカーボ ンシートを用いた。A 型ゼオライト粉末:純水 = 1:100(質量比)と なるように調整し種結晶溶液を得た。得られた種結晶溶液をスリッ プキャスト法にて基板上に滴下し、十分に乾燥させ種結晶層を得た。 二次成長には、Na:Al:Si:H₂O = 2.0:1.0:1.0:240(モル比)の組 成で調整した反応溶液を用いた。種結晶層と反応溶液をオートクレ ーブ内に投入し、80℃~120℃、10時間の水熱処理によりそれぞれ A 型ゼオライトを二次成長させた。

得られた試料の生成相は X 線回折(XRD)を用いて同定し、微細構 造観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。導電率は交流インピ ーダンス測定によって評価した。電極には Pt スパッタ膜を用い、測 定温度は 280℃ ~400℃とした。

3. 結果および考察

XRD の結果、種結晶層を水熱処理によって二次成長させた膜で も、不純物のピークは検出されず、作製した膜はA型ゼオライトか らなることが分かった。Fig. 1 は種結晶層及び水熱処理後に得た膜 の断面 SEM 像を示す。種結晶層の厚さは約 25 µm,水熱処理後に得 られた膜の膜厚は約 30 µm 程度であった。膜の内部が水熱反応後に 緻密化していることから、水熱処理中に個々の粒子が優先的に二次 成長することで膜の緻密化が進行したと考えられる。

Fig.2はA型ゼオライト圧紛体とA型ゼオライト膜の導電率の温度依存性を示す。測定温度が上昇するにつれて導電率が直線的に増加していることが分かった。また、A型ゼオライト膜は圧紛体と比較すると高い導電率を示した。アレニウスプロットから活性化エネルギーを見積もった結果、圧紛体と膜それぞれにおいて59 kJ/molと56 kJ/molという値を得た。微細構造観察から、導電率の差は構成粒子の緻密性の違いにより生じたものであると現在考えている。



Fig. 1. SEM images for the cross section of (a) zeolite A seed layer and (b) zeolite A film obtained after hydrothermal treatment at 120°C for 10 hours, respectively.



Fig. 2. Temperature dependences of conductivity for zeolite A pellet and zeolite A film, respectively.

フォージャサイト型ゼオライトの高温下での電気的特性

〇坂田直紀,橋新 剛,松田元秀(熊本大)

Electrical properties of faujasite zeolite under high temperature Naonori Sakata, Takeshi Hashishin and Motohide Matsuda (Kumamoto Univ.)

1. 緒言

ゼオライトは構造内に分子と同程度の大きさの細孔を有し、吸着 性や触媒性など様々な特性を示すことで知られる。細孔中に存在す るカチオンは他のカチオンと交換することが可能で、液相中に存在 する有害イオンの除去など環境浄化特性の発現をもたらす。一方、 イオン交換可能なカチオンは構造内を比較的自由に移動可能なため、 ゼオライトはある種のイオン伝導体としてみなすことができる。そ のため、電気化学デバイス等ゼオライトの応用としては未踏となる 新規な分野への展開が期待される。

現在我々の研究グループは、ゼオライトの中でも比較的大きな細 孔を有するフォージャサイト(FAU)型ゼオライトに注目し、その高温 下での電気的特性評価に取り組んでいる。FAU 型ゼオライトは結晶 骨格を構成する元素である Si と Al の比により、その性質が異なる ことが知られている。本研究では、FAU 型ゼオライトとして X 型 および Y 型ゼオライトの高温下での導電性を検討するとともに、ゼ オライト粉末からなる成形体の緻密化に取り組み、得られた試料の 導電性を検討した。

2. 実験

導電率測定は成形体を用いて行った。Si/Al 比が異なる2種類の市 販の FAU 型ゼオライト(NaX, NaY)を用い、種々の成形圧の下、一軸 加圧成形により成形体を作製した。また、得られた成形体の幾つか に対し、組成 Na₂O: Al₂O₃: SiO₂: H₂O = 8:1:x:360 (x = 1~12)から成 る反応溶液中で、80℃で6時間水熱処理を施した。

試料の生成相は X 線回折(XRD)によって同定し、微細構造は走査 型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。導電率測定は交流インピーダ ンス法により行われた。電極は Pt スパッタリングにより作製し、測 定温度は 280~520℃、測定周波数は 1~10⁶ Hz とした。

3. 結果および考察

Fig. 1は FAU 型ゼオライト成形体の導電率測定結果を示す。測定 温度域において、同程度の相対密度の試料で比較すると、NaX は NaY よりも半桁~1桁程度高い導電率を示した。これは NaX の方が、Si/Al 比が低く、電荷補償イオンである Na⁺がより多く構造内に存在する ためであると考えられる。また、導電率は相対密度の増加に伴い向 上する傾向にあり、試料の緻密化により、より高い値が期待できる。

Fig. 2 は NaX 成形体の水熱処理前後の試料断面 SEM 像を示す。水 熱反応後の試料の XRD から、不純物ピークは観察されず、生成相は X 型ゼオライトであることがわかった。観察の結果、水熱処理前の 試料では、個々の粒子の輪郭が明瞭に観察された。一方、水熱処理 後では、個々の粒子の輪郭は観察され難く、粒子間の隙間が減少し た様子が観察された。現在、水熱処理後の試料の導電率測定を進め ており、検討結果は当日報告予定である。



Fig. 1. Temperature dependences of conductivity for compacted pellets of FAU type zeolite powders. The numbers in parentheses indicate relative densities.





Fig. 2. SEM images for the cross section of X type zeolite sample (a) before and (b) after hydrothermal treatment at 80°C for 6 h.

Ln_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3-δ}(Ln = La, Nd, Sm, Gd)におけるプロトン・デューテロン同位体効果 加藤省吾,松永直樹,酒井剛,〇<u>奥山勇治</u>(宮崎大)

Proton/deuteron isotope effect on conductivity of Ln_{0.9}**Sr**_{0.1}**InO**_{3-δ}(**Ln = La, Nd, Sm, Gd**) Shogo Kato, Naoki Matsunaga, Go Sakai, <u>Yuji Okuyama</u> (Univ. Miyazaki)

1. 緒言

一般的にプロトン伝導性酸化物はカチオンの一部を低原子価カチオン(ドーパント)で置換することで酸 化物イオン空孔を形成し、さらにその酸化物イオン空孔を介して水蒸気を取り込むことで結晶内に侵入型水 素イオン欠陥(プロトン)形成する[1,2]。溶解したプロトンは酸素イオン間をホッピングすることで結晶内 を輸送する。このようにプロトンが最も優勢な電荷種として動く酸化物がプロトン伝導性酸化物と呼ばれ、 近年では燃料電池や水蒸気電解、化学合成のためのメンブレンリアクター、水素センサなどの応用研究に注 目が集まっている。

La 系ペロブスカイト酸化物は化学的に安定で機械的強度にも優れたプロトン伝導体であるが、プロトン伝 導度が Ba 系ペロブスカイトプロトン伝導体に比べて低い。その主たる要因はプロトン溶解量にあり、La 系 ペロブスカイトのプロトン伝導度やプロトン溶解量は酸素八面体の中心のカチオンのサイズに大きく影響す ることを報告している。すなわちプロトン溶解量はドーパント濃度や酸化物イオン空孔濃度以外に結晶内の 局所構造に起因していることが予想される[3]。

本研究では $Ln_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3.\delta}(Ln = La, Nd, Sm, Gd)$ ペロブスカイト酸化物のプロトン伝導性を調べることで A サイトの元素サイズが与えるプロトン伝導特性への影響を検討した。

2. 実験

出発原料に酸化物または炭酸塩を用いて固相反応法により Ln_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3-δ}(Ln = La, Nd, Sm, Gd)を作製した。 得られた 試料は X 線回折によりペロブスカイト構造および単相であることを確認した。 1.9%H₂O(orD₂O)-1.0%O₂-Ar 雰囲気下にて電気伝導度を測定し、プロトン・デューテロン置換における電気伝 導度の同位体効果を調べることで伝導種がプロトンであることを確認した。さらに Dry-N₂ガス、1.9%H₂O-N₂ ガス雰囲気下で熱重量分析測定(TGA)を行い、水蒸気の有無による重量変化を測定しプロトンの溶解量を評 価した。

3. 結果および考察

プロトン・デューテロン置換における電気伝導度の 同位体効果測定を行った。Fig.1 に示すように H_2O 雰囲 気と D_2O 雰囲気でプロトン・デューテロンの重量差に 伴う電気伝導度の違いが観測された。このことから、 今回検討した $Ln_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3-\delta}$ は全てプロトン伝導性を 示すことが明らかになった。

Ln = La, Nd, Sm, Gd において TGA 測定を行った結果、 La、Nd、Sm のプロトン溶解量は 600℃で酸化物 1mol あたり 0.010-0.017 mol であり、プロトン溶解量のイオ ン半径依存性はみられなかった。一方で Gd のみプロ トン溶解量は小さいことが分かった。

600℃において電気伝導度を比較すると A サイトが La>Sm>Nd>Gd の順で小さくなることがわかった。プ ロトン溶解量とプロトン伝導度から移動度を求めた結 果、A サイトのイオン半径に対して一様な傾向は見ら れなかった。



Fig. 1 Proton/deuteron isotope effect on conductovity of $Ln_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3-\delta}$.

(1)T. Takahashi and H. Iwahara, Revue de Chimie Minerale 17 243 (1980).

(3) Y. Okuyama, et al., Electorochimica Acta 125(2014)443-449.

⁽²⁾C. Wagner, *Berichte der Bunsengesellschaft* **72** 778 (1968)

タングステン酸ランタンを用いた中温作動燃料電池セル化の検討

〇小城元¹,月村玲菜¹,松崎良雄²,大友順一郎¹(東大院新領域¹,東京ガス²)

Single cell fabrication of intermediate temperature fuel cells using lanthanum tungstate <u>Gen Kojo</u>,¹ Reina Tsukimura,¹ Yoshio Matsuzaki², and Junichiro Otomo¹ (The Univ. of Tokyo, ¹ Tokyo Gas Co. Ltd.²)

1. 目的

プロトン伝導性固体酸化物形中温作動燃料電池(p-SOFC)は、酸化物イオン伝導性材料を用いた固体酸化物 形燃料電池と比較して高い理論発電効率を示すことから注目されている。タングステン酸ランタン (La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2}v_{2-3x/2}:LWO)は、500℃付近の中温域で高いプロトン伝導性を有しており、p-SOFC用電解 質としての利用が検討されている。筆者らのこれまでの研究により、高La/W比を有するLWO試料が合成さ れ、導電率の向上が確認された¹。また、高La/W比を有するLWO試料ではプロトン伝導以外のホール及び 電子伝導が抑制されており、電解質を薄膜化したアノード支持型セルにより BaCe0.9Y0.1O3-8 や BaZr0.8Y0.2O3-8 を電解質に使用した p-SOFCと比較して高い発電効率を実現できる可能性が示唆された²。本発表では、セル 化の際に課題となる電極電解質界面の安定性やアノード支持体の構造及び起電力について評価した。

2. 実験

電解質材用である高 La/W 比 LWO(La/W=6.7: LWO67)はクエン酸重合法を用いて作製した。出発物質は La(NO₃)₃ 6H₂O 及び(NH₄)₁₀(W₂O₇)₆ とし、秤量の後クエン酸水溶液と共に混合し中和後仮焼きを行った。得ら れた黒色粉末を各温度(640、900、1200°C)で複数回焼成し、LWO 粉末を得た。錠剤成型後1700°C 焼成を 行い、粉砕することで電解質膜スラリー用の粉末を得た。アノード支持体にはLWO と Ni の混合材料、空気 極材料にはLWO67 と LaSr_{0.8}Mn_{0.2}O₃₋₆ (LSM)及び La₂NiO₄ (LNO)、SrFe_{0.95}Nb_{0.05}O₃₋₆ (SFN)、との混合体を用いた。 アノード支持体への Ni の混合は、焼成時の反応を防ぐため含浸法により行った。作製したセルの観察には SEM 及び SEM-EDX を用いた。発電試験は 2 端子直流法を用いて行った。

3. 結果および考察

電解質、電極材料について XRD 測定を行った結果、各材料の単相合成を確認した。1100℃で熱処理を施 した粉末の空気極用混合体について、LWO67 と LSM 及び LNO との間に反応は見られず、空気極としての適

用可能性が示された。一方、LWO67 と SFN の混合体につい ては、材料間での反応は見られなかったが、La₂O₃の分相が 確認された。一方、燃料極に用いた LWO67 と NiO との間に 反応は見られず、含浸法の有効性が示された。SEM による 断面観察の結果、電解質薄膜の厚さは約 20 µm であった。 図1に電極電解質界面の SEM-EDX 観察結果を示す。空気極 と電解質の界面では空気極材料から電解質材料への金属イ オンの拡散は観測されなかった。La2O3の分相が確認された SFN との界面においても同様に拡散は見られなかった。燃 料極側に 3%加湿 10%H2、空気極側に 3%加湿 20%O2 を流し て起電力測定を行った結果、600℃において 1.00V の起電力 を観測した。プロトン伝導体を電解質に用いた場合、厳密に はリーク電流に伴う補正が必要だが、ネルンスト式から概算 された理論起電力は 1.05V であった。この値は、測定値と概 ね一致しており、LWO67 を用いた電解質薄膜による高効率 セルの作製の可能性が示された。



図1 LWO-LSM 界面の SEM 像及び EDX 測定結果

G. Kojo *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, **248** 1 (2017).
 G. Kojo *et al.*, *Solid State Ionics*, **306** 89 (2017).

Sm0.5Sr0.5CoO3 and Sm0.2Ce0.8O2 Composite with Double Columnar Structure for Active Cathode of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

〇姜炳守,金学鎬,石原達己(九州大学)

Sm0.5Sr0.5CoO3 and Sm0.2Ce0.8O2 Composite with Double Columnar Structure for Active Cathode of Intermediate **Temperature Solid Oxide Fuel Cells** Byeongsu Kang, Hackho Kim, and Tatsumi Ishihara (Kyushu University)

1. 目的

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are one of the promising energy conversion devices from chemical energy to electric one. In order to achieve high power density and decreased durability, decrease in operating temperature is still important subjects. For this purpose, decrease in electrode overpotential, in particular, cathode is strongly required because surface activity becomes significant with decreasing temperature. Since electrode reaction is mainly occurred at so-called three phase boundary, control of morphology of cathode is highly important. In our previous study, so-called double columnar structure of Sm(Sr)CoO₃(SSC)-Sm doped CeO₂(SDC) was studied and it was found that SSC-GDC interface shows high activity to oxygen dissociation and also oxide ion diffusivity resulting in much better power density by decreasing cathodic overpotential. In this study, we introduced double columnar layer (DCFL) with different SSC-SDC composition on LaGaO₃ based oxide film by using pulsed laser deposition (PLD) method.

2. 実験

Dense and thin La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-x} (LSGM) electrolyte and Sm doped ceria bi-layer were deposited on dense Ni-Fe composite substrate by PLD method. DCFL with different SSC-SDC composition was introduced on LSGM film and then SSC cathode powder was prepared by slurry coating method. Power generation property was measured using a galvanostat (Ha-301, Hokuto Denko) and a digital multimeter (Advantest 6145) at each temperature (573K to 973K) after achieving stable open circuit voltage (OCV). The internal resistance was analyzed by the impedance method (1260 impedance analyzer and 1287 electrochemical interface, Solartron) and current interruption method with a current pulse generator (HC-111, Hokuto denko) and a memory hicoder (Hioki 8835).

3. 結果および考察

XRD measurement shows the obtained composite film was consisted of XRD peaks from SSC and SDC and so the prepared film is just composite of two oxide. SEM image shows the columnar structure and dense contact was observed between each column in composite film. Figure 1 shows I-V and I-P curve of the cell using different composition of SSC-SDC double columnar cathode. The prepared cell shows almost the theoretical open circuit potential (1.10V) and extremely large power density around 3.0W/cm² at 973 K. Current interruption analysis on internal resistance shows that main internal resistance was IR loss and significantly small cathodic overpotential was observed on double columnar structure SSC-SDC. Impedance analysis is also suggested that small cathodic overpotential was explained by small diffusion resistance. Effects on composition on cathodic performance was further studied and it was found that SSC:SDC=6:4 shows the



Fig. 1 Power generation properties with different temperature at 973K

smallest cathodic overpotential and so activity to oxygen dissociation is also strongly affected by amount of SSC. This may be related with length of interface between SDC-SSC columnar. This study reveals that SSC-SDC composite with double columnar structure is highly active to oxygen dissociation at low temperature in spite of dense film.

1G09

層状ペロブスカイト構造を有する Sr1+xLn1-xAIO4-8のイオン伝導特性と SOFC 発電特性

〇松平達哉, 倉橋佑輔, 長谷川馨, 伊原学 (東エ大)

Characteristics of ionic transportation and SOFC power generation of layered perovskite material $Sr_{1+x}Ln_{1-x}AlO_{4-\delta}$ <u>Tatsuya Matsuhira</u>, Yusuke Kurahashi, Kei Hasegawa and Manabu Ihara (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

プロトン伝導 SOFC は酸化物イオン伝導 SOFC に比べて中温域での運転が可能であり、高燃料利用率と高 理論起電力の両立が期待できる。ペロブスカイト構造を持つ BaCeO₃系の材料が中温領域において高いプロ トン伝導性を示すが、BaCeO₃系材料は二酸化炭素との反応性が高く安定性が低い。したがって化学的安定 性と高伝導率の両立が可能な電解質の開発が求められている。ペロブスカイト層(ABO₃)と岩塩層(A'O)を交互 繰り返す構造を持つ層状ペロブスカイト構造(Ruddlesden-Popper 構造、A'AnBnO_{3n+1})は、岩塩層の導入によ り酸化物イオン伝導を抑制し、高いプロトン輸率を持つことが示唆されている^[1]。当研究室では n=1 の層状 ペロブスカイト構造を持つ SrPrInO4(SPI)を合成しそのプロトン伝導性、電解質特性を報告している^[2]。

本研究では層状ペロブスカイトを構成する A',A,B の三種の金属元素を電気陰性度・イオン半径・イオン価数の 3 つの物性を用いて決定した。電解質中のプロトンは格子中の酸素原子と結合し隣の酸素原子に移動するとされており、構造中では OH の形をとる。そのため電気陰性度の低い元素を用いることで構造中の塩基性を高くし、高い OH 安定性を狙った。単純ペロブスカイトで構造対称性の指標として用いられるトレランスファクター(t=(r_a+r_o)/ $\sqrt{2}$ (r_b+r_o))を層状ペロブスカイト化合物のペロブスカイト層の構造対称性の指標として用いた。t が 1 に近いほど構造対称性が良いとされている。イオン半径の大きい A サイト金属である Ba²⁺を用いた場合、CO₂ と反応して炭酸塩を形成してしまうなど化学的安定性が低いことが危惧される。A サイト金属になりうる金属イオンの多くはイオン半径が 130nm 以下であり、このとき t=1 となる B サイトのイオン半径は 51nm と小さい。そのため B サイト金属にイオン半径の小さい Al(r=0.535)を用いた。また構成元素のイオン価数の違いにより、伝導に必要な酸素欠損量(もしくは過剰酸素量)に差が生じる。そこで電気陰性度・イオン半径がほとんど同じである Pr と Sm を A サイト金属に用いた Sr_{1+x}Pr_{1-x}AlO_{4.0}(SPA),Sr_{1+x}Sm_{1-x}AlO_{4.0}(SSA)を合成し、これらの要因が電気伝導特性、SOFC 発電特性に与える影響を調べた。

2. 実験

SPA,SSA 共に固相法により合成を行った。Sr₂CO₃, Pr₆O₁₁, Sm₂O₃, Al₂O₃を目的物の組成比で混合・粉砕し焼成を行った。焼成したペレッ トの一部を粉砕し、粉末 X 線回析を行った。焼成後のペレットの両面 に白金ペーストを塗布し、交流インピーダンス法による伝導率測定を 複数の雰囲気で行った。また Pt/SPA/Pt, Pt/SSA/Pt のセルを作製し、 濃淡電池(水素、酸素)による起電力測定、発電実験を行った。また 水素濃淡実験では、入口に酸素センサーを設置し、Ar 希釈によって両 酸素分圧を等しくした。

3.結果および考察

粉末 XRD 測定の結果から x=0,x=0.1 の SPA,SSA の合成に成功したこ とがわかった。高酸素分圧下での伝導性は、SPA、SSA 共に SPI よりも 伝導率が低く、また SSA は SPA の 1/100 程度の伝導率であった。低酸 素分圧下では、SPA と SSA は同程度の伝導率となった。高酸素分圧下 ではホール伝導が、低酸素分圧下ではイオン伝導がそれぞれ支配的で あると考えられる。そのため両者のイオン伝導性は同程度であり、SSA は SPA と比べホール伝導性が低いと考えられる。Fig.2 に示すように 700℃以下では、SSA01 のプロトン輸率が 1 に近く(0.92~0.97)、岩塩層 の導入による酸化物イオン伝導性の抑制の可能性が考えらえる。また、 Fig.1,2 の比較から、SPA よりも SSA が高いプロトン輸率を示すことが 分かった。この高いプロトン輸率による高い起電力により、SSA は SPA よりも伝導率が低いにも関わらず高い出力密度が得られた。

(1) T. Shimura et al *Solid State Ionics*, **154-155** 653-658 (2002)
(2) X. Li et al, *ECS Trans.*, **162** (8), F927-F938, (2015)







Fig.2 SSA の水素濃淡電池起電力

Ruddlesden-Popper 型層状化合物 Nd4Ni3O10 の作製と電気的特性

〇橫山翔吾, 橋新 剛, 松田元秀 (熊本大)

Preparation and electric property of Ruddelesden-Popper type of layer compound Nd₄Ni₃O₁₀ <u>Shogo Yokoyama</u>, Takeshi Hashishin and Motohide Matsuda (Kumamoto Univ.)

1. 目的

耐久性の向上ならびに低コスト化の観点から、低温で作動可能な固体酸化物形燃料電池(SOFC)が望まれて おり、その具現化には高性能なカソード材の開発が重要とされている。近年、Ni 系層状化合物である Ruddlesden-Popper 型酸化物 $Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ が低温作動 SOFC 用カソードとして注目されている。これまでに n =1の K₂NiF₄型に関しては多くの報告例があり、我々の研究グループでも磁場を用いた粒子配向プロセスで導 電性の向上を導く結果を報告している。一方、n = 2, 3となる系に関してはn = 1の系に比べ報告例が少ない のが現状である。現在我々の研究グループは、n = 3の $Ln_4Ni_3O_{10}$ の単相試料作製とその導電性評価について 取り組んでいる。ここでは、Ln を Nd とした Nd₄Ni₃O₁₀の作製とその電気的特性について報告する。

2. 実験

市販の界面活性剤 H(C₂H₄O)₁₀₆(C₃H₆O)₇₀(C₂H₂O)₁₀₆OH (Pluronic F127 : Sigma-Aldrich)を水に溶解させ、それに 所定の組成となるように秤量した Nd(NO₃)₃·6H₂O および Ni(NO₃)₂·6H₂O を添加、室温で2時間撹拌すること で出発溶液を得た。その後、100℃で1日間乾燥させ、350℃で3時間の熱処理を施した。得られた粉末をエ

タノール中で1時間粉砕後、一軸加圧成形により印加圧力200 MPaの下、直径10mmのペレットを作製し、所定の温度で72時間熱処理を施すことによって試料を得た。また、得られたペレ ットをさらにエタノール中で48時間ボールミル粉砕後、再びペ レット成形し、所定の温度で12時間熱処理を施すことで導電率 測定用試料を作製した。

得られた試料の生成相は X 線回折(XRD)およびリートベルト 解析を用いて同定した。また、導電率は空気中にて直流四端子法 により評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、875℃および900℃で熱処理された試料のXRDパタ ーンを示す。また比較として La₄Ni₃O₁₀の ICDDパターンを併せ て示す。875℃で熱処理された試料では、900℃で熱処理した場合 に検出された不純物ピークは検出されなかった。しかしながら、 33°付近のピークは La 系の ICDDパターンとは異なっていた。 XRD の結果から、イオン半径が小さい Nd が導入されることに より、構造の体積が縮小されるとともに斜方晶性が高まることが 分かった。これらの構造変化の影響を受け、(171)と(002)のピー クが重なり、その結果 Fig. 1(a)に示されるような XRD パターン になったと考えられた。

Fig. 2 に Nd₄Ni₃O₁₀の導電率測定の結果を示す。比較として、 同程度の相対密度を持つ La₄Ni₃O₁₀の測定結果を示す。各温度に おける導電率は Nd 系は La 系よりも低い値を示した。本研究で 扱う Ruddelsden-Popper 型層状酸化物では構造内のペロブスカイ ト層が主な導電パスと考えられている。そのペロブスカイト層の みに関して構造の歪度合いを示す Tolerance factor を算出すると、 La₄Ni₃O₁₀は 0.934、Nd₄Ni₃O₁₀は 0.903 という値を得た。これより、 Nd 系と La 系の間で導電性に違いが見られた一つの要因として、 ペロブスカイト層の歪みが関与しているのではないかと考えら れる。



Fig. 1. Powder XRD patterns of powders prepared at (a) 875° C, (b) 900° C and (c) ICDD data (00-050-0243) of La₄Ni₃O₁₀, respectively.



Fig. 2. Temperature dependences of electrical conductivity for $Nd_4Ni_3O_{10}$ and $La_4Ni_3O_{10}$ in air.

回折実験と理論計算による(La,Sr)₂NiO₄系酸化物イオン・電子混合伝導体の 結晶・電子構造解析

北村 尚斗, 〇石崎 翔, 石田 直哉, 井手本 康 (東京理科大学)

Analysis of crystal and electronic structures of (La, Sr) ₂NiO₄ -based oxide ion-electron mixed conductor by diffraction experiment and theoretical calculation Naoto Kitamura, Kakeru Ishizaki, Naoya Ishida, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は発電効率が高く、環境負荷の少ないエネルギーデバイスとして注目を集めているが、更なる普及のため、各構成材料の導電特性の向上による作動温度の低温化が目指されている。その中で空気極材料として近年、優れた導電特性を示すイオン・電子混合伝導体のLa₂NiO_{4+δ}が注目されている。 K₂NiF₄型構造を持つLa₂NiO_{4+δ}は過剰酸素が結晶内に入ることで格子間酸素と正孔が生じ、優れた酸化物イオン伝導性を示すことが知られている¹⁾。さらに、この系においてLaサイトにSrを置換することにより導電特性が向上することが報告されている²⁾。本研究では(La,Sr)₂NiO_{4+δ}に着目し、Srの置換効果を解明するため、中性子および放射光 X 線を用いた回折、全散乱測定による構造解析と第一原理計算を行った。

2. 実験

La_{2-x}Sr_xNiO_{4+ δ}(x=0,1/4,1/3)はクエン酸法により合成した。合成した試料は粉末 X 線回折測定により相の同 定および格子定数の算出を行い、ICP 発光分光分析により金属元素の組成を確認した。また SEM によりペレ ット試料の表面・断面形態を観察、アルキメデス法による相対密度の算出から焼結性を確認した。電気化学 特性は導電率緩和法により全導電率の時間変化を測定し評価した。構造解析については、まず粉末中性子回 折測定 (iMATERIA, J-PARC) より得られたデータを用いて、Rietveld 解析 (Z-Rietveld) および MEM (Z-MEM) により結晶構造、原子核密度分布の解析を行なった。次に Rietveld 解析により得られた結晶構造を基に第一 原理計算を用いて結晶構造の緩和を行い、Sr 置換の格子間酸素への影響について検討した。さらに、放射光 X 線全散乱測定 (BL04B2, SPring-8) を行ない、全散乱測定の結果と中性子回折測定の回折パターンを用いて 逆モンテカルロシミュレーション (RMC シミュレーション) による構造解析 (RMCProfile) を行なった。

3. 結果および考察

XRD の結果より、クエン酸法により合成した試料 はいずれも La₂NiO_{4+ δ}と層状ペロブスカイト型構造と して帰属でき、単一相となっていることが確認できた。 また ICP による組成分析から、金属イオンの組成は仕 込み値通りに制御されていた。さらに各試料の電極特 性を検討するため導電率緩和測定を行ったところ、無 置換体と比較して、Sr 置換体では、全導電率には向上 がみられ、さらに酸化物イオン拡散速度の上昇が示唆 された。この特性変化について結晶構造変化の観点か ら検討するため中性子回折測定から得られた回折パ ターンより Rietveld 解析を行った。解析の結果より Sr 置換量が増えると Ni-O 間の結合距離が変化し、NiO₆ 八面体の結合長の歪み λ が増加する傾向がみられた。



Fig. 1 Total scattering structure factor F(Q) obtained by neutron total scattering for La_{2-1/3}Sr_{1/3}NiO_{4+ δ}.

また、MEM 解析により格子間酸素は Sr の置換量が増加すると低下する傾向が見られ、以前の報告²⁾と同様の傾向を示した。次に Rietveld 解析により求めた結晶構造パラメータ基に結晶構造モデルを作成し、中性子回折パターンと放射光全散乱測定により得られた構造因子 F(Q)を用いて RMC シミュレーションを行ない(Fig. 1)、欠陥構造について検討した。

J.M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin, and M. Pouchard, *Solid State Ionics*, **167**, 341(2004).
 T. Inprasit, S. Wongkasemjit, S. J. Skinner, M. Burriel, and P. Limthongkul, *RSC Advances*, **5**, 2486 (2015).

低エネルギーイオン散乱法によるペロブスカイト空気極の表面解析と 酸素解離過程

〇石原達己¹, (九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所¹)

Surface analysis of perovskite oxide with low energy ion scattering spectroscopy and oxygen dissociation step <u>Tatsumi Ishihara¹</u> (Kyushu University, WPI-I²CNER¹)

1. 目的

現在、固体酸化物燃料電池は高効率な発電装置として、さらに高性能化が期待されるとともに、逆動作さ せた水蒸気電解装置の開発が、再生可能エネルギーの有効利用の観点から求められている。これらの固体酸 化物セルでは、酸素分子を酸素イオンに解離または再結合する空気極触媒が重要な働きをする。酸素の解離 反応は活性化エネルギーの大きな反応であり、現在の課題となっている低温作動化や高出力化に対しては、 酸素極触媒の高性能化や安定性の向上が強く求められている。現在、空気極触媒として、各種ペロブスカイ ト型酸化物が広く用いられている。本研究では La(Sr)Fe(Co)O₃ 系酸化物を中心に、表面状態を低エネルギー イオン散乱法で、解析するとともに、DFT 計算により、表面での酸素の解離過程についての検討を行った。

2. 実験

試料としておもに空気極として広く用いられている La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃(LSCF)を用いた。表面組成の分析は 低エネルギーイオン散乱法(LEIS)を用いて行った。各種の温度で前処理を行い、温度による凝縮挙動につい て検討するとともに、表面からスパッタし、深さ方向の分析を行った。また酸素の解離過程は VASP を用いて、 A-0 面が露出したペロブスカイト(SrTiO₃および La₂NiO₄)系を中心に検討を行った。

3. 結果および考察

図1には1000℃でアニールしたLSCFの表面からスパッタしながら測定したLEIS スペクトルの変化を示した。試料を作成後のLEIS 分析を行うと、LSCFの最表面にはLa,Sr,(Fe,Co)を観測することができたが、比較的、低温から表面にはAサイトのイオンのみになり、1000℃でアニールすると、図1に示すように、LSCFの表面は、Srのみしか観測されなくなる。これは低原子価のSrが、電場として安定なので、表面に析出しやすくなるためである。一方で、Srが表面に濃縮したのちのサブ表面の構造の解析を目的に、図1にはアニール後のスパッタによる深さ分析とLEIS スペクトルを示した。図1に示すように、表面はSrのみしか観測されないが、2nm程度スパッタするとBサイトのF,Coのピークが観測されるように、2-6nm程度のサブ表面では、Srが表面に凝縮した分、Srの欠損する領域があり、サブ表面はBサイトリッチになっていることが分

かる。このような表面の分相構造は、 従来は指摘されてはいたが、実験的、 観測することができた。ところで、 触媒性能は表面で進むので、Sr0 が 表面を覆った場合には、酸素の解離 は非常に遅くなると推定される。そ こで、量子計算を用いて Sr0 表面で の酸素の解離活性を検討したとこ ろ、酸素欠陥が、導入されるならば、 酸素の解離は比較的、容易に進行で きることがわかった。そこで、B サ イトに Co を導入することは酸素欠 陥を表面に供給する役割があり、B サイトにより、触媒活性が影響を受 けるのはこのような表面の酸素欠 陥濃度の制御のためと推定される。



図 1 LEIS 分析による 1000℃でアニール後の LSCF の表面か らの深さ分析

Effect of oxide substrates on the SrSO₄ formation in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} thin films

O<u>Jeffrey C. De Vero</u>¹, Katherine Develos-Bagarinao¹, Haruo Kishimoto¹, Tomohiro Ishiyama¹, Katsuhiko Yamaji¹, Teruhisa Horita¹, and Harumi Yokokawa^{1,2} ¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki, Japan ²The University of Tokyo, Tokyo, Japan

1. Introduction

A critical issue in the long-term stability of solid oxide fuel cell (SOFC) is the gradual degradation and deactivation of cathodes such as $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) perovskites by the formation of oxide surface precipitates containing chromium, sulfur, or boron (1-2). These contaminants can be either in the air stream or from the volatile components of interconnects or sealants. In the past years, considerable efforts have been made in understanding the sulfur deposition and poisoning mechanism in LSCF cathodes (1-3). However, underlying physiochemical processes affecting SrSO₄ formation in LSCF cathodes on different oxides substrates are not yet fully understood. In this work, the SrSO₄ formation is investigated by growing LSCF thin films by pulsed laser deposition (PLD) on 10 mol% Gd-doped ceria (10GDC) and 20 mol% Y-doped BaZrO₃ (BYZ20) and 5 mol% Y-doped SrZrO₃ (SYZ5) polycrystalline oxide substrates. Our results show that SrSO₄ formation in LSCF films is strongly affected by the type of oxide substrates.

2. Experimental

The 300 nm LSCF thin films were grown on BZY20, SZY5 and 10GDC pellet disks by PLD using the ff. growth condition: KrF laser excitation source (λ = 248 nm) operating at 200 mJ laser fluence and 10 Hz repetition rate, 750°C substrate temperature, and 5 Pa oxygen partial pressure. Films were then annealed in an alumina tube at 800°C for 300 h in synthetic air (80%-N₂, 20%-O₂). Comprehensive morphological and composition analysis of samples before and after annealing was conducted using a variety of characterization techniques including SEM-EDS/WDS, XRD, and SIMS.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the representative surface morphology of LSCF films on (a) BZY20, (b) SZY5 and (c) 10GDC oxide substrates annealed at 800°C for 300 h in synthetic air. Among the oxide substrates investigated, LSCF film grown on 10GDC showed severe surface precipitates whereas LSCF film grown on BZY20 showed the least. SEM-WDS measurements revealed that these precipitates contained Sr and S indicating the formation of SrSO₄. Sulfur contamination may be from ceramic sealant used in the alumina boat or from the small amount of sulfur in the raw LSCF powders. Nevertheless, we found a significant difference in the SrSO₄ formation in LSCF with respect to the type of oxide substrates. SIMS analysis revealed enhanced reactivity of



Fig. 1 Representative back-scattered SEM images of LSCF films grown on (a) BYZ20, (b) SZY5, and (c) 10GDC oxide substrates after annealing at 800°C for 300 h in synthetic air.

the LSCF with BZY20 oxide substrate as evidenced by La and Ba interdiffusion. Transition metals Co and Fe from LSCF also migrated actively into BZY20 which were not observed in 10GDC. Sr also diffused readily into BZY20 and SZY5 as compared to 10GDC substrates. This result suggests that the Sr-activity in LSCF changes with the type of oxide substrates which directly affect the SrSO₄ formation. Possible formation of secondary phase at the interfaces may be one of the possible reasons of inhibited SrSO₄ formation in BZY20 and SZY5. Further microstructural characterization and SIMS analyses for the samples before and after annealing will be discussed during the presentation.

^[1] H. Yokokawa, et al., J. Power Sources, 196 (2011), 7070.

^[2] S. P. Jiang, et al., Int. J. Hydrog. Energy, 39 (2014) 505.

^[3] F. Wang, et al., J. Electrochem. Soc. 163, (2016) F899.

プロトン伝導型 SOFC のための Co 添加 BaCeO3 系カソード材料の開発

O丁一丹,室山広樹,松井敏明,江口浩一 (京大院工) Development of cobalt-doped BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} cathode for proton-conducting SOFCs

Yidan Ding, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui and Koichi Eguchi* (Kyoto Univ.)

1. 目的

プロトン伝導型 SOFC (H-SOFC)は、電解質中のプロトン伝導の活性化エネルギーが酸化物イオンに比べて 小さいため中温で作動でき、また水がカソード側で生成されるため、燃料が希釈されないなどの利点がある。 しかし、H-SOFC のカソードとして有効な材料の検討は不十分である。H-SOFC のカソードにプロトン-電子 混合伝導体を添加すると、電極反応が促進されると知られている⁽¹⁾。本研究では、プロトン伝導体であるペロ ブスカイト型酸化物 BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCY)に電子伝導性を持たせるために、混合原子価を持つ Co を添加した BaCe_{0.9-x}Co_xY_{0.1}O_{3-δ} (BCCY)を調製し、電気化学特性を評価した。また、対称セルを用いて、LSCF-BCCY カソ ードの分極抵抗を測定した。

2. 実験

BaCe_{0.9-x}Co_xY_{0.1}O_{3- δ} (BCCYx, x = 0.05-0.20)をクエン酸錯体法によ り調製した。調製した試料について、直流四端子法を用いて導電率 測定を行った。また、以下の酸素濃淡電池を用いて開回路電圧測定 を行い、荷電種の輸率を算出した。

Cell 1: 97.0% O₂-3.0% H₂O, Ag | BCCY | Ag, 87.0% N₂-10.0% O₂-3.0 % H₂O Cell 2: 92.7% O₂-7.3% H₂O, Ag | BCCY | Ag, 87.0% N₂-10.0% O₂-3.0 % H₂O

また、電解質に BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}(BCY20)、電極に LSCF-BCCY (50: 50 wt.%)を用いた対称セルを作製し、93.5% O₂-6.5% H₂O 雰囲気下、500-750℃においてインピーダンス測定を行った。

3. 結果および考察

93.5% O₂-6.5% H₂O 雰囲気下、650°Cにおける BCCY と BCY の導 電率はそれぞれ 25 mS cm⁻¹ と 7.7 mS cm⁻¹であり、Co を添加した BCCY は、Co を含まない BCY より大きな導電率を示した。各荷電 種の輸率測定の結果を Fig. 1 に示す。BCCY は、プロトン-酸化物 イオン-電子の混合伝導性を示し、温度の上昇に伴って、酸化物イ オンと電子の輸率が増加し、プロトン輸率が減少した。また、先行 研究⁽²⁾で報告されたている BCY のプロトン輸率 (600°Cで約 0.3) と電子輸率 (600°Cで約 0.4) と比べ、本研究で調製した BCCY は 両荷電種でより高い輸率を示した。プロトンと電子の伝導性が高い ほど、反応場が広がり、電極反応が促進されることが知られており、 本研究で調製した BCCY はカソード反応を促進する可能性がある と考えられる。

対称セルを用いて測定した LSCF-BCCY 電極の分極抵抗の温度 依存性を Fig. 2 に示す。比較のため、LSCF 電極の分極抵抗の温度 依存性も併せて示す。BCCY と LSCF を混合することにより、分極 抵抗のアレニウスプロットの傾きが変化し、反応過程の変化を示唆 した。また、LSCF-BCCY 電極の方が LSCF 電極より小さい抵抗を 示した。以上の結果から、プロトン-電子混合伝導性をもつ BCCY の添加により、カソード反応が促進されたと考えられる。



Fig. 1. Transference numbers for BCCY, determined from oxygen concentration cells.



Fig. 2. Temperature dependence of the ASR for LSCF–BCCY and LSCF electrodes in 93.5% O₂–6.5% H₂O atmosphere

(1)Emiliana Fabbri, Lei Bi, Daniele Pergolesi and Enrico Traversa, *Energy Enciron. Sci*, **4**, 4984 (2011) (2)U. Balachandran, B. Ma, and P.S. Maiya, *Solid State Ionics*, **108**, 363-370 (1998)

ドープ型 YCoO₃系ペロブスカイト酸化物の物性評価と SOFC 空気極の応用

〇酒井孝明¹, 大串雅子¹, 細井浩平¹, 猪石篤¹, 萩原英久², 伊田進太郎³, 石原達己¹ (九州大¹, 富山大², 熊 本大³)

Evaluation of Characteristics of Doped YCoO₃ Series Perovskite Oxide and its Application to SOFC Cathode <u>Takaaki Sakai</u>,¹ Masako Ogushi,¹ Kohei Hosoi¹, Atsushi Inoishi¹, Hidehisa Hagiwara², Shintaro Ida³ and Tatsumi Ishihara¹ (Kyushu Univ.,¹ Toyama Univ.,² Kumamoto Univ.,³)

1. 目的

近年、地球環境保護の観点より環境負荷の少ない水素エネルギー社会への移行が望まれている。本社会 は水素をエネルギー貯蔵媒体とし、必要に応じて燃料電池などによって電力に変換することで成り立つ。燃 料電池としては高効率な固体酸化物形燃料電池(SOFC)が有力視されており、その電解質にはイットリア安定 化ジルコニア(YSZ)が使用される。YSZ を電解質として用いた場合の難点の一つは、空気極材と電解質の反応 相が挙げられる。例えば Sr ドープ LaCoO₃系空気極材ではAサイト元素が反応し La₂Zr₂O₇や SrZrO₃などの反 応相が出来てしまう。従って、より反応性の低い空気極材の開発は望まれている。今までに講演者らはAサ イト元素が Y である YCoO₃系酸化物を作製し、その電気化学的特性を明らかにし、また、SOFC カソードとし ての使用が可能であることを示してきた。しかしながら、電気伝導率が十分でないため高い性能が得られな かったことも明らかにした。そこで本研究では YCoO₃系酸化物のさらなる高性能化を目指して、Ni ドーパン トの B サイトへの添加を検討した。

2. 実験

Ni ドープ YCoO₃ は液相法にて作製した。Y(NO₃)₃・6H₂O, Co (NO₃)₂・6H₂O および Ni (NO₃)₂・6H₂O を所定量の蒸留水 に溶解させ、金属イオンと同じモル数のクエン酸ー水 和物を投入し、加熱しながら 300 rpm で撹拌した。そ の後、排気焼成炉にて 400℃×2 h でか焼を行い、乳鉢 粉砕後、100%O₂ 中で 925℃×1h で本焼を行った。その 後、得られた粉体を 300 MPa で静水圧プレスし、100%O₂ 中 925℃×1 h で焼結しペレット化した。得られた試料 に関して導電率測定およびゼーベック係数等の測定を 行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に得られた試料の XRD パターンを示す。この場合、Ni ドープ量は 0.1 のものとなっている。Fig. 1 よりほぼ単相のペロブスカイトが得られていることが分かる。しかしながら、わずかに 29° 付近に Y_2O_3 のピークが、37° 付近に Co_3O_4 のピークが存在することが分かる。

Fig. 2 に $Y_{0.96}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3\cdot\delta}$ のゼーベック係数の温度依存 性を示す。Fig. 2 より、ドープなしの $Y_{0.96}CoO_{3\cdot\delta}$ 同様にゼ ーベック係数は全温度域で正であった。よって、本材料 の伝導キャリアはホールであることが示された。また、 全温度領域において $Y_{0.96}CoO_{3\cdot\delta}$ よりもゼーベック係数の 値が低いことが分かる。このことより、Ni をドープする ことでホールのキャリア量が増えた可能性が示唆された。

当日の講演では電気伝導度などの他の物性や、本材料の SOFC カソードとしての特性についても報告する予定 である。



Fig. 1 XRD pattern of $Y_{0.96}Co_{0.9}N_{i0.1}O_{3-\delta}$





熱分析による Ln₂Ni_{1-x}Cu_xO_{4+ð} (Ln=Nd, Pr)の相転移の解析

O酒井守¹,大木葉隆司¹,曽我春樹¹,王成堃¹,丹羽栄貴²,橋本拓也¹ (日本大学文理学部¹東京工業大学理学院²)

Analysis of phase transition of $Ln_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ (Ln = Nd, Pr) by thermal analysis <u>Mamoru Sakai</u>¹, Takashi Okiba¹, Haruki Soga¹, Chengkun Wang¹, Eiki Niwa², Takuya Hashimoto¹ (College of Humanities and Sciences, Nihon University¹, School of Science, Tokyo Institute of Technology²)

1. 目的

 $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln: Nd, Pr)は新たな SOFC カソード材料として注目されている。本物質には空気中で斜方晶から 正方晶への一次相転移があり、実用化にあたっての問題となっている。現在まで Ni サイトに Cu を部分置換 すると導電性能が向上することが報告されている。Cu の部分置換により相転移挙動も制御できれば、本物質 の実用化にあたって大きな進歩となる。本研究では熱重量測定(TG)と示差走査熱量測定(DSC)を用いて、 $Ln_2Ni_{1,x}Cu_xO_{4+\delta}$ の Cu 量による構造相転移挙動の変化を明らかにすることを試みた。

2. 実験

 $Ln_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}(0.0 \le x \le 0.4)$ はペチーニ法を用いて作製した。組成を制御した各カチオンの混合溶液にクエン酸とエチレングリコールを加えて約 450 °C で加熱して得た前駆体を、空気中で 700 °C、24 時間仮焼き、さらに 1000 °C で 10 時間、1200 °C で 10 時間空気中で熱処理した。得られた試料の結晶構造は X 線回折(XRD) で解析した。相転移挙動の解析のため、様々な酸素分圧雰囲気下(1~100%、 O_2/N_2 混合ガス)で熱重量測定(TG)、示差走査熱量分析(DSC)をおこなった。

3. 結果および考察

室温での Nd₂Ni_{1-x}Cu_xO₄₊₆ ($0.0 \le x \le 0.3$)は $x \le 0.1$ では斜方晶 K₂NiF₄構造単相、 $x \ge 0.15$ では正方晶 K₂NiF₄構造単相であった。Fig. 1 に空気中で測定した Nd₂Ni_{1-x}Cu_xO₄₊₆ ($0.0 \le x \le 0.2$)の DSC 曲線を示す。 $x=0.00\sim0.10$ の 試料で斜方晶から正方晶への構造相転移に対応する吸熱ピークが観測された。Cu 固溶量を増やすと相転移温 度および吸熱ピークの面積から算出される潜熱が減少することか確認できた。 $x \ge 0.15$ では室温で既に正方晶 であることを反映し、吸熱ピークは観測されなかった。

空気中の 0.0≦x≦0.1 の TG 測定では、DSC で観測された相転移温度で昇温時に重量減、降温時に重量増が 観測された。本温度は酸素分圧の低下に伴い低温にシフトしたことから、本構造相転移は酸素の不連続な吸

収・脱離を伴っていることが判明した。また Cu 固溶量の増大に伴い、相転移温度の他に、相転移での酸素量変化が減少することが 確認され、x=0.15 以上の試料では相転移に起因する酸素不定比量 の変化は観測されなかった。これより Cu 固溶量の増大による相転 移時の潜熱の減少は、相転移での酸素放出・吸収量が減少した結 果と考えられる。

この放出酸素量の減少は、本物質の過剰酸素量 δ が Cu 固溶量の 増大とともに減少していることに起因する可能性を検証するため、 2%H₂/N₂ガス下で TG 測定を実施して試料を分解、重量変化より 酸素量絶対値の測定を試みた。その結果、Nd₂Ni_{1-x}Cu_xO_{4+ δ}の室温 での酸素量 δ は Cu 固溶量増加と伴に減少することを確認した。本 物質中では Ni の価数が+2 と+3 で混在しているところを+2 の Cu を部分置換することによって、電荷補償のために過剰酸素 δ が減 少、相転移時の放出酸素量減少に繋がっていることが示唆された。

Nd₂Ni_{1-x}Cu_xO_{4+ δ} と Pr₂Ni_{1-x}Cu_xO_{4+ δ}の DSC 測定を様々な酸素分圧 で実施し、観測された相転移温度からエリンガム図の作成を実施 した。エリンガム図の傾きと切片より酸素 1 mol あたりのエンタ ルピー変化 ΔH^{0} とエントロピー変化 ΔS^{0} を算出した。 ΔH^{0} は Ln=Pr, Nd 共に Cu 固溶量の増加に伴い減少した。また ΔS^{0} は Ln=Pr, Nd 共に Cu 固溶に伴う大きな変化は確認されなかった。これは Cu 固 溶量増大による相転移温度の低下と対応している。



Fig. 1 $Nd_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ の空気中での DSC 曲線

燃料直噴固体酸化物燃料電池の一定燃料利用率での負荷追従運転における発電特性の評価

〇飯田雄太,長谷川馨,伊原学(東工大)

Performance of pulse jet solid oxide fuel cells using liquid fuel at steep output power variation <u>Yuta Iida</u>,¹ Kei Hasegawa,² and Manabu Ihara^{1,2} (Tokyo tech chem.,¹ Tokyo tech applied chem.²)

1. 緒言

パルス噴射 SOFC(PJ-SOFC)は液体燃料を燃料極にパルス的に直接 供給することで発電を行う燃料電池であり、燃料としてガソリンの モデル物質であるイソオクタンを使用している。燃料極付近のイン ジェクターから噴射供給されたイソオクタンは電気化学反応で消費 されるほか、熱分解反応によって水素、一酸化炭素、低級炭化水素 などに分解される。これらの化学種も燃料として使用することがで きるため、高い燃料利用率での運転が期待できる。また燃料供給量、 供給間隔をそれぞれ制御することにより細かい時間スケールでの燃 料極内ガス雰囲気の制御が可能になるため、従来の SOFC では難し





い高出力と燃料利用率を維持した負荷変動追従性の実現が期待できる。炭化水素燃料を利用した発電では炭素析出による電極の劣化が課題となる。PJ-SOFC では運転条件が反応の進行を大きく左右する^{(1),(2)}ため、運転条件と劣化の進行の関連性を明確にする必要がある。しかし負荷追従運転時の出力、燃料利用率、劣化率の関係、そしてそれらの電極による違いについて明らかになっていない。

本研究では時間に対する端子電圧の変化の指標として劣化率を定義し、60%の高い燃料利用率での運転に おいて様々な条件で劣化率の測定を行った。また負荷変動を伴う発電を行い、運転条件と電極劣化の関連性 を調べ、高利用率、負荷変動追従性、および安定した発電の実現へ向けた理想的運転条件の探索を行った。

2. 実験

燃料極材料と発電特性の関係を調べるため、発電は Ni/YSZ と Ni/Gd_{0.10}Ce_{0.90}O_{2-δ} (GDC)の二種の燃料極で 行った。また Ni 比率と発電特性の関係を調べるため、Ni/GDC 燃料極では Ni 比率の異なる2つの燃料極 (NiO:GDC=3:2wt%, 1:1wt%)を使用した。電解質として厚さ0.25 mm の8YSZ ディスクを使用し、空気極として La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM) /ScSZ 複合電極を用いた。発電は900℃で行い、空気極には O₂を100 ccm で供給した。 PJ-RDCFC 発電では燃料利用率(=U)を一定にした際の燃料極反応を解析するため、各電流密度において単位 時間当たりの燃料供給量が一定になるように供給量及び供給頻度を制御した。また、Ni/GDC 電極において比 率の異なる2つの電極の劣化率などを行い、Ni 比率との関係性を調べた。さらに電流、供給条件を変化させ ることにより出力の変動を行い、負荷追従運転に伴う電極の劣化や追従性について評価を行った。

3. 結果および考察

Ni/GDC(3:2)を使用した PJ-RDCFC 発電において燃料利用率 U=60%,電流密度 300 mA cm⁻² の条件で最大出力密度 239 mW cm⁻²を達成した。一方 Ni/YSZ 燃料極では U=60%,電流密度 300 mA cm⁻² の条件で最大出力密度 234 mW cm⁻² を達成した。しか し Ni/YSZ 電極による発電では Ni/GDC に比べて劣化率が非常に 大きく、出力維持ができなかった。劣化の要因である Ni の酸化 反応や炭化・炭素析出反応は電極上の電位に進行度が依存して いると考えられる。



一方 Ni/GDC(3:2)燃料極を使用し U=60% で電流密度を 150 mA

cm⁻²から 75 mA cm⁻²の範囲で変化させ、同時に供給量、頻度を調整することで U=60%を維持して発電したと ころ、125 mW cm⁻²から 70 mW cm⁻²の間で出力変動した。また、Ni/GDC(1:1)燃料極を使用し、U=60% で電 流密度を 150 mA cm⁻²から 100 mA cm⁻²の範囲で変化させることで 105 mW cm⁻²から 80 mW cm⁻²の間での安定 した出力変動運転に成功した。また、電流変動とともに速やかな電圧の応答が確認できた。

(1) A. Yabuki, M. Ihara et al., ECS Trans., 42(12) 57-67 (2012)

(2) S. Sugiyama, M. Ihara et al., ECS Trans., 58(45) 21-33 (2014)

LSC と GDC 多層膜における酸素交換速度及び拡散の促進

Oバガリナオ カテリン¹, 岸本治夫¹, デベロ ジェフリー¹, 石山智大¹, 堀田照久¹ 山地克彦¹, 横川晴美^{1,2} (産総研¹, 東大²)

Enhanced oxygen exchange kinetics and diffusion in LSC and GDC multilayers <u>Katherine Develos-Bagarinao</u>,¹ Haruo Kishimoto,¹ Jeffrey de Vero,¹ Tomohiro Ishiyama,¹ Teruhisa Horita,¹ Katsuhiko Yamaji,¹ and Harumi Yokokawa^{1,2} (AIST,¹ The University of Tokyo²)

1. Purpose of the study

One of the promising materials being developed for solid oxide fuel cells is the perovskite oxide $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3.\delta}(LSC)$, used as a cathode for cell operation at intermediate temperatures (500-700°C). Studies have shown that combining cathode perovskites with an excellent ionic conducting material such as gadolinia-doped ceria (GDC) in composite structures leads to significant improvement in performance (1,2), possibly due to the effects of induced strain at the interfaces of the two materials. However, the exact mechanism for the enhancement is still not clear, and it is difficult to elucidate the intrinsic properties of interfaces in nanocomposites due to the randomness of structures in nanometer scale. On the other hand, multilayering is a feasible approach which enables the study of well-ordered interfaces in a simplified structure. In this study, we examine the nature of interfaces between LSC and GDC thin films fabricated in a multilayered structure and its effect on the enhancement of oxygen exchange kinetics and diffusion.

2. Experimental

LSC and GDC (10mol%GdO_{1.5}-doped CeO₂) thin films were prepared using pulsed laser deposition on (100)-oriented yttria-stabilized zirconia (YSZ) single crystal substrates using the following deposition parameters: KrF laser source operated at 5 Hz laser repetition rate, 200 mJ laser energy, 10 Pa oxygen ambient pressure, and 650 °C (heater setting) deposition temperature. The properties of the films were evaluated using various characterization techniques including XRD, SEM/EDX, and S/TEM-EELS. ¹⁸O/¹⁶O oxygen isotope exchange was performed at various temperatures of 500, 600 and 700 °C, at $p(O_2) = 20$ kPa for 5 minutes. Secondary ion mass spectroscopy (SIMS, AMETEK-Cameca ims 5f) analysis was used to obtain elemental depth and linescan profiles.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows a typical cross-sectional TEM image showing the LSC and GDC thin films sequentially grown to form a multilayered structure. The individual layers are comprised by ~20-30 nm nanocolumnar grains oriented normal to the substrate surface. The LSC and GDC layers are ~70 nm and ~110 nm in thickness, respectively. Fig. 2 shows the SIMS

depth profiles obtained for this multilayer after ¹⁸O isotope exchange performed at various temperatures. Compared to a reference single-layer LSC thin film, the overall ^{18}O concentration of (c_{180}) is significantly higher over the entire thickness range investigated, indicating enhancement of oxygen exchange kinetics for the multilayered sample. Furthermore, there appears an anomalous "gap" between the LSC and GDC layers, which becomes even more prominent at lower temperatures, indicating differences in the oxide ion



indicating differences in the oxide ion diffusion across the heterostructure. We the LSC/GDC multilayer.

Fig. 2. SIMS depth profile of LSC-GDC multilayers on YSZ isotopically exchanged at various temperatures.

extracted the apparent surface exchange coefficient, k^*_{app} , from the fitting of the SIMS linescan profile using the conventional Crank's solution to the diffusion equation, and obtained relatively high values in the order of 10⁻⁵ cm/s even at a low temperature of 500 °C. Further details will be discussed during the presentation.

References: (1) J. Yoon, et al., Adv. Funct. Mater., 19, 3868 (2009). (2) V. Dusastre et al., Solid State Ionics, 126, 163 (1999).

簡易人工知能を用いた自動等価回路推定機能の実装

〇小林 清, 鈴木 達(物材機構)

Implementation of automatic estimation for equivalent circuit model based on simple artificial intelligence Kiyoshi Kobayashi, Tohru S. Suzuki (NIMS)

1. 目的

電気化学インピーダンス解析において、人の関与が絶対に必要なプロセスは適した等価回路の設定である. 特に実測定インピーダンススペクトルは理想モデルで表現されるスペクトルと一致しないことが多いため、 解析者はスペクトル形状を観察し、その形状に合いそうなモデルを用いて解析する.このアプローチはデー タからモデルを推定するデータマイニング法に近いと考えられる.しかしマイニングレベルは個々人の感覚 に強く頼っているため、解析者による任意性が入りやすい問題がある.

近年,様々な分野でコンピューターによるマイニング,特に人工知能によるマイニング技術が革新的に進歩し,人よりも高い能力を持つ領域さえ生まれつつある.もしコンピューターによる等価回路の推定,妥当性の評価,不適な場合のモデル修正を自動で行う人工知能機能を作り出すことができれば,解析は自動化され解析の任意性を除去することも可能になると期待される.これまでデータを元に等価回路そのものを自動で推定するアルゴリズムは我々が知る限り開発されていない.

我々は、実測インピーダンススペクトルは部分スペクトルの重ね合わせで与えられるとする測定モデルに 基づき、グラフそのものをインタラクティブなインターフェイスに利用する新しいインピーダンス解析ソフ トを開発している¹. このソフトウェア機能を拡張し、データから自動で等価回路を推定、評価する機能を開 発し実装したので紹介する.

2. ソフトウェア

ベースの解析ソフトは IgorPro²マクロ言語で開発したソフトウェアである¹. このソフトにデータから等 価回路を推定,評価,修正を自動で行う簡易人工知能プログラムを作製した. 主要部分はデータサンプリン グによるモデル構築,非線形最小自乗計算とエラーを含む出力の受け取り,エラー発生の場合にはモデルを 再構築する条件分岐である. また区別がつく部分インピーダンスのみから推定を行う必要があるため,部分 要素は抵抗,コイル,抵抗とコイルの並列要素,抵抗と容量の並列要素である. 推定・最適化後,手動によ るモデルの修正はグラフィカルに行える仕様となっている.

-0.2

3. 結果および考察

インダクターの影響を含むインピーダンスデータ³に おいても直接推定することが可能である(Fig. 1).ス ペクトルによっては過剰な要素を含む過学習が生じる ケースなどもあったため,系統的に測定されたデータを 解析・比較するのが望ましい.

クラマース-クローニヒ変換関係が成立するリチウム 電池でのインピーダンスではワールブルグインピーダン スが優勢な領域も抵抗と容量の並列要素を用いて近似的 にスペクトルが再現され回路推定に成功した(Fig. 2). 推定されたモデルで時定数が最も大きい要素をワールブ ルグインピーダンスに変更するなどの処理を施した後, 最小自乗計算を行うことにより,低周波数域でインピー ダンスが発散するスペクトルの解析も可能である.

- (1) K. Kobayashi et al., J. Ceram. Soc. Jpn., **124**, 943-949 (2016)
- (2) IgorPro, WaveMerics, http://www.wavemetrics.com

 $\begin{array}{c} -0.1 \\ 0.0 \\ 0.1 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.0 \\ 0.2 \\ 0.2 \\ 0.2 \\ 0.2 \\ 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.2 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ 0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.4 \\ 0.6 \\ 0.7$

Fig. 1. Impedance plot of the "battery-1.txt" data contained with the ZSimpWin demo version software³. The cross mark and red line are the measured data and calculated impedance by the 0.6 auto-estimated function.



Fig.2 Impedance plot measured using the commercial coin-type battery (CR1620). The cross mark, red solid curve, and red dotted broken curves are measured data, total calculated impedance, and partial calculated impedance by the auto-estimated function, respectively.

(3) ZSimpWin, http://www.ameteksi.com/products/software/zsimpwin, Demo data (Battery-1.txt) 本ソフトウェア問い合わせ先:物材機構外部連携部門事業展開室(担当:芦田)

緩和時間分布法による電気化学インピーダンス解析

O鷲見 裕史(産総研)

Electrochemical Impedance Analysis by Distribution of Relaxation Times Method <u>Hirofumi Sumi</u> (AIST)

1. 目的

燃料電池や二次電池等の電気化学セルにおいて,電極等の分極抵抗を評価する手法の一つとして電気化学 インピーダンス法がある. 微弱な交流信号を入力した時の応答を時間場から周波数場へ高速フーリエ変換す ることによって,出力/入力インピーダンス比|Z|と位相遅れθ を知ることができる. これらはボード線図で 表されるが,複素平面上でインピーダンス実部 Z',虚部 Z''表したナイキスト線図もよく用いられる¹.しかし, 実際の燃料電池や二次電池では参照電極を設けることができず,正・負極の複数の分極抵抗が入り混じった インピーダンススペクトルが得られることが多い. いくつかのインピーダンスがオーバーラップして複素非 線形最小二乗(CNLS)法による分極抵抗の分離が難しい場合もある. 本研究では,時間場へ逆フーリエ変換し て求められる緩和時間分布(DRT)からインピーダンスを分離する手法について検討した.

2. 実験

燃料極基体管が Ni-(Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92}(YSZ)または Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}(GDC) (厚さ 0.6 mm), 電解質が YSZ (厚 さ 10 µm), 中間層が GDC (厚さ 1 µm) 空気極が LSCF-GDC (厚さ 20 µm) から成るマイクロチューブ固体 酸化物形燃料電池(SOFC) (外径 2 mm, 空気極長さ 30 mm) の燃料極一空気極間の電気化学インピーダンス を Solartron 製周波数応答アナライザ 1455A を用いて測定した.

電解質/電極界面における電荷移動過程は,抵抗とキャパシタンスの並列(RC)回路で模擬されることが多い. DRT 解析は,無数に直列接続された RC 回路から成る等価回路において,各成分が連続的な緩和時間分 布関数γ(t)を有すると仮定し,逆フーリエ変換によって得られたγ(t)から各成分を分離する手法である^{2,3}.

$$Z(\omega) = R \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma(t)}{1 + j\omega t} dt, \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(t) = 1$$
(1)

有限かつ離散的なデータの場合,逆フーリエ変換する際に非適切な逆問題となる.本研究では、ティホノフの正則化法プログラム FTIKREG⁴を用いて近似解を得た.

3. 結果および考察

Fig. 1は、615 °C において Ni-GDC 燃料極に空気が混入した時 の DRT スペクトルの変化である⁵. 燃料の電気化学的酸化の反応 場となる三相界面が RedOx により減少することが知られており、 燃料極の電荷移動過程に伴う P_2^a が増加した.また、RedOx によ って燃料極微構造が変化し、このセルではガス拡散過程に伴う P_2^d が小さくなった.

Fig. 2は、マイクロチューブ SOFC を 650 °C, 0.5 A/cm² で作動 させた時の、最初の 140 時間における DRT スペクトルの変化であ る. 燃料極の電荷移動過程に伴う P_2^{a} は、初期の 20 時間で急激に 増加した後に一定となった.一方、空気極の電荷移動過程に伴う P_2^{o} は 140 時間のわたって増加し続けていた.いずれも、電極触媒 粒子の粗大化に起因するものであるが、燃料極と空気極の劣化が 同時に進行している場合でも、DRT 解析による抵抗分離によって それぞれの要因を区別して抽出することができた.



(1) 板垣 昌幸, 電気化学インピーダンス法, 丸善 (2008).

- (2) H. Schichlein, A.C. Muller, M. Voigts, A. Krugel, E. Ivers-Tiffee, J. Appl. Electrochem., 32, 875 (2002).
- (3) A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffee, J. Electrochem. Soc., 155, B36 (2008).
- (4) J. Weese, Comp. Phys. Commun., 69, 99 (1992).
- (5) H. Sumi, T. Yamaguchi, K. Hamamoto, T. Suzuki, Y. Fujishiro, Solid State Ionics, 262, 407 (2014).

Tysonite 型固体電解質の伝導特性

〇長谷川 一磨, 辻岡 拓真, 嶺重 温, 矢澤 哲夫 (兵庫県大・エ)

Grain Interior and Grain Boundary Conducting Behavior of Tysonite-Based Fluoride Ion Conductors Kazuma Hasegawa, Takuma Tsujioka, Atsushi Mineshige, and Tetsuo Yazawa (Univ. Hyogo)

1. 目的

我々はセラミックス固体電解質における粒界がイオン伝導に及ぼす影響を明らかとすることを目指してお り、今回はフッ化物イオン伝導体に着目した。フッ素は電気陰性度が最も高く、金属イオンと強いイオン結 合を結ぶため化学的に安定な構造を形成する。その一方でフッ化物イオン(F)は1価のアニオンであり、 さらにそのイオン半径はアニオン中で最小であるため、室温などの低温域でも高いイオン伝導性が期待され る。本研究では、粒界構造が特性を左右することの知られているTysonite型構造を持つ希土類フッ化物を取 り上げ、その粒内と粒界のイオン伝導特性を調べた。

2. 実験

CeF₃および Sr を置換固溶した CeF₃を固相法により合成した。CeF₃および SrF₂原料粉末を遊星ボールミル を用いて 300 rpm、3 時間の条件で混合し、混合した試料を一軸加圧成型後 CIP 処理(200 MPa)により成型し、 真空置換後乾燥アルゴンガス雰囲気とした電気炉内で焼成した。試料の評価として XRD 測定ならびに 2 端子 交流インピーダンス測定を行った。

3. 結果および考察

試料の XRD 測定結果より、真空置換後アルゴンガス雰囲気下で合成を行うことで、オキシフッ化物などの 不純物は生成せず、Tysonite 型構造の単相が得られることが分かった。Fig. 1 に、21℃の CeF₃のインピーダン ス測定から得られた Nyquist プロットを示す。カーブフィッティングにより 2 つの円弧成分が見られた。それ ぞれの容量は 6.6×10⁻¹⁰ F、5.8×10⁻¹⁰ F と近い値となったが分離は可能であった。Fig. 2 にこれらをそれぞれ 粒内および粒界抵抗と見なし、算出した伝導度を示した。粒界抵抗がより活性化エネルギーが高く、低温域 では支配的であることが分かった。



Fig. 1 Nyquist plot of CeF $_3$ measured at 21°C and fitted curves.



Fig. 2 Arrhenius plots of grain interior (gi) and grain boundary (gb) conductivities of CeF₃.

ランタンシリケート電解質と混合伝導性正極との界面抵抗

O八木 彩月¹, 小林 美緒¹, 嶺重 温¹, 矢澤 哲夫¹, 吉岡 秀樹², 森 良平³ (兵庫県大・エ¹, 兵庫県工技セ², 冨士色素³)

Interfacial Resistances between Lanthanum Silicate Electrolytes and Mixed Conducting Cathode Materials <u>Satsuki Yagi</u>,¹ Mio Kobayashi,¹ Atsushi Mineshige,¹ Tetsuo Yazawa,¹ Hideki Yoshioka,² and Ryohei Mori³ (University of Hyogo¹, Hyogo Prefectural Institute of Technology², Fuji Pigment Co., Ltd³)

1. 目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の大幅普及に向けて、作動温度の中温領域化(600℃以下)が求められている。中山ら¹によって発見されたランタンシリケート(La_{9,33+x}Si₆O_{26+1.5x}:LSO)は酸素過剰型の酸化物イオン伝導体であり、中温領域で既存電解質材料であるイットリア安定化ジルコニアよりも高い伝導度を示すため、現状よりも低温で作動する SOFC 用電解質材料として期待される。しかし、正極として広く使われている LSCF [(La,Sr)(Co,Fe)O₃₋₆]を用いた場合、600℃以下の温度領域では酸素還元反応の分極抵抗が大きく、SOFC 出力の低下を招くことが問題となる。低温域で分極抵抗が大きくなる要因として、正極の触媒反応や電極/電 解質間における酸化物イオン移動過程の活性化エネルギーが大きいことが考えられる。そこで、その原因を 明らかにし、最適な正極材料と組み合わせることで電極/電解質間のイオンの移動をスムーズに行わせること が必要である。本研究では、Mg ドープ LSO [La_{9,8}(Si_{5.7}Mg_{0.3})O_{26.4}: MDLS]電解質基板の両面に、種々の正極材 料を製膜し、それらの界面抵抗の評価を行った。

2. 実験

MDLS 粉末を一軸加圧成型し、1600℃で20時間焼成した電解質基板の両面に、パルスレーザー堆積法 (PLD) で正極材料の蒸着を行い、その上に集電層としてスパッタ法による Pt の製膜を行った。正極材料には、La/Sr 比を変化させた Ruddlesden-Popper 型構造をもつ(La_{2-x}Sr_x)NiO₄、および Perovskite 型構造をもつ(La_{1-x}Sr_x)CoO₃ を用いた。作製した対称セルについて二端子交流インピーダンス測定、測定後の断面の SEM-EDX 分析を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 にインピーダンス測定により得られた各 対称セルの分極抵抗の面積比抵抗(ASR_{nol})の値 と、比較対象としてスクリーンプリント製膜によ り作製した(La0.6Sr0.4)(Co0.2Fe0.8)O3の対称セルの 600℃での値を示す。600℃での分極抵抗は、 (La_{0.6}Sr_{0.4})CoO₃が 0.74 Ωcm²と今回検討した中で 最も低い値となった。しかし、この正極材料を用 いた場合、時間の経過に伴い抵抗の増大が見られ、 550℃においてこのセルの ASR_{pol} を評価し続けた ところ、5時間経過後には初期値の2倍以上とな った。これは、SEM-EDX 分析により、電極/電解 質界面での固相間反応に起因するものと考えられ た。また、高温での焼付過程が必要なスクリーン プリント製膜による対称セルのASR_{pol}の値が非常 に大きいことからも、界面における固相間反応が 問題であると推測される。一方、La₂NiO₄系材料 では ASR_{pol}の値の大幅な増加は見られず、長期的 には優れた特性を示すことが期待される。



Fig. 1 Area specific resistances of polarization (ASR_{pol}) for several cathode materials and MDLS electrolyte.

参考文献 (1) S. Nakayama, H. Aono and Y. Sadaoka, Chem. Lett. 24, 431 (1995).

パターン緻密膜モデル電極を用いた混合導電性 SOFC 空気極における反応経路評価

〇雨澤浩史¹, 水野敬太¹, 藤巻義信¹, 木村勇太¹, 中村崇司¹, 新田清文², 寺田靖子², 井口史匡¹, 八代圭司¹, 湯上浩雄¹, 川田達也¹(東北大¹, JASRI²)

Reaction route in an SOFC mixed-conducting cathode investigated by using patterned thin film model electrode <u>K. Amezawa</u>¹, K. Mizuno¹, Y. Fujimaki¹, Y. Kimura¹, T. Nakamura¹, K. Nitta², Y. Terada², F. Iguchi¹, K. Yashiro¹, H. Yugami², and T. Kawada¹ (Tohoku University, ¹JASRI²)

1.目的 固体酸化物形燃料電池(SOFC)空気極には、(La,Sr)CoO₃₋₆や(La,Sr)(Co,Fe)O₃₋₆に代表される酸化物 イオン・電子(正孔)混合導電性酸化物が用いられている。これらの混合導電性電極では、電極内を酸化物 イオンが拡散できるため、三相界面(気相/電極/電解質)に加え、二相界面(気相/電極)も反応サイト になり得る。通常、三相界面に比べ二相界面は十分に広い面積をもつと見なせるため、SOFC空気極反応は、 二相界面反応(電極表面での酸素の吸着・解離および電極内の酸化物イオン拡散)を主な経路として進行し、 三相界面反応の寄与は小さいとされてきた。しかしながら、一般的な SOFC 空気極では、二相界面および三 相界面での反応を区別して評価することは容易ではなく、実は三相界面反応の寄与は十分に理解されている とは言い難い。そこで本研究では、多孔体電極(Fig. 1a)を模擬した緻密膜パターン電極(Fig. 1c)を用い、 その有効電極反応場を実験的に評価することより、三相界面反応の寄与について検討することを目的とした。

2. 実験 多孔体電極の複雑な微構造を簡略化したモデル電極として、 $Gd_{0.9}Ce_{0.1}O_{1.95-\delta}$ (GDC) 電解質上に製 膜した $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC) 緻密膜パターン電極 (Fig. 1c) を用いた。電極/電解質間の一部に Al_2O_3 の絶 縁層を挿入し、電極/電解質界面(幅 2 µm)が一定間隔 (1000 µm) で配置される構造とした。本研究では、 LSC 緻密膜の膜厚が異なる (200, 600 nm) 二種類のパターン電極を作製した。これらの電極に対し、SPring-8、 BL37XU においてオペランドマイクロ X 線吸収分光測定を行い、有効電極反応場を実験的に評価した。測定 は、温度 973 K、酸素分圧 10⁻¹ bar、カソード過電圧 190 mV の条件下で行った。

3. 結果および考察 膜厚の異なる二種類のLSC 緻密膜パターン電極を分極させた際のX吸収量を,電極/ 電解質界面からの距離に対してプロットした図をFig.2に示す。この測定は、CoK吸収端エネルギー近傍の 7.719 keVのX線を入射することで行われた。なおFig.2に示したX線吸収量は、同じ部位で測定された開 回路時のX線吸収量で規格化した。Fig.2に示される通り、いずれの電極でも、電極を分極させることによ り、界面近傍において吸収量比が増加した。この吸収量比の増加は、電極反応の進行に伴い実効酸素分圧が 低下し、CoK吸収端X線吸収スペクトルが低エネルギー側にシフトしたことに対応する。すなわち、今回の 測定に用いた緻密膜パターン電極では、1よりも大きい吸収量比が観測された電極/電解質界面から約40µm の領域において電極反応が進行していたことが分かった。また、Fig.2の結果より、有効電極反応場はLSC の膜厚に依存しないことが分かった。これは、電極反応の素過程としてバルク内の酸化物イオン拡散が含ま れないことを示唆している。これより、SOFC 空気極反応の主たる反応経路は、一般に信じられている二相 界面反応ではなく、三相界面反応である可能性が示された。





Fig. 1. Conceptual diagram for modeling an SOFC porous electrode.

Fig. 2. X-ray absorbance of patterned thin film electrodes with the film thickness of 200 and 600 nm as a function of the distance from the electrode/electrolyte interface.

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

場 G 会

第 2 日 2G05-2G23

固体酸化物形燃料電池のセル内電流分布の評価

○頭川天洋¹,八代圭司¹,川田達也¹,鷲見裕史²(東北大¹,産総研²)

The evaluation of current distribution in a SOFC Tenyo Zukawa,¹ Keiji Yashiro,¹ Tatsuya Kawada,¹ and Hirohumi Sumi² (Tohoku Univ.¹, AIST²)

1. 研究背景·目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の劣化要因の一つに、電流の不均一分布によって発生する局所的な温度上 昇や熱ひずみなどがある.セル内電流分布はシミュレーションによってある程度予測できる^{1,2}が,部材の変 形による意図せぬガス流配の変化や、集電不良、あるいは材料の局所劣化など、予期せぬ原因によって電流 分布が発生し、劣化を促進する場合もある。そこで当グループでは、発電中のセル内電流分布を、集電体上 の電位分布を測定することによって評価する手法を提案した3。本研究では、形状の単純な円筒形セルを対象 に、測定とシミュレーションとを併用して、この手法の妥当性を検証することを目的とした.

2. 研究手法

円筒形セルの空気極上に集電体として銀ペーストを焼結させた。そ して,空気極集電体上に電位プローブを複数設置して発電試験を行い, 発電中の集電体上の電位分布を計測した.

セル電流の局所値は、集電上の連続の式から、定常状態では測定電 位の x による二階微分で表される.ただし、測定位置が離散的である ため、これらの差分をとる方法では適切な評価が困難であった。そこ で,次に,電位分布以外の試験データ (OCV 値,ガス流量,過電圧, 全電流値)から,設計値としてのセル内電流分布を求め,これをもと

に、実際の電流分布を逆解析的に評価することを試みた. Fig.1 に計算に用いた等価回路を示す. カソード集 電体の抵抗はアノードの抵抗およびセル抵抗に比べ十分小さいとして電流分布を計算した.次に,カソード 集電体上の測定端子間の抵抗の実測値を用いて,集電体上の電位分布を計算した.最後に計測と計算で得ら れた二つの集電体電位分布の整合性から、セル内電流分布の正確性を判断する.

実験では,燃料利用率による分布変化を評価す るため, Table 1 の実験条件で試験を行った. 過電 圧とガス流量を変化させることで、燃料利用率に 差を設けた.

3. 結果および考察

Fig.2 に, 試験温度 700℃・過電圧 300mV・ガス 流量(a) 100cc/min, (b) 20cc/min の実験結果を示す. 燃料利用率は、(a)では13%、(b)では52%であった。 電位の計算値が滑らかでないのは、集電体の厚さの むらによる抵抗値の差が、電位差に影響したためで ある. 材料物性値から予想される電位分布が測定値 とよく一致していることがわかる. 電流密度は利用 率が高いときは上流ほど高いが、低利用率ではほぼ 一定となっており、燃料利用率の違いが電流分布に 反映されている.利用率による電流分布の変化を捉 えたとみることができ、本手法による電流分布評価 が可能であることが示唆された.

4. 参考文献

(3) V. Gil et al. Solid State Ionics 180, 784 (2009)





Fig.2 The result of Experiment (temperature : 700°C, overvoltage : 300mV, gas flow rate : (a)100cc/min (b)20cc/min)

(1) U. Doraswami et al. Solid State Ionics **192**, 494 (2011) (2) W.G.Bessler et al. FUEL CELLS 10, No. 3, 411 (2010)



Fig.1 The schematic circuit in a cell

固体酸化物燃料電池の金属フリー電極に直接合成したカーボンナノチューブと 発電特性の関係

〇細田万吉,飯田雄太,長谷川馨,伊原学(東工大)

Relation between power generation characteristic and Carbon nanotube that synthesize directly to metal-free electrode of Solid oxide fuel cell <u>Mankichi Hosoda</u>, Yuta Iida, Kei Hasegawa, and Manabu Ihara (Tokyo Institute of Technology.,)

1. 目的

固体酸化物燃料電池(SOFC)は作動温度が700-1000℃と高いことから発電効率が高く、また水素以外に炭 化水素などの多様なガスを利用できる。しかし金属触媒 Ni の炭素系燃料使用時の炭化や電気化学酸化による 構造変化などにより、活性低下や電極内の導電パスの切断による電極劣化の抑制が課題である。^{1,2,3)}一方様々 な電気化学デバイスにおいて、導電材にカーボンナノチューブ(CNT)が検討されている⁴⁾。CNT は細く柔軟 で、ナノスケールで良好な導電パスを付与できる。しかし高温酸化雰囲気で燃焼するため SOFC への応用例は ない。

本研究は CNT 生成と SOFC 発電時の燃料極環境の類似性に着目し、CNT を直接合成することによる導入 を考えた。CNT は酸化物に金属ナノ粒子を担持して高温で炭化水素を流して生成し⁵、SOFC は酸化物と金属 の複合体燃料極に水素や炭化水素を流して発電する。よって燃料極中に金属ナノ粒子を担持し炭化水素を供 給すれば CNT を直接電極内に担持できると考えた。燃料極内で Ni 同士がつながっていなくても CNT が導電 パスを確保し、さらに CNT の電極反応への寄与も期待できる。CNT 合成と発電の切り替えは温度を変える ことなくガスの切り替えのみで行うことができ、さらに発電中に CNT が焼失しても必要な量の CNT を再度 生成し電極を再生できる、Fig.1のような持続発電可能な SOFC となるものと期待できる。

今回は、燃料極内への CNT 直接合成を試み、実際に発電実験を行い電極特性への影響を検討した。

2. 実験

O²伝導体である Gd ドープ CeO₂(GDC)に FeNO₃(aq)の水和物の固体を溶解させたバインダー溶液を用い Fe を0.6wt%含んだ GDC 電極を作成した。焼結した電極を H₂ 5%/Ar 雰囲気で900℃に昇温し Fe, Ni 粒子を形成し、C₃H₈ 5%/H₂ 5%/Ar または C₂H₂ X%/H₂ 5%/Ar(X=0.1,0.3)の雰囲気下で10 min CNT を合成した。

続いて、Feを0.6wt%含んだ GDC 電極を作成した。これを用いてまず1%加湿下での H_2 発電を行った。続いて $C_2H_2 0.3\%/H_2$ 5%/Ar 雰囲気のガスに切り替え、電極内に10 min CNT を合成し、再度1%加湿下での H_2 ガスに切り替えて水素発電を行うことで、CNT の有無による発電特性の変化を比較した。

3. 結果および考察

Fig.2に示すように Fe ナノ粒子が GDC 表面に均一に担持されていることが確認できた。また電極多孔質間 をつなぐように CNT が多く成長しており、十分に導電パスを付与できると考えられる。一般的な Fe/Al₂O₃ 上での CNT 合成と類似の条件で成長できることが分かったため、この条件で発電も試みた。

SOFC 発電の結果、CNT 成長後は最大出力密度が 173 mW/cm²から 232 mW/cm²と性能が大きく向上した。 これは導電パスの確保による電極内有効反応場の向上、燃料極反応活性の向上などが考えられる。今後は CNT がネットワークを組みやすくなる最適条件を模索していくことで更なる性能向上が期待できる。

- 1) H. Yasutake et al., J. Electrochemical Society 157(10)(2010)B1370-B1375.
- 2) Y. Jin et al., J. Electrochemical Society 157(1)(2010)B130-B134.
- 3) H. Shimada et al., J. Electrocheical Society160(6)(2013)F597-F607.
- 4) K. Hasegawa et al., J. Power Sources 321(2016)155-162.

5) K. Hasegawa et al., ACS NANO 5(2011)975-984.



Fig. 1 Concept of this work



Fig.2 CNT in SOFC anode

内部リーク電流およびイオン種効果を考慮したプロトン伝導 SOFC のエネルギ-変換効率

O松崎良雄^{1,2}, 立川雄也², 染川貴亮¹, 佐藤洸基¹, 大友順一郎³, 松本広重⁴, 谷口俊輔², 佐々木一成^{2,4} (東 京ガス¹, 九州大学², 東大院新領域³, 九大 IC2NER⁴)

Energy Conversion Efficiency of SOFCs with Proton-Conducting Solid Electrolyte with Respect to Internal Leakage Current and Effects of Ionic Species.

<u>Yoshio Matsuzaki</u>,^{1,2} Yuya Tachikawa,² Takaaki Somekawa, ¹ Koki Sato,² Junichiro Otomo,³ Hiroshige Matsumoto,⁴ Shunsuke Taniguchi,² and Kazunari Sasaki,^{2,4} (Tokyo Gas CO., Ltd.,¹ Kyushu Univ.², The University of Tokyo³, IC2NER Kyushu Univ.⁴)

1. 目的

プロトン伝導性固体電解質において、内部漏れ電流を考慮した Choudhury らによるエネルギー効率式¹がセルの最適設計に有効に利用できることが、Amezawa, Nakamura らによって示されている²。この解析手法は同じイオン種での性能比較に非常に有効であることが示された一方で、イオン種の違いによる影響が考慮されていないため、伝導イオン種が異なる電解質間の比較へ適応性を拡大するためには式の補正が必要となる。そこで本研究では、伝導イオン種の影響を考慮した補正式を作成し、プロトンが主な伝導イオンである BZY20 電解質と酸化物イオンが主な伝導イオンである YSZ 電解質に補正式を適用し、両者の比較を行った。

2. 材料および解析条件

プロトン導電体として、BaZr_{0.8}Y_{0.2}O₃(BZY20)のイオン・電子導電率³を用い、酸化物イオン導電体として8 mol% Y₂O₃で安定化した ZrO₂(8YSZ)のイオン・電子導電率⁴を用いた。燃料、酸化剤にはそれぞれ水素、空気を用い、セル入り口の供給燃料、供給空気中の水蒸気分圧はどちらも 10%とした。従来エネルギー効率式は文献(1)のものを用いた。この式では燃料利用率と空気利用率が十分低い条件での効率が得られる。補正式では、燃料利用率を 85%、空気利用率を 30% と仮定し、BZY20 と 8YSZ とで水蒸気が発生する電極が異なることと起電力がそれぞれ水素濃淡、酸素濃淡によるものになる効果とを考慮した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に膜厚を 25µm とした場合の BZY20, 8YSZ 電気化学セルのエネルギー 効率(電解質部)を示す。(a),(b)はそれぞ れイオン種効果を補正前、補正後の結果 である。低電流密度側の効率低下は内部 漏れ電流に起因し、高電流密度側の効率 低下は内部抵抗に起因する。補正前では 873K でも 1073K でも 8YSZ の方が高効率 であったが、イオン種効果を考慮した補 正後では 873K において BZY20 の効率が



8YSZ を若干上回る条件が存在した。ただし、この結果は、BZY20 において酸化物イオン輸率を0と仮定した結果である。プロトンと酸化物イオンの伝導比率が変化した場合の影響についても報告する。

謝辞

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

- (1) N. S. Choudhury and J. W. Patterson, J. Electrochem. Soc., 118, 1398 (1971).
- (2) K. Amezawa, T. Nakamura, S. Mizunuma, K. Yamauchi, Y. Mikami and T. Kuroha, ESC Meeting Abstracts MA2016-02 2866 (2016).
- (3) K. Nomura, and H. Kageyama, Solid State Ionics, 178, 661, (2007).
- (4) J. H. Park, R. Blumenthal, J. Electrochem. Soc. 136, 2867 (1989).

BaZrO3 系プロトン伝導体を用いた SOFC の発電特性

O山内孝祐¹,山口十志明²,見神祐一¹,鎌田智也¹,後藤丈人¹,竹内圭織¹,黒羽智宏¹,辻庸一郎¹ (パナソニック(株)¹,産業技術総合研究所²)

Electrochemical property of BaZrO₃ based proton conducting ceramic fuel cell <u>Kosuke Yamauchi¹</u>, Toshiaki Yamaguchi², Yuichi Mikami¹, Tomoya Kamata¹, Takehito Goto¹, Kaori Takeuchi¹, Tomohiro Kuroha¹, and Yoichiro Tsuji¹ (Panasonic Corp.¹, AIST²)

1. 目的

近年、固体酸化物形燃料電池の電解質材料として、プロトン伝導体が注目されている。プロトン伝導型の SOFC では、従来の酸化物イオン伝導型とは異なり、発電時に空気極側で水が生成するため、燃料希釈が生 じず、発電効率の更なる高効率化が期待されている⁽¹⁾。

本開発では、プロトン伝導体材料の中でも、高いプロトン伝導性と CO₂ 耐久性を備えた、BaZrO₃系のプロトン伝導体に注目した。In をドープした BaZr_{0.8}In_{0.2}O₃₋₆ (以下、BZIn)と、Yb をドープした BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O₃₋₆ (以下、BZYb)を用いて、アノード支持型チューブセルを作製し、その電気化学特性を評価した。

2. 実験

NiOとBZIn、またはNiOとBZYbのサーメットを押出成形することでチューブ状のアノード支持体を得た。 その支持体に、それぞれの電解質材料をディップコートし、アノード・電解質の一体焼成により電解質の緻 密膜を形成した。さらに、電解質上に(La0.6Sr0.4)CoO3→δをディップコートした後、焼成し、アノード支持型チ ューブセルを得た。得られたセルを用いて、アノードに加湿水素 (25°C加湿)、カソードに加湿空気 (25°C加 湿)を供給し、600°C で発電試験と電気化学インピーダンス測定を行い、セル性能を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に作製した BZIn セル、BZYb セルにおける 600℃ でのそれぞれの発電特性を示す。BZIn セルでは 開回路電圧 0.95 V、0.23 A·cm⁻²において最大出力 0.12 W·cm⁻²を、BZYb セルでは開回路電圧 0.90 V、0.86 A·cm⁻²において最大出力 0.41 W·cm⁻²を確認した。開 回路電圧がガス分圧から算出される理論起電力 1.13 V よりも低い要因としては、プロトン伝導体のホール電 流による電子リークに起因するものであると考えられ る。Table1にはインピーダンス測定により得た、開回 路電圧下での各セルの IR 抵抗と分極抵抗をまとめた。 分極抵抗が大きく変化していない一方で、IR 抵抗が BZIn セルでは 1.07 Ω·cm²、BZYb セルでは 0.25 Ω·cm² と大幅に抵抗が小さくなっていることがわかった。こ れは、電解質材料のプロトン伝導度が向上したことに よるものであり、このことがセル出力の向上に寄与し たと考えられた。

参考文献

(1) Y. Matsuzaki, Y. Tachikawa, T. Somekawa, T. Hatae, H. Matsumoto, S. Taniguchi, K. Sasaki, *Scientific Reports*, **5** (2015).



Fig. 1 *I–V* and *I–P* characteristics of anode supported tubular cell using $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\delta}$ (red) and $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ (blue). Operating temperature: 600°C, anode gas: wet H₂, cathode gas: wet air (humidified at 25°C)

	Table	1
--	-------	---

|--|

	BZIn	BZYb
Ohmic resistance / $\Omega \cdot cm^2$	1.07	0.25
Polarization resistance / Ω ·cm ²	0.11	0.09

NiO-YSZ 円筒基板上への LSGM 膜の作成と可逆動作型燃料電池

O譚 喆¹, 石原 達己^{1,2} (九州大¹, I²CNER²)

Preparation of LSGM Thin Film Tubular Cell on NiO-YSZ Support for Solid Oxide Reversible Cells Zhe Tan,¹ and Tatsumi Ishihara^{1,2} (Kyushu Univ.¹, I²CNER²)

1. Introduction

LSGM $(La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta})$ is widely used electrolyte because of its higher oxide ionic conductivity of intermediate temperature operating. In this study, NiO-YSZ anode support tubular cell was with Ti-LDC $(TiO_2 added$ $Ce_{0.6}La_{0.4}O_2),$ prepared CMF (Ce_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}O₂) buffer bilayer, LSGM electrolyte film and SSC cathode layer by dip-coating and co-sintering method. Effect of porous and rough LSGM functional layer between dense LSGM electrolyte film and cathode was investigated in order to increase the contact density of cathode, which will increase the cathode contact area and the oxygen ion pathway to improve cell performance. The reversible operation of LSGM tubular cell was also investigated, reasonable high electrolysis current density was also achieved.



Experimental 2.

In order to match the shrinkage during co-sinterting, NiO-YSZ (66:34 wt%) anode tubular substrate was pre-calcined at 1443 K for 2h. CMF, Ti-LDC for buffer layer, LSGM and SSC (Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}) for cathode was prepared by ball milling method. Rough LSGM was prepared by mixing 20% cellulose. Pre-calcined anode substrate was coated with CMF, Ti-LDC and LSGM and rough LSGM slurry by dip coating method. After dry, the cell was calcined at 1623 K for 3 h with heating rate of 100 K/h. Finally, the cell was dip-coated with SSC cathode slurry and calcined at 1373 K for 1 h. The power generation property of the cell was measured using humidified hydrogen (3 vol.% H₂O, 100 ml/min) as the fuel and electrolysis property was measured by 30% H₂, 20% steam, 50% Ar.

3. Result and discussion

Since large IR loss and overpotential was observed on air electrode, introduction of porous LSGM layer on top of LSGM dense film was investigated. Fig.1 shows the surface and cross section LSGM film prepared. SSC cathode was contacted well with the rough LSGM thin layer, therefore insert of thin LSGM rough layer is effective for increasing tight contact of air electrode.

Fig.2 shows the I-V curve of the cell in SOEC mode. The electrolysis current density was 1.52, 0.62 and 0.13 Acm⁻² at 973, 873, and 773 K, respectively when the potential was 1.5 V. Fig.3 shows the I-V and I-P curves of cell in SOFC mode. Reasonable high OCV was obtained and the maximum power density was 0.68, 0.33, and 0.12 Wcm⁻² at 973, 873, and 773 K, respectively. The performance was much increased compared with the cell without rough LSGM layer by decreasing IR loss at low temperature. This is because the functional LSGM layer increased the cathode contact area and decreased cathode IR loss, especially overpotential. Optimization of roughness of LSGM film will also be reported.



1.0

Current density (A/cm²) Fig.3 I-V, I-P curves of cell in SOFC mode

1.5

0.4

0.3

0.2

0.5

0.2

0.1

_____ 0.0 2.0

K₂NiF₄型構造を有する希土類酸水素化物の高圧合成とイオン導電性

○岩崎佑紀¹,松井直喜¹,小林玄器²,鈴木耕太¹,平山雅章¹,菅野了次¹(東工大¹,分子研²)

High Pressure Synthesis and Ionic Conductivity of Rare Earth Oxyhydrides with K₂NiF₄-type Structure <u>Yuki Iwasaki¹</u>, Naoki Matsui¹, Genki Kobayashi², Kota Suzuki¹, Masaaki Hirayama¹, and Ryoji Kanno¹ (Tokyo Institute of Technology¹, Institute for Molecular Science²)

1. 目的

 K_2NiF_4 型構造を有する La₂LiHO₃は、ヒドリドイオン(H⁻)が酸化物骨格中をイオン導電する酸水素化物として報告されている[1]。H⁻/H₂の標準酸化還元電位(-2.25 V vs. SHE)は Mg/Mg²⁺(-2.38 V vs. SHE)とほぼ同等であり、H⁻導電体を固体電解質に適用した高エネルギー密度を有する新規エネルギーデバイスの開発が期待される。 K_2NiF_4 型構造を有する酸水素化物 La_{2-xy}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}において、H⁻に欠損を導入(x)、または H⁻濃度を増加(y)させることでイオン導電率が向上することが明らかとなっているが、拡散経路を形成するランタノイドイオンを変化させた際の構造とイオン導電性への影響は明らかになっていない。本研究では、ランタノ

イド種を変えた *Ln*₂LiHO₃(*Ln* = La, Pr, Nd)を合成し、A サイト のイオン半径が結晶構造及びイオン導電率に及ぼす影響を調 べた。

2. 実験

Ln₂LiHO₃(Ln = La, Pr, Nd)の合成は高圧合成法で行った。原料 にはLn₂O₃、LiHを用い、アルミナ乳鉢と乳棒により20分間混 合した。混合後、NaClカプセルに封入し、キュービックアン ビル型高圧合成装置を用いて2GPa、650 ℃で合成を行なった。 結晶構造は放射光 X線および中性子回折データのリートベル ト解析により決定した。アニオン組成はTG-DTAにより算出 した。また、イオン導電率は水素雰囲気下、180 – 280 ℃の範 囲で交流インピーダンス測定により評価した。

3. 結果および考察

Fig.1 に高圧法で合成した Ln_2 LiHO₃の X 線回折図形を示す。 全ての反射が斜方晶系 *Immm* で指数付けが可能であり、 La₂LiHO₃と同じ K₂NiF₄型相の生成を確認した。また、ランタ ノイドのイオン半径の減少(r[La(IX)] = 1.216Å, r[Pr(IX)] = 1.179 Å, r[Nd(IX)] = 1.163Å [2])による格子の収縮が確認され、格子体 積が La₂LiHO₃と比べPr系では5.2%、Nd系では7.1%減少した。 Fig.2 に Ln_2 LiHO₃のイオン導電率のアレニウスプロットを示す。 200 °C におけるイオン導電率は、La₂LiHO₃は 3.6×10⁻⁷ S cm⁻¹、 Pr₂LiHO₃は 1.4×10⁻⁷ S cm⁻¹、La₂LiHO₃は 2.2×10⁻⁶ S cm⁻¹であっ た。活性化エネルギーは全ての試料において 60 – 80 KJ mol⁻¹程 度の値を示し、280 °C 以下では Nd₂LiHO₃が最も高いイオン導電 率を示した。K₂NiF₄型構造における A サイトのイオン半径が格 子体積と相関すること、またイオン導電率に強く影響を与える ことを明らかにした。

参考文献

[1] G. Kobayashi and R. Kanno, *et al.*, *Science*, **351**, 1314 (2016).

[2] R. D. Shannon, Acta. Crys., A32, 751 (1976).



Fig. 1. Synchrotron X-ray diffraction patterns of La₂LiHO₃, Pr₂LiHO₃ and Nd₂LiHO₃.



Fig. 2. Temperature dependence of the ionic conductivities of La_2LiHO_3 , Pr_2LiHO_3 and Nd_2LiHO_3 .

Mg 添加 GaN の中高温電気伝導特性と欠陥構造

O佐藤智美¹, 木村勇太¹, 中村崇司¹, 桑原彰秀², 雨澤浩史¹(東北大¹, JFCC²)

Electrical Conduction Properties and Defect Structure of Mg doped GaN at Intermediate-High Temperatures <u>Tomomi Sato</u>,¹ Yuta Kimura,¹ Takashi Nakamura,¹ Akihide Kuwabara,² and Koji Amezawa¹ (Tohoku Univ.,¹ JFCC²)

1. 目的

GaN や AIN といった III 族窒化物は、可視光線から紫外線領域までをカバーする、ワイドバンドギャップ 半導体材料の一つである。アクセプターとして Mg を添加した GaN をアンモニア雰囲気中において 673 K 以 上でアニール処理すると、アンモニアから分解して生じる水素が結晶中にプロトンとして溶解することが知 られている¹。溶解したプロトンは、窒素雰囲気中において 673 K 以上でアニール処理することにより脱離す る。このように、Mg 添加 GaN では、673 K 付近において水素の脱挿入が起こる。このことは、中温域におい て Mg 添加 GaN がプロトン伝導性を有することを示唆する。しかしながら、同材料のプロトン伝導性および 欠陥構造に関しては、これまでほとんど報告例がない。もし中温域において Mg 添加 GaN がプロトン伝導性 を示すならば、プロトンセラミックス燃料電池の電極、電解質材料などへの応用が期待できる。そこで本研 究では、中高温度域において、雰囲気を制御しながら Mg 添加 GaN の電気伝導率を調べることで、同材料の 優勢な電荷担体と欠陥構造について考察した。

2. 実験

測定試料には、サファイア基板上に形成された Mg 添加 GaN 薄膜(Nanowin Co., Ltd, China)を用いた。同薄 膜における名目上の Mg 添加量は 1.37×10⁻⁶ mol%であり、膜厚は約4 µm であった。Mg 添加 GaN 薄膜の表 面に、W 薄膜をスパッタリング法によりくし状に成膜することで、くし形電極(くし長さ 7 mm, くし間隔 0.5 mm, くし本数 10 本)を作製した。電気伝導率測定は、インピーダンスアナライザー(Versa STAT, 1 Hz~1 M Hz) を用い交流 2 端子法によって行った。測定は、水素、窒素、アルゴンの混合雰囲気下で行い、水素および窒 素分圧は、水素、窒素、アルゴンの流量比をマスフローコントローラーにより調整することで制御した。

3. 結果および考察

Figure 1 に、水素分圧 0.01 bar、窒素分圧 0.6 bar における、Mg 添加 GaN 薄膜の電気伝導率と温度の関係を示す。723-923 K で は、電気伝導率の温度に対する依存性はほぼみられなかった。 方、673 K 以下では、温度の低下に伴い電気伝導率が減少した。 Figure 2 に、温度 773 K と 673 K における、電気伝導率の水素分圧 依存性を示す。この測定では、窒素分圧は 0.6 bar で固定し、水素 分圧を 10³~0.1 bar の範囲で変化させた。電気伝導率の温度依存性 がみられなかった 773 K では、電気伝導率は水素分圧に依存しな かった。一方、電気伝導率の温度依存性がみられた 673 K では、 電気伝導率が水素分圧に依存し、水素分圧が高くなるにつれて増 加した。以上のように、673-723 K とそれ以下の温度では、電気 伝導率の温度依存性および水素分圧依存性が異なった。このこと は、温度変化に伴い、Mg 添加 GaN における優勢な電荷担体が変化 したことを示唆する。発表では、各温度域における優勢な電荷担体 と、Mg 添加 GaN の欠陥構造に関して議論を行う予定である。

(1) S. Nakamuraet al., Jpn. J. Appl. Phys., 32. 1258-1266 (1992).





Fig. 2. Mg 添加 GaN 薄膜の電気伝 導率の水素分圧依存性
TiNxナノ粒子膜のヒドリドイオン伝導性における粒子サイズ効果

O倉 千晴¹, 青木 芳尚¹, 朱 春宇¹, 幅崎 浩樹¹(北大¹)

Particle size effect on hydride ion conductivity of TiN_x nanocrystalline membranes <u>Chiharu Kura</u>,¹ Yoshitaka Aoki,¹ Chunyu Zhu,¹ and Hiroki Habazaki¹ (Hokkaido Univ.,¹)

1. 目的

水素透過材料は、水素分離膜や水素キャリアの電解生成固体セルのカソード材料として注目されている。 現在、水素透過材料として水素吸蔵性の合金材料が検討されているが、貴金属 Pd 合金以外の材料では激しい 水素脆化を引き起こすため、実用には至っていない。これに対し、近年我々は、TiN_xおよび HfN_xナノ粒子膜 が、室温において Pd よりも高い水素透過率を示し、またそれがヒドリドイオン(H⁻)伝導に基づくことを明ら かにした¹。本研究では、RF 反応性スパッタ法により成膜した TiN_xナノ粒子膜について、薄膜内のヒドリド イオンの拡散経路を解明することを目的とする。

2. 実験

TiN_x薄膜(x = 0.7, 1.0)を反応性スパッタ法により、基板温度25, 200, 500°Cで γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃多孔質基板に成 膜した。スパッタリングは純度99.9%のTiターゲットを用いて、窒素分圧を制御し圧力0.9 Paで行なった。成 膜したTiN_x薄膜の構造はTEM, XRDによって評価した。水素透過試験は、試料にN₂とH₂の混合ガスを一定量 流し、TiN_x薄膜を透過した水素をガスクロマトグラフィーで定量することで、その水素透過性を評価した。DFT計算により、窒化物表面および格子内におけるヒドリド安定性を評価した。

3. 結果および考察

スパッタ時の基板温度を制御する ことにより, γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ 多孔質 基板上に厚さ 500 nm, 粒径 7-24 nm のナノ粒子からなる TiN_x膜(x = 0.7, 1.0)を成膜することができた。Fig. 1 に粒径サイズの異なる TiN_{0.7} 膜の水 素フラックスのアレニウスプロット を示す。その結果, 微粒子サイズの 減少に伴い, 水素フラックスが大き くなることが明らかとなった。また, 水晶振動子マイクロバランス法 (QCM)により,薄膜内の水素挿入量を 同定した結果, 微粒子サイズの減少 に伴い, すなわち内部表面積に比例 して水素吸収量が大きくなることが



Fig. 1. Arrhenius plots of hydrogen flux (J_{H2}) of 600 nm-thick TiN_{0.7} films. These films are prepared by RF reactive sputtering at 25, 200 and 500°C.



20

Fig. 2 Response transient of QCM frequency shifts due to hydrogen adsorption on $TiN_{0.7}$ films deposited at 25 and 200°C on a gold film electrode of quartz resonator.

明らかとなった(Fig. 2)。さらに水素挿入量の増加率と水素透過率の増加率がほぼ等しいことから,水素透過 率のサイズ依存性はヒドリドキャリア濃度の変化に由来することが明らかとなった.

DFT 計算により, TiN 表面に H が吸着した際のエネルギー安定性を見積もった結果,水素はヒドリドイオンとして,表面の Ti カチオンに安定して吸着することがわかった。以上より、窒化チタン微粒子表面の水素化により Ti-H 末端基が形成し,そのヒドリド種が粒界領域に沿って高速拡散していることが示唆された。

参考文献

(1) C. Kura et al. Nature Energy, accepted

高性能高温水蒸気電解セル(SOEC)の開発(1)

〇長田憲和, 吉野正人, 亀田常治, 山田正彦(株式会社 東芝) Development of High Performance Solid Oxide Electrolysis Cells <u>Norikazu Osada</u>, Masato Yoshino, Tsuneji Kameda, and Masahiko Yamada (Toshiba Corporation)

1. 目的

太陽光や風力など、変動の大きい再生可能エネルギー発電を電力系統へ大量に導入するには、出力の平準 化が重要であり電力貯蔵が不可欠である。特にメガソーラーやウインドファームなどに代表される大規模プ ラントに付属する電力貯蔵システムには、水素をエネルギーキャリアとして用いることが有望であることか ら、弊社では、固体酸化物燃料電池(SOFC)と高温水蒸気電解セル(SOEC)を組み合わせた水素電力貯蔵システ ムを提案している。¹そして、SOEC/FC 水素電力貯蔵システムの開発だけでなく、キーデバイスとなる SOFC/ SOEC 電気化学セルの高性能化に向けた開発も行っており、これまで長期耐久性を有する SOEC の開発に成 功している²⁴。しかし、実用化にはさらなる長寿命化が必要であるため、現状のセル劣化要因を把握し、劣 化メカニズムを解明することで、耐久性向上のための指針を得る。

2. 実験

NiO サーメットを支持体とした、水素極支持型の平板型 SOEC を作製した。電解質には安定化ジルコニア、 酸素極中間層にはガドリニアドープセリア、酸素極には La(Sr)CoFeO₃を用いた。セル特性評価は水素極に 50% 水蒸気/50%水素混合ガスを、酸素極には 20%酸素/80%窒素混合ガスを導入しカレントインターラプト法 によりセルのオーム損と分極特性を分離して測定した。連続電解試験は、セル温度 700℃において試験開始 時にセル電圧が熱的中立電圧になるよう電流値を制御し、同電流値で一定運転を行った。2000 時間程度の電 解試験を行った後、セルを取り外し SEM-EDX による構造変化観察を行った。

3. 結果および考察

連続運転試験結果を Fig.1 に示す。運転開始後、200 時間程度まで急激な電圧上昇が観察されたが、その 後、電圧上昇率は緩やかになり、安定的な劣化挙動を示した。安定劣化領域(500 時間~1700 時間)での劣 化率は約 0.6%/1000h であった。本試験に用いた SOEC は酸素極中間層を緻密に形成するために高温条件で焼 結を行っていることから、高温焼結時に電解質中の Zr と中間層中の Ce の一部が相互拡散しており、その後 の酸素極焼結時に、中間層中に拡散した Zr と酸素極元素の Sr が反応して、SrZr0₃が形成している。したが って、連続運転中に観察されたセル電圧上昇は、この SrZr0₃形成に起因する元素の拡散が原因で酸素極の触 媒活性が低下したためであると考えられる。本発表では、長期試験前後での SrZr0₃量とセル特性、長期耐久 性特性の影響について報告する。

【謝辞】

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)からの委託業務「水素利用等先導研究開発 事業/高効率水素製造技術の研究/高温水蒸気電 解システムの研究」(平成 26~29 年度)で実施しま した。

【参考文献】

(1) T. Kameda, et. al., *Ceramics Japan*, **45**(6), 438-443 (2010).

(2) 吉野、他, 2010 年電気化学会秋季大会, 2E10 (2010).

- (3) 吉野、他, 化学工学会, 第74年回, L209 (2009).
- (4) 吉野、他, 東芝レビュー, 70(5). 8-11, (2015).
- (5) 長田、他, 日本セラミックス協会, 2017 年年会 (2017).



Fig. 1. SOEC の連続運転試験結果

二酸化炭素を酸化剤として用いた固体酸化物形燃料電池の発電性能

O下之薗太郎¹, 平田好洋¹, 大尾真司¹, 甲斐綾香¹, 矢野零士¹, 鮫島宗一郎¹, 山地克彦²(鹿児島大¹, 産総研²)

Performance of yttria-stabilized zirconia fuel cell using H₂-CO₂ gas system <u>Taro Shimonosono</u>,¹ Yoshihiro Hirata,¹ Shinji Daio,¹ Ayaka Kai,¹ Reiji Yano,¹ Soichiro Sameshima,¹ and Katsuhiko Yamaji² (Kagoshima Univ.,¹ AIST²)

1. 目的

二酸化炭素をメタンの酸化剤として利用するドライリフォーミング反応では、水素と一酸化炭素の混合燃料が合成できる($CO_2 + CH_4 \rightarrow 2H_2 + 2CO$). 当研究室ではドライリフォーミング反応を電気化学的に促進する研究を行ってきた¹. 電極材料として様々な金属一酸化物イオン導電体複合体を調査した結果、二酸化炭素の電気化学的還元反応($CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + O^2^-$)に対して Ni 及び Ru が有効であることが分かった². 本研究では、固体酸化物形燃料電池の酸化剤として二酸化炭素を利用し、発電性能を調べた. 二酸化炭素を酸化剤として利用することで、発電と同時に一酸化炭素燃料を合成するプロセスが可能となる。

2. 実験

電解質として厚さ 2 mm のイットリア安定化ジルコニア (8 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (YSZ), ニッカトー製) 片側閉じ管を用いた。カソード粉体の調製では、YSZ 粉体 (TZ-8Y, 東ソー社製) と RuCl₃ 水溶液を YSZ: Ru = 70:30 の体積比で混合した. サスペンションを凍結乾燥した後、1073 K、2 時間、空気中で仮焼し、RuO₂-YSZ 粉体を得た. 同様の方法で Ni(NO₃)₂ 水溶液を用いて NiO-YSZ アノード粉体 (体積比 YSZ: Ni = 70:30) を調 製した. YSZ 管にカソード粉体とアノード粉体をそれぞれ 1473 K と 1173 K で焼き付けた. カソードとアノ ードの電極面積はそれぞれ約 10 cm² と約 18 cm² であった. NiO 及び RuO₂ を水素還元した後、カソード側に 空気または二酸化炭素を 100 ml/min, アノード側に 3 vol% H₂O を含んだ水素を 50 ml/min の流量で供給して 1073 K で発電性能を評価した (H₂ + CO₂ → H₂O + CO).

3. 結果および考察

酸化剤に空気を用いたとき、開回路電圧は 1.08 V であ り,理論起電力とほぼ一致した.最大出力は 595 mA で 280 mWを示した. セル抵抗は電流の増加とともに低下し,33 mAで1.56Ω, 645 mAで0.80Ωであった. この値は報告 された YSZ のイオン伝導度 (3.16×10⁻² S/cm)³から計算 した電解質抵抗 0.35-0.57 Ω よりも 2-4 倍大きかった. 図 1 に二酸化炭素を酸化剤に用いたときの発電性能を示す. 開回路電圧は 0.79-0.92 V であり、試験回数とともに低下 した.端子電圧は電流の増加に伴い低下し, 0.6 V付近で 急激に低下した.最大出力は 9.1-26.6 mW であり,空気を 酸化剤に用いた場合の 1/31-1/11 であった. セル抵抗は開 回路付近で28.6 Ω,端子電圧 0.7 V で 3.1 Ω であった。水 素と二酸化炭素の反応のギブス自由エネルギーを生成ガ スの分圧から計算し、端子電圧に変換した(図 1).一酸 化炭素の分圧は電流値から計算した.計算値は端子電圧 0.7 V までの実測値とよく一致した.

(1) Y. Hirata, T. Shimonosono, K. Ueda, S. Sameshima, and K. Yamaji, *Ceram. Inter.* **43**, 3639 (2017).

(2) S. Matayoshi, Y. Hirata, S. Sameshima, N. Matsunaga, and Y. Terasawa, *J. Ceram. Soc. Japan.* **117**, 1147 (2009).

(3) J.-H. Park, and R.N. Blumenthal, J. Electrochem. Soc. 136, 2867 (1989).



Fig. 1. (a) Terminal voltage and (b) electric power of a YSZ cell using the $H_2/3\%$ H_2O (50 ml/min)–CO₂ (100 ml/min) gas system at 1073 K.

直接アンモニア燃料電池の発電特性に燃料組成が及ぼす影響

〇宮崎一成, 室山広樹, 松井敏明, 江口浩一(京大院工)

Effect of fuel composition on performance of direct ammonia-fueled SOFCs Kazunari Miyazaki, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui and Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

1. 目的

エネルギー密度が高く、カーボンフリーである NH₃は、H₂に代わるエネルギーキャリアとして有望視されている。NH₃の H₂と N₂への分解反応は吸熱反応で、高温で作動する固体酸化物形燃料電池(SOFC)の発熱を 直接利用して進行させることができる。NH₃を燃料とした SOFC(NH₃-SOFC)では、NH₃分解により生成した H₂が電気化学反応に利用されるため、アノード材料には高い NH₃分解活性が求められる。これまでに、NH₃ 分解に対して高い触媒活性を持つ Ni-BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3- δ} (Ni-BCZY)サーメットが、直接 NH₃-SOFC のアノー ドとして有用であることが明らかになっている¹。本研究では、Ni-BCZY をアノードとしたセルを用いて、 燃料の組成が直接 NH₃-SOFC の発電性能に及ぼす影響を評価した。

2. 実験

アノードにNiとBCZYのサーメット(還元前NiO:BCZY=60:40 wt.%)、電解質に BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3- δ} (BCY20)、カソードに La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} (LSCF)とBCY20の複合電極 (LSCF:BCY20 = 80:20 wt.%)を用いたアノード支持型セルを作製した。700 °C、 H₂ 雰囲気下でアノードの還元処理を行った後、アノードに NH₃-Ar またはH₂-Ar、カソードにO₂を供給し電気化学特性を評 価した。燃料中のNH₃やH₂の濃度、燃料の供給流量を変化させ ながら、これらのパラメータがセル性能に与える影響を検討した。

3. 結果および考察

NH₃-Ar 混合燃料中の NH₃濃度を変化させ、交流インピーダン ス測定を行った結果を Fig. 1 に示す。比較のため、NH₃が完全に 分解した場合の H₂濃度と一致する H₂-Ar 燃料を供給した際のス ペクトルを併記した。同一のマーカーは、NH₃ の完全分解時に供 給ガス中の H₂濃度が一致することを表している。燃料中の H₂濃 度が上昇するにつれて、セルの抵抗値は単調に減少した。一方で、 NH₃ 燃料については、NH₃ 濃度が低いほど抵抗値は小さくなり、 H₂燃料を供給した際の抵抗値との差が縮小した。これは、供給ガ ス中の NH₃濃度が低下すると、アノードでの NH₃転化率が向上し、 H₂燃料中の H₂濃度に近くなるためであると考えられる。

純NH₃ガスを様々な流量でアノードに供給した際に得られたインピーダンススペクトルを Fig. 2 に示す。流量の増加に伴い、セルのオーム抵抗、分極抵抗はともに増大した。特に、低周波領域の抵抗値に差が生じたことが分かる。これは、NH₃ ガスとアノードの接触時間の短縮により NH₃転化率が減少し、H₂の拡散抵抗が増加したことに起因する。

これらの結果から、直接 NH₃-SOFC の性能向上には、アノード 材料の NH₃分解活性のさらなる改善が重要であることが示された。



Fig. 1 Impedance spectra of the anode-supported single cell in different fuels at 700 °C. Anode gas: NH_3 -Ar and H_2 -Ar, cathode gas: 100% O_2 .



Fig. 2 Impedance spectra of the anode-supported single cell with supplying pure ammonia at the various flow rates at 700 °C. Anode gas: 100% NH₃, cathode gas: 100% O₂.

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

(1) 宮崎一成,室山広樹,松井敏明,江口浩一,電気化学会第84回大会,1C30 (2017).

プロトン伝導性固体電解質を用いたアンモニア電解合成反応における カソード電極の構造制御と電気化学的反応促進効果

〇高坂 文彦, 及川 暁雄, 大友 順一郎 (東京大学)

Microstructural Control of Cathodes and Electrochemical Promotion of Ammonia production with Proton Conducting Solid Electrolyte <u>Fumihiko Kosaka</u>, Akio Oikawa, and Junichiro Otomo (The Univ. of Tokyo)

1. 目的

アンモニアは、高いエネルギー密度を有するとともに 20℃, 8.6 気圧での液化が可能であり,次世代エネル ギーキャリアとして注目されている.このため,近年,新たな触媒材料開発や電気化学合成等の新規合成プ ロセスの研究が進められている.当研究室ではこれまでに,プロトン伝導性固体電解質を用いたアンモニア の電解合成反応を報告してきた^{1,2}. Ru ナノ粒子が析出した自己再生型電極触媒が,アンモニア電解合成に活 性を示すことを報告するとともに,プロトン電子混合伝導性電極の有効性を示してきた.しかし,電圧印加 に伴う Ru ナノ粒子へのプロトン過剰供給による水素被毒が課題であった.本研究では,アンモニア生成速度 の更なる向上を目指し,含浸法により作製した Ru-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃₋₆(BCY)および Fe-BCY カソードについて,電 極構造制御を行った.加えて,アンモニア生成速度に対する電圧印加効果の検討を行った.

2. 実験

電解質および電極に用いた BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃₋₈(BCY)は共沈法で合成した. BCY 電解質ペレット上に作製した多 孔 BCY 電極に, Fe(NO₃)₃および Ru(NO₃)₃水溶液の複数回の滴下・乾燥を繰り返すことで含浸電極 (10wt% Fe, Ru) の作成を行った. 含浸電極には活性向上を目的として, KNO₃(2wt%K)を添加し, Fe については Al(NO₃)₃(2wt%Al)の添加も行った. アンモニア電解合成反応は 500~650 $^{\circ}$, Pt|BCY|Ru-BCY および Pt|BCY|Fe-BCY の配置で行い, 作用極側に x%H₂/(100- x%)N₂(x = 0-15)を, 対極に 2%H₂O/20%H₂/78%Ar を供 給し, 三極法により行った. アンモニア生成量の定量はイオンクロマトグラフィーを用いて行った.

3. 結果および考察

作製したカソードのキャラクタリゼーションを行った結果, SEM 観察からは多孔 BCY 電極中への Ru および Fe の分散を確認した.一方, XRD 測定からは Fe 系カソードにおいて YBa₂Fe₃O₈の生成も観測しており, 今後詳細な解析および更なる電極構造制御が必要である.

Fig.1 に Fe-BCY 電極を用いた際のアンモニア生成速度を示す.カソ ード側に 100%N2 を供給した際にはアンモニア生成速度は非常に小さ く,顕著な電位依存性も観測されなかった(Fig. 1(a)).一方、カソード 側に 15%H₂を加えた際には、カソード分極に伴って最大で約 25 倍の顕 著な反応速度の向上を観測した(Fig. 1(b)). カソード分極時にプロトン 輸送により増大する水素濃度は最大でも数%であることから、電気化 学的反応促進効果が示唆される.この様な反応促進効果はアノード分 極時には観測されず, Ru 系電極を用いた際にも観測されなかった.反 応促進時(-1.5 V)における水素および窒素分圧依存性は、通常の触媒的 合成³と比較して小さな値であった.一般に,アンモニア合成反応の律 速過程はN≡N三重結合の解離反応であるが、本研究では、電圧印加に 伴う電子供与やプロトン供与が、反応促進、特に窒素解離促進に寄与 した可能性が考えられる.一方,見かけの活性化エネルギー(-1~-2 V) は200 kJ mol⁻¹以上と既往文献^{3,4}と比較して大きな値であったことから, 600℃近傍での BCY 電解質のイオン・電子輸送特性変化が反応促進に 関与している可能性も考えられる. 今後, 輸送過程および表面反応過 程の詳細な解析を行うことでさらなる反応促進効果が期待される.



謝辞 本研究は, JST-CREST(JPMJCR1441)の支援を受けて実施しました. 関係者各位に感謝致します.

(1) F. Kosaka, et al., J. Mater. Sci., 52, 2825 (2017).

(3) R. Kojima et al., Appl. Catal. A Gen., 218, 121 (2001).

(2) F. Kosaka *et al.*, *ECS Transactions*, **75**, 39 (2017).
(4) K. Aika *et al.*, *J. Catal.*, **304**, 296 (1985).

四重ペロブスカイト型酸化物表面における酸素発生過電圧の第一原理計算

〇高松晃彦¹, 池野豪一¹, 山田幾也¹, 八木俊介² (阪府大¹, 東大²)

First-principles calculation of overpotential for oxygen evolution reaction on quadruple perovskite oxide surface <u>Akihiko Takamatsu</u>,¹ Hidekazu Ikeno,¹ Ikuya Yamada¹ and Shunsuke Yagi² (Osaka Prefecture University,¹ The University of Tokyo²)

1. 緒言

アルカリ水電解により余剰再生可能エネルギーを高効率で水素へ変換するには、アノード側で起きる酸素 発生反応(OER)の過電圧を低減する触媒が必要である。最近、四重ペロブスカイト型酸化物 AA'₃B₄O₁₂が単純 ペロブスカイト型酸化物 ABO₃と比較して高い酸素発生触媒活性を示すことが明らかになった^{1,2)}。これらの 文献では四重ペロブスカイト型酸化物が高活性を示す要因として、(001)面及び(220)面において隣接する遷移 金属を介した反応機構が提案されているが、理論的な検証はされていない^{1,2)}。そこで、本研究では酸化物の 安定な表面構造及び反応中間体の吸着構造を第一原理計算により明らかにすることを目的とし、特に同一の 元素・価数を持つイオンで構成される LaMn₃Mn₄O₁₂ と LaMnO₃を対象として検討を行った。それぞれの物質 について、安定な表面を第一原理計算により求め、さらにその表面における反応中間体の吸着エネルギーか ら理論過電圧を算出した。

2. 計算方法

Nørskov らにより提案された computational hydrogen electrode model³⁾に基づき、OER が進行する熱力学条 件下における LaMn₃Mn₄O₁₂の (001), (002), (220)面の表面エネルギーを密度汎関数理論により計算した内部エ ネルギーを用いて算出した。また、同条件下で最安定な LaMn₃Mn₄O₁₂ 表面および LaMnO₃ (001)面における OER の反応中間体 OH, O, OOH の吸着エネルギーを計算し、理論過電圧を計算した。密度汎関数計算におけ る交換相関項には GGA-PBE を使用した。また、空間的に局在した Mn-3d 電子の強い相関を取り扱うため、 クーロン相互作用パラメータ U = 4 eV とした。

結果および考察

pH=13, 電極への印加ポテンシャル 1.23 V vs. RHE という条件下における表面エネルギーを計算したところ、LaMn₃Mn₄O₁₂においては(220)面が(001), (002)面よりも安定であるという結果が得られた。そこで、構造緩和によりLaMn₃Mn₄O₁₂(220)面およびLaMnO₃ (001)面におけるOER 中間体の安定な吸着構造を決定した。現在提唱されているOER の反応サイクル⁴⁾に基づき、計算により得られたLaMn₃Mn₄O₁₂(220)面における反応中間体のA'-Mn と B-Mn 間 bridge 吸着構造を図 1 に示す。一方、LaMnO₃ (001)面では B-Mn 直上の on-topサイトに安定して吸着した。図 2 に LaMn₃Mn₄O₁₂(220)面と LaMnO₃ (001)面において OER 反応中間体が表面に吸着した状態とそのギブズ自由エネルギーの関係図を示す。LaMn₃Mn₄O₁₂(220)面においては各種 OER 反応中間体の吸着エネルギーが減少したため、LaMnO₃ (001)面と比較して理論過電圧が 0.25 V 減少した。これは四重ペロブスカイトに特有の A'-Mn が OER 中間体と化学結合を形成することで過電圧の低下に寄与する

可能性を示唆する結果である。

(1) I. Yamada *et al., Adv. Mater.*,
 29, 1603004 (2017).
 (2) S. Yagi, I. Yamada *et al., Nat. Commun.*, 6, 8249 (2015).
 (3) J. K. Nørskov *et al., J. Phys. Chem. B* 108, 17886 (2004).
 (4) I. C. Man *et al., ChemCatChem*, 3, 1159 (2011).



図1. LaMn₃Mn₄O₁₂ (220)面におけるOER 中間体の安定な吸着構造による反応サイ クル図。図中に中間体の種類を明示して いる。



図2. OER反応中間体が吸着した状態とギブズ自由エネルギーの関係図。*は活性点、 *Xは活性点に中間体Xが吸着した状態を示す。点線は電極の印加ポテンシャル1.23 V を考慮した場合。

特殊な金属状態の酸化物による酸素発生反応の高効率化

○平井 慈人¹, 八木 俊介², 陳 威廷³, 大野 智也¹, 鈴木 久男⁴, 松田 剛¹(北見工大¹, 東大生研², 台湾大³, 静大電研⁴)

Overall enhancement of oxygen evolution activity by an oxide catalyst with special metallic state <u>Shigeto Hirai</u>,¹ Shunsuke Yagi,² Wei-Tin Chen,³ Tomoya Ohno,¹Hisao Suzuki,⁴and Takeshi Matsuda¹ (Kitami. Inst. Tech.,¹ Tokyo Univ.,² Taiwan Univ.,³ Shizuoka Univ.⁴)

1. 目的

酸素発生反応は、水分解ならびに金属空気電池の充電時の重要な反応であるが、何段階もの電子移動反応 から構成される。そのため、反応の高効率化には、過電圧の低い触媒の開発が必須である。酸素発生反応の メカニズムは不明な点が多いが、遷移金属酸化物に限定した場合、高活性な触媒の傾向が Suntivich らによっ て報告されている¹。それは、遷移金属の eg電子数が1付近の時、最大の酸素発生活性を示す¹というもので ある。しかし、eg電子数が1の材料でも、Mn³⁺を含む LaMnO₃など¹は酸素発生活性が低く、その適用範囲は 非常に狭い。そのため、電子数にこだわらず、電子構造の括りで酸素発生触媒の支配因子を見つけなければ ならない。それには、今まで盛んに研究されてきた絶縁体や通常の金属では実現できない特殊な電子構造を もった触媒材料にも目を向ける必要がある。そこで、我々は Hg2Ru2O₇が室温において金属的な電子状態と絶 縁体的な電子構造を併せ持つ「非フェルミ流体」となることに着目して、その酸素発生活性を詳しく調べた。

2. 実験

Hg₂Ru₂O₇では Ru が5価であるため、HgOと RuO₂を1:1 で混合したものに酸化剤である KClO₄を加え、6 GPa, 950 °C で高圧合成を行った。合成した試料には、放射光 X 線回折測定を行い、単相であることを確認した上 で Rietveld 構造解析を行い、格子定数を求めた。同一の結晶構造の Ca₂Ru₂O₇ ならびに Cd₂Ru₂O₇ についても、 同様の条件下で合成ならびに解析を行った。これら 3 つの試料ならびに標準試料に用いた RuO₂ の酸素発生活 性の評価は、KOH 水溶液 (0.1 M) 中での RRDE (回転リングディスク電極) 測定によって行った。また、OER 測定前後の触媒の化学組成の変化ならびに Ru の価数の変化を調べるのには、X 線光電子分光法を用いた。

3. 結果および考察

金属的な電子状態と絶縁体的な電子構造を併せ持つ $Hg_2Ru_2O_7$ は、Fig. 1 のように既存の酸化物の中で最も 過電圧が低く(~150 mV, 10mA/cm²)、電流密度も非常に高い(1.5 V vs. RHE, ~100 mA/cm²)という極めて優 れた酸素発生触媒であることが明らかになった²。電気伝導率および格子定数がほぼ同じで、Ru が 5 価の $Ca_2Ru_2O_7$ ならびに $Cd_2Ru_2O_7$ と比較しても、全ての面で優れた活性を示した。さらには、触媒安定性について も、RuO2 ばかりかペロブスカイト酸化物よりも優れていた。すなわち、過電圧が低いという金属の長所を最 大限に発揮しつつ、高電位で電流密度が低く安定性も低いという RuO2 等が有する短所を克服できた。今後の 酸素発生触媒の設計には、金属的な電子状態と絶縁体的な電子状態を併せ持つ触媒材料の探索が有効である。



Fig. 1. OER overpotentials of pyrochlore ruthenates and other highly active OER catalysts.

J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383 (2011).
 S. Hirai, S. Yagi, W.-T. Chen, F.-C. Chou, N. Okazaki, T. Ohno, H. Suzuki, and T. Matsuda, *Adv. Sci.*, 00176 (2017).

異常高原子価イオンを含むペロブスカイト型酸化物の超高圧合成と酸素発生触媒活性

〇浅井海成¹,山田幾也¹,高松晃彦¹,小槻日出夫¹,池野豪一¹,八木俊介²(阪府大¹,東大生研²)

High-Pressure Synthesis and Oxygen Evolution Reaction Catalysis of Perovskite Oxides with Unusual High Valence Ions <u>Kaisei Asai</u>,¹ Ikuya Yamada,¹ Akihiko Takamatsu,¹ Hideo Ohzuku,¹ Hidekazu Ikeno,¹ and Shunsuke Yagi² (Osaka Pref. Univ.,¹ Univ. of Tokyo²)

1. 目的

酸素発生反応(OER: 2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻)の触媒としてペロブスカイト型酸化物が盛んに研究されている。ペロブスカイト型酸化物 ABO₃における OER 触媒活性の指標として B サイト遷移金属の e_g電子数¹や酸素 2p バンド中心のエネルギー準位²が提言されている。最近我々の研究グループによって新たな指標として B サイト遷移金属 3d バンドの非占有中心と酸素 2p バンド中心のエネルギー差Δ(電荷移動エネルギーに相当)が提案された³。 Δ が小さくなるほど過電圧が低くなる傾向が見られ、B サイトイオンが異常高原子価(Fe⁴⁺など⁴)である場合に特に Δ が小さく、過電圧も低くなる。例えば、LaFe³⁺O₃(Δ =5.47 eV)の過電圧 η =0.41 V に対し、SrFe⁴⁺O₃(Δ =4.64 eV)では η =0.33 V となっている。SrNi⁴⁺O₃ は SrFeO₃ よりも小さい Δ (=3.87 eV)を持つことから、高活性を示すと推測されるが、合成の報告はない。そこで本研究では、高活性 OER 触媒の実現を目指し、 Δ が小さいペロブスカイト型酸化物をターゲットとし、SrNi⁴⁺O₃ をはじめとする異常高原子価イオンを含むペロブスカイト型酸化物の合成と触媒活性評価を行なった。

2. 実験方法

くえん酸錯体重合法を用いて前駆体を合成した。前駆体に酸化剤(KClO₄)を混合した仕込み組成 SrFe₁₋ _xNi_xO₃(x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 1)の原料粉末を超高圧・高温(8~19 GPa·約 1100 °C)条件で処理して試料を 合成した。粉末 X 線回折測定で相を同定しリートベルト解析を行った。比表面積は Kr 吸着測定を行い BET 法により求めた。

触媒とアセチレンブラックを K⁺イオン交換 Nafion 溶液に分散させた触媒インクを調製した。触媒インク をグラッシーカーボンのディスク上に滴下し真空乾燥して触媒電極を作製した。回転ディスク装置に電極を 装着し、酸素飽和させた 0.1 mol/L 水酸化カリウム水溶液中で、印加電圧 1.22 ~1.82 V vs. Hg/HgO の範囲で 電流密度を測定した。過電圧は酸化物表面積あたりの電流密度が 0.05 mAcm⁻²をとる電位と O_2/H_2O 酸化還元 電位 1.23 V vs. RHE の差と定義した。

3. 結果および考察

19 GPa・1100 °C までの圧力・温度条件では SrNiO₃ のペロブ スカイト相を得ることはできなかった。一方、SrFe_{1-x}Ni_xO₃ (x = 0,0.125,0.25,0.375)では不純物が少ない試料が得られた。Fig. 1 に SrFe_{1-x}Ni_xO₃ の電流密度-電位曲線を示す。Ni で部分置換 された全ての試料において SrFeO₃に比べて過電圧が低くなっ ていることが確認された。SrFe_{1-x}Ni_xO₃において x の増大に伴 って Δ が小さくなる傾向が第一原理計算によって得られてお り、 Δ に着目した材料探索が有用であることが示された。この 結果を踏まえ、さらなる材料探索を行っている最中である。

当日は $SrFe_{1,x}Ni_xO_3$ に加えて異常高原子価イオンを含む他 のペロブスカイト型酸化物やその固溶体の OER 触媒活性に ついて発表し、議論を行う。

- (1) J. Suntivicth et al., Science **334**, 1383 (2011).
- (2) A. Grimaud et al., Nat. Commun. 4, 2439 (2013).
- (3) 小槻ら,日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 3H20 (2016).
- (4) S. Yagi, I. Yamada et al., Nat. Commun. 6, 8249 (2015).



Fig. 1. Liner sweep voltammograms for $SrFe_{1-x}Ni_xO_3$ (*x* = 0, 0.125, 0.25, 0.375).

H 会 場

第 1 日 1H01-1H32

水の電気化学還元反応における反応生成物解析

〇逢坂 凌, 南本大穂, 村越 敬 (北大)

Product Analysis of Electrochemical Reduction Reaction of Water <u>Ryo Osaka</u>, Hiro Minamimoto, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

近年、社会における水素技術の需要はますます高まっている。それに向けて水素発生反応の詳細な電子移動プロセスの解明は極めて重要な課題である¹。水素発生反応に関してこれまでに様々な系が報告されている が、特に同位体存在下における水の還元反応プロセスは興味深い。水素と重水の発生割合は、電極電位や温 度等の因子に敏感に応答することが報告されているが²、その理由の解明に向けて各種条件における反応生成 物解析を通じたより詳細な理解が求められている。本研究では、同位体存在下の水の還元反応における反応 プロセスの詳細な情報を得るために、種々の金属電極や溶液条件を用いて電気化学測定を行った。水と重水 の混合溶液を用いた還元反応の生成物である H₂, HD, D₂は電気化学質量分析を用いて調査し、各種溶液にお ける生成比の変化から同位体存在下の水の還元反応における反応過程を考察した。

2. 実験

種々の電極材料を作用極として用い、白金フィルム を対極、Ag/AgCl 電極を参照極に用いた三極式セルを 構築し、電気化学測定を行った。電気化学電位制御下 で反応生成物を観測するため、作用極近傍に質量分析 計のキャピラリーを設置し、水の還元反応進行下で反 応生成物の測定を行った。実験装置の概念図は Fig. 1 に示す通りである。

3. 結果および考察

以降の測定では水と重水の比が1:10の0.5 M Na2SO4 水溶液を用いている。作用極として白金を用い、電位 掃引範囲を-0.8 Vから-2.0 V、掃引速度 10 mV/s とし てリニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定を行っ た。得られたボルタモグラム、及び電気化学質量測定に より検出した H₂, HD, D₂のマススペクトルを Fig. 2(a, b) に示す。下に示す Fig. 2(c, d)は、作用極に銀電極を用い て電位掃引範囲を–0.8 V から–2.2 V として同様の測 定を行った結果である。電位掃引に伴う過電圧の増加に 伴い各種生成物に由来するイオン電流が増加している。 白金を作用極に用いた場合、約-1.8Vよりも負電位領域 において H₂, HD の発生量は同程度である。一方、銀を作 用極に用いた場合では、HDの発生量がH2よりも多くな っていることが分かる。電流密度が同値 (i = 80 mA cm⁻²) となるそれぞれの電位領域においてもH2とHDの発生割 合には金属種により差が生じている。以上より、種々の 電極材料を用いた場合、同位体存在下での水の還元反応 プロセスにおいて金属依存性が明確となり、金属種に依 存した反応過程に関する知見が得られた。



Fig. 1. Illustration of experimental setup.



Fig. 2. Linear sweep and mass spectrometric voltammogram of (upper) Pt and (lower) Ag electrodes. The solution was 0.5 M Na₂SO₄ in a mixture of H₂O and D₂O (volume ratio 1 to 10). The electrode potential was scanned from (upper) -0.8 to -2.0 V and (lower) -0.8 to -2.2 V.

H. Mianimoto *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* 10.1016/j.jelechem.2017.04.049 (2017).
 M. Hammerli, J. P. Mislan, and *J. Olmstead, J. Electrochem. Soc.* **117**, 751 (1970); S. Harada, *Materials Transactions, JIM* **37**, 45 (1996).

表面増強ラマン散乱を用いた固液界面における水素発生プロセスの解明

〇南本大穂, 及川隼平, 村越 敬(北大院理)

Investigation of Hydrogen Evolution Process at Solid/Liquid Interface through *in-situ* electrochemical Surface Enhanced Raman Scattering Measurements <u>Hiro Minamimoto</u>, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

電気化学的水素発生反応(HER)は、これまでに最も調査がなされてきた電気化学反応の一つであるが、その 詳細な電子移動プロセス等は未だ不明瞭な部分が多い。重水と水の混合系も興味深く、同位体の生成比が電 極電位や混合比、温度等の因子に敏感に反応し、特に高過電圧領域 (η > -1.0 V)や高重水濃度条件では生成比 が非線形挙動をとる。それらに関する明確な理由は未だ明らかになっておらず、電極界面における分子挙動 の詳細な調査が必要と考えられている。ナノスケール界面における分子挙動の可視化法の例として、表面増 強ラマン散乱観測が挙げられる。表面増強ラマン散乱(SERS)は、貴金属ナノ構造への光照射により誘起され る局在表面プラズモン共鳴によりラマン散乱が増強される現象であり、金属電極表面の分子挙動評価を行う にあたり非常に有用な方法である¹。水分子はラマン活性が低い分子であるが、これまでに電極電位を HER 電位にすることで水の SERS スペクトルを取得可能になることが報告されてきた²。以上の背景から本研究で は、HER 下にある固液界面における分子挙動を *in-situ* 電気化学(EC) SERS 観測することで固液界面における HER プロセスの詳細な理解を目指した。

2. 実験

Ag や Au、Pt 等の種々の電極を作用極とし、対極に Pt 板、参照極を Ag/AgCl とした EC-SERS 用の三極式 セルを構築した。電気化学電位制御下において、励起光波長を 514 nm (2.41 eV)として HER 進行下の電極表 面の固液界面を SERS 測定により観察した。

3. 結果および考察

SERS 活性を高めるために電気化学的手法により表面を粗面化 した種々の金属電極を用いて取得した水分子の SERS スペクトル を Fig に示す。銀電極を用いた場合、これまでの既報とよく一致 する OH 伸縮振動(σ(OH))と変角振動(δ(OH))、及び分子振動 (libration)に由来するラマンバンドが確認できた。金電極を用いた 場合は、後者二つのバンドが確認できていない。これは銀電極と 比べて金電極のラマン散乱増強率が低いことに由来していると 考えられる。上に示すスペクトルは銀電極表面に UPD(Under Potential Deposition)法により金表面に銀単一原子層を形成した後 に取得した SERS スペクトルである。これより、水の SERS スペ クトルは固液界面の原子一層に敏感に応答することを示してい る。一方、パラジウム電極と白金電極の場合に関しては、銀や金 の場合に見られなかった Pd-H、及び Pt-H に帰属されるバンドが 2000 cm⁻¹付近に観測された。これまでにパラジウムや白金電極表 面で水素発生反応が進行する場合、Volmer-Tafel 機構と呼ばれる 水素原子吸着形成過程を主に経ることが知られているが、本実験 はこの事実を反映していると推察される。以上、水の SERS の金 属依存性を調査することで、水の SERS と水素発生反応プロセス との相関が明らかとなった。

(1) H. Minamimoto *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* 10.1016/j.jelechem.2017.04.049 (2017).

(2) Z. Q. Tian et al., Chem. Soc. Rev., 37, 1025 (2008).



Fig. *In-situ* EC-SERS spectra obtained with various metal species. The electrode potential was set to -2.0 V vs. Ag/AgCl). Excitation wavelength was $\lambda_{ex} = 514$ nm.

水素発生反応における電極表面構造変化

〇古川貴祥, 南本大穂, 村越 敬(北大)

Investigation of the Electrode Surface Structure Change Induced by Hydrogen Evolution Reaction <u>Takayoshi Furukawa</u>, Hiro Minamimoto, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

持続可能な社会の実現のためには、化学エネルギーを高効率に変換・貯蔵する系の創出が鍵となる.中でも 電気化学の電極反応においては、電子移動プロセスの詳細な理解が系の精密な制御、高効率化を行うにあた り重要になる¹.特に高過電圧下で反応が進行する系では、金属電極の表面構造が活性中間体の吸着、脱離、 侵入等の影響により原子レベルで変調を受けることが知られている.近年では、この事実を応用した水素発 生反応 (HER) を伴う金属ナノ構造作製法も報告されているが²、依然としてHERによる構造変調のメカニズ ムや、表面吸着種と溶媒の表面水和構造、及び溶存イオンとの分子間相互作用などに関しては不明な点が多 い.本研究では、反応進行下における電極表面構造変調の特徴を明らかとするために、金属単結晶電極等の 電極材料を用いて各種溶媒条件下で水素発生反応を進行させ、表面形態の変化や反応速度を電気化学測定、 および *in-situ* 走査型トンネル顕微鏡等により調査した.これにより、反応活性が電極表面構造に及ぼす影響 を調査し、構造変化に起因する機構の解明や電子移動プロセス等の情報の取得を目指した.

2. 実験

火炎融解法により作製した金単結晶基板 (Au(111)) を作 用極,対極と参照極をそれぞれ Pt coil と Ag/AgCl とし,試料 溶液に 0.1 M H₂SO₄ aq.とした三極式セルを用いて電気化学 測定を行った. HER による表面構造の変化を調査するために, Pt/Ir 探針を用いた走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観察 した.測定系の概念図は Fig. 1 に示す.

3. 結果および考察

Fig. 2a に示す金属単結晶基板の表面画像から、作 製した金属単結晶は原子レベルの平滑構造を有して いることが分かる. Fig. 2bには、電極電位を-0.41 Vと してクロノアンペロメトリー測定を 1 分間行った後 に、取得した電極表面の取得した STM 画像を示して いる. 図から明らかなように, HER 後の単結晶表面に は隆起構造が形成していることが分かった. これま でに, 電極表面で水素が発生する際に, 特に低下電圧 条件下では Volmer 過程 (H⁺ + e⁻ ≓ H_{ad})と呼ばれる吸 着水素形成過程を経ることが報告されている.以上 の事実から、観測された構造変化は、表面構造への水 素が吸脱着することに起因する可能性が示唆された. 更なる検討として、溶媒中のイオン種の違いが構造 変化に及ぼす影響を調査したことに加え, in-situ 電気 化学 STM を様々な電極電位で行うことで、金属構造 変化の原因、及びその制御について議論した.



Fig. 1. Schematic diagram of STM system.



Fig. 2. STM images of (a) prepared Au(111) and (b) Au(111) obtained after chronoamperometry. The electrode potential for chronoamperometry was set to -0.41 V (vs. Ag/AgCl).

[1] H. Minamimoto *et al.*, J. Phys. Chem. C, **120**, 16051 (2016); ChemNanoMat (invited review) in press (2017).
[2] M. T. M. Koper *et al.*, Angew. Chem Int. Ed., **50**, 6346 (2011).

陽イオンを含む酸化マンガン酸素生成触媒の In-situ XAFS 測定

〇吉田真明,山元二葉,近藤寛 (慶應大)

In-Situ XAFS Measurements of Manganese Oxides Intercalated with Alkali Metal Cations for OER Catalyst <u>Masaaki Yoshida</u>, Futaba Yamamoto, and Hiroshi Kondoh (Keio Univ.)

1. 目的

近年、太陽電池や水力発電などの再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造が注目されて いる。この方法では水素生成と酸素生成の二つの電極触媒を用いており、安定に大量に水を分解して水素を 生成することが可能である。しかし、水素生成反応に比べて酸素生成反応の効率が悪いことから、全体の水 分解反応の効率が制限されているという問題がある。そこで、植物の光合成中心として酸化マンガンが機能 していることから、酸化マンガンを利用した高効率な酸素生成触媒の開発が進められている。そのような中 で最近、K⁺を含む層状酸化マンガンが優れた酸素生成触媒として働くことが報告されており¹、X線分光測定 からδ-MnO₂構造を持つことが明らかになっている²。そこで本研究では、Na, K, Cs といったアルカリ金属 イオンを含む層状酸化マンガン(M:MnO_x: M= Na, K, Cs)を作製し、その酸素生成活性の違いを調べた。さらに、 電気化学制御下における X 線吸収微細構造(XAFS)法を用いて、M:MnO_x触媒内の Mn の構造や電子状態を観 測し、陽イオンが触媒に与えている影響を明らかにすることを目的として実験を行った。

2. 実験

電気化学測定は、白金線を対極、Ag/AgCl 電極(飽和 KCl)を参照極、Au 薄膜や ITO 基板を作用極に用いて 行った。MnCl₂ と MOH(M = Na, K, Cs)を含む溶液をメチルリン酸溶液中で、電極電位を 0.6 V にして 1 時間電 析することで M:MnO_xの調製を行った。続いて、MOH を含んだリン酸溶液で活性試験を行い、電極電位を印 加しながら Mn-K 端 XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

まず、定電位測定による酸素生成反応の活性試験を行った。その結果、Na:MnO_xとK:MnO_xの酸素生成電流の立ち上がりが1.1V付近であるのに対し、Cs:MnO_xでは0.9V付近となっており、Csを含むことで酸素生成活性が劇的に向上することが分かった。次に、触媒内のマンガンの電子状態と構造を調べるために、酸素生成が進行していない時(0.0V)としている時(1.0V)のIn-situ Mn-K端X線吸収端近傍構造(XANES)測定を行った(Figure 1)。解析を行って Mn の平均価数を求めると、各触媒内の Mn は低電位では3価として存在し、高電位では酸化されて4価として存在することが分かった。さらに詳細に酸素発生電位での価数を分析すると、Na:MnOx、K:MnOx、Cs:MnOxの順に3.8, 3.9, 3.7 となっており、Cs:MnOx は高電位においても Mn3+をやや多く含むことが分かった。続いて、各





触媒の広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析を行った所(Figure 1)、触媒の Mn-Mn、Mn-O 間の結合距離は層状 化合物である δ -MnO₂ のものと等しく、触媒内の Mn の局所構造は δ -MnO₂ と同じ MnO₆ ユニット(Oh)の層状 構造体から成ることが分かった。また、1.0 V の時に比べて 0.0 V の時の各ピーク強度が弱くなっていること から、0.0 V における MnO₆ ユニットが歪んでいることが示唆され、Mn³⁺に起因したヤーンテラー効果による 歪みが発生していることが考えられる。一方、1.0 V でのピーク強度を比較すると、Na:MnO_x と K:MnO_xに比 べて Cs:MnO_x の強度が低くなっており、Cs:MnO_x は高電位においても構造が歪んだままとなっていた。その ため、Cs:MnO_x は Mn 欠損を持つために Mn³⁺の一部が酸化されずに MnO₆ ユニットを歪めたままになり、こ の歪んだ構造が酸素生成反応に寄与していることが示された。

(1) D. Nocera, et al., J. Am. Chem. Soc. 136, 6002 (2014). (2) D. Nocera, et al., J. Am. Chem. Soc. 137, 14887 (2015).

コバルト酸素生成触媒に吸着したリン酸及びホウ酸イオンの In-situ 観測

O黒須洋克¹, 吉田真明¹, 近藤寬¹ (慶應義塾大学¹)

In-situ observation of phosphate ion and borate ion adsorbing onto cobalt oxygen evolving catalysts <u>Hirokatsu Kurosu</u>,¹ Masaaki Yoshida,¹ and Hiroshi Kondoh¹ (Keio Univ.¹)

1. 目的

持続可能な社会の構築に向け、再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素エネルギーの獲得が 望まれている。通常水分解反応には大きな過電圧が必要とされ、特に酸素生成過程は律速になりやすいこと から、酸素生成触媒により水分解反応を促進させる研究が数多く行われている。

中でもリン酸コバルト(Co-P_i)及びホウ酸コバルト(Co-B_i)酸素生成触媒は活性が高く、また安価であること から注目を集めている。X線吸収微細構造(XAFS)法や二体分布関数(PDF)解析により、これら触媒はCoO₆八 面体構造のクラスター構造を形成していることが明らかとなっている。そして用いる電解質が異なるだけで あるにもかかわらず、Co-B_iは Co-P_iに比ベクラスターサイズが大きく活性が高いことが知られている¹。ま た反応後の触媒の分析により、電解質が触媒と結合を形成することも示唆されている²。しかし水分解反応下 において、触媒と電解質の相互作用を観測した例は未だない。本研究ではCo-P_i及びCo-B_iに対し*in-situ* XAFS、 *in-situ* ATR-IR 測定を行い、電解質と水分解活性の相関を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

電気化学測定はポテンショスタットを用いた三電極式で行い、白金線を対極に、Ag/AgCl 電極を参照極に、 活性試験では ITO 基板、XAFS 測定では金を蒸着した高分子薄膜、IR 測定では金を蒸着したシリコンウェハ を作用極に用いた。Co-P_i及び Co-B_iは 0.5 mM の硝酸コバルトを含む 0.1 M リン酸緩衝溶液、0.1 M ホウ酸緩 衝溶液中で 1.7 V vs.RHE の電位に保って電析し、活性試験や XAFS、IR 測定はコバルトを含まない緩衝溶液 中で行った。*In-situ* XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 PF-BL9A で蛍光法により測定を行った。

3. 結果および考察

初めに Co-P_iと Co-B_iの活性試験を行った(Fig. 1)。電解質 と活性の関係を調べるため、Co-P_iと Co-B_i それぞれをリン 酸カリウム(KP_i)、ホウ酸カリウム(KB_i)緩衝溶液で活性を調 べた後、溶液を入れ替えて電流値の変化を見た。Co-P_i は溶 液を KB_iに変えても活性に変化は見られなかったが、Co-Bi は溶液を KP_iに変えたところ電流値が著しく低下し、その後 KB_i溶液中に戻しても活性は回復しなかった。

次に Co-P_iに対し *in-situ* P-K 端 XAFS、ATR-IR 測定を行っ たところ、リン酸のピークや電位変化によるピークシフトが 見られ、リン酸と触媒の結合を示す結果が得られた。また Co-B_iに対して *in-situ* ATR-IR 測定を行ったところ、ホウ酸の ピークや電位変化によるピークの変動が見られ、触媒とホウ 酸の結合を示す結果が得られた。続けて活性試験と同様に ATR-IR 測定においても溶液の入れ替えを行い、スペクトル の変化を見た。その結果リン酸はホウ酸よりも触媒に対する 吸着力が強く、Co-B_iを KPi 溶液中に置くと触媒に吸着して いたホウ酸がリン酸に置換される様子が見て取れた。

以上の結果から、リン酸は触媒への吸着力が強く、反応サイトに吸着することで活性種の生成を阻害することが分かった(Fig. 2)。

(1) C. L. Farrow et al., J. Am. Chem. Soc. 135, 6403 (2013).

(2) M. Yoshida et al., Chem. Lett. 45, 277 (2016).



Fig. 1 Co-Pi と Co-Bi の電気化学活性試験



Fig.2 リン酸の吸着による反応阻害

電極表面の電子状態をプローブするための電気化学二重共鳴和周波発生分光法

○野口秀典^{1,2} (物材研¹, 北海道大学²)

Electrochemical double resonance sum frequency generation spectroscopy to study the electronic structure at electrochemical interface <u>Hidenori Noguchi</u>^{1,2} (NIMS,¹ Hokkaido Univ.²)

1. 目的

界面選択性の高い和周波発生(SFG)分光法は、反射赤外吸収分光(IRAS)、表面増強ラマン分光(SERS)等 の振動分光法と同様に電気化学の分野でも適用され、界面分子構造の情報を与えてくれる。一方、界面電子 構造に関する情報は、電極触媒の性能を決める上でもその重要性が多くの理論計算から指摘されているにも 関わらず、乏しいのが現状である。電気化学系では、溶液(主として水)の存在により超高真空系で使用さ れている光電子をプローブとした手法が適用不可能だからである。溶液中に埋もれた電極界面の電子構造に 関する情報を得る手法は非常に限られており、光第二高調波発生分光法[1]や近年当グループで開発した電気 化学その場 XPS 測定装置[2]の適用例が報告されている。最近我々は、界面選択性の高い二次の非線形分光法 を利用した、二重共鳴和周波分光(DR-SFG)法を用いて白金単結晶電極上に吸着した CO 分子の界面電子構 造のプローブが可能であることを報告している[3, 4]。本研究では、DR-SFG 法を白金多結晶、白金薄膜上に 吸着した CO 分子にも適用し界面電子構造の議論を試みた。

2. 実験

従来の振動分光法としての SFG 分光法は、赤外の波長のみを変化させながら界面に存在する分子の振動を 励起させ、波長固定の可視光との和周波光を検出することで界面の振動スペクトルを得ていた。一方、本実 験で用いた DR-SFG 分光法では、可視光の波長も変化させるため、界面に電子準位が存在したときに可視光 のエネルギーがその準位と共鳴し和周波光の増強として観測される。DR-SFG 測定には、波長可変可視ピコ 秒パルス光(400~800 nm)と波長可変赤外フェムト秒パルス光(3~10 μm)をそれぞれ電極表面上に集光さ せ、発生した SFG 光をマルチチャンネル検出器により検出した。電気化学測定には三電極式の分光電気化学 セルを用い、作用極として白金、対極に白金線、参照極に Ag/AgCl(NaCl sat.)電極をそれぞれ用いた。支持電 解質溶液として 0.5 M H₂SO₄溶液を用い、電極電位を保持した状態で CO ガスをセル内に導入し、白金電極上 の吸着 CO について DR-SFG 測定を行った。

結果および考察

電気化学条件下で Pt(111)上に吸着した CO 分子の SFG スペクトルは、これまでの報告どおり、電位が正に なるにつれ、ピークの高波数シフトが観測されたが、ある電位で SFG 強度が増加し、CO の酸化にともない 減少した。ここで、SFG 測定に使用する可視光の波長を変化させながら SFG スペクトルを測定すると、SFG 強度の増加が観測される電位が、波長が長くなるにつれ高電位側へシフトすることが分かった。また、この SFG スペクトルが増強される可視光のエネルギーは、電極電位に対して傾き1の直線関係にあることが分か った。現在のところ観測された SFG 増強は、Pt のフェルミ準位から Pt-CO の界面で形成される 5g の非結合 性軌道のエネルギー準位間の共鳴によるものであると考えている。一方白金薄膜上に吸着した CO 分子対し て同様に DR-SFG 測定をおこなった結果、SFG スペクトルが増強される可視光のエネルギーは、電極電位に 対して傾き1の直線関係は同じく観測されたが、SFG スペクトルの増強を確認するには、同じ電位でもより エネルギーの高い光を入射する必要があった。このことは、Pt-CO の 5g の非結合性軌道のエネルギー準位が より高いエネルギー位置にあることを示唆するものであり、白金薄膜化による界面の電子構造の変化を反映 したものであると考えている。

参考文献

[1] T. Awatani, I. Yagi, <u>H. Noguchi</u>, and K. Uosaki J. Electroanal. Chem., **524-525**, 184-193, (2002).

[2] T. Masuda, H. Yoshikawa, <u>H. Noguchi</u>, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, and K. Uosaki Appl. Phys. Lett. 103, 111605 (2013).

[3] S. Yang, <u>H. Noguchi</u>, and K. Uosaki J. Phys. Chem. C, **119**(46), 26056-26063 (2015).

[4] S. Yang, <u>H. Noguchi</u>, K. Uosaki *Electrochim. Acta* 235(1), 280-286 (2017).

イオン液体/Pt 電極界面における電位応答ヒステリシスのイオン種依存性の研究

〇岩橋崇¹, 周尉², Kim Doseok³, 大内幸雄¹(東工大¹, 上海大², Sogang 大²)

Ion Species Dependence of Ion Adsorption/desorption Hysteresis at Interfaces of Pt Electrode and Ionic Liquids <u>Takashi Iwahashi</u>,¹ Wei Zhou,² Doseok Kim,³ and Yukio Ouchi¹ (Tokyo Tech.,¹ Shanghai Univ.,² Sogang Univ.³)

1. 目的

イオン液体とは常温で液体状態を呈する塩であり、電気化学の分野では無溶媒の新奇電解液として注目を 集めている。特にイオン液体/電極界面ではイオン吸着・脱離の電位応答に特異なヒステリシス挙動が幅広い 電位帯で観測され^{1,2}、その要因の一つとして高濃度イオン雰囲気に由来する電極表面一層目と拡散層とのイ オン交換(アニオンとカチオンの入れ替え)におけるポテンシャル障壁の存在が指摘されている。一方、希 釈電解液/電極界面の代表的な理論モデルである Gouy-Chapman-Stern モデルの拡張や分子動力学計算の適用 など、当該界面における電気二重層や拡散層の電位応答メカニズムの理解を目指した理論化学的アプローチ も精力的に進められているが、未だヒステリシス挙動を再現できておらず、その要因は明らかでない。そこ で、本研究では表面・界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光法(IV-SFG)を用いてイオ ン液体/電極界面構造の電位応答のイオン種依存性を評価し、イオン液体/電極界面におけるイオン吸着・脱離 ヒステリシスの要因と考えられているイオン交換のポテンシャル障壁の由来を検討することを目的とした。

2. 実験

イオン液体 (Fig. 1) のカチオンには 1-butyl-3-methylimidazolium ([C₄mim]⁺) と 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ([P14]⁺)、アニオンには trifluoromethanesulfonate ([OTf]⁻)、bis(fluorosulfonyl)amide ([FSA]⁻)及び bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([TFSA]⁻)を用いた。SFG 測定用電気化学セルは三電極系にて構成され、作用極・対極・参照電極にはそれぞれ多結晶 Pt 円板電極・Pt 線電極・Ag|Ag[OTf]参照電極を用いた。電気化学測定及び SFG 測定時の電位制御には電気化学測定システム HG-5000 (北斗電工)を用いた。SFG 測定は各イオン液体 の電気化学窓内にて電位を正から負に掃引して 0.5V 毎に測定後、負から正に掃引して 0.5V 毎に測定した。

3. 結果および考察

Fig. 2 に[C₄mim][TFSA]及び[P14][TFSA]の Pt 電極界面における[TFSA]-アニオンの CF・SO 伸縮振動モード 領域の SFG スペクトルの電位依存性を示す。+1.0V 印可時は双方ともアニオン由来の SF シグナルが明確に 観測されており、Pt 電極表面にアニオンが吸着していることを示唆する。一方、電位を負に掃引すると [C₄mim][TFSA]では-2.0V でアニオン由来のシグナルがほぼ消失したが、[P14][TFSA]では-1.0V でアニオン由 来のシグナルがほぼ消失した。これは電極表面に吸着するアニオン種が同じであるにもかかわらず、その脱 離挙動が拡散層に存在するカチオン種にも影響されることを示す。すなわち、電極表面一層目のイオン吸着・ 脱離挙動が拡散層のイオン種にも依存することを示唆しており、一層目と拡散層とのイオン交換のポテンシ ャル障壁の変化を暗示する。当日はイオン液体各種のヒステリシス挙動についても詳細に議論する。



Fig. 1. Structures of cations and anions.

(1) W. Zhou et al., *Electrochem. Commun.* **12**, 672 (2010).

(2) K. Motobayashi et al., J. Phys. Chem. Lett. 4, 3110 (2013).



IR wavenumber / cm⁻¹ IR wavenumber / cm⁻¹



イオン液体界面における Au(111)上に形成された C₆₀薄膜の電子移動と溶出の制御 〇木村優斗・上田博幸・西山勝彦・吉本惣一郎(熊本大)

Electron transfer and dissolution control of C₆₀ film formed on an Au(111) electrode at an ionic liquid interface Yuto Kimura, Hiroyuki Ueda, Katsuhiko Nishiyama, Soichiro Yoshimoto (Kumamoto Univ.)

1. 目的

 C_{60} は高い電子受容(アクセプター)能力を持つことから、電気化学デバイスへの応用が期待されている。 C_{60} は6電子受容可能であり、金単結晶上に形成された C_{60} 薄膜はピロリジニウム系イオン液体中、室温で6 段階のレドックス反応を示す¹⁾。しかし電位掃引を繰り返すとレドックス電流は徐々に減少し、 C_{60} ^{PD}のイオ ン液体中への溶出が指摘されている²⁾。そこで本研究では、 C_{60} 薄膜の電気化学的な安定性向上を目指しピロ リジニウム骨格を有するカチオン性ポリマーPoly(diallyldimethylammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide) (P[dadma][Tf₂N])に着目し、イオン液体電気化学界面における C_{60} 薄膜の溶出抑制効果と多重電位掃引におけ る電気化学的な安定性について調査した。

2. 実験

ドロップキャスト法により Au(111)電極上に C₆₀ 薄膜とポリマー薄膜を作製し, 5ppm 未満の脱水された Ar 雰囲気下のグローブボックス中でイオン液体のサイクリックボルタンメトリー (CV) を実行した。イオン液 体にはプロピルメチルピロリジニウム ([C₃mpyrr][Tf₂N])を、参照電極および対極には白金線を用いた。電 位は、フェロセン/フェロセニウム (Fc/Fc⁺) に補正した。

3. 結果および考察

Au(111)電極上に 100 μM C₆₀ベンゼン溶液を 5.3 μL キャストした場合, C1~C6 で示す還元ピークおよび A1~A6 で示した再酸化ピークの 6 つのレドックスが安定に観測された (Fig. 1)。サイクル数が増すごとに各 レドックスの電流値は減少し, 50 サイクル以降ではレドックスピークがほぼ消失した。これは, レドックス サイクルに伴い C₆₀ラジカルアニオンの溶出が進行したためと考えられる。そこで電位掃引中の C₆₀多価アニ

オンの溶出を抑止するため、カチオン性ポリマーの塗布による溶出 の抑制を検討した。 $0.5 \mu M C_{60} 0.5 wt\% P[dadma] [Tf_2N] ベンゼン・$ $アセトン混合溶液(1:1)を10.6 <math>\mu$ Lキャストして CV 測定を行っ た結果、各レドックス電位がややネガティブ側へシフトした。さら に電流値も小さくなり、レドックスピークは 20 サイクル程度でほ ぼ消失した。一方、Au(111)電極上に 100 μ M C₆₀ ベンゼン溶液と 1wt% P[dadma] [Tf_2N] アセトン溶液を各 1.8、1.8、1.7 μ L ずつ交互 にキャストした場合、サイクル数が増すごとに電流値が減少するも のの、Fig. 1 に示されるようにその減少は比較的緩やかで 50 サイ クル以降も各レドックスピークが観測された。C₆₀とポリマーの 混合溶液のキャストよりもポリマー薄膜とC₆₀薄膜の交互積層膜 作製が C₆₀の溶出の抑制に有効であった。現在、光重合膜を利用 した抑制を検討中である。



Fig. 1. CV profile of alternately laminated film consisting of C_{60} and P[dadma][Tf₂N] supported on Au(111) electrode in [C₃mpyrr][Tf₂N] recorded at 100 mV s⁻¹.

H. Ueda, K. Nishiyama, S. Yoshimoto, *Electrochem. Commun.* 2014, 43, 102.
 H. Ueda, K. Nishiyama, S. Yoshimoto, *Electrochim. Acta* 2016, 210, 155.

水溶性ミセルカプセルによる芳香族炭化水素の水溶化とその特性評価

〇織口 咲¹·吉沢道人²·吉本惣一郎¹ (熊本大学¹,東京工業大学²)

Solubilization and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons using water-soluble molecular capsule <u>S. Origuchi¹</u>, M. Yoshizawa², S. Yoshimoto¹ (Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.¹ Common Division Chemical Resources Laboratory Tokyo Institute of Technology²)

1.目的 π共役系の平面な分子はドナー性を有しており,ナノ構造 制御に有効な単分子膜を形成することが知られているが¹,π共役系が 拡張された巨大分子の多くは水に限らず有機溶媒にも溶解困難であり, 分子膜形成や積層化が達成できずにいる。一方でアントラセン環を持つ V字型の両親媒性分子(Fig. 1a)は水中で芳香環ミセルを形成し、難溶性 の化合物の水溶化を可能とする²。そこで本研究では,平面の多環芳香 族炭化水素 (PAH)に着目し,先述の芳香環ミセルを利用した難溶性の π共役系分子の可溶化に取り組み,ミセル内での新奇な物性や機能の探 索,また電気化学界面への導入を試みた。

2.実験 東京工業大学の穐田・吉沢研究室にて1.2.3-トリメトキシベ ンゼンを出発物質として両親媒性分子1を合成し,¹H-NMR、ESI-TOF MSにより確認した。ここで合成した1とdicoronyleneなど数種類の 系平面状巨大分子を2:1の割合で磨り潰し、水に溶解した後にUV-vis によって内包を確認し,動的光散乱法(DLS)により平均粒径を推測した。 また内包条件,両親媒性分子,内包体の安定性についてもUV-vis スペ クトルから検討した。dicoronylene内包ミセルの大気中での直接観察に は原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。

3. 結果および考察 Fig. 2の UV-Vis スペクトルから 450~480 nm 付 近に新しく吸収帯が出現し, dicoronylene 分子がミセル中に内包されて いることが確認された。dicoronylene は今回扱った分子の中でも最 大であったが、ミセル中では他の分子より顕著に大きな吸収帯を示 しており,分子が効率的に取り込まれていることが明らかになった。 また DLS より dicoronylene を内包したミセルの平均粒径は 6.6 nm と見積もられた。空のミセルの平均粒径が 2.0 nm であり, dicoronylene 単分子(Fig. 1b)の横幅が 2.02 nm であることを考慮す るとミセル中には dicoronylene 分子が複数内包されていることが示 唆される。さらに大気中での AFM 観察(Fig. 3)から孤立した分子 を観察した。解析結果から高さ方向の最大値は 6.65 ± 0.4 nm であ り、これは DLS の測定結果とほぼ一致した。さらに両親媒性分子 として SDS と1 のミセルとの内包状態を比較したところ, 芳香環 ミセルの方が圧倒的に内包されており,芳香環ミセルの内包率の高 さが確認された。また、0.1 M H₂SO₄中でミセル中の分子は一定数 放出されたことから,酸性中ではミセルカプセルの会合体が解離し たことを示唆している。以上の結果より、芳香環ミセルの高い内包 能と粒径、ミセルカプセルの分子コンテナとしての役割の可能性が 明らかになった。また、0.1 M H₂SO₄中でのサイクリックボルタン メトリーを測定したところゲスト分子の有無によって明瞭な相違 が見られ、ホストゲストによるミセルカプセルの電気化学的キャラ クタリゼーションの可能性が示された。

- (1) S. Yoshimoto, H. Ogata, K. Nishiyama, *Dalton Trans.* 2013, 42, 15902.
- (2) K. Kondo, M. Yoshizawa et al. Chem.Eur. J. 2015, 21, 12741.



Fig. 1 Chemical structures of (a) bent polyaromatic amphiphiles (b) dicoronylene (Dic), respectively.



Fig. 2 UV-vis spectra (r.t.) of $(1)_n$ and $(1)_n \supseteq (\text{Dic})_m$ in H₂O.



Fig. 3 Typical AFM image of Dic \subset (1)_n on mica under ambient condition.

UPD 層を利用したポルフィリン誘導体の吸着とナノ構造制御

〇池田 侑磨, 吉本 惣一郎 (熊本大学)

Adsorption and nano-scale structural control of porphyrin derivatives on the Cu-deposited Au(111) surface Yuma Ikeda and Soichiro Yoshimoto (Kumamoto Univ.)

1. 目的

アンダーポテンシャルデポジション析出(UPD)は古くからメッキ等の初期過程を理解するために研究されており,特に単結晶電極上への銀や銅の析出に関する研究が行われてきた。一方,ポルフィリン誘導体は 種々の金属基板上において自己組織化単分子膜を形成することが知られている^{1,2}。

そこで本研究では、中心金属にコバルトが配位したブロモ基(Br-)とヨード基(I-)を末端に有するポルフィリン誘導体に着目し、UPD 層上でのポルフィリン誘導体の吸着条件を探索した。また、UPD を利用することで基板とポルフィリン誘導体の吸着相互作用の影響を検討し、加熱による構造制御を試みた。

2. 実験

Au(111)電極をアニールクエンチした後,UPD により銅の電析表面を作製した。UPD 後,テトラブロモフ エニルポルフィリン (CoTBrPP)及びテトラヨードフェニルポルフィリン(CoTIPP)をベンゼンに溶解し 100 µM ベンゼン溶液をそれぞれ調整した。所定時間浸漬し,サイクリックボルタンメトリー (CV) により 0.1 M 硫酸中で吸着状態を評価した。また,そのときの基板上での吸着構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) で観 察した。

3. 結果および考察

Fig.1にAu(111)電極上におけるCu-UPDのボルタモグラムを示し た。第一還元ピーク後(C1)では電極表面の銅の被覆率が 2/3, C2 後では被覆率が1となることが知られており, 文献とほぼ一致した。 被覆率 2/3 が形成される 0.42 V で 2 分間電位を保持,表面を洗浄し たのち,純粋な 0.1 MH₂SO₄中で得られたボルタモグラムを Fig. 2 に 示した。青線で示されるボルタモグラムは Cu-UPD のみの電極を0V からポジティブ方向へ掃引した時に得られた波形であり、赤線と緑 線はそれぞれ CoTBrPP, CoTIPP 溶液に浸漬して得られたボルタモグ ラムである。浸漬なしの場合では0.2 Vと0.5 Vに酸化ピークが観測 され、0.2 Vの酸化ピークは2サイクル目以降観測されなかった。ま た, サイクルを繰り返すことで Au(111)の 0.1 M H₂SO₄中での清浄表 面の波形に収れんした。そのため 0.5 V の酸化ピークは銅原子の溶 出に由来するピークであると推測され、その電気量は48.5 μC cm⁻² であった。また, CoTBrPP および CoTIPP を吸着後の 0.5 V の酸化ピ ークから得られる電気量はそれぞれ 35.8 μC cm⁻²および 20.0 μC cm⁻² であり,吸着しない場合と比較して減少した。特に CoTIPP は半分 以下の電気量となり、銅の溶出が抑制されていることを示唆してい る。さらに CoTIPP 吸着後のボルタモグラムでは、サイクルを繰り 返すと Au(111)に直接吸着した波形に収れんし, Cu-UPD 層が溶出し Au(111)上に直接吸着していることを示唆した。現在,温度変化によ る電気化学的挙動の変化を調査し, STM を用いたナノレベル観察を 行っている。

1) W. Hieringer et al., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 6206.

2) M. Stark et al., Surf. Sci 2016, 650, 255.



Fig. 1 Typical CV profiles of Cu-UPD onto a Au(111) electrode in 0.1 M $H_2SO_4 + 0.1$ mM CuSO₄.



Fig. 2 Cyclic voltammograms of a Cu-deposited Au(111) electrode in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

グラフェン—Au(111)界面に形成した水素ナノバブルの STM 観察

O保田 諭¹, 田村和久², 佐藤祐輔³, 加藤 優³, 丹野 駿³, 八木一三³, 朝岡秀人¹ (原子力機構 先端研¹, 原子力機構 物科研¹, 北大院³)

STM Characterization of Hydrogen Nano-Bubble Formed on Graphene – Au(111) Interface <u>Satoshi Yasuda¹</u>, Kazuhisa Tamura², Yusuke Sato³, Masaru Kato³, Shun Tanno³, Ichizo Yagi³, Hidehito Asaoka¹ (JAEA ASRC¹., JAEA MSRC²., Hokkaido Univ³.)

1. 目的

単層グラフェンはプロトン透過能を有することが報告され、単原子層および高機械的強度といった特徴から、高スループットの選択的プロトン透過膜として期待されている。グラフェンのプロトン透過機構に関する実験的研究は、剥離して転写した単層グラフェンを用いてマクロな測定手法によって評価されてきた。しかしながら、剥離・転写過程で形成してしまうクラックや欠陥の影響により、透過機構については未だ議論が続いている。我々はこれまでに、化学気相蒸着(CVD)法によりAu(111)単結晶表面上に単層グラフェンを合成(単層グラフェン/Au(111))し¹、剥離・転写フリーのas-grown 単層グラフェン/Au(111)を用いてプロトン透過 機構の評価を行ってきた。また、水素発生反応を誘起すると、グラフェンを透過したプロトンがグラフェン -Au(111)界面に水素を生成、水素のグラフェンに対する不透過能により、その界面にナノバブル構造を形成するのを原子間力顕微鏡により明らかにしている。本研究では、上記試料に走査型トンネル顕微鏡(STM)を 適用し、単層グラフェンのプロトン透過パスをナノスケールで明らかにすることを試みた。

2. 実験

CVD 法により、CH₄ 混合 Ar ガス雰囲気下で 1025℃、30 分間加熱することで、グラフェン/Au(111)電極を 作製した。得られた試料について 0.1 M H₂SO₄ 水溶液中で水素発生反応(HER)を誘起し(対極: Pt、参照極: Ag/AgCl(Sat. KCl))、STM により評価を行った。

3. 結果および考察

As-grown のグラフェン/Au(111)電極についてラマン分光測定を行った結果、グラフェンの六員環構造の面 内伸縮振動由来の G バンドと、単層グラフェンに特徴的なローレンツ型ピークをもつ 2D バンド(半値幅 25 cm⁻¹程度)が観察されたことから、単層グラフェンの合成を確認した。次に、電気化学的手法により水素発生 反応を誘起した単層グラフェン/Au(111)電極について STM 測定を行った。その結果、水素発生反応後ではス テップおよびベーサル面部位にナノバブル構造が形成されるのを確認した(Fig.1(a))。また、一部のナノバブ ル構造表面には、グラフェンの六員環構造が乱れている個所があるのが STM により確認されたことから (Fig.1(b)(c))、グラフェン表面に存在する格子欠陥がプロトンの透過パスとして機能していることが示唆され た。以上、単層グラフェンのプロトン透過能に関するナノレベルでの知見を初めて得た。

(1) S. Yasuda et al., J. Phys. Chem. Lett., 6, 3403 (2015).



Fig. 1 (a) *Ex-situ* STM images of nano-bubble structures formed on grapnene/Au(111) after HER. (b) and (c) Magnified Images. (Vs = 0.01V, It = 0.01nA)

新規膜構築分子によるナノ構造分子膜の表面構造解析

〇澤口隆博、田中睦生 (産業技術総合研究所)

Interfacial Structure and Functions of Newly Synthesized Nano-structured Membranes on Au Single Crystal Electrodes. Takahiro Sawaguchi^{*}, Mutsuo Tanaka (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

1. 目的

生体適合性が要求される医療機器やバイオセンサ等での表面構築には、タンパク質の非特異吸着の抑制や 表面に特定の機能を附与する表面修飾材料の開発が不可欠である。本研究では、末端にホスホリルコリン(PC) 基あるいはスルホベタイン(SB)基をもち、アルキル鎖やオリゴエチレングリコール(OEG)部位の長さの異なる 種々の新規アルカンチオール分子⁽¹⁻⁴を合成し、Au(111)電極上に形成するナノ構造分子膜の構造および機能 について電気化学 STM および電気化学測定により分子レベルで解析を行った。

2. 実験

表面修飾分子として末端にホスホリルコリン(PC)基あるいはスルホベタイン(SB)基を導入し、鎖長の異なるアルカンチオール(HSC₁₂PC, HSC₁₂SB など)を合成して用いた。Au 単結晶電極は、金線を水素・酸素炎中で溶融・結晶化して作製した。EC-STM ではAu 単結晶表面に現れる(111)ファセットを直接観察面として用いた。 電気化学測定では、(111)面を切り出し鏡面研磨したAu(111)カット試料を用いた。これらAu 単結晶電極は 使用直前にアニール・クエンチ法により清浄表面を調製し、0.1 mM チオール水溶液に浸漬してHSC₁₂PC およびHSC₁₂SB 単分子膜を形成させた。電極は水洗した後、0.1 M HC10₄溶液に導入し、EC-STM 観察による微細構 造解析ならびに電気化学測定による表面濃度及び膜特性評価を行った。

3. 結果および考察

0.1 M HC10₄溶液中で末端に SB 基を導入した HSC₁₂SB 膜を EC-STM によりその場観察したところ、HSC₁₂SB 分子は $\sqrt{3}$ 方向に配列したナノ構造分子膜であることが分かった。SB 基及び PC 基は異なる種類のツビッターイオン型のナノ構造分子膜ではあるが、PC 基をもつ HSC₁₂0₂PC 膜においても $\sqrt{3}$ 方向への分子配列が観測されており、ナノ構造分子膜の分子配列は基本的に同様であることが示唆された。電気化学的な還元脱離反応から見積もられる表面濃度(Γ)は、HSC₁₂SB 膜が約 5.74×10⁻¹⁰ mol/cm²、HSC₁₂0₂PC 膜が約 5.25×10⁻¹⁰ mol/cm²とほぼ同程度であり、EC-STM 観察で見られた分子配列構造の類似性を支持している。しかし、HSC₁₂0₂PC 膜で見られたダブルストライブ状に規則配列した分子列が観察されたが、HSC₁₂SB 膜では観られなかったことから、SB 基及び PC 基のかさ高さや親水性等が分子配向および分子配列に何らかの影響を及ぼしているものと考えられる。末端官能基が分子配列に及ぼす影響についてさらに詳細な表面構造解析を行うとともに、界面特性の電気化学評価を行なっている。

【文献】

- (1) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Sato, K. Yoshioka, O. Niwa, Langmuir, 27, 170 (2011).
- (2) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Sato, K. Yoshioka, O. Niwa, Tetrahedron Lett., 50, 4092 (2009).
- (3) M. Tanaka, T. Sawaguchi, M. Kuwahara, O. Niwa, Langmuir, 29, 6361 (2013).
- (4) 澤口隆博、田中睦生、*Electrochemistry*, 83, 106 (2015).

金属有機構造体(MOF)によって表面修飾された半導体ナノ粒子蛍光体の開発

O熊谷康平¹, 上松太郎¹, 鳥本 司², 桑畑 進¹, (阪大院工¹, 名大院工²)

Surface modification of semiconductor nanoparticles by metal-organic frameworks (MOFs) <u>Kohei Kumagai</u>,¹ Taro Uematsu,¹ Tsukasa Torimoto,² and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.,¹ Nagoya Univ.²)

1. 目的

アミンやチオール等の適切な有機配位子によって表面修飾された半導体ナノ粒子は強い蛍光を発するが、 状況によって修飾剤は脱離することがあり、禁制帯領域にトラップ準位が生成して蛍光強度が低下する。蛍 光材料として実用に耐えうる材料にするためには、粒子表面に強固で密な表面保護材を形成することが Key テクノロジーとなる。本研究は、従来の有機配位子に代わる新しい表面保護材として、材料自体が安定構造 を有し、構成する金属イオンと有機配位子の組み合わせにより多様な構造設計が可能な金属有機構造体 (MOF)に注目し、MOFによる表面修飾のための条件検討を行った。また、半導体ナノ粒子が光電子移動反 応によって蛍光クエンチされる現象を利用し、半導体ナノ粒子/MOF界面構造がナノ粒子の光学特性に与え る影響を調査した。

2. 実験

MOF で修飾するナノ粒子として、合成手法が確立し、単分散なものが得られ、鋭いバンド端発光を示すオレイルアミン修飾 CdSe/CdS コア/シェルナノ粒子を選択した。ナノ粒子表面を起点に MOF 成長を行うため、表面配位子のオレイルアミンを 2-メチルイミダゾールに配位子交換した。そのナノ粒子を硝酸亜鉛六水和物、 2-メチルイミダゾールとメタノール中で混合し、室温で 24 時間静置することで、多孔性の Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)によって被覆されたナノ粒子を粉末状で得た。得られた粉末物質に関して蛍光分析、TEM 観察を行うことで、MOF 修飾によるナノ粒子の表面状態および蛍光特性の変化を調査した。

3. 結果および考察

得られた MOF 修飾ナノ粒子 (CdSe/CdS@ZIF-8) に室内 光および UV 光を照射した際の写真をそれぞれ Figure 1a, 1bに示す。UV照射により明るい蛍光が観測されたことは、 MOF がアミンやチオールといった有機配位子と同様に、 ナノ粒子の表面保護材料として働いていることを示して いる。MOF による修飾を行う前後のナノ粒子の TEM 像を Figure 1c, 1d に示す。修飾前のナノ粒子は、配位子である 2-メチルイミダゾールが粒子間の距離を十分に保てていな い様子が伺える。ZIF-8 による修飾を行った後は、粒子間 距離を保った状態で ZIF-8 の中に分散していることが明ら かになった。この結果は、ナノ粒子が単純に MOF に取り 込まれたのではなく、表面配位子の2-メチルイミダゾール を起点として MOF が成長したことを示唆している。MOF 修飾後の CdSe/CdS ナノ粒子は発光に不利な固体状態であ るにもかかわらず、蛍光量子収率は12.3%であり、被覆前 の溶液状態の量子収率2.4%よりも向上していた。他の種類 の MOF についても検討を行った。



Figure 1. Photograph of CdSe/CdS@ZIF-8 NPs under room light (a) and UV light (b). TEM images of CdSe/CdS core/shell NPs capped with 2-methylimidazole (c) and stabilized with ZIF-8 (d).

AgInS₂/Ga₂S₃コア/シェルナノ粒子からのバンド端発光メカニズムの解明

O輪島知卓¹, 上松太郎¹, 亀山達矢², 鳥本 司², 桑畑 進¹, (阪大院工¹, 名大院工²)

Origin of band-edge emission from AgInS₂/Ga₂S₃ core/shell nanoparticles <u>Kazutaka Wajima</u>,¹ Taro Uematsu,¹ Tatsuya Kameyama,² Tsukasa Torimoto,² and Susumu Kuwabata¹ (Graduate School of Osaka Univ.,¹ Graduate School of Nagoya Univ.²)

1. 目的

コロイド状半導体ナノ粒子は、幅広い波長の光を吸収し、励起子が再結合する際には常温下であってもバ ンドギャップ相当の蛍光を発する。バンド端発光は狭いスペクトル半値幅を特長とし、近年ではディスプレ イのバックライト光源として利用されている。しかし、特性のよい半導体ナノ粒子には毒性の高いカドミウ ムが含まれており、使用量が規制されているために低毒性の代替材料の開発が求められている。当研究グル ープはこれまでに、低毒性の半導体ナノ粒子の一つである硫化銀インジウムナノ粒子の表面に硫化ガリウム シェルを被覆することにより、バンド端発光が得られることを報告した。AgInS2/Ga2S3 コア/シェルナノ粒子 の発光特性を向上させるために様々な要因を探っていたところ、コアとなる硫化銀インジウムの組成が非化 学量論であることを見出した。この原因が結晶中の余剰原子や空きサイトの影響によるものなのか、あるい はナノ粒子が複数の結晶相の混合物であるのかは未だ明らかではないが、銀/インジウム比の異なる硫化銀 インジウムナノ粒子を得る方法を新たに開発することには成功した。そこで、組成の異なる硫化銀インジウ ムに対して硫化ガリウム被覆を行ったところ、AgInS2/Ga2S3 コア/シェルナノ粒子の発光特性に差異が現れた ので、これを報告する。

2. 実験

酢酸銀 0.4 mmol、酢酸インジウム 0.4 mmol をオレイルアミン 10.8 mL とドデカンチオール 0.2 mL の混合 溶媒に溶解させ、120 ℃ に昇温した後、1,3-ジメチルチオ尿素 0.8 mL を溶解させたオレイルアミン溶液 1 mL を注入し、150 ℃ まで昇温させた。150 ℃ で 30 分間反応を進行させた後、トリオクチルホスフィン 1 mL を 注入し、さらに 10 分もしくは 30 分 150 ℃ を保った。反応終了後、溶液を放冷し、遠心分離により沈殿物を 除去した後、上澄み溶液にメタノールを添加することによって硫化銀インジウムナノ粒子を回収した。

生成した硫化銀インジウムナノ粒子、テトラデシルアミン 7.79 g、ガリウム(III)アセチルアセトナート 0.1 mmol、単体硫黄 0.15 mmol を室温で混合し、260 ℃まで昇温して 2 時間反応させることにより、硫化銀イン ジウムナノ粒子の表面に硫化ガリウムのシェルを被覆した。

3. 結果および考察

AgInS₂コアの組成比は、トリオクチルホスフィンを加えた 後の反応時間によって異なり、10分の場合は Ag: In: S = 1: 0.86:2.2 であったのに対し、30 分の場合は Ag: In: S = 1:1.1: 2.5 となった。トリオクチルホスフィンとの反応によって、相 対的にナノ粒子に含まれる銀原子の比率が少なくなったこと を示している。これは、ホスフィンが金属とカルコゲンの両方 に弱く結合することによって、ナノ粒子の構成原子の移動を容 易にし、熱力学的に安定な状態への遷移を早めるためとであろ う。得られた各組成比を持つ硫化銀インジウムコアに硫化ガリ ウムシェルを被覆すると、750 nm 付近の幅広な欠陥発光が弱 められ、580 nm 付近に鋭いバンド端発光が発生した(Fig.1)。両 サンプルとも依然として欠陥発光が残っており、バンド端発光 と欠陥発光の間にドナー・アクセプター遷移によるものとみら れる第3の発光ピークが現れており、これらの比率はホスフィ ンとの反応時間によって異なっている。添加物によって組成比 を調節して硫化銀インジウムナノ粒子を合成することが有効 であることが示された。



Figure 1. PL spectrum of $AgInS_2/Ga_2S_3$ core/shell nanoparticles (Ex = 450 nm)

イオン液体/金属スパッタリングにより作製した Co-Ni 複合ナノ粒子の尿素酸化反応活性

〇田中宏和¹, 亀山達矢¹, 桑畑進², 鳥本司¹(名大院工¹, 阪大院工²)

Preparation of Co-Ni composite nanoparticles by an ionic liquid/metal sputtering technique and their electrocatalytic activity for urea oxidation

Hirokazu Tanaka,¹ Tatsuya Kameyama¹, Susumu Kuwabata², and Tsukasa Torimoto¹ (Nagoya Univ.,¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

環境に配慮した次世代エネルギー変換システムとして燃料電池の開発が活発に行われており、その燃料として様々な化合物が試されている。尿素は常温常圧で固体であり運搬が容易なうえ、無毒で安定であることから、現在主流となっている水素燃料に代わる燃料になると期待される。しかし尿素の電気化学酸化反応に対して、Ni 金属や、CoNi および MnNi など Ni 合金が高い触媒活性を示すことが報告されているものの、ナノ粒子化や複合化により触媒活性向上を行った研究例はほとんど無い。これまでに当研究室では、イオン液体に金属をスパッタ蒸着することで(イオン液体/金属スパッタ法)、金属ナノ粒子および合金ナノ粒子の作製に成功した⁽¹⁾。この方法では粒子安定化のための修飾剤を添加する必要が無く、作製したナノ粒子の表面が未修飾であるという特徴をもち、高活性な電極触媒になると期待できる。そこで本研究では、Co と Ni の交互配列ターゲットを用い、これをイオン液体に対してスパッタ蒸着して Co-Ni 複合ナノ粒子を作製した。 さらに、得られた粒子をカーボンブラック(CB)に担持して触媒とし、尿素酸化に対する電極触媒活性を評価した。

2. 実験

イオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレートをスライドガラス上に均一 に塗布し、スパッタ電流値 40 mA、Ar ガス圧 6 Pa の条件で、Co-Ni 交互配列ターゲットをスパッタ蒸着する ことで Co-Ni 複合ナノ粒子を作製した。さらに、得られたナノ粒子分散イオン液体に CB 粉末を添加して 300 ℃で加熱し、Co-Ni 担持 CB 触媒(Co-Ni/CB)を得た。これをグラッシーカーボン電極に担持して作用極と し、0.1 M 尿素を含む 0.1M NaOH 水溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Co-Ni 交互配列ターゲット(金 属プレート面積比 Co:Ni=1:4)を用いて作 製した Co-Ni/CB の TEM 像を示す。平均 粒径 7.4 nm の球状ナノ粒子が CB 粒子表 面に密に担持されていた。蛍光 X 線分析 により粒子組成を分析したところ、Co-Ni 粒子中の Ni 含有割合 (f_{Ni})は約 0.8 であっ た。また、Co-Ni 交互配列ターゲット中 の Ni 面積比を変化させることで、Co-Ni 粒子中の f_{Ni} を 0.4~0.9 の間で制御するこ とができた。

次に Co-Ni/CB を電極上に担持して尿 素酸化反応活性を評価した。Fig. 2 に、電



Fig. 1 A TEM image of Co-Ni/CB ($f_{Ni} = 0.82$)

Fig. 2 Specific activity for urea oxidation at 0.6V vs. Ag/AgCl.

極上の金属物質量で規格化した 0.6 V vs. Ag/AgCl における尿素酸化電流密度と Co-Ni ナノ粒子組成の関係を 示す。Co-Ni ナノ粒子は純 Ni ナノ粒子よりも高い尿素酸化反応活性を示し、粒子の Ni 含有率に対して火山 型のプロットとなった。Ni の組成 0.81 の Co-Ni ナノ粒子で最も高い活性を示し、その値は Ni ナノ粒子の 2.3 倍であった。

以上のように、イオン液体/金属スパッタリング法により Co-Ni 複合ナノ粒子が作製でき、得られたナノ粒子は、ナノレベルあるいは原子レベルでの Co と Ni の複合化により尿素酸化反応活性が向上することを明らかにした。



燃料電池用電極触媒の担体利用を目指した 酸化チタン-酸化スズ複合酸化物の合成と電気化学特性

〇松永直樹、鶴丸智博、奥山勇治、酒井 剛 (宮崎大)

Synthesis of TiO₂-SnO₂ as Electrocatalysts Support and Its Electrochemical Properties <u>Naoki Matsunaga</u> Tomohiro Tsurumaru, Yuji Okuyama, and Go Sakai (Univ. Miyazaki)

1. 目的

本研究グループでは、チタン酸化物(TiO₂)の酸素欠陥部に白金(Pt)を担持させ、低価数状態のチタン(Ti³⁺)に Ptを隣接させることにより酸素還元活性を向上でき、Pt 量を低減できることを報告している¹。また、Ti³⁺を 含む高比表面積を有する担体の開発に取り組み、TiO₂-SnO₂ 複合酸化物が Ti³⁺から Ti⁴⁺への価数変化を伴って 特異的な結晶成長挙動を示すことを最近明らかにした²。本研究では、出発原料に 2 種類のスズ塩(Sn²⁺と Sn⁴⁺) を用いて TiO₂-SnO₂ 複合酸化物を合成し、比表面積に及ぼす影響を調べるとともに、Pt を担持して電気化学 特性を評価した。

2. 実験

1-プロパノールを溶媒として 0.1 mol/L TiCl₃溶 液と 0.1 mol/L SnCl₄溶液を調製し、種々の容量比 で混合した。混合溶液 100 ml を 0.1 mol/L 炭酸水 素アンモニウム水溶液 500 ml に滴下し、加水分解 により沈澱を生成させ、吸引ろ過と洗浄を行って 沈澱を回収し、60 °C で乾燥させて粉末を得た。 得られた粉末は、空気雰囲気下、250 °C で 5 時間 の焼成を行った。さらに、未焼成粉末 0.4 g を蒸 留水 200 mL と 25%アンモニア水 2 mL の混合溶 液とともに密閉容器に封入し、150 °C で 24 時間 の処理を行った。4 価および 2 価のスズ塩から合 成したものをそれぞれ TiO₂-SnO₂(IV), TiO₂-SnO₂(II)と称することとした。比表面積は窒素吸 脱着法により評価した。

3. 結果および考察

図1にTiO₂-SnO₂(IV)とTiO₂-SnO₂(II)の比表面積を合成時のSn混合比に対してプロットした結果を示す。未処理のTiO₂-SnO₂は、Sn価数に依存せず、Sn混合比の増加に伴って比表面積が低下した。一方、焼成または水熱処理を行うとTiO₂-SnO₂の比表面積は全体的に低下した。ただし、Sn混合比によって、比表面積の低下幅が異なり、4価のSnを出発原料に用いた場合は、水熱処理後の比表面積の低下が著しく抑えられることがわかった。一方、Ptを担持した試料の電気化学的酸素還元活性は、Pt/TiO₂-SnO₂(II)を用いるとPt/TiO₂-SnO₂(IV)の値より一桁以上高い結果を与えた(図2)。XPSスペクトルより、未処理のTiO₂-SnO₂(II)にのみTi³⁺が含まれていることが示唆され、低価数状態のTi³⁺とPt粒子との間で電子的な相互作用が活性の向上に起因すると考えられる。

参考文献

(1) G. Sakai et al., ChemElectroChem., 2, 366-370 (2014).

(2) G. Sakai et al., Chem. Lett., 45, 318-320 (2016).



Fig. 1. Specific surface area of TiO_2 -SnO₂ as a function of Sn content.



Fig. 2. Tafel plots for oxygen reduction of platinum catalyst supported on TiO₂-SnO₂.

イオン注入法を利用した高分子材料からの窒素添加炭素系触媒の合成

〇出崎 亮,山本春也,杉本雅樹,八巻徹也(量研機構)

Synthesis of nitrogen-doped carbon catalyst from polymeric material using ion implantation technique <u>Akira Idesaki</u>, Syunya Yamamoto, Masaki Sugimoto, Tetsuya Yamaki (QST)

1. 目的

窒素添加炭素系触媒は酸素還元反応(O_2 +4H⁺ + 4 $e^- \rightarrow 2H_2O$)において触媒活性を示すことから、白金代替触 媒として燃料電池用電極への応用が期待されている。窒素添加炭素系触媒の合成方法は数多く報告されてい るが、いずれの方法においても触媒性能が十分でない等、解決すべき課題がある。そこで、我々は従来にな い新たな合成方法として、イオンビームと高分子材料の間の非熱平衡的な反応を利用した窒素添加炭素系触 媒の合成プロセスの開発を目指している。本プロセスは、炭素源となる高分子材料に窒素イオンを注入する ことにより窒素を分子構造中に導入し、炭素化処理後に酸素還元活性を有する炭素系触媒を得るものである。 本研究では、窒素を分子構造に含まないフェノール樹脂に対し、窒素イオン注入・炭素化して得られる材料 の酸素還元活性を評価し、イオン注入法の有効性を検討した。

2. 実験

Si ウェハー上に製膜したフェノール樹脂に対し、真空中室温において 50 keV の N⁺を最高 1×10¹⁵ ions/cm² 照射した。その後、空気中室温において照射試料をメタノールに浸漬して、非照射領域のフェノール樹脂を 溶解除去することにより照射された領域のみを単離した。単離した試料について、窒素雰囲気中 800℃で1 h 炭素化処理を行なった。得られた炭素材料について、電解質:0.1 M HClO₄、作用極:グラッシーカーボン回 転電極(1500 rpm)、対極:Pt 電極、参照極:可逆水素電極(RHE)、掃引電位:1.2→-0.1 V vs RHE、雰囲気:酸素 または窒素ガス飽和の条件下において電流を測定し、窒素飽和における電流曲線(バックグラウンド電流) と酸素飽和における電流曲線が別れる電位(酸素還元電位)を評価した。

3. 結果および考察

50 keV N⁺がフェノール樹脂に対して注入される深さは約 200 nm となるシミュレーション結果を得た。この照射領域(イオン注入層)では、分子同士の架橋反応が起こり溶媒に対して不溶性となるため、イオン注入層

のみの単離が可能となった。注入した N⁺がリッチな面(表面から深 さ約 200 nm の面)に対して XPS 分析を行なった結果、C-N 結合に 由来する N 1s スペクトルが観測された。このことから、イオン注 入処理によって分子の架橋反応と同時に C-N 結合の生成による窒 素の導入が可能であることが明らかになった。

800℃で炭素化処理後の試料の酸素還元電位を Fig. 1 に示す。非 照射試料の場合においても約 0.5 V vs RHE の酸素還元電位を示し たが、50 keV N⁺を 1×10¹⁵ ions/cm² 照射した試料の場合、約 0.7 V vs RHE まで酸素還元電位の向上が見られた。これは、窒素イオン注 入・炭素化処理によって窒素を含む触媒活性点が形成されたことを 示している。つまり、高分子材料から窒素添加炭素系触媒を合成す るプロセスに対してイオン注入法が有効であると考えられる。しか しながら、従来報告されている窒素添加炭素系触媒の酸素還元電位 は 0.7~0.8 V vs RHE であるため、イオン注入条件等の最適化が今 後の課題である。



Fig. 1. Oxygen reduction reaction (ORR) potential of nitrogen-doped carbon material obtained in this work.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 15K04736 の助成を受けたものです。

親水化処理したセリア膜への電子線還元法による Pt 微粒子形成

O山本春也¹,垣谷健太²,杉本雅樹¹,田口富嗣¹,越川 博¹,八巻徹也¹ (量研機構¹,東大²) Formation of Pt Particles on Hydrophilized Ceria Films by Electron-Beam-Induced Reduction Method <u>Shunya Yamamoto</u>,¹ Kenta Kakitani,² Masaki Sugimoto,¹ Tomitsugu Taguchi,¹ Hiroshi Koshikawa,¹ and Tetsuya Yamaki¹ (QST,¹ U Tokyo,²)

1. 目的

放射線還元法とは、金属イオンを含む水溶液に放射線(電子線、γ線、イオンビーム)を照射し、水の放射線 分解にともない生成される還元種(水和電子、水素ラジカルなど)を利用した金属微粒子の作製法である¹.本 手法では、微粒子の担体とともに放射線照射を行うことにより均一サイズ、高分散で担持することが期待で きる.これまでに、ガラス状炭素(GC) 基板を酸化セリウム(セリア膜)で被覆した後、その上に電子線を用 いた放射線還元法により Pt 微粒子を形成、担持できることを示した.微粒子の担持は、水溶液中の放射線還 元と同時に起こることから、担体の親水性が重要因子の一つと考えられる.そこで今回、電子線照射がセリ ア膜表面の親水性に及ぼす影響を調べるとともに、セリア膜の親水性と本手法で形成、担持される Pt 微粒子 の量、形態との関連性を検討した.

2. 実験

Pt 微粒子を担持させるセリア膜 (膜厚 10 nm) は、二酸化セ リウム焼結体をターゲット材料に用いた RF スパッタリング により Ar (165 mPa) /O₂ (22 mPa) 雰囲気中で温度 500°C の GC 基板に成膜した.セリア膜の親水化は、水中における 2 MeV の電子線照射および Ar プラズマ処理 (10 W)を行い、水 接触角測定により親水性を評価した.電子線還元法による Pt 微粒子形成は、セリア膜試料をエタノール添加の塩化白金酸 水溶液 (H₂PtCl₆ 0.1 mmol/L, C₂H₅OH 0.5 vol%) に浸漬し、そこ へ 2 MeV 電子線を最高で 100 kGy 照射した.セリア膜上の Pt 微粒子の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、担持 量は 2.0 MeV ⁴He を分析ビームに用いたラザフォード後方散 乱 (RBS) 法により評価した.

3. 結果および考察

Fig. 1 は, (a) 電子線照射, (b) Ar プラズマ処理したセリア膜における水接触角の測定値をそれぞれ吸収線量および暴露時間に対して示す. セリア膜の水接触角は(a), (b)ともに低下したことから,親水化が確認できる. とくに Ar プラズマ処理では,暴露時間により超親水性を示すまでに親水化できることがわかる. Fig. 2 は, (a) 未処理, (b) Ar プラズマ処理 (10 min)後のセリア膜に電子線照射 (20 kGy) により Pt 担持したセリア膜表面の SEM 像を示す. 未処理の試料では,セリア結晶粒上に凝集した Pt 微粒子の偏析が観察されたが,親水化した表面には, Pt 微粒子の偏析は確認できなかった. さらに, Pt 担持量は,それぞれ 7.2×10¹⁵ および 5.8×10¹⁴ atoms/cm² を示し,未処理のセリア膜上に多くの担持がなされることから,親水化処理により Pt 微粒子の凝集が抑制される傾向にあることがわかった. 発表では,電子線還元における電子線照射量による Pt 微粒子の担持量,その形態の変化について報告する.

(1) J. Belloni, Catal. Today 113, 141 (2006).



Fig. 1. Contact angle of water on the ceria films on GC substrates. The films were (a) irradiated with 2 MeV electron beam in water (the upper x-axis) and (b) exposed Ar plasma (the lower x-axis).



Fig. 2. SEM images of the ceria films irradiated with 2 MeV electron beam at 20 kGy in an aqueous solution containing H_2PtCl_6 and C_2H_5OH . The films were (a) as-deposited and (b) exposed Ar plasma for 10 min.

イオンビームによる炭素担体の格子欠陥を利用した Pt ナノ微粒子触媒の作製: 耐久性評価

〇垣谷健太^{1,2},木全哲也¹,八巻徹也²,山本春也²,田口富嗣²,下山巖³,松村大樹³, 岩瀬彰宏⁴,小林知洋⁵,毛偉¹,寺井隆幸¹(東大¹,量研機構²,原子力機構³,大阪府大⁴,理研⁵)

Preparation of Platinum Nanoparticle Catalysts Using Ion-Beam-Induced Lattice Defects in Carbon Supports: Durability Testing <u>Kenta Kakitani</u>,^{1, 2} Tetsuya Kimata,¹ Tetsuya Yamaki,² Shunya Yamamoto,² Tomitsugu Taguchi,² Iwao Shimoyama,³ Daiju Matsumura,³ Akihiro Iwase,⁴ Tomohiro Kobayashi,⁵ Wei Mao¹ and Takayuki Terai¹ (UTokyo,¹ QST,² JAEA,³ OPU,⁴ RIKEN⁵)

1. 目的

固体高分子形燃料電池のカソードに使用される触媒では,酸素還元反応(ORR)活性の向上と同時に耐久 性を高めることが求められている.我々は,炭素担体を模擬したグラッシーカーボン(GC)基板上のPtナ ノ微粒子触媒において,基板へのArイオンビーム照射による格子欠陥導入がORR活性を向上させることを 報告している¹.イオンビーム照射がGCの耐腐食性を増すことを考慮すると²,照射による担体改質は触媒 の耐久性向上にも寄与すると期待できる.本研究では,電位サイクル試験によって炭素担体へのイオンビー ム照射が触媒の耐久性に及ぼす影響を評価した.

2. 実験

イオン注入装置を用いて 380 keV Ar⁺を 7.5×10¹⁵ ions/cm² のフルエンスで GC 基板に照射した後, N₂雰囲気中で 400°C, 1 時間の熱処理を行った. この GC 基板上にスパッタ蒸着す ることで Pt ナノ微粒子を作製した(以下,照射試料).比 較用として,未照射の GC を用いた試料(以下,未照射試 料)も作製した.室温(25°C)での起動停止サイクル試験

(1.0~1.5 V vs. RHE, 28,000 サイクル)の前後において, サイクリックボルタンメトリー(CV)により電気化学活性 表面積(ECSA)を測定することで試料の耐久性を評価した.

3. 結果および考察

Fig.1は,(a) 未照射試料と(b) 照射試料の CV 曲線を示す. (a)では,電気二重層領域における電流増加とキノン基の酸 化還元に伴うピーク出現(0.6 V 付近)が試験後に確認され た.これらの変化は炭素担体が腐食されることに対応して おり³,その結果として,未照射試料の ECSA は試験前と比 較して 27%減少した.一方で,(b)の場合は,(a)に見られた CV 曲線の変化は確認されず,ECSA の減少は 7%に留まっ た.この ECSA 減少は Pt の凝集や溶出によるものであると 考えられる.第一原理シミュレーション計算による検討か ら,照射担体は Pt ナノ微粒子を強く吸着するので,Pt の 凝集・溶出についても未照射試料の場合より抑制されてい る.(詳細は当日報告する.)以上より,イオンビーム照射 による炭素担体の改質は,Pt ナノ微粒子触媒の ORR 活性向 上だけではなく,その耐久性向上にも寄与することが見出 された.



Fig. 1. Cyclic voltammograms for the (a) non-irradiated and (b) irradiated samples before and after the start-stop cycles.

(1) K. Kakitani, T. Kimata, T. Yamaki and T. Terai, 放射線と産業 141, 29 (2016).

(2) K. Takahashi, K Yoshida and M. Iwaki, *Electrochimica Acta* **35**, 1279 (1990).

(3) A. Zana, J. Speder, M. Roefzaad, L. Altmann, M. Bäumer and M. Arenz, J. Electrochem. Soc. 160, F608 (2013).

Pd 単結晶電極上での ORR 活性に対するアルカリ金属カチオンの効果

〇伊藤颯馬, 中村将志, 星永宏(千葉大)

Effects of alkali metal cation on the ORR activity on Pd single crystal electrodes Soma Ito, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

燃料電池の空気極における酸素還元反応 (ORR)の過電圧が高いためエネルギー損失が大きく,電極触媒 として用いられる Pt は高価かつ稀少という問題点がある.そのためより高い ORR 活性を持つ電極触媒を開 発する必要がある.過塩素酸溶液中で Pd 単結晶電極は Pt 単結晶電極よりも高活性であることが知られてい る^{1,2}. Pt および Pd の基本指数面である(100), (111), (110)面の剛体球モデルを Fig. 1 に示す.0.1 M HClO4 中で のPt 基本指数面のORR 活性序列はPt(100) < Pt(111) < Pt(110)である³. しかし, Pd 基本指数面でのORR 活性 序列は Pd(110) < Pd(111) < Pd(100)となっており^{1,2}, Pt 基本指数面とは真逆の序列である.

また、アルカリ金属カチオンは水和イオン種となり、電極表面や特異吸着イオンと非共有結合性の相互作 用をして ORR 活性に影響を及ぼす 4.アルカリ溶液中での Pt(111)電極においては溶液中のカチオンの水和エネルギー(Cs+ < K⁺< Na⁺ <Li⁺)であるのに対し, 溶液に含まれるカチオンごと の ORR 活性序列が Li⁺ < Na⁺< K⁺ < Cs⁺ となることが報告され ている⁴. しかしアルカリ溶液中における Pd 単結晶電極での ORR の研究例はない. そこで本研究では Pd 基本指数面を用い て、アルカリ溶液中に含まれるカチオンと ORR 活性との相関 を調査した.

(100)(111)(110)Fig. 1 Hard sphere models of surface structure

2. 実験

Pd 単結晶は Clavilier 法で自作した. Ar 雰囲気下の 0.1 M MOH (M = Li, Na, K,Cs)中で吸蔵水素を取り除くた め、電流値が±3 µA となるまで0.5 V (RHE)で電位保持を行った.その後、O2飽和した各溶液中で RDE(回転デ ィスク電極)を用いて回転速度 2000 rpm, 電位走査範囲 0.2 - 1.0 V (RHE), 電位走査速度 10 mV / sとして測定を 行った. また, ORR 活性は 0.9 V (RHE) での面積比活性(j_K)を用いて評価した.

3. 結果および考察

面ごとの活性序列は, NaOH, CsOH では Pd(110) < Pd(111) < Pd(100)となり HClO₄ 中の序列と同じものとなった. LiOH, KOH 中においては Pd(110) < Pd(100) < Pd(111)となり序列が変 化した. また, カチオンごとの活性序列は Pd(111), Pd(100)面 においては Cs⁺ < Na⁺ < Li⁺ < K⁺ となる. Pd(110) 面では測定誤 差よりカチオン依存性の議論は困難である.Pd(100), Pd(111)面 においては、Pt(111)でのカチオン依存性とは異なる.また活性 と酸化物被覆率との相関は見られなかった. Pt 電極では(111) テラスエッジが ORR を活性化するのに対し^{1,2}, Pd は広い (100)テラスが ORR を活性化する^{1,2}.このことから, カチオン が電極表面に与える影響がテラスとステップでそれぞれ異な っているために、PtとPdではORR活性とカチオンの依存性に 変化が起きている可能性がある.



on the ORR activity on the low index planes of Pd

謝辞 本研究は, NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術開発/ 4. 先進低白金化技術開発」の委託を受けて実施された.

- (1) S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, J. Phys. Chem. C, 113, 12625 (2009)
- (2) N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, 112, 899 (2013).
- (3) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, J. Electroanal. Chem. 377, 249 (1994).
- (4) D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic. Nat. Chem. 1, 466 (2009).

電極表面上における分子集合系のナノからマクロレベルの動的電位駆動

相樂 隆正 (長崎大院工)

Potential-Driven Dynamic Processes of Molecular Assemblies at Electrified Interfaces at Nano-to-Macro Levels <u>Takamasa Sagara</u> (Dynamic Molecular Chemistry Laboratory, Nagasaki Univ.)

1. 緒言

電気化学的に制御できる界面で、電子移動反応や情報変換だけでなく、分子や膜の「動き」を制御する手法を開 拓することにより、特徴ある反応場の更なる応用展開が期待できる。生物がもつ動的系の多くは、電気化学ポテンシャ ル差で駆動するものである。よって、反応の自由エネルギー変化を精密に設定でき、素過程の速度を電流としてモニ ターできる電極系は、動的過程を発生させる場として、高い可能性をもつ[1]。

電極表面からどれだけ離れた分子や分子集団の動きを電極電位の変化で制御できるだろうか。非ファラデー過程 による動きの発生は、表面電荷、電気二重層構造、電極表面と溶媒分子との相互作用の変化を通じて可能であるが、 電気二重層電場が直接に静電力を及ぼす距離は、電解質濃度の関数として限定される。電解質濃度を小さくすれば 長距離に及ぶが、電位の距離変化は緩慢になる。ファラデー過程すなわち酸化還元反応あるいはその後続反応が、 分子コンフォメーションや分子集合構造を変化させる過程も、動的過程の初動となりうるが、1 ステップの電子移動距 離は短い。いずれにせよ、平面電極上の動的分子組織体を電気化学制御するための基礎学理を追究し、ナノ制御 からマクロの動きへ接続する機序を創出することが不可欠である。

本稿では、単分子膜のイオンの出入りだけの動きから、マクロスコピックに目で見える液滴の動きまで、電位の変化が生む動的過程を俯瞰し、高い制御性で、速く大きく可逆で特徴ある動きを得るための手法を議論したい。

2. 動的電位駆動

「動く」原動システムはアクチュエータであり、ゲルやリポソームなどで、酸化還元を利用した動きが多く例示されている。ここでは、電極表面のナノレベル挙動からアクチェーションへの展開を図る観点で、これまでの検討系を示す。

- (1) 電極上に形成した膜内で、活性サイトが酸化還元反応するとき、ミクロ環境と相互作用に応じて、対アニオンの出入りのダイナミクスが見られる。小さなイオンだけでなく、イオン性界面活性剤分子のバインディングと放出も起こる。 しかし、分子が基板に固定化されており、動きはイオンの出入りと膜形成分子の配向変化に限られる。
- (2)単結晶電極上に形成した可溶性および不溶性の界面活性剤分子層は、電位変化に応答して、分子集合構造を 大きく変える。例えば、Au(111)電極表面上では、ドデシル硫酸イオンのへミマレや相互にかみ合った二分子層が、 電位変化で生成 – 消滅する。これらコントラストが高い動きを、マクロ応答にどう繋げるのかが要点である。
- (3) 分子集合体だけでなく、デンドリマーや金属ナノ粒子(数 nm)も、小幅ながら非ファラデー過程で動きを示す。しかし、電気二重層の厚みに迫るか超えるような動きの誘導には、新しい要素の付加が必要である。
- (4) 二次元相の生成・消滅が、二状態のみが存在する状況で、マクロ電極表面全体に亘って起こることがある。典型 例は、ビオロゲンの酸化還元に伴う、酸化体のガス状吸着層、還元体の凝縮単分子層の間での一次相転移挙動 である。核生成 – 衝突過程で起こる二次元相転移は、分子間相互作用や、対アニオンとの相互作用を反映する。
- (5)酸化還元活性ヒドロゲルが、十分な運動駆動系と成り得るか検討するため、ビオロゲンをペンダントしたポリアミノ酸を架橋し、ビオロゲン含有ヒドロゲルを合成した。ビオロゲン還元体はダイマー状態でのみ生成して高分子鎖が凝集し、かつゲルは脱水する。水中浮遊状態の1 mm 程度のヒドロゲル片は、還元剤の投入により、1分間で35% (長さベース)まで収縮した。電極からの電子注入では電子伝達が遅く、アクチュエーションまでは課題がある。
- (6) 電極表面上の液滴は Electrowetting (EW)現象を起こす。誘電体薄層上の電解質水溶液滴で焦点可変レンズを 作れるが、30 Vを超える大きな電位差が必要となる。一方、電解質水溶液中の電極表面に載せた油滴の接触角は、 1 V 程度の電位制御で大きく変化する。接触角変化は、アニオン吸着などによって制御できる。ナノ制御で、肉眼 で見える動きに反映する系として、自律的並進まで可能になれば、油滴ロボットと呼べるものが作れるはずである。

3.結言

電位の制御による分子集合体の動きの本質に迫るための未踏領域は広い。高分子化学、界面化学の考え方を応 用し、電極系での基礎的な検討で解明される動きの機序が、電気化学デバイス(ロボット)につながると期待したい。

4. 参考文献

- T. Sagara, In Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films, Vol. 3, Eds. K. Ariga, H. S. Nalwa, Chapter 13, 347-373 (2009).
- [2] T. Higashi, T. Kawamoto, S. Yoshimoto, T. Sagara, J. Phys. Chem. C, 119, 1320 (2015).

Pt(111)電極上におけるアイオノマー膜厚の酸素還元反応に対する影響

O齋藤僚¹, 二本柳聡史², 田村和久³, 田原太平², 加藤優¹, 八木一三¹ (北海道大学¹, 理研², 原子力機構³)

Effect of film thickness on oxygen reduction reation of ionomer coated Pt(111) electrodes <u>Ryo Saito</u>,¹ Satoshi Nihonyanagi,² Kazuhisa Tamura³, Tahei Tahara², Masaru Kato¹, Ichizo Yagi¹ (Hokkaido Univ.,¹ RIKEN,² JAEA³)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)において、プロトン伝導を担うアイオノマーは触媒層内でも重要である.特に、白金触媒(Pt)とアイオノマーの界面特性は PEFC の性能に大きく影響するが、Pt/アイオノマー界面の特性については未知の部分が多く、研究が進められている.先行研究において、アイオノマーは数ナノメートルの極薄膜として触媒を被覆していることが明らかとなっており¹⁾、白金単結晶上にアイオノマーとしてNafion 薄膜を被覆したモデル系における過塩素酸水溶液中のサイクリックボルタモグラム(CV)では、Nafion 側鎖末端に存在するスルホ基(-SO³⁻)の吸脱着に帰属される鋭い擬似容量(pseudocapacitive)電流ピークが観察されている²⁾.しかし一方で、この擬似容量電流ピークが得られた時のNafion 膜厚は35nm 程度で実際の膜厚よりも厚く、実際に触媒を被覆しているNafion 極薄膜と同等の膜厚まで薄くなった際の電気化学応答は観察されていない.本研究ではPt(111)電極上に被覆するNafionの膜厚をかえた際の擬似容量電流応答及び酸素還元反応(ORR)への影響を電気化学測定により観察し、アイオノマー膜厚依存性を検討した.

2. 実験

Pt(111)上に、キャスト法を用いて Nafion 薄膜を作製し、サイクリックボルタンメトリー測定により Pt(111)/Nafion 界面におけるスルホ基の吸脱着挙動を観察し、対流ボルタンメトリー測定により ORR の膜厚 依存性を評価した. 電解液には 0.1 M HClO4 aq を用いた. 膜作製に用いた Nafion 分散液は、市販の Nafion 分 散液をヘキサフルオロイソプロパノールで希釈して調製した. Nafion 膜厚は、Nafion 分散液のキャスト量と膜 厚の計算式 ³を元に計算して制御した.

3. 結果および考察

Fig.1(A)に 25 nm の Nafion 薄膜を Pt(111)上に被覆した電極及び Pt(111)電極の CV を示す。Nafion を被覆することにより、先行研 究²⁾で観察されている擬似容量電流ピークが 0.4V~0.6V 間で得ら れ、Pt(111)面上に Nafion が被覆されたことが確認された。

Fig. 1(B)に Nafion 薄膜を Pt(111)上に被覆した電極及び Pt(111) 電極の ORR 測定結果を示す。Nafion を被覆した電極では、オン セットポテンシャルが負側にシフトしており、Nafion により ORR 反応が阻害されることが確認された。

謝辞

本研究は新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施されました.関係各位に感謝いたします.

参考文献

- 1) K. More, R. Borup and K. Reeves, ECS Trans., 3, 717 (2006).
- 2) R. Subbaraman, D. Strmenik, V. Stamenkovic and N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8414 (2010).
- I. Yagi, K. Inokuma, K. Kimijima and H. Notsu, J. Phys. Chem. C, 118, 26182 (2014).



Fig.1 (A) Cyclic voltammograms and (B) ORR of Pt(111) and Nafion coated Pt(111) in 0.1M HClO₄ aq. Scan rate is (A) 50 mV/s and (B) 10 mV/s.

表面 X 線回折による酸素還元反応中の Pt(111)表面構造解析

〇佐藤 仁彦, 中村 将志, 星 永宏 (千葉大院工)

Surface Structure Analysis of Pt(111) during the Oxygen Reduction Reaction with Surface X-ray Diffraction Hitohiko Sato, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

近年, クリーンなエネルギーシステムとして燃料電池が注目を集めている. しかし, 触媒に用いる Pt が高 価かつ希少であること、燃料電池内の空気極で起こる酸素還元反応(ORR)の過電圧が高いことが問題となっ ており、ORR 高活性触媒の開発による Pt 使用量の削減が課題となっている.ORR 活性は触媒の表面原子配 列に強く依存しており¹,高活性な ORR 触媒の開発には,原子レベルでの表面構造の理解が重要である.こ

れまでに X 線回折法により Pt 単結晶表面の構造を電気化 学環境下で決定する研究は多く行われているが2,不活性 ガス中の測定であり ORR 進行中での表面構造に関する研 究例は皆無である.本研究では、電極反応中の in-situ 観 測を行うために, Fig.1のようなフローセルを用いて, O₂ 飽和した電解質溶液を循環させることで O2の連続的な供 給を可能にした.この電気化学セルを用いて ORR につい て電極反応中の電極表面の表面 X 線回折(SXD)測定を行 い、電極表面の構造変化を原子レベルで解明することを 目的とする.



Fig.1 Side view of the flow cell

2. 実験

作用極は Pt(111),電解質溶液には O₂を溶存した 0.1 M HClO₄を用いた.また,比較のために Ar 脱気した 電解質溶液を用いて測定を行った.測定電位については,燃料電池触媒の活性評価電位である 0.9 V(RHE)お よび ORR の反応速度が十分に速く酸素供給速度が律速となる 0.5 V(RHE)とした. SXD 測定は大型放射光施 設 SPring-8 (BL13XU)および KEK-PF(BL4C)で行い,測定ロッドは(00)ロッドである.得られた CTR(Crystal Truncation Rod)をフィッティングして構造解析を行い,算出されたパラメータから表面構造を決定した.

3. 結果および考察

Ar および O₂溶存下における 0.9 V(RHE)の構 造解析を行ったところ, Fig.2 のような構造と 推測される. Ar 雰囲気下では、表面層の層間 隔は既報の結果とよく一致し,表面には OH が 吸着していると考えられる². 一方, ORR 反応 中では表面 Pt 層の欠陥が増加しており、表面 酸化が進行している. Ar 下における既報の論 文と構造を比較すると、1.17 V(RHE)に相当す る表面構造となっており³, ORR 中では高次の 表面酸化が進行していることが示唆される.

4. 謝辞

本研究は, NEDO「固体高分子形燃料電池利 用高度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術 開発/先進低白金化技術開発」の委託を受け て実施された。

参考文献

(1) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E.

B. Yeager, J. Electroanal. Chem. 377, 249 (1994).

0.9 V Ar side view top view 2.20 Å 2.29 Å 2.29 Å Pt 0 0.9 V O₂ top view side view 1.77Å 2.32 Å 2.29Å Pt 0



(2) T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, K. Uosaki, J. Phys. Chem. C, 120, 16118-16131, (2016).

(3) J. Drnec, M. Ruge, F. Reikowski, B. Rahn, F. Carla, R. Felici, J. Stettner, O.M. Magnussen, D.A. Harrington, Electrochim. Acta, 224, 220-227, (2017).

シリコン単結晶表面に形成させたリチウム-シリコン合金の構造評価

O近藤敏啓¹, 青木菜々¹, 大間知麻未¹, 魚崎浩平² (お茶大¹, 物材研²)

Structural Study of Lithium-Silicon Alloys Formed on Silicon Single-Crystal Surface <u>Toshihiro Kondo</u>,¹ Nana Aoki,¹ Asami Omachi,¹ and Kohei Uosaki² (Ochanomizu Univ.,¹ NIMS²)

1. 目的

シリコンは、その理論エネルギー容量が高いことから、次世代蓄電池として期待されているリチウム空気 蓄電池の負極材料として期待されている¹.シリコン負極の報告は多いが、それらは負極特性に関するもので あり、その合金構造の詳細についての報告は少ないのが現状である.それは、リチウム-シリコン(Li_xSi_y) 合金の組成や構造、特にアモルファス状態の構造を判断する手法がないことによる.我々は、Li_xSi_y合金のア モルファス状態における組成や構造を議論できる、軟X線発光分光(Soft X-ray Emission Spectroscopy; SXES) および放射光利用表面X線回折(Surface X-ray Diffraction; SXRD)を利用して、シリコン単結晶(Si(111))基 板から電気化学的に作製した Li_xSi_y 合金の構造について詳細に検討した結果を報告している².ここでは、 Si(100)単結晶基板から作製した Li_xSi_y 合金の構造について検討した結果を報告する³.

2. 実験

水素終端化²⁴した n-Si(100)単結晶基板を、アルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、リチウム線を対極および参照極とした電気化学セルにセットし、電解質溶液(1 M LiPF₆を含む ethylene carbonate (EC)と dimethyl carbonate (DMC) (1:1 v/v%)混合溶液)中で、開回路電位である 2.4 V (vs. Li/Li⁺)から負方向に 0.01 V まで電位掃引し、0.01 V で 60 分保持したものを試料とした. 試料は DMC で洗浄後、大気に触れないようアルゴン雰囲気とした移動ボックスに入れて、各測定装置にセットして測定した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に、Si(100)単結晶電極の、1 M LiPF₆を含む EC:DMC (1:1 v/v%)電解液中の CV を示す。電位を 2.4 V から負方向に 掃引すると、Si(111)単結晶電極と同様、1.4 V および 1.0 V 付 近に固体電解質相 (Solid Electrolyte Interphase; SEI)の形成 によるものと思われる還元電流が流れた後に、0.08 V 付近か ら大きな還元電流が観測された。この大きな還元電流は以下 の反応式で表すような、Li_xSi_v合金形成によるものである。

 $x Li^+ + x e^- + y Si \rightarrow Li_x Si_v$

0.01 V で電位掃引を止め、60 分その状態を保持した試料の 表面には、1 µm ほどの無数の四角錐状の粒子が、走査型電 子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy; SEM) で観察された。 この四角錐の底面の正方形の辺は、いずれも Si(100)基板の <011>方向と同一であり、下地基板の原子配列を反映した Li_xSi_y合金相が形成したことを示唆している。断面 SEM 像よ り、この四角錐状の層を含み、3 つの層が形成したことが明



Fig. 1. Cyclic voltammogram of Si(100) electrode measured in EC:DMC (1:1 v/v%) containing 1 M LiPF₆ with a scan rate of 1 mV s⁻¹.

らかとなった。各層の SXE スペクトルと SXRD 測定結果より、上から、四角錐状の形状をした Li₁₅Si₄ 合金単 結晶相、Li₁₅Si₄ 合金および Li₁₃Si₄ 合金のアモルファス相、基板のシリコン結晶相中にリチウム金属が分散し た相であることがわかった。現在、これらの相の成長過程や脱リチウム過程について検討中である。

参考文献

- (1) V. A. Sethuraman, V. Srinivasan, and J. Newman, J. Electrochem. Soc. 160, A394 (2013) and references there in.
- (2) N. Aoki, A. Omachi, K. Uosaki, and T. Kondo, ChemElectroChem 3, 959 (2016).
- (3) N. Aoki, A. Omachi, K. Uosaki, and T. Kondo, submitted.
- (4) S. Nihonyanagi, D. Miyamoto, S. Idojiri, and K. Uosaki, J. Am. Chem. Soc. 126, 7034 (2004).

ヨウ素修飾 Au(111)電極上でのルテニウム複核クラスターの電気化学挙動と吸着制御

〇木下 翔¹, 福田 龍之介¹, 稲富 敦², 阿部 正明^{2,3}, 久枝 良雄², 吉本惣一郎¹

(熊本大¹,九州大²,兵庫県立大³)

Electrochemical Characterization and Adsorption Control of Ru Clusters on I-modified Au(111) electrode surfaces <u>S. Kinoshita</u>,¹ A. R. Fukuda,¹ Inatomi,² M. Abe,^{2,3} Y. Hisaeda,² and S. Yoshimoto¹ (Kumamoto Univ.,¹ Kyusyu Univ.,² Univ. Hyogo³)

1. 目的

ルテニウム環状クラスターは1つのクラスターにルテニウム原子が3 個存在し、そのクラスターがピラジンで配位された構造を有している⁽¹⁾. これらの複核クラスターは、QCA(量子ドットセルオートマトン)セル のモデル化合物として分子コンピュータへの応用が期待される.本研究 では、Au(111)電極上へのルテニウム環状クラスター錯体の組織化につい て、錯体の吸着安定性の観点から電気化学的な調査を行い、基板と錯体 分子の相互作用を調整することでルテニウム錯体の吸着制御を行った.

2. 実験

電気化学測定にはサイクリックボルタンメトリー(CV)を用いた. Au(111)電極をアニール処理した後,ルテニウム錯体(四・五・六量体) をそれぞれベンゼンに飽和溶解し,18時間浸漬した.作製された電極は, 0.1 M HClO₄溶液中で CV 測定を行った.また,臭素およびヨウ素修飾電 極は,アニール処理した Au(111)電極を 10 mM KBr あるいは KI 水溶液 に 20 秒間浸漬し,洗浄後乾燥させて作製した.さらにこれらの電極を ルテニウム錯体飽和溶液に所定の時間浸漬し作用極とした.参照電極に は可逆水素電極(RHE)を,対極には白金プレートを用いた.

3. 結果および考察

ルテニウム錯体 (四量体)を Au(111)電極上に直接吸着,臭素修飾電 極上に吸着,ヨウ素修飾電極上に吸着させた場合の CV の結果を Fig. 1 に示す. Fig. 1a では Ru-4mer のレドックスに由来すると考えられる大き なレドックスピークが 0.88 V と 1.05 V に 2 対観測された. Fig. 1b では Fig. 1a で観測された 0.88 V のピークが消失し,1.05 V に明瞭で対称性の 良い 1 対のレドックスのみが観測された. Fig. 1c では Fig. 1b と同様に 1 対のピークが観測された. Fig. 1b と Fig. 1c を比較すると,ピークセパ レーションはそれぞれ 0.05 V,0.03 V, ピーク電気量はそれぞれ 4.16 μ C cm⁻², 3.96 μ C cm⁻² であり,ヨウ素修飾電極上の方が小さかった. 五量体お よび六量体については臭素修飾電極上への吸着では明瞭な 1 対のピー クを得ることはできなかったが,ヨウ素修飾電極上への吸着では四量体



Fig. 1 CV profiles of Ru-4mer. adlayer on (a) clean Au(111), (b) Br-Au(111), (c) I-Au(111) electrodes in 0.1 M HClO₄, recorded at a scan rate of 50 mV s⁻¹.



(30 nm \times 30 nm) Fig. 2 STM image of Ru-4mer. on clean Au(111). electrodes in 0.1 M HClO₄

と同様に明瞭な1対のピークが得られた. Fig.2にルテニウム錯体(四量体)がAu(111)電極上に直接吸着した場合のSTM像を示す. 白矢印で示しているスポットのサイズは1.2 nm であり,ルテニウム錯体のサイズとほぼ一致した.また,周囲に小さなスポットが観測され,これは1クラスター単位に分解したものと考えられる.これらの結果は、臭素あるいはヨウ素の吸着によって基板とルテニウム錯体の間の相互作用が調整されたことに起因しており、吸着による分解等が抑制されたことを強く示唆している.このようにAu(111)上,Br-Au(111)及びI-Au(111)上においてRu-4mer,Ru-5mer及びRu-6merのレドックス特性が精密に制御可能ということが明らかになった.現在,Au(111)電極上でのサブクラスターと配位子による1クラスター単位から複核クラスターの直接配位を検討中である.

【参考文献】 (1) Inatomi et al, Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 32, 4830.

金単結晶上への高配向特異吸着アニオンによるメチルビオロゲンの高感度検出

〇鶴田敬祐¹, 吉本惣一郎², 西山勝彦² (熊大院自然科学¹, 熊大院先端科学研究部²)

Highly sensitive detection of methyl viologen using specific adsorption anion on the gold single crystal electrode <u>K.Tsuruta</u>,¹ S.Yosimoto,² and K.Nisiyama² (Graduate school of science and technology,¹ Facurity of Advanced science and technology of Kumamoto university.²)

1. 目的

メチルビオロゲン(Fig.1,MV)は酸化還元指示薬にも使用されている 有機化合物である。ビオロゲン類はどれも構造が類似したレドックス 活性複素環を有する。MV は広く使われている除草剤の一つであるが、 人体及び動物に少なからず影響を及ぼす可能性がある。しかし従来の MV の電気化学的検出 1,2)は単純な方法が故に、検出感度はそれほど 高くない。そこで Au(111)及び Au(100)電極を使用した MV の高感度検 出法の開発を報告する。

2. 実験

MV は市販品をそのまま使用した。作用電極にはフレームアニーリング法で作製した Au(111)及び Au(100)電極を使用した。対極には白金、 基準電極には標準水素電極を使用した。電気化学測定には主にサイク リックボルタンメトリー(CV)を用いた。

3. 結果および考察

前回の春の電気化学会でも報告³⁾を行ったように 0.05 M 硫酸水溶 液中において Au(111)電極を用いたところ非常に高感度の検出が可能 であるということが知見として得られている。Fig.2 に Au(111)電極上 の 0.05 M H₂SO₄及び 0.05 M H₂SO₄+1 pM MV の CV を示した。1 pM の MV を含む場合は 1.2V で 10 分保持した後にネガティブ方向へ走査 すると 1.0V 付近に幅広い還元波が確認された。還元波の大きさは保持 時間と MV の濃度に依存した。2 周目の掃引では還元波が確認されな かったことから MV が 1 周目の掃引によって表面から脱離したことを 意味する。既往の研究⁴⁾により 1.2 V では Au(111)電極表面に硫酸水素 イオンが吸着し、硫酸水素イオン層を形成することが知られている。 MV はジカチオン体で存在することから硫酸水素イオンと静電的相互 作用により吸着したのではないかと考えられ、またネガティブ方向に 走査することによって硫酸水素イオン層上に吸着した MV が脱離して 比較的大きな還元波を示したと考えられる。

Fig.3にはAu(100)電極上の0.5 M H₂SO₄ 及び0.5 M H₂SO₄ + 10 fM MV のCVを示した。Au(111)電極の場合と同様に1.2Vで10分保持した後 にネガティブ方向へと掃引したところ酸化還元波が確認された。 Au(111)の場合と異なり、この酸化還元波は掃引を繰り返しても消失し ないことからAu(100)電極表面に直接吸着したMVの酸化還元波であ ることが示唆される。ただしMVを滴下した直後でないとこの酸化還 元波は確認されず、清浄環境下でのみ測定可能であった。二つの結果 からMVの吸着は硫酸水素イオンの存在による影響が大きいと考えら れる。現時点で10 fMのMVの検出が可能であり、本測定法が極めて 高い検出感度を有することが示された。この結果より従来の検出法と 比較し約 300 万倍の検出感度を持つことが明らかとなった

参考文献: [1] Lanqun Mao, Jiye Jin, et al. Electroanalysis. 1999, 11, No. 7

- [2] Hsien-Chang Chang, Tzong-Jin Cheng, et al. Electroanalysis. 1998, 10, No. 18
- [3] K.Tsuruta, S.Yoshimoto, K.Nishiyama. 2017 電気化学会要旨 2H12

[4] K. Sato, S. Yoshimoto, J. Inukai, K. Itava. Electrochem. Com. 8 (2006) 724-730



Fig.1 Chemical structure of MV



Fig.2 CVs of (a) 0.05 M H_2SO_4 and (b) 0.05M +1 pM MV at Au(111). Scan rate : 50 mV/s.



Fig.3 CVs of (a) 0.5 M H_2SO_4 and (b) 0.5M +10 fM MV at Au(100). Scan rate : 50 mV/s.

H 会 場

第 2 日 2H05-2H12
ナノダイヤモンド複合めっきの開発と応用

〇佐々木 達也 1, 黒田 泰広 1, 小泉 将治 1, 相馬 憲一 2, 梅田 実 2 (アイテック(株)1, 長岡技科大 2)

Development and application of nano diamond composite plating. <u>Tatsuya Sasaki</u>,¹ Yasuhiro Kuroda,¹ Masaharu Koizumi,¹ Kenichi Souma,² Minoru Umeda² (EYETEC Co., Ltd.¹, Nagaoka University of Technology²)

1. 目的

省エネ化において,自動車や産業機械の摺動部における機械的損失の低減が大きな課題となっている.摺 動部の表面改質技術の一つとして,金属めっき中に,硬質粒子や自己潤滑材を共析させた複合めっきが挙げ られる.また,共析粒子をナノサイズ化することで,摺動特性の向上が期待されている.本研究では,ナノ ダイヤモンド(ND)やカーボンナノチューブ(CNT)等に代表されるナノカーボン材料の中でも,高硬度を 持つNDに着目した.ND粒子を無電解ニッケルリン(Ni-P)皮膜中に分散・共析させた複合めっき皮膜を作 製し,往復動摩擦摩耗試験を実施することにより,摺動時におけるND粒子の効果を調査した.

2. 実験

ナノ粒子は付着・凝集性が極めて高く、単にめっき液へ添加すると、凝集体となり沈殿する.筆者らはこ れまでに平均粒子径 50 nm の ND (ダイヤマテリアルズ製)の表面状態を制御し、Ni-P めっき液中で安定分 散させる技術を確立している.今回は、Ni-P 皮膜中に ND 粒子を 1~3 vol.%程度共析させた皮膜(Ni-P-ND) を作製した(Fig. 1).往復動摩擦摩耗試験に用いた試験片は、端面に球面加工(R=18 mm)を施した FC250 素材のピンに Ni-P-ND を成膜して 400 ℃の熱処理を行ったものとし、プレート状の相手材(FC250 素材、摺 動部鏡面)を潤滑条件下にて摺動させた.比較材として、Ni-P を成膜した試験片を作製した.摺動条件は、 なじみ後、荷重 98 N、速度 600 rpm(1 m/s)、ストローク幅 50 mm、往復回数 N=36,000 とした.摩擦係数は、 ロードセルが検出した摩擦力を試験荷重で除して求め、試験開始後 990 ~ 1000 往復の平均値を算出した. 各種摩耗量はレーザー顕微鏡を使用して測定し、自己摩耗量は試験片の摩耗痕幅、相手材摩耗量は相手材の 摩耗痕断面図を 5 箇所測定した断面積の平均値をストローク幅と掛け合わせた値とした.

3. 結果および考察

摩擦係数の比較結果(Fig. 2)から, Ni-P-ND は Ni-P と比較して, ND 共析率の増加に伴い僅かに摩擦係数 が低減したが, ND 共析率が 2.2 vol.%に増加すると摩擦係数が上昇する傾向を示した.一方で, 耐摩耗性の 比較結果(Fig. 3)では, ND 粒子の共析により皮膜の耐摩耗性が向上し, 特に ND 共析率が 0.9 ~ 1.7 vol.% において, その効果が顕著に現れた.

このことから, ND 粒子を 0.9 ~ 1.7 vol.%の範囲で共析させることで,高い摺動特性を示すことが明らか となった.また,ND 共析率が低い皮膜(0.4 vol.%)においては,摺動面にて Ni-P の占める割合が大きくな るため,ND 粒子の効果が十分現れず,共析率が 0.9 ~ 1.7 vol.%の皮膜と比較し,耐摩耗性が劣る.更に, ND 共析率が高い皮膜(2.2 vol.%)では,皮膜自体の機械的強度が低下することで,摺動特性が低下したもの と考えられる.以上の結果から,本研究の試験条件で最も良好な摺動特性の得られる ND 共析率は,0.9 ~ 1.7 vol.%であることが明らかとなった.



酸化還元電位から見た水素ナノバブル水の特性について

〇上田 義勝¹,徳田 陽明²,日高 義晴³ (京都大¹,滋賀大²,パナソニック環境エンジニアリング(株)³)

Properties of Hydrogen Nano bubble by measuring Oxygen Reduction Potential <u>Yoshikatsu Ueda</u>,¹ Yomei Tokuda,² and Yoshiharu Hidaka³ (Kyoto Univ.,¹ Shiga Univ.,² Panasonic Environmental Systems & Engineering Co., Ltd.³)

1. 目的

100 ナノメートル前後の粒径で水中に気泡として存在するナノバブル水は、洗浄¹や無機化学合成²等で近 年注目されている.また、水素水はその還元性から半導体洗浄用途として利用されているが、水素ガスの保 存や効率的な利用についての検討が進められてきている.本研究においては、水素ガスをナノバブル化する 事で、その還元性能を酸化還元電位として測定し、その特性の変化と利用可能性について議論する。

2. 実験

イオン交換水(Deionized Water)と、水素 5%ガス(95% 窒素ガス置換 H₂-NB)を用いたナノバブル水を用 い、溶存水素濃度と酸化還元電位について、室温 20℃において計測を行った。ナノバブル水の生成には Buvitas HYK-32(Ligaric 社製)を用い、原水(精製水)10Lに対して各気体流量 700mL/min にて 10 分毎、合 計 30 分間稼働させて生成した。溶存水素濃度は溶存水素調節計 BIH-50D(バイオニクス機器製)を用い、また 酸化還元電位の測定には 0RP 電極 9300-10D(Horiba)を使用し、すべて標準水素電極として換算して比較し た。

3. 結果および考察

表1に、各実験サンプルにおいて測定 した水素濃度と酸化還元電位の測定値 を記す。尚、水素濃度については、最小 値を記載し、酸化還元電位においては3 点平均値として記載している。計測結果 から、水素ナノバブル生成においては水 素濃度の変化は余り見られないものの、 酸化還元電位は装置稼働時間に応じて

表1. 各サンプルの水素濃度と酸化還元電位

	DW	H₂-NB 10 分稼働	H₂-NB 20 分稼働	H₂-NB 30 分稼働
溶存水素濃度 (μg/mL)	0	40	41	45
酸化還元電位 (mV)	453.2	243.0	202.4	185.2

減少している事がわかる。水素濃度そのものは 5%水素ガスを用いているため、溶存量が余り大きくないが、 ナノバブル化する事で、酸化還元電位に変化が見られる事から水素ナノバブル水がもつ特性を見る事が出来 たと考える。

今後はより多くの水素ガスを溶解させるための方針の他、水素ナノバブルを用いたバブル検出手法の検討 などについても調査したい。

(1) Y. Tokuda, H. Matsuki, Y. Ueda, H. Masai, and T. Yoko, New J. Glass Ceram., 4, 49-54, (2014)

(2) Y. Ueda, Y. Tokuda, S. Fujimura, N. Nihei, and T. Oka, Water Science and Technology, 67.5, 996-999, (2013)

2H07

ジクロロメタン/SDS+2BuOH/水系両連続マイクロエマルション中での電気化学

O野田 晃次¹, 後藤 京成¹, 國武 雅司¹, 渡邉 智¹, 加藤 大², 丹羽 修³, 蔵谷 英介⁴ (熊本大学¹, 産総研²,埼玉工業大学³, 沖縄高専⁴)

Electrochemistry in dichloromethane / SDS + 2 BuOH / aqueous microemulsion with a bicontinuous phase

<u>Noda Koji</u>,¹Goto Kyosei¹, Kunitake Masasi¹, Watanabe Satosi¹, Kato Dai², Niwa Osamu³, Kuraya Eisuke⁴ (Kumamoto University¹,AIST²,Saitama Institute of Technology³,Okinawa National College of Technology⁴)

1.目的 水と油(有機溶媒)の相が両連続的に共存する両連続相マイクロ エマルション(BME)は、様々な物質を巨視的に均質な溶液に溶解させるこ とができる。この BME を電解質溶液とする電気化学を研究している。これ まで、トルエンを有機相とする BME と親水性または親油性の強い電極の組 み合わせを用いた電気化学を検討してきた^{1,2)}。親水性と親油性のバランス が釣り合っている BME では、固体表面近傍の液液固の三相界面構造が、固 体表面の性質によって大きく変化する。親水性や親油性の強い表面に接する 溶液は、両連続相構造から崩れ、親和性の高い側のミクロ溶液相だけが接す ることや、BME 中では、連続したミクロ水相がイオンパスとなり、イオン 乖離が困難なトルエンのような非極性溶媒や電解質を含まない溶液系中の 物質であっても電気化学が可能であることを見出した。一方、水相、有機溶 媒相、両相に電解質が存在する BME 溶液系では、液液界面でのイオン伝導 や物質移動を絡めた新たな電気化学系の創出が期待されるが、これまでに全 く報告されていない。そこで電解質を溶解し電気化学が可能で、か

つ水と混和しない有機溶媒としてジクロロメタンを選択し、条件 を変えてマイクロエマルション相構造を探査した。ジクロロメタ ン系 BME を作成することが出来たので、これを電解質溶液とする とする電気化学と合わせて報告する。

2.実験 界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を、界面活性剤の親水性と親油性バランスを調整する補助界面活性剤として 2butanol を用いた。TBAP を油相の電解質に、NaCl を水相の電解質として用い、2-BuOH 添加量による溶液の巨視的な層構造の 観察から相構造を明らかにし、相図の作成を行った。マクロ水層・ 両連続相層・マクロ油層と巨視的には3層となる条件を探査する ことで、BME 形成条件を明らかにした。この BME 相を含む3相系マ イクロエマルション、TBAP ジクロロメタン/SDS+2butanol/NaCl 水 系において、マクロ水層・両連続相・マクロ油層、それぞれ層中で の電気化学測定を行った。水相にフェロシアン化カリウム (K₄Fe(CN)₆)、油相にフェロセン(Fc)を溶解させ、電極として研磨金 電極を、参照極として Ag/AgCl 電極を用いて CV を測定した。



Fig.1 BME を含む3 層系の構造 (上から油層, BME 相, 水層)



Fig.2 K₄Fe(CN)₆及びFcを含む3層系 マイクロエマルション中のCVの例 WE(Au):水層;CE(Pt),RE(AgAgC1):油層

3. 結果および考察 当量のマクロ水相とマクロ油相の間に現れ

る中間層が現れる条件を BME 相の形成条件とし、TBAP ジクロロメタン/SDS+2butanol/ NaCl 水系においても BME を形成できることを確認した。液晶相ではないことも光学的に確認した。比較的両親媒性が高く、水相と 有機溶媒相の両方と接触できる研磨金電極を用いて、K4Fe(CN)6)と Fc の応答が確認された。WE、CE、RE のそ れぞれをどの層において、電気化学が可能であり、明瞭な液間電位差は生じなかった。一例として、図2に、 WE を上部の水相に、CE と RE を下部のジクロロメタン相に置いて BME を跨いだ電極系で測定した K₄Fe(CN)₆)の CV を示す。水層の K₄Fe(CN)₆のレドックスだけが明瞭に測定されていることがわかる。

参考文献 1) M. Kunitake, et.al., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, <u>25</u>, 13-26 (2016). 2) E. Kuraya, et. al, *Anal. Chem.*, <u>88</u>, 1202-1209 (2016); *ibid*. <u>87</u>, 1489–1493 (2015).

固体表面でのアルカリ金属の吸着・拡散の理論解析:第一原理計算

〇山本 雅博^{1,2} (甲南大¹, JST-CREST²)

Theoretical studies on alkali metal adsorption/diffusion on solid surface: first-principles calculation <u>Masahiro Yamamoto¹</u> (Konan Univ.,¹ JST-CREST²)

1. 目的

リチウムイオンに代表されるアルカリ金属と固体および固体表面との電気化学的 な相互作用については、実験が固体 | 液体、固体 | 固体界面で基本行われているが、 吸着構造等の基礎的なデータは十分でない。そのために、理論的な解析も十分にな されていない。リチウムイオン電池内では、活物質の充填率があがると、液体中の イオンの伝導と異なり、イオンの伝導経路周りでの壁(固体)との相互作用が重要 となってくることが予測され、アルミナの規則的な孔を用いたモデル系に関しての 実験が京大の安部グループや神戸大の水畑グループで行われている。本研究では、 基本的に経験的なパラメータのない第一原理計算を用いて、カリウムは表面拡散が 速いと報告されている¹酸化チタン上[アナターゼ(001)面]でのリチウムの吸着に関 して第一原理計算を行った。

実験

第一原理計算は、VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)を用いた。逆格子 点は、 $5\times5\times1$ でサンプリングし、projector argumented wave (PAW) ポテンシャル は VASP によって提供されたものを用いた。表面は表面垂直方向が 30Åの長さをもつ TiO₂ 9 層相当のスラブを用い、スラブの上面および下面に Li を吸着させた。吸着エ ネルギーは、吸着系の全エネルギー-(清浄表面の全エネルギー+Li 原子の全エネル ギー)で求めた。

2. 結果および考察

表面最外層の酸素の位置を(0.0, 0.5), チタンの位置を(0.0, 0.0), 次の層の酸素の位置を(0.5, 0.0)として、9つの吸着サイトで吸着エネルギーを計 算した結果の等高線図を 右下図に示す。吸着エネルギーを求める際には、表面平行 方向への原子緩和はおこなわずに、表面垂直方向への緩和はすべて考慮した。

予想通り,表面最外層にある酸素原子の直上のサイト(O-atop site)が 1.76 eV の吸着 エネルギーをもち最も安定となった。計算はあくまで真空と固体の界面でのもので あるが、アナターゼへのリチウムの吸着は非常に強いことを示している。

これまでの計算では10のサイトにのみおこなっているので,まだ詳細な等高線図

は描けてないが,重要なのは酸素原子直上のサイト (O-atop)以外のサイトでは吸着エネルギーは 1.1 eV 前後の値をもち,いわゆる表面拡散の活性化エネル ギーはそれほど大きくない可能性があることが明 らかとなった。これは、上記のグループが得ている 結果と矛盾しない。

参考文献

(1) D. C. Grinter, et al., J. Phys. Chem. Lett. 7, 3866-3872 (2016).







2H09

Theoretical Study of the Effect of SnO₂(110) Support on the Structure and Electronic Properties of Pt Nanoparticles

David Rivera,¹ Takayoshi Ishimoto,² and Michihisa Koyama^{1,2} (Kyushu Univ.,¹ Hiroshima Univ.²)

1. Objective

Metal nanoparticles (NPs) and nanoalloys supported on a variety of substrates are used in different type of heterogeneous catalysts applications mainly because the metal-support interaction is crucial and can affect the reactivity by stabilizing the NPs, modifying the NP's structure and shape, providing additional reaction sites, charge transfer from the NP to and from the support, etc¹. In this work, density functional theory calculations are performed to analyze the effect of SnO_2 as support material on the structural features and electronic properties of different size Pt nanoparticles from a theoretical point of view.

2. Computational details

All calculations performed in this study are based on the plane wave density functional theory (DFT) method implemented in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP 5.3.5). Perdew–Burke–Ernzerhof parametrization of the generalized gradient approximation (GGA-PBE) was employed as exchange-correlation functional together with the projector augmented wave (PAW) method. Spin polarized calculations were performed throughout the study with a plane wave energy cut-off of 400 eV. The atoms from the nanoparticles (NPs) and support's top layer were fully relaxed toward equilibrium until the difference in total energy between two ionic steps was less than 10^{-4} eV/atom, and 10^{-5} eV/atom for the band structure energy. The optimization of pristine NPs, support and the NPs interacting on the support was performed at Γ point in the reciprocal space, due to significant spatial extent of the systems.



Fig. 1 Models used for the pristine (top), and supported Pt NPs (bottom)

In order to avoid interaction between periodic images, 10 Å were set as minimum distance between the boundaries of the cell and the Pt atoms, as shown in Fig. 1.

3. Results and discussion

DFT calculations were employed to analyze the geometric and electronic properties of Pt NPs consisting of 55, 201, 405, 711 and 807 atoms, and compared these results with "half" truncated Pt NPs (Pt₃₇, Pt₁₁₉ and Pt₂₃₃) supported on SnO₂. Our results showed that as the NP size increased, their computed cohesive energy became more negative (stable), and the Pt-Pt distance increased. This change in the interatomic distance led to a downshift of the d-states relative to the Fermi level. For the "half" truncated Pt-NPs supported on SnO₂, their calculated formation energies became more negative as the size of the NPs increased, hence the interaction of the Pt-atoms with the support is stabilized as the NPs increase their size. The changes in the geometrical features of the atoms in the most outer-shell were localized at the interface and were more pronounced for the small size Pt₃₇, which showed an expansion in the Pt-Pt distance, while the opposite was observed for Pt_{119} and Pt_{233} . Moreover, the charge transfer occurred from the metal NP to the oxide support. The charge dissipated was mostly located on the metal atoms of the bottom plane at the NP-support interface. In addition, fluctuations in the *d*-band center have been frequently used as an indicator of the catalytic activity of metal clusters, downshifts of the *d*-band center are usually associated to a decrease in the binding energies. In this way, the interaction with the support led to a downshift in the *d*-band center of the outermost atoms located at the interface of Pt_{37} and SnO_2 . This effect is in contradiction to the upshift in the *d*-band center of the outermost atoms located at the interface of Pt119, and Pt233 and SnO2. In short, the aforementioned changes were localized at the Pt/SnO2 interface and were more pronounced for the small size supported Pt₃₇ which may be due to quantum-size effects.

(1) B.R. Cuenya, Thin Solid Films, 12, 518 (2010).

Acknowledgments

Activities at INAMORI Frontier Research Center are supported by KYOCERA Co. Ltd. This work was supported by the "Advanced Computational Scientific Program" at the Research Institute for Information Technology, Kyushu University.

金属ドープ共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能

O岩瀬和至¹, Su Panpan², 神谷和秀^{2,3}, 中西周次², 橋本和仁⁴ (東大¹, 阪大², JST さきがけ³,物質・材料研究機構⁴)

Metal-modified covalent organic frameworks as eletrocatalysts for carbon dioxide reduction to carbon monoxide <u>Kazuyuki Iwase</u>¹, Panpan Su², Kazuhide Kamiya^{2,3}, Shuji Nakanishi² and Kazuhito Hashimoto⁴ (The Univ. of Tokyo¹, Osaka Univ.², JST-PRESTO³, NIMS⁴)

1. 目的

電気化学による二酸化炭素還元反応(Carbon dioxide reduction reaction: CRR)は温和な条件で進行することか ら、次世代の炭素固定の手法として期待されている。高効率な二酸化炭素還元触媒の構築には、反応中間体 である COOH 種や CO 種の吸着の強さを適切に制御する必要がある¹。これまでに発表者らは、金属担持共 有結合性トリアジン構造体(Metal-modified covalent triazine frameworks: Me-CTF)が電極触媒として酸素還元や 硝酸還元に対して高い活性や選択性を示すことを見出してきた。さらにこれらの特異な反応性は Me-CTF 中 の金属活性中心が、不飽和な配位構造(低配位数)で安定化されることで、反応物質や中間体を空の配位サ イトにより強く吸着することに起因しているということを明らかにしてきた²。これらの背景に鑑みると、 Me-CTF は CRR においても、従来の Me-N4 環状化合物から成る電極触媒などとは異なる反応性を示すことが 期待される。そこで本研究では CTF 内に 3d 金属(Ni,Co,Cu)を担持し、金属ポルフィリンと CRR 活性を比較 することで、反応中間体の吸着エネルギーと CRR 活性の相関について検討した。

2. 実験

モノマーの 2.6-ジシアノピリジンと導電性炭素粒子(CP: Carbon Particle)、塩化亜鉛を混合し熱処理することで、塩化亜鉛溶融塩中で CTF を CP 上に重合した(以下単に CTF とする)。さらに金属塩化物の溶液中で含 侵法により金属イオン担持 CTF(Me-CTF, Me: Co, Ni, Cu)を得た。電気化学測定には脱気したリン酸緩衝液及 び二酸化炭素を飽和させた KHCO3 水溶液(pH 6.7)を用いた。生成物の定

量はガスクロマトグラフィーにより行った。

3. 結果および考察

X線光電子分光及び EXAFS により、CTF がナノ炭素粒子状に重合し ていること、および CTF 上に金属イオンが単原子状態で存在している ことを確認した(Fig.1 (a))。サイクリックボルタンメトリーにより Me-CTF の電気化学解析を行ったところ、二酸化炭素飽和溶液において すべての Me-CTF で-0.5V(vs. RHE)付近から還元電流の増加が確認され た。その還元電流が CRR に由来しているかを確認するために定電位測 定により生成物の定量を行った。その結果、Co-CTF と Ni-CTF におい ては一酸化炭素(CO)が主な生成物として確認された(Fig.1(b))。特に、 Ni-CTF においては-0.8 V (vs. RHE)で 90%以上と非常に高いファラデー 効率で CO が生成していることが明らかとなった。一方で、金属ポルフ ィリン(Metal-Tetraphenylporphin: Me-TPP)においては、Co-TPP が高い活 性を示したのに対し、Ni-TPP はほとんど CRR 活性を示さなかった。当 日はこの CTF と TPP の反応性の違いを反応中間体の吸着エネルギーの 違いから議論する。

(1)例えば、J. Shen *et al.*, J. Phys. Chem. C **120**, 15714 (2016). (2) (a) <u>K.</u> <u>Iwase et al.</u>, Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 11068 (2015) (b) T. Yoshioka, <u>K. Iwase</u> *et al.*, J. Phys. Chem. C 120, 15729, (2016)



Fig 1. (a) Schematic image of Me-CTF (b) Potential dependence of faradaic efficiency for the reduction of CO_2 to CO measured in KHCO₃ electrolyte saturated with CO₂.

表面増強赤外吸収分光法を用いた硫酸水溶中の Pt 電極表面における CO2 還元の検討

O堀川留夢¹,梅田実¹,大澤雅俊^{1,2}(長岡技術科学大学¹,北海道大学²)

CO₂ reduction on a Pt electrode in sulfuric acid studied by surface enhanced-infrared absorption spectroscopy <u>Tom Horikawa</u>,¹ Minoru Umeda,¹ and Masatoshi Osawa^{1,2} (Nagaoka University of Technology,¹ Hokkaido University²)

1. 目的

地球温暖化の観点から、CO₂を還元してアルコールなどの有用生成物を効果的に得るプロセスの開発が喫 緊の課題である.現状 Cu が最も活性であることが知られているが、CO₂還元において大きな過電圧を必要と する.これに対し、Pt ではほぼ理論電位で CO₂還元が起こる.しかし、反応生成物が電極表面に強吸着する ため、有用生成物への転換効率は極めて低い.より効果的な触媒開発の基礎として、本研究では、表面増強 赤外吸収分光法(SEIRAS)を用いて、吸着生成物の生成過程を検討した.

2. 実験

Si プリズムに無電解めっきした Pt 薄膜¹⁾を作用極,対極に Pt 箔,参照極に Ag/Ag₂SO₄(0.718 V vs. SHE)を 用いた.ただし,電位は SHE 基準で示す.Ar で溶存酸素を除去した 0.5 M 硫酸水溶液中で,0.09~1.38 V vs. SHE 間で酸化還元を繰り返して電極表面を清浄化した.その後,溶液を CO₂飽和にし, CO₂還元領域の一定 電位に 5 分間保持した条件下で,電極表面での反応過程を SEIRAS で追跡し,還元時間経過による吸着 CO の強度変化を測定した(時間分解能:0.4 秒).

3. 結果および考察

Fig. 1 に 0.09 V に保持した際の Pt 電極表面の SEIRA スペクトルを示す.経時変化で成長する 2010-2040 cm⁻¹のバンドは linear CO(CO_L), 1780-1810 cm⁻¹のバンドは bridge CO(CO_B)に帰属される. CO_B は約 50 秒で飽和するが, CO_L は 5 分後でも増加しており,吸着がまだ進行していることが分かる. CO バンドが強度増加に伴い,高波数側へシフトするのは, CO の吸着密度増加による双極子-双極子相互作用のためである. 0.09 V に 5 分保持した後,貴方向に電位掃引すると,サイクリックボルタモグラム上で 0.5 V 付近から我々が生成物定量の指標としてきた還元体再酸化電流ピークが増加し,それに伴い, CO の SEIRA スペクトルの減少が見られたことから,再酸化電流ピークは吸着 CO の酸化であることが確認された.スペクトルは,吸着 CO, HSO4 の吸着によって生成した SO4, H₂O のバンド以外は観測されなかった.

Fig. 2 に所定の電位で5 分間 CO₂還元した後の CO バンドの 積分強度を,還元電位の関数として示す. 0.27 V 付近で CO の 吸着が始まり,電位が卑側にシフトすると CO_B の強度は緩慢 に増加する.一方,CO_Lはより卑側な電位で急速に増加し,そ の後ほぼ一定の値を示す.経時変化と CO バンド強度の関係か ら,還元初期には CO_B バンドが出現し,遅れて CO_L バンドの 出現が確認される. Fig. 2 は,CO 生成速度の電位依存性の大 まかな関係を示しており,卑側電位なほど還元速度が速いこと を示唆する.ただし,電極表面に吸着した CO は後続の CO₂ 還元をブロックすることや,CO_L と CO_B が共存するなどの理 由から,定量解析は容易ではない.講演ではより詳細な検討を 議論する. 0.06 0.05 0.04 0.03 0.02 0.01 0.00 2100 2000 1900 1800 1700 Wavenumber / cm⁻¹: CO_B 0 s

Fig. 1 SEIRA spectora of the Pt electrode surface collected sequentially at every 0.4 s during electro-reduction of CO₂ in CO₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ at 0.09 V vs. SHE.



Fig. 2 Integrated intensities of the CO_L and CO_B bands at 5 min. after electro-reduction of CO_2 plotted as a function of the reduction potential.

1) A. Miki, S. Ye, and M. Osawa, Chem. Comm. 1500, 1501 (2002).

カーボンナノチューブを用いた電気化学的気相二酸化炭素還元

〇田中隼人,石井和之(東京大)

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Gas using Carbon Nanotubes <u>Hayato Tanaka</u> and Kazuyuki Ishii (Tokyo Univ.)

1. 目的

二酸化炭素還元反応は、地球温暖化の抑制や炭素資源の有効利用 という観点から様々な研究が行われてきた^{1,2}.排ガス処理などへの 応用を考えた場合、固気界面における二酸化炭素還元反応は有用で あると考えられるが、これらの反応の研究例は比較的少ない^{3,4}.

そこで本研究では、気相中の二酸化炭素分子の電気化学的還元に ついて検討した.具体的には、燃料電池の空気極における酸素還元 反応を参考にし、二酸化炭素還元を試みた.

2. 実験

ガス透過性のカーボンペーパー上に、カーボンナノチューブ のみを含む溶液、または溶液中で二酸化炭素還元活性を示すレ ニウム錯体⁵(図 1)とカーボンナノチューブの混合溶液を滴下、 乾燥させることでガス拡散電極を作成した.プロトン透過性の 高分子膜(nafion 膜)を用いてガス拡散電極と電解液を分離す ることで電気化学測定システムを構築し、気相中の二酸化炭素 還元活性を評価した.測定の際には、参照電極として銀-塩化銀 電極(+0.195 V vs.SHE)、対極として白金線を用いた.

3. 結果および考察

二酸化炭素または窒素雰囲気下で、サイクリックボルタンメ トリーによって還元電流値の測定を行い、それらの差から二酸 化炭素の電極反応を評価した.カーボンナノチューブのみで修 飾したカーボン電極では、-1.5 Vにおける二酸化炭素雰囲気下 での還元電流密度の増加は1 mA cm⁻²未満であった.一方、レ ニウム錯体も複合化させた電極では、二酸化炭素雰囲気下にお いて10 mA cm⁻²程度の大きな還元電流密度の増加が観測された (図 2).この還元電流密度の増加は繰り返し観測されたことか ら(図 3)、二酸化炭素ガスの電極還元反応が寄与していると考 えられる.

また,電位の掃引範囲を-2.0 Vまで広げて測定を行ったところ,掃引を繰り返した際に還元電流値の低下が観測された.この低下には,触媒分子の分解が寄与していると現在のところ考えている.

発表の際は, 触媒分子の違いや還元メカニズムについて議論 する.

- (1) M. D. Doherty et al., Coord. Chem. Rev., 254, 2472 (2010).
- (2) W. H. Wang et al., Chem. Rev., 115, 12936 (2015).
- (3) T. Yamamoto et al., J. Electrochem. Soc., 147, 3393 (2000).
- (4) T. V. Magdesieva et al., J. Electrochem. Soc., 149, D89 (2002).
- (5) J. Hawecker et al., Chem. Commun., 328 (1984).



図 1. レニウム錯体の分子構造



図 2. レニウム錯体-カーボンナノ チューブ複合体修飾電極を用いた 際のサイクリックボルタモグラム



図 3. -1.5 V における還元電流値の 繰り返し測定

場 Ι 숲

第 1 日 1I01-1I32

水と混ざり合わない液体の小滴が Au 単結晶電極上で示す電位に依存した形態変化

O諸岡 哲朗、田原 弘宣、相樂 隆正(長崎大院工)

Potential-Dependent Shape Change of Oil Droplets on Au Single Crystal Electrode in Water <u>Tetsuro Morooka</u>, Hironobu Tahara, and Takamasa Sagara (Graduate School of Engineering, Nagasaki Univ.)

1. 目的

Electrowetting (EW)による油滴の変形制御は微小反応場のプロトタイプとして重要である。焦点可変液体レ ンズに応用されているような数+V以上の印加を必要とする誘電体上でのEWと比較して、数V以内で制御 できる金属電極上でのEWは魅力的である。我々は、電解質水溶液中の電極表面にある多数のヘキサデカン (HD)微小液滴(φ < 50 µm)が、電極電位に依存して高さを変化させることを蛍光顕微測定によって明らかにし た[1]。電極/水界面の界面エネルギー制御で、スケールに依らず可逆で迅速な油滴の形状変化を実現すること は重要である。そのため、µm サイズだけでなく、接触角を変数として容易に実測でき議論可能な mm サイズ の液滴の形態変化を捉えることを目的とし、本研究では Au(111)電極表面に載せた 1.0 µL 液滴の電位変化に 応答した形状変化を測定した。その結果、特異吸着アニオン Br⁻の吸脱着が、液滴形態の電位変化に強く影 響することを見出した。更に、油滴として HD の他にフッ素系液体の Novec7100 (C₄F₉OCH₃, Fig. 1)を用いた 実験を行った。この液体は、HD よりも金電極/油相界面の界面エネルギーが低く、よって電極表面に対する 付着力が小さいため、電位変化による形状変化幅の拡大が期待できる。

2. 実験

HD あるいは Novec 7100 の 1.0 μL 滴を載せた Au(111)電極を、50 mM KClO₄ 水溶液、及びこれに 2 mM KBr を加えた溶液に接触させた。参照極に Ag/AgCl (sat-KCl)電極を用いて、Ar ガス雰囲気下で電気化学測定とともに、接触角測定や 蛍光顕微測定を *in situ* に行なった。



Fig. 1 Molecular Structure of Novec7100

3. 結果および考察

50 mM KClO₄水溶液中で得た Au(111)電極表面における Novec7100 1.0 µL 滴の接触角 θ は、0.0 V ~ pzc (0.276 V)の範囲で 80°であり、その両側の電位で滴は立ち上がり θ は大きくなった。これを cos θ -E 曲線とし て Fig. 2 の a (positive 側へのステップによる)と b (negative 側へのステップによる)に示した。Au 表面/油滴/水 界面の三相接触線における界面張力のバランスで θ が決まる。したがって、 θ の変化を表わした Fig. 2-a、b の白抜きの点は、Au 表面/ KClO₄ 水溶液界面の電気毛管曲線と原理的に同じ形状である。一方、HD 1.0 µL 滴 では、KClO₄ 水溶液中の Au(111)上で θ が-0.20 V~ 0.40 V の電位では変化しなかった。これは、Novec7100 に 比べて付着力が大きい HD が pzc 付近の電位で動きにくいことを示す。

KBr 水溶液中では、Br の特異吸着かみ 大きくなった(Fig. 2-a、b の黒塗りの点)。 Au 表面/水溶液界面領域に Br が特異吸 着することによって Au 表面/水界面の 界面張力が下がることによるもので、 HD でも同様な一般性のある現象であ る。Fig. 2-a、b の黒塗りの点も、Au 表 面/水溶液 (2 mM KBr を含む) 界面の 電気毛管曲線と同形とみることができ る。したがって、上に凸の 2 次関数曲 線の先端が、Br の特異吸着によって切 り取られたことを示しており、その程 度は HD に近かった。すなわち、滴の すぐ外側の Au 表面/水溶液界面の表面 エネルギーに HD も Novec7100 も関与 していないことがわかった。





Fig. 2 cosθ-E curves obtained by potential step measurements by positive-going (a) or negative-going (b) processes for Novec7100 1.0 µL droplet on a Au(1 1 1) electrode surface in KClO₄ 50 mM (open circles) and in KBr 2 mM + KClO₄ 50 mM (closed circles).

[1] T. Morooka, S. Murakawa, A. Konomi, D. Goto, T. Sagara, J. Electroanal. Chem., 779, 25 (2016).

Au 電極/1,2-ジクロロエタン(層または滴)/水相系における電荷移動過程と滴の動き

〇河野有映,田原弘宣,相樂隆正(長崎大院工)

Charge Transfer Process and Shape Change of a 1,2-Dichloroethane Droplet at Au Electrode/DCE/Water Interfaces

Narie Kono, Hironobu Tahara, and Takamasa Sagara (Nagasaki Univ.)

1. 目的

電解質水溶液中の電極表面に載せた油滴の接触角 θは、電極電位に依存して変化する[1]。 θは三相界面に働く三つの界面張力のバランスで決まる(Fig. 1)ため、三相界面近傍に吸着してこのバランスを変化させるイオンや分子は θを変化させる。これまでに我々は、水相および油滴内部から電極表面に吸着するイオンや分子が θの電位変化に与える効果を議論してきた。一方、Gulaboski らはマクロサイズの油滴に decamethylferrocene (DMFc)を添加し、酸化還元反応に伴う油滴/水相界面イオン移動の熱力学的性質を明らかにした[2]。また、油滴/水相界面での物質移動を三相界面で積極的に起こした報告もある[3]。これらの界面でのミクロな現象が油滴の巨視的形状変化に与える効果を探ることは、界面物理化学の観点からも興味深い。本研究は、固/液/液界

面における電荷移動過程および界面イオン移動についても、油滴の形状 変化の視点から検討することを目的とする。

2. 実験

水相に、50 mM KClO₄又は 50 mM KF 水溶液を 1,2-dichloroethane (DCE) で飽和させて用いた。DCE 滴 1 μ L をミクロシリンジで水中から単結晶 Au(111)電極表面に修飾し、セル外部から撮影したカメラ画像をもと に θ を測定した。参照極には水相中の Ag/AgCl sat'd KCl を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 2 に、得られた θE 曲線を示す。電解質を含まない油滴は +0.4 V~0.0 V では $\theta \approx 40^{\circ}$ をとり、さらに負の電位では $\theta \approx 120^{\circ}(-0.6 \text{ V})$ まで増加した。これは電極表面への水分子の強い配向により電極/水 の界面張力($\gamma_{s/w}$)が低下したことに起因する。水相に Br⁻を添加する と、電極表面への特異吸着に伴って θ が増加した。これは $\gamma_{s/w}$ の低下 に対応する。

油滴に電解質として tetrabutylammonium parchlorate (TBuAClO₄)、 または tetrabutylammonium tetraphenylborate (TBuATPB)を溶解させる と θ の立ち上がり電位が負にシフトした(Fig. 2)。この結果は、油滴内 部から電極表面への TBuA⁺の吸着に伴う $\gamma_{o/s}$ の低下を反映したもと 考えた。TBuATPB を用いた系の CV に-0.1 V から流れ始めるアノー ド電流を観測したが、それに伴う油滴の形状変化は E < 0.4 V では 見られなかった。電流は TPB⁻の酸化によるものと推測できるが、界 面移動イオンも含め検討中である。

Fig. 3 に、25 mM の decamethylferrocene (DMFc)を溶解させた油滴 の CV を示す。各イオン種の標準イオン移動電位から考えて、酸化 反応に伴う W→O 移動イオンは ClO₄ ($\Delta_{o}^{w} \phi^{0} = -0.17$ V)である。イオ ン移動は主に三相界面近傍で起こっていると推測できるが、少なく とも Fig. 3 の範囲では $\theta \approx 90^{\circ}$ のまま変化しなかった。電極表面への 水の配向に伴う θ の増加も起こらなかったことから、油滴内での電 気二重層の形成および負電位域で三相界面近傍に存在する DMFc が界面張力バランスに影響を与え、 θ 変化を緩慢化した可能性が高い。

以上より、電極表面に吸着するイオン種及び油滴/電極での酸化 還元反応に伴うイオン移動と油滴の形状の関係について議論できた。

Au(111) $\gamma_{o/s}$ $\gamma_{o/s}$ $\gamma_{o/s}$ $\gamma_{o/w}$

Fig. 1 Contact angle (θ) and interfacial forces.



Fig. 2 Collection of ∂E curves of a DCE droplet on Au(111) in 50 mM KClO₄ (a) and 50 mM KClO₄ + 3 mM KBr (b); ∂E curves of a DCE droplet containing 50 mM TBuAClO₄ (c) and TBuATPB (d). All aqueous solutions are sat'd with DCE.





参考文献 [1] N. Ivošević, V. Žutić, *Langmuir, 14*, **1998**, 231. [2] R. Gulaboski, *et al., Electrochem. Commun., 4*, **2002**, 277. [3] J. D. Watkins, *et al., J. Phys. Chem. C, 113*, **2009**, 15629.

ルテニウム錯体を用いた電気化学発光素子の電流効率に対する電解質添加効果

〇田中曙¹, 柴田秀一¹, 青木純¹(名工大院工¹,)

Effect of Adding Electrolyte on Current Efficiency for Light Emitting Electrochemical Cells using Ruthenium Complex Akebono Tanaka,¹ Shuichi Shibata,¹ and Atsushi Aoki¹ (Nagoya Inst. of Tech.¹)

1. 目的

電気化学発光素子(LEC)は、有機 EL 素子とは異なる電荷注入機構で動作し、簡素な作製プロセスなどの特長から現在研究が進められている。これまで演者らはルテニウム錯体 Ru(bpy)₃(TFSI)₂を発光層に用いた LEC について研究を行ってきた。しかし、1.3 mA 以下の定電流では発光が見られなかった。この原因は、発光層内の陽イオン Ru(bpy)₃²⁺が陰イオン TFSI⁻より大きく、陰極での電気二重層が厚くなり電子注入が起こりにくいためである。そこで、小さな陽イオンをもつ電解質 LiTFSI を添加し、電流効率との関係を検討した。

2. 実験

パターニングした ITO 基板(陽極)上に、Ru(bpy)₃(TFSI)₂30 mg, PMMA1.9 mg / 脱水アセトニトリル 0.75 mL に LiTFSI を Ru 錯体に対してそれぞれ 0, 2, 3, 5, 8 wt%添加した発光層溶液を 1000 rpm, 240 秒スピンコートした。その上に、銀(陰極)を真空加熱蒸着法により 100 nm 成膜し、LEC を作製した。その後、各素子について 0.1~3 mA の定電流測定(180 秒間、コンプライアンス電圧 3.5 V)を行い、電圧・輝度・応答時間(2 mA におい て輝度が 10 cd/m²に達するまでの時間)・最大電流効率について評価を行った。

3. 結果および考察

電流と定常電圧・定常輝度の関係を各 LiTFSI の添加量ごとにプロットしたものをそれぞれ Fig1,2 に示す。 これより、添加量が多くなるほど Ru(I)と Ru(III)の電位差より高い電圧となり、より小さな電流で発光が起こ ることがわかる。これは、Li⁺の添加量が多くなるほど陰極でより薄い電気二重層が形成され、より小さな電 流でも電子注入が起こるようになるためである。また、Fig3 に添加量に対する最大電流効率を示す。この図 から、添加量が 2,3 wt%のときに最も高い電流効率 3.* cd/A が得られ、それ以上添加量を増やしていくと電流 効率が低下した。この原因は、添加量の増加により、Ru 錯体間の距離が広がり、Ru 錯体間の電荷ホッピング あるいは酸化・還元体の電子交換反応が起こりにくくなるためと考えられる。このことは、Fig4 に示すよう に 8 wt%の LiTFSI を添加したときに応答時間がかなり長くなることからもうかがえる。



TiO2と Ru 錯体間の電子移動によるレドックスバランス改善に基づく 交流電気化学発光特性向上

〇市原一輝¹, 常安翔太¹, 中村一希^{1,2}, 小林範久^{1,2} (千葉大院融合¹, 千葉大院工²)

Improvement of AC electrochemiluminescence by redox balancing through electron transfer between TiO₂ nanoparticles and Ru complex <u>Kazuki Ichihara</u>,¹ Shota Tsuneyasu, ¹ Kazuki Nakamura,^{1,2} Norihisa Kobayashi^{1,2} (Grad. Sch. Integ. Sci., Chiba Univ.,¹ Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.²)

1. 目的

電気化学発光(ECL)とは、酸化・還元活性な化合物における電気化学的な励起状態の生成による発光現象で ある。これを利用した ECL 素子は、構造が簡素であることから、素子構造の自由度が非常に高く、作製が容 易であり、新規発光デバイスとして期待される。我々は、ECL 材料として広く知られている Ru(bpy)s²⁺錯体 を用いた交流駆動型 ECL 素子に対して、酸化チタン(TiO₂)を添加することで ECL 強度および素子寿命が向上 することを報告してきた¹⁾。TiO₂ 微粒子をこの交流駆動 ECL 素子に添加すると、Ru(bpy)s²⁺錯体の還元体から TiO₂の伝導体(CB)への電子移動反応、さらに TiO₂に入った電子が Ru(bpy)s²⁺錯体の酸化体へと電子移動する ことが分かった。この Ru(bpy)s²⁺錯体と TiO₂間での電子移動反応により、素子内に、還元体よりも安定とし て知られる酸化体の過多状態が抑制され、素子の電気化学反応性が向上し、ECL 輝度と素子寿命の向上につ ながった。本報では、同機構による素子特性向上が、他種 ECL 材料にも適応できると考え、Ru(phen)s²⁺錯体 系 ECL 素子について、素子特性の評価と解析を行った。

2. 実験

炭酸プロピレンに、ECL 材料として Ru(phen)₃(PF₆)₂を 10 mM、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを 100 mM となるように添加し、ECL 溶液を調製した。この ECL 溶液に、表面未処理のルチル型 TiO₂(粒径:35 nm) を重量比 30 wt.%となるように添加した。これらの溶液を、2 枚の ITO 電極間に 300 µm のシリコーンスペー サを介して挟み込むことで、表示面積 1.0×1.0 cm² の 2 極型 ECL 素子を作製した。この ECL 素子に対し、±2.6 V/200 Hz の矩形波交流電圧を印加した際の ECL 強度の時間依存性を測定した。また、同溶液に対して、作用 極に白金ディスク電極、対極に白金線、参照電極に Ag/Ag⁺を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定 を行った。

3. 結果および考察

Ru(bpy)32+錯体系と同機構での特性向上を目指し、TiO2 を添加した Ru(phen)₃²⁺錯体系 2 極型 ECL 素子に対して、交流電圧を印加した。Fig. 1 に、TiO2 未添加時および添加時の ECL 強度の時間依存性の拡大図を、 inset に全スケールでの時間依存性を示す。TiO2 を添加することで、 Ru(phen)32+系においても ECL 強度が向上することが分かった。また、TiO2 未添加時では 25 分ほどで ECL が消光したのに対し、TiO2添加時では 1 時間経過しても発光が確認できたことから、TiO2の添加が長寿命化に寄 与することも明らかとなった。Ru(phen)32+系での ECL 素子特性向上を電 気化学的な観点から解析するため、CV 測定を行った(Fig. 2)。酸化方向 に電位を掃引すると、TiO2の有無に関わらず、どちらも 0.8 V 付近に Ru(phen)32+錯体の酸化ピーク電位が認められた。また、その電流値も同 程度となった。このことから、TiO2は Ru(phen)32+錯体の酸化体生成時に 影響を与えないことが明らかとなった。また、還元方向に電位を掃引す ると、TiO2未添加時に比べ添加時では、Ru(phen)32+錯体の還元体生成に 起因する電流値が増加し、生成された Ru(phen)32+錯体の還元体がニュー トラルへ戻る反応に起因する電流値が減少した。このことから、 Ru(phen)₃²⁺錯体の還元体からTiO₂のCBへの電子移動反応が考えられる。 これは、還元体から TiO2へと電子移動することで、電極近傍で還元体生 成が繰り返されるため、還元電流値が増加し、還元体は電極反応によら ずニュートラルへと戻るため、対応する酸化反応の電流値が減少したと 推測できる。以上の電子移動反応から、Ru(bpy)32+錯体系 ECL 素子と同 様に、Ru(phen)32+錯体系においても酸化体過剰な状態が抑制され、素子 特性が向上することが示唆された。



Fig. 1 Time dependence of ECL intensity under the application of ± 2.6 V, 200 Hz AC voltage. Inset: extended figure.



Fig. 2 Cyclic voltammograms of the ECL solution containing $Ru(phen)_3^{2+}$ complex in 3-electrode cell. Scan rate: 50 mVs⁻¹.

(1) S. Tsuneyasu, K. Ichihara, K. Nakamura, and N. Kobayashi, Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 16317 (2016).

ニッケル銅ナノアロイ埋め込みカーボン薄膜電極の開発と糖分析への応用

O芝駿介(D3, s-shiba@aist.go.jp)^{1,2,3}, 丸山莉奈², 鎌田智之³, 加藤大³, 丹羽修²(筑波大学¹, 埼玉工業大 学², 産業技術総合研究所³)

Co-sputter Deposited Nickel-Copper Nanoalloy Embedded Carbon Film Electrodes for Electroanalysis of Saccharide. <u>Shunsuke Shiba</u>,^{1,2,3} Rina Maruyama,² Tomoyuki Kamata,³ Dai Kato³, and Osamu Niwa² (Univ. of Tsukuba,¹ Saitama Inst. Tech.,² AIST³)

1. 目的

糖類化合物は様々な生体化学反応に関与するほか、ガンや腸疾患の診断マーカーとしての側面を有する。 生命反応の解明から病理診断の基礎・応用両面において、オリゴ糖以下の一括検出は糖研究における重要な 要素技術である。一般的に糖検出には、感度と普及性の観点から、金電極を用いたパルスアンペロメトリー (Au-PAD)法が多用されている。しかしながら、電極汚染抑制のためのパルス電位印加はシグナルノイズ(S/N) 比の点で不利である。我々は最近、アンペロメトリー条件下で高い電極触媒活性を維持可能なニッケル(Ni)-銅(Cu) 合金ナノ粒子(ナノアロイ)埋め込みカーボン薄膜電極を共スパッタ法により開発した¹。今回は、 ナノアロイ組成を維持したまま埋め込み量を制御した電極を作製し、高速液体クロマトグラフィー検出器と して応用した。具体的には、尿中に排泄される腸疾患診断マーカーである5種の単糖(Rhamnose, Erythritol)・ 二糖(Lactulose, Sucrose, Sucralose)の一括検出へと応用し、さらに疑似尿を用いた測定へと展開した。

2. 実験

独立したカーボン、Ni, Cu ターゲットのスパッタ量を独立制御することで、ナノアロイ埋め込み量の異なるカーボン 薄膜電極を三種成膜した。ナノアロイのサイズは透過型電子顕微鏡(TEM)観察,組成および埋め込み量はX線光電 子分光法(XPS)により見積もった。作製した電極をラジアルフローセル(BAS)に組み込み、高速液体クロマトグラフィ ー(HPLC)検出器として応用した。イソクラティック条件で移動相は水酸化ナトリウム水溶液(20 mM, + 7 mM NaNO₃)、 試料注入量を10 µL,流速を0.2 mL/minとした。カラムにはアルカリ溶液中で正に帯電する粒子が詰まった CarboPac PA20 (Thermoscientific)を使用し、アニオン交換クロマトグラフィーに基づき糖を分離した。疑似尿試料は JIS3214:2011 に則って調整したものを使用した。

3. 結果および考察

XPS 観察により、Ni/Cu~35/65 程度のナノアロイが 金属濃度にして 6, 10, 16 at. %分散した薄膜電極が成膜され、 TEM 観察によりそれぞれ 2.0, 2.5 (図 1(a)), 3.4 nm 程度のサイズのナノアロイを有することがわかった。5 種 の腸疾患糖マーカーの HPLC-EC 検出を行ったところ、図 1(b)に 1 µM の 5 種の糖をインジェクションした際 のクロマトグラムを示す。従来法である Au-PAD 法および Ni バルク電極を用いた定電位測定では糖が検出さ れなかった。一方で、ナノアロイ埋め込みカーボン薄膜電極では極めて明瞭なピークが観察され、特に埋め 込み量 10 at. %において、各糖で数十-数百 nM の検出限界が得られ、質量分析と同等の分析性能を達成した。 さらに、疑似尿を用いた実試料に近い条件での測定も行った。100 倍希釈した疑似尿に溶かした腸疾患糖マ

ーカーを、(a)Au-PAD (各糖濃度 50 μ M) および(b) Ni-Cu nanoalloy (8 at. %, 糖 1 μ M)で検出した。Au 電極では、パルス電位印加条件にもかかわらずシグナル低下がみられた。一方で、ナノアロイ電極では疑似尿試料の測定前後で同等のピークが得られた。したがって、当該電極は実試料測定に耐えうる電極特性を有することが示唆された。



参考文献

(1) S. Shiba, D. Kato, T. Kamata and O. Niwa, *Nanoscale* 2016, **8**, 12887-12891.

図(a) Ni-Cu ナノアロイ埋め込みカーボン薄膜電極(金属濃度 10 at. %)の TEM 像; (b) 各電極における糖混合物のクロマトグ ラム; 1. Erythritol, 2:Rhamnose, 3:Lactulose, 4: Sucrose, 5: Sucralose.

疎水化 ITO 電極への多層カーボンナノチューブの固定化とその電気化学的特性(2) - NADH をメディエータとするデヒドロゲナーゼ電極への応用 -

高橋 亮, 柴史之, 〇大川祐輔 (千葉大)

Immobilization of Multi-walled Carbon Nanotubes onto the Hydrophobized ITO Electrode (2) Ryo Takahashi, Fumiyuki Shiba, and <u>Yusuke Okawa</u> (Chiba Univ.)

1. 目的

前報にて多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 固定化電極を得る方法として,熱硝酸で部分酸化した MWCNT をアルキルシランによって疎水化処理した ITO 電極に塗布,熱処理をする方法を報告した¹⁾. この 方法は,広く用いられている方法に比べ,酸化条件や分散条件がマイルドであり,比較的容易に MWCNT 固 定化電極が作成できる.この電極の活性を調べたところ,NADH に対して良好な電解酸化特性を示すことが わかった.そこで,デヒドロゲナーゼを吸着固定化することで,NADH をメディエータとするバイオセンサ を構築することを試みた.

2. 実験

MWCNT (和光) はエタノール中に超音波で粗分散した後,遠心分離によって回収することで洗浄した.これを濃硝酸中に超音波で粗分散し,80℃ 24h の酸化処理を施した.酸化 MWCNT は十分に水洗した後,2-プロパノール中に超音波分散した.あらかじめトリメトキシ-n-オクチルシランで処理して疎水化した ITO 電極

上に MWCNT/2-プロパノール分散液をキャスト後,200 ℃で2h 処理することで固定化電極を得た.電気化学特性は,サイクリッ クボルタンメトリと方形波ボルタンメトリ(SWV)で評価した.

アルコールデヒドロゲナーゼ (ADH, EC1.1.1.1, 酵母由来, オ リエンタル) は、2 mg/mL 溶液を MWCNT 電極上に滴下し、吸 着によって固定化した. 1 mmol L⁻¹ NAD⁺ を含む Tris-HCl 緩衝 液 (pH 8.5) 中、+0.20 V vs Ag/AgCl でエタノールに対する酸化 電流を測定した.

結果および考察

得られた MWCNT 電極は, KNO₃ 水溶液中でのサイクリックボ ルタンメトリより,容量電流が未修飾電極の 100 倍以上に増加し, 前報¹⁾ と同様に MWCNT 由来の高表面積構造が導入された. Fig. 1 に NADH に対する SWV の結果を示す (pH 8.5 Tris-HCl 緩 衝液中).約 0.1 V vs Ag/AgCl 以下から NADH の酸化が確認され た.今回基板として用いた ITO 電極では NADH の酸化には 0.5 V 程度以上の印加が必要であったので,この MWCNT 電極は非常 に穏和な電位で NADH を検出できることがわかった.

Fig. 2 に, 1 mmol L⁻¹ NAD⁺をメディエータとして含む Tris-HCl 緩衝液中での ADH 吸着 MWCNT 電極のエタノールに対する応答 を示す (印加電位 +0.2 V vs Ag/AgCl). NAD⁺を加えない場合は酸 化電流が見られず,この応答は ADH の反応によって生じる NADH を MWCNT 電極が酸化することによると考えている.

alcohol + NAD⁺
$$\xrightarrow{\text{ADH}}$$
 aldehyde + NADH + H⁺

この ADH/MWCNT 電極は 0.1 V vs Ag/AgCl でも十分に計測可 能な応答が得られ, デヒドロゲナーゼ系バイオセンサに広く利用 可能と考えられる.

1) 高橋, 柴, 大川, 電化 83 回大会 3H10 (2016).



Fig. 1 Square wave voltammogram for NADH on the MWCNT electrode at pH 8.5.



Fig. 2 Catalytic current response to ethanol for the ADH/MWCNT electrode at 0.20 V vs Ag/AgCl (pH 8.5). [NAD+] = 1 mmol L^{-1} .

HRP-金電極間の直接電子移動に対する電極表面吸着物の効果

〇井上大輔, 柴史之, 大川祐輔 (千葉大)

Effect of species absorbed onto electrode on direct electron transfer for HRP/Au electrodes Daisuke Inoue, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

1. 目的

西洋ワサビペルオキシダーゼ (HRP) と金ナノ粒子から自己集合的に形成される複合体を修飾した電極は, 溶存メディエータを介さずに電極/酵素間の高効率の直接電子移動がおこる^[1]. 前報ではこの直接電子移動の 効率には, ナノ粒子のサイズより表面状態が影響していることを報告した^[2]. 本研究では金の表面状態に着目 し, 主に金スパッタ電極を用い, 表面の吸着物の制御を想定したモデル系を検討した. すなわち, さまざま な組成の溶液中での電位印加によって前処理を施した電極を用い, さらに HRP を吸着させ, 直接電子移動に 対する影響を比較検討した.

2. 実験

平均粒径 15 nm の金ナノ粒子は塩化金(Ⅲ)水溶液に還元剤としてクエン酸ナトリウム溶液を添加し,沸騰 還流することで調製した.金ナノ粒子分散液に HRP を混合して複合体を形成させ,ITO 電極上に塗布,乾燥 して固定化した.金スパッタ電極は ITO 電極上にイオン電流 5 mA,スパッタリング時間 600 s×3 で作製し た.この電極の表面を金ナノ粒子と類似の状態にするため,金ナノ粒子分散液の粒子を沈殿させた上澄み液, またはクエン酸バッファ(pH 5.4)に浸して電位 -0.5 V vs Ag/AgCl をかけた.

作製した電極に HRP を吸着させ、過酸化水素に対する還元電流をリン酸緩衝液 (pH 6.4) 中で測定した(電位 0.20 V vs Ag/AgCl).

3. 結果および考察

金ナノ粒子系と前処理の異なる金スパッタ電極を用いた 場合の過酸化水素還元電流を Fig.1 に示す. 高濃度域におい ては過酸化水素-HRP 間の電子移動速度が非常に速くなるた め、還元電流は HRP-電極間の電子移動速度に律速される. したがって、飽和のおこる濃度域は HRP-電極間の電子移動 効率のよい指標となる.表面処理を行わなかった電極は感 度,電子移動効率ともに悪かったが,上澄み液で処理した電 極は金ナノ粒子系と同程度の過酸化水素濃度で還元電流値 が飽和した. 電極表面の状態の変化が酵素の吸着量と酵素-電極間の電子移動効率を改善したと考えた.これには金ナノ 粒子分散液中に存在し、電極上に吸着すると考えられる化学 種(クエン酸およびその酸化生成物, Cl⁻)の影響と, 電位印 加による電極表面の洗浄による影響が予想できる.これらを 検討するため,クエン酸バッファ,塩化ナトリウム溶液,炭 酸バッファで同様の処理を行った電極を作成した. クエン酸 バッファでの処理を行った電極の応答は金ナノ粒子系と同 程度であったが、他の条件では応答を確認することができな かった. これらより HRP の吸着および直接電子移動効率に は、金表面に吸着したクエン酸(またはその解離種)が最も強 く影響していると考えている.

Y. Okawa *et al.*, *Anal. Chem. Res.*, **2015**, 5, 1.
 井上大輔,柴史之,大川祐輔,第 84 回電気化学会(2016).



Fig.1 吸着処理を行った金スパッタ電極と 金ナノ粒子電極の過酸化水素還元応答電流

酸素還元酵素の電気化学堆積による安定性の検討

〇滝本大裕, 辻村清也(筑波大)

Stability of electrochemically deposited bilirubin oxidase Daisuke Takimoto, Seiya Tsujimura (University of Tsukuba)

1. 目的

バイオ燃料電池の出力と耐久性向上を目的として,酸素還元酵素の固定化が検討されており,多孔質炭素 を用いた固体化,または酵素の活性部位との親和性の高い分子を電極上に修飾することによる固定化が検討 されている¹⁾.これらにより,酵素と電極表面の間で直接電子移動が可能となり,酸素還元活性を向上でき る.直接電子移動を高効率で進行させるには,酸素還元酵素内の電子授受サイトである Cu²⁺ (T1 Cu)を電極 表面へ配向性良く固定化する必要がある.酵素を電極表面と静電相互作用により固定化することで,酵素の 配向性が良くなり酸素還元反応 (ORR)活性が向上すると報告されているが,酵素の安定性については検討 されていない.本研究では,酸素還元酵素の安定性向上を目的として,酵素を Au 電極上へ電気化学的に堆 積する固定化方法を検討した.

2. 実験

ビリルビンオキシダーゼ(酸素還元酵素; BOD, 天野エンザイム(株))をリン酸緩衝液 (pH 7.00) ~ 5 mg mL⁻¹となるように混合し, Ar ガスで脱気して酵素溶液を作製した. アルミナ懸濁液で研磨した Au 電極(ϕ =3 mm)を作用電極として使用し, Pt線と Ag/AgCl (3M NaCl)電極をそれぞれ対極と参照極として使用した. Au 電極上に BOD を堆積させるために,種々の電極電位で5分間保持した(BOD(*x*)/Au; *x* は保持電位(*x* mV vs. Ag/AgCl)). 続いて,サイクリックボルタンメトリーで酸素還元酵素の ORR 活性を評価した(酸素飽和酢酸緩衝液 (pH 5.00), 10 mV s⁻¹).酵素の安定性をサイクリックボルタンメトリーで評価した.酵素を物理吸着で固定したコントロールサンプル(BOD/Au)を作製し安定性を比較した.

3. 結果および考察

BOD/Auの ORR 開始電位は約 500 mV vs. Ag/AgCl であった. BOD の電子授サイト (T1 Cu)の酸化還元 電位は 500-750 mV vs. Ag/AgCl (pH 5.00)と報告され ており²⁾,本結果と一致した. BOD(x)/Auの ORR 開 始電位は,保持電位の増加に伴い向上し, BOD(800)/Auでは 550 mV vs. Ag/AgCl であった (Fig. 1).このことから,電位保持により BOD を Au上に 堆積できることがわかった.また,ORR 電流も保持 電位の増加に伴い増加し,BOD(800)/Auの 200 mV vs. Ag/AgCl における電流は,BOD(-400)/Auより 3 倍程 度大きかった.酵素の安定性を評価した結果, BOD(800)/Auの ORR 電流は 200 サイクル後でも初期 の 80%を維持したが,BOD/Auでは 60%程度まで低下 した.この結果から,電位保持で BOD を堆積するこ とで酵素を安定化できることがわかった.

【謝辞】本研究は、日本学術振興会科研費特別研究員 奨励費 16J09715 の助成を受けたものである。



Figure 1. Cyclic voltammograms of BOD(x)/Au electrode for different deposition potential in O₂-sat. acetate buffer solution (pH 5.00).

【参考文献】

- 1. A. Küchler, M. Yoshimoto, S. Luginbühl, F. Mavelli, and P. Walde, *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 409 (2016).
- 2. A. Christenson, S. Shleev, N. Mano, A. Heller, and L. Gorton, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, **1757**, 1634 (2006).

高分子電解質膜/鉄ポルフィリン錯体修飾電極を用いた 生体内小分子センサーの作製

 〇松岡 涼¹,小林ちひろ²,黒澤覚久²,高槗明美³,青柳重夫¹,相川達男²,近藤剛史²,葛西重信³, 湯浅 真²(北斗電工㈱¹,東理大理工²,東北工大³)

A biologic small molecule sensor fabricated from an electrode modified with a polymerized iron porphyrin and a polymer electrolyte membrane.

<u>Ryo Matsuoka</u>¹, Chihiro Kobayashi², Akihisa Kurosawa², Akemi Takahashi³, Shigeo Aoyagi¹, Tatsuo Aikawa², Takeshi Kondo², Shigenobu Kasai³, Makoto Yuasa² (Hokuto Denko Corporation¹, Tokyo University of Science², Tohoku Institute of Technology³)

1. 目的

 $O_2^-・$ から派生する活性酸素種 (ROS) や活性窒素種 (RNS) の一つである NO は非常に重要な生理活性物 質である。一方、それらの生成と消去の恒常性が崩れることにより、各種疾患を引き起こされることが指摘 されている¹⁾。さらに $O_2^-・$ と NO から、より高い酸化障害性を有する物質が生成されることも病態生理学な どの分野で大変注目されている。ROS と各種病態との関連性を明らかにする上で、生体内での濃度測定は非 常に重要であり、各基質の濃度測定技術の確立が切望されている。そこで本研究では、生体内での定量的か つ選択的な $O_2^-・$ および NO の同時濃度計測を可能とする生体内小分子センサーの構築を目的として、電解 質膜 / 鉄ポルフィリン錯体修飾電極の作製と性能評価を行った。

2. 実験

熱収縮チューブでシールした ϕ 0.3 mm のプラスチックフォームドカーボン (PFC) 電極を 2 本用意し、こ れを熱収縮チューブで固定することでデュアル型 PFC 電極を作製した。既報 ³に従って、デュアル型 PFC 電 極を鉄テトラキス(3-チエニル)ポルフィン (FeT3ThP) の電解重合により表面修飾した。その上に、妨害物質 である NO₂⁻、NO₃⁻による妨害電流を回避するために Nafion[®]膜を被覆することで生体内小分子センサーを作 製した。本センサーの評価として、フローセル法によりキサンチン (XAN)/キサンチンオキシターゼ (XOD) 系で発生させた O₂⁻・の検出能および、NO 発生剤として知られている *S*-ニトロソ-*N*-アセチル-_{DL}-ペニシルア ミン (SNAP) を用いて発生させた NO の検出能の確認を行った。

3. 結果および考察

XPS 測定により、689 eV 付近に F 1s 軌道のピーク が観測されたことから、FeT3ThP 修飾電極上に Nafion[®]膜が修飾されたことが確認できた。また、微 分パルスボルタモグラムで鉄の2価/3価に由来の ピークが確認されたため、鉄のレドックスサイクル が有効に働いていることが明らかとなった。NO₂⁻、 NO₃⁻による妨害物質試験では、Nafion[®]膜により妨 害電流を大幅に軽減することに成功したことが確認 できた。XAN/XOD 系および SNAP によるフローセ ル法により、O₂⁻・および NO を同時に発生させ、酸 化電流の増加量 (ΔI) として検出した(図1)。電流増 加量との関係をプロットした検量線に直線性があっ たため、O₂⁻・および NO を定量的に検出できること を確認した。以上より、本センサーは O₂⁻・および





NO を定量的にかつ同時に測定でき、Nafion®により選択性が向上したことが明らかとなった。

- 1) I. C. Mori and J. I. Schroeder, *Plant Physiology.*, **135**, 702–708 (2004).
- 2) M. Yuasa and K. Oyaizu, Curr. Org. Chem., 9, 1685–1697 (2005).

「Nafion®は、ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミテッド ライアビリティ カンパニーの登録商標」

カップ積層型カーボンナノファイバー電極表面での フルクトース脱水素酵素の配向性制御

〇小森喜久夫^{1,2}, 黄 佳杰², 水島奈美², 高 晟齊², 立間 徹², 酒井康行^{1,2} (東大院工¹, 東大生研²)

Controlled Fructose Dehydrogenase Orientation at the Cup-Stacked Carbon Nanofiber Electrode Surface K. Komori, J. Huang, N. Mizushima, S. Ko, T. Tatsuma, and Y. Sakai (Univ. of Tokyo)

1. 目的

カップ積層型カーボンナノファイバー(CSCNFs)は、グラフェンエ ッジを露出しているため、化学種の吸着や、化学種との電子移動に有利 なカーボンナノ材料の一つとして期待されている。一方、酵素を固定化 した直接電子移動型電気化学デバイスでは、酵素の吸着量や配向性が、 電流応答に大きな影響を及ぼすことが知られている。実際に、フルクト ース脱水素酵素(FDH)による D-フルクトースの触媒酸化電流応答は、 ヒドロキシル基末端の SAM 修飾金電極表面で促進されることが報告さ れている。しかしながら我々は、酸化処理によって CSCNF 表面に導入 した含酸素官能基の量を調整したところ、表面の酸素/炭素比(O/C 比) が小さくなるとともに、触媒酸化電流応答が促進されることが明らかに なっている(図1A)¹。そこで本研究では、酸化処理した CSCNF/GC 電極表面で FDH の配向性が制御されていることを確認するため、 CSCNF 表面での FDH 固定化量を明確にするとともに、CSCNFs と FDH との間の電子移動反応速度を定量的に解析した。



図1 (A) CV 計測により得られた+0.5 V vs. Ag|AgCl での FDH を経由した触媒酸化電流応 答のフルクトース濃度依存性と(B) FDH と CSCNF との間の電子移動反応速度定数の O/C 比依存性

2. 実験

合成した CSCNFs を大気雰囲気下で加熱処理することで、表面に含 ^{比依存性} 酸素官能基を導入した。窒素雰囲気下でさらに加熱することで、部分的に含酸素官能基を脱離させて3種類 の異なる含酸素官能基量を持つ CSCNFs を作製した²。XPS 測定により、O/C 比は 7.3、13.7、32.3%であった。 得られた CSCNFs を DMF に分散させた後、グラッシーカーボン (GC) 電極表面に滴下した (約 36 μ g cm⁻²)。 乾燥後、140 μ M FDH を含む McIlvaine 緩衝液 (pH 5.0) をさらに滴下して、12 h 静置させることにより、FDH を CSCNFs 表面に吸着させた。このときの吸着量を、BCA プロテインアッセイキットで調べた。

3. 結果および考察

CSCNF/GC 電極表面に吸着固定化された FDH の量を調べたところ、3 種類すべての CSCNFs について、1.0 ~ 5.0×10^{-8} mol cm⁻² であった。ここで用いた CSCNFs の比表面積は窒素吸着に基づく BET 法により 2.3×10^{6} cm² g⁻¹ であったことから、CSCNF 表面あたりの FDH 吸着量は、 $1.2 \sim 6.0 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² と見積もることがで きた。この値は、FDH の単層での理論吸着量(3.9×10^{-12} mol cm⁻²) よりも約2桁大きくなった。このことか ら、FDH は多層で吸着していることが明らかになった。ただし、FDH-FDH 間での直接電子授受は困難であ るため、CSCNF 表面に直接吸着している FDH のみが、電流応答に関与していることになる。

図1Aの結果に基づいて、反応速度論解析を行った。①電流応答の直線的な増加領域では、FDHによる D-フルクトースの酸化反応が、②電流応答の一定領域では、還元された FDH と CSCNFs との間の電子移動反応 が律速段階となる。①での反応速度は3種類の CSCNF/GC 電極で大きな違いは無かったものの、②では O/C 比が小さくなると、CSCNFs と FDH との間の電子移動反応速度定数が大きくなった(図1B)。CSCNFs 表面 での O/C 比が小さくなると、表面電荷量も小さくなり、このことが FDH を電子移動反応に有利な配向にさせ たことが明らかになった。

ここで得られた知見は、FDH を用いた電気化学バイオセンサのダイナミックレンジ向上につながるものと 期待される。

(1) 小森,黄,水島,立間,大竹,迫田,酒井,2015年電気化学秋季大会. 1B06 (2015).

(2) S. Ko, T. Tatsuma, A. Sakoda, Y. Sakai, and K. Komori, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 12209 (2014)

ヒドロキノンの多結晶金電極への吸着およびその電気化学特性への影響(2)

〇内藤久実¹, 家崎展一², 前田友梨¹, 安井孝志¹, 高田主岳¹ (名工大院工¹, 名工大工²)

Adsorption of Hydroquinone to Polycrystalline Gold Electrode and the Effect on Electrochemical Properties (2) <u>Kumi Naito</u>, Hirokazu Iezaki, Yuri Maeda, Takashi Yasui, and Kazutake Takada (Nagoya Inst. Tech.)

1. 目的

キノン類には様々な誘導体が存在し、生物学的・工業的に重要な役割を果たしている。キノン類の酸化還 元反応は、溶液のpHや緩衝能の有無により反応過程が大きく異なるため、未解明な点が多い。本研究ではこ れまでに、ヒドロキノン(QH₂)が多結晶金表面に吸着することを、CVおよび飛行時間型二次イオン質量分析 法(TOF-SIMS)を用いて評価してきており、5 mM QH₂水溶液に浸漬させた場合のQH₂の表面濃度は約9×10⁻¹¹ mol cm⁻²であった。さらに、吸着したQH₂が電極と溶液中のQH₂との電子移動を妨害している可能性も見出し た。今回は、QH₂吸着の速度論、および吸着したQH₂の脱離する電位について評価した。さらに、他の酸化還 元活性種の電子移動に対する吸着したQH₂の影響も評価した。

2. 実験

多結晶金ディスク電極(0.020 cm², BAS)を用い、アルミナ懸濁液で研磨し超音波洗浄した後、0.1 M H₂SO₄ 水溶液中で電気化学的に洗浄した。洗浄した金電極を5 mM QH₂を含む0.1 M NaClO₄水溶液(pH 5)に浸漬させ QH₂を吸着させた。その後、0.1 M NaClO₄水溶液に移してCV測定を行い、その酸化ピーク面積から表面濃度 を算出した。電気化学測定には研究室製の三又セルを用い、参照電極にはダブルジャンクション付きAg/AgCl、 対電極には白金巻線を用いた。

3. 結果および考察

5 mM QH₂を含む0.1 M NaClO₄水溶液への浸漬時間に対するQH₂の表面濃度プロットをFig. 1に示す。表面濃度は浸漬時間が9時間まではほぼ直線的に増加し、9時間以上ではばらつきが大きくなるものの、ほぼ平衡に達していると考えており、表面濃度の平均は約9×10⁻¹¹ mol cm⁻²であった。表面濃度のばらつきは、電極の結晶構造の違いによるものと考えている。また、9時間までの表面濃度におけるQH₂の吸着速度は約2×10⁻¹⁵ mol cm⁻² s⁻¹であった。

QH₂が吸着した電極に対して、0.1 M NaClO₄水溶液中において0~0.6 V vs. Ag/AgClの定電位を10分間印加した後の表面濃度を測定した。QH₂の酸化が起こらない電位(0~0.2 V)では、QH₂は吸着したままであったのに対し、QH₂の酸化が起こる電位(0.25~0.6 V)では、脱着することが確認された。吸着しているQH₂を酸化すると脱着する原因について、酸化反応に伴う分子構造の変化を考えている。また、TOF-SIMS測定により、酸化体であるベンゾキノン(BQ)は金へ吸着しないことが示されており、酸化してBQになると脱着すると考えている。

QH₂が吸着した電極を、5 mM K₄[Fe(CN)₆]あるいは アスコルビン酸を含む0.1 M NaClO₄水溶液中に移し てCV測定を行った。K₄[Fe(CN)₆]では、QH₂の吸着に より、酸化還元ピーク電位差が100から140 mVまで大 きくなり、電子移動が遅くなった。アスコルビン酸 の場合でも、QH₂の吸着により、酸化ピーク電位が320 から370 mVまで高くなり、電子移動が遅くなった。 Fe(CN)₆^{3-/4}の電子移動は外圏型電子反応であり、ア スコルビン酸は内圏型電子反応であるが、どちらの 場合においても電極表面に吸着したQH₂が溶液種の 電子移動を妨害した。この原因として、QH₂がグラッ シーカーボン電極と同様に炭素のsp²構造を持つため と考えている。今後は吸着の熱力学および速度論の 詳細な評価や、電子移動妨害のメカニズムの解明を 行っていく。



Fig. 1 Dependencies of surface coverage of QH₂ (Γ_{QH2}) adsorbed on gold electrode on immersion time in a 0.1 M NaClO₄ solution containing 5 mM QH₂.

PDMS 熱分解により作成した微小電極の SECM 探針としての評価

〇山田 弘, 安永 健司(防衛大)

SECM characterization of a PDMS Pyrolyzed nano-carbon electrode <u>Hiroshi Yamada</u> and Kenji Yasunaga (National Defense Academy)

1. 目的

走査電気化学顕微鏡(SECM)において、シアフォース¹やイオンコンダクタンス²を利用することによりプ ローブ試料間距離のナノメートルオーダーの制御が可能となってきており、SECM の解像度向上のため、微 細な電極を再現性良く、簡便に作成する必要性に迫られている.これまで、炭化水素の熱分解を利用し、微 小石英キャピラリの内側に炭素を析出させたナノカーボン電極などが知られている². 我々は、ポリジメチル シロキサン(PDMS)熱分解生成物を新たな電極材料として用いて

ナノ電極を作成し, SECM 探針としての評価を行った.

2. 実験

外形 1.5 mmの石英管 (Q150-75-10, Sutter 社) をプーラー (P-2000, Sutter 社) により先端外径が 0.1~0.5 um となるキャピラリを作成 した. 硬化前の PDMS (シルガード 184) をキャピラリ先端に少量 吸引した後、キャピラリを内径2mmの石英管に挿入し、キャピ ラリ内に水素を流した. キャピラリ外側の水素分圧が 4x103 Pa となるよう石英管内を減圧し,約 30℃/min の昇温速度で 900℃ま で石英管に巻いたニクロム線に電流を流して加熱した. このよう にして先端に PDMS 熱分解生成物が詰まった微小キャピラリを 得た. この微小キャピラリにベンゼン6 µL を入れ,再び石英管 に挿入し, キャピラリの後端に 5 mL のシリンジを, テフロンチ ューブを介して接続した.石英管内を水素で満たしたのち、ガス バーナーでゆるやかに加熱し、先端部分のベンゼンを揮発させ た. キャピラリ内のベンゼンの分圧が 2~2.5x10⁵ Pa となるよう キャピラリ後端に接続したシリンジで加圧した後、ベンゼンを 熱分解させて炭素を析出させた。キャピラリ内および石英管内 の圧力は気圧センサー(MPX5700DP, Freescale Semiconductor 社 および MIS-2500-015V, Metrodyne Micorsystem 社), 石英管内の 温度はシース K 型熱電対(1HKX613,チノー社)で測定した. 作成 したナノ電極は, 1.0 mM フェロセニルメチルトリメチルアンモ ニウム(FA⁺)水溶液中で白金およびガラス基板に電極を近接さ せ、アプローチカーブの測定を行った.未処理のキャピラリお よび電極の先端は SEM(JCM-6000, 日本電子社)で観察した.

3. 結果および考察

PDMS 熱分解生成物が詰まった微小キャピラリ内に KCl 水溶 液を入れ,キャピラリ先端のイオン電導度を測定したところ, 未処理のキャピラリの約 1/3 であった.このことから PDMS 熱 分解生成物は多孔質であることがわかった.また,キャピラリ



Fig. 1 Cyclic voltammogram of a p-PDMS nanoelectrode in 1.0 mM FA $^+$ /0.1 KCl at 50 mV/s. Inset: SEM image of the p-PDMS nanoelectrode after the measurements.



Fig. 2 Approach curves for a p-PDMS nano-electrode over a glass (black line) and a Pt (red line) substrates in 1.0 mM FA⁺/0.1 KCl. Inset: SEM image of a quartz capillary without modification.

外側にも先端から数ミクロンにわたって PDMS が付着するが,観測される定常電流値とキャピラリの先端径 はほぼ一致する(Fig. 1)ことから, PDMS 熱分解生成物は電極として機能するほど電気導電性は大きくないこ とがわかった. このことからベンゼンを熱分解させた際に PDMS 熱分解生成物の細孔にカーボンが析出し, 電極として機能すると考えられる. PDMS 熱分解(p-PDMS)ナノ電極のガラス(黒実線)および白金(赤実線)基板 へ近接させたときのアプローチカーブを Fig. 2 に示す. Fig. 2 に挿入した図は未処理のキャピラリの SEM 像 である. キャピラリの内径部分が電極として機能していると仮定し,実験値にあうようデジタルシミュレー ションにより電極径と RG を求めたところ, SEM で観察された内径および外径と一致した.

(1) Yamada, H., et al., Anal. Chem., 77, 1785 (2005).

(2) Takahashi, Y., et al., Angew. Chem., Int. Ed., 50, 9638 (2011).

白金微粒子触媒表面の「その場」分光観察の高感度化への試み

〇冨田 俊介, 岡島 武義, 北村 房男 (東京工業大学物質理工学院応用化学系)

An approach to high-sensitive in situ infrared spectroscopic observation of nano-Pt catalyst surface <u>Shunsuke Tomita</u>, Takeyoshi Okajima, and Fusao Kitamura (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

現在、白金担持カーボンに代表される金属微粒子触媒は燃料電 池をはじめ、様々な分野で利用されており、さらなる触媒活性の 向上を目指した研究・開発が盛んに行われている。しかし、触媒 表面で起こっている詳細な反応については未だ解明できていない ものも多い。触媒表面で進行する詳細なプロセスを解明すること は、より高活性な触媒設計の指針として非常に重要である。表面 増強赤外吸収分光法 (Surface enhanced infrared absorption spectroscopy: SEIRAS)は、そうした「その場」測定に適した数少な い手法の一つであるが、本研究ではこの測定原理に基づき、担持 触媒表面で進行する反応をより高感度に捉える手法の開発を目指 した。

2. 実験

触媒の電気化学測定および分光測定は3電極系で行った。作用 極には、ナフィオン分散液と Pt/C (TEC10E50E,田中貴金属工業) 分散水溶液を任意の体積比で混合したインクを調製し、半円筒形 Si プリズムの底面上に真空蒸着装置を用いて作製した厚さ 20 nm の Au 薄膜上にキャストして作製した(Pt/C)/Au/Si 電極を用いた。 補助電極には白金線、参照極はKCI飽和のAg |AgCl 電極を用いた。 測定手法としてはサイクリックボルタンメトリー(CV 法)、電気化 学測定法、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)、走査型電子顕微鏡(SEM)、 エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 0.5 M 硫酸水溶液中における(Pt/C)/Au/Si 電極の CV 図を 示した。電極面積が大きいので波形が多少歪んでいるが、約 0.2 V 以下の領域に水素の吸脱着波が確認できる。一方 Fig. 2 には、Fig. 1 と同様にして作製した電極を用いて 0 V から-0.280 V まで電位を変 化さて得られた SEIRA スペクトルである。2100~2000 cm⁻¹に明瞭 な吸収バンドが観測された。このバンドは電位を負にするほど強 度が増すことから、白金原子上に吸着した原子状の水素による振 動スペクトル[v(Pt-H)バンド]⁽¹⁾に帰属される。SEIRAS による電場 増強効果により、Pt 微粒子表面吸着種からの微小なシグナルが捉 えられたものと考えられる。さらに高感度な測定を目指し、担持 触媒層中に金ナノ粒子を分散させた系についても報告する予定で ある。

 Kenji Kunimatu, Takahiro Senzaki, Gabor Samjeske, Minoru Tsushima, Masatoshi Osawa, J. Electrochimica Acta. 52, 5715-5724 (2007).



Fig. 1. Cyclic voltammogram obtained at (Pt/C)/Au/Si electrode in 0.5 M H₂SO₄ solution. Sweep rate was 0.1 V s⁻¹.



Fig. 2. Potential dependence of the SEIRA spectra obtained at (Pt/C)/Au/Si electrode in 0.5 M H₂SO₄.

単一白金原子担持有機構造体による水素酸化触媒能とその酸素耐性

〇神谷和秀^{1,2}, 釜井亮³, 橋本和仁⁴, 中西周次¹(大阪大¹, JST さきがけ², 東京大³, 物材研⁴)

Single Platinum-Loaded Covalent Triazine Frameworks for the Hydrogen Oxidation Reaction <u>Kazuhide Kamiya</u>,^{1,2} Ryo Kamai, ³ Kazuhide Hashimoto ⁴ and Shuji Nakanishi¹ (Osaka Univ.,¹ JST-PRESTO², Univ. Tokyo³, NIMS⁴)

1. 目的

現在、燃料電池のアノード反応である水素酸化を最も効率的に触媒する材料は白金(Pt)、特に白金ナノ粒子(PtNP)であるが、Ptは希少で高価なため、その使用量の低減が喫緊の課題である。さらに、PtNPは水素酸化反応だけでなく、酸素還元にも高い活性を有するが、燃料電池の停止時には燃料極側にわずかに酸素が 混入し、起動時に PtNP アノード上で水素酸化に加えて酸素還元が進行することでアノード/カソードが逆転 し、空気極の担体であるカーボンの酸化腐食が引き起こされる。つまり、アノード触媒は酸素耐性を有する ことが望ましい。

この白金使用量低減と酸素耐性の2つの要件を満たす触媒材料として、発表者らは単一白金原子(Pt1)に 着目した。Pt1は有効白金原子数を最大にまで高めることができ、さらに、白金上での酸素還元メカニズムが 隣り合った原子上へのブリッジ吸着を経由することを考えると、Pt1上では酸素還元反応の進行がPtNPと比 較して著しく遅くなると期待される。しかし、Pt1は表面エネルギーが大きく容易に凝集してしまうため、電 極触媒材料としての報告はほとんどなかった。

こうした背景を考慮し、本研究では Pt1 を担持する基材として、多孔質構造を有する架橋性高分子材料で ある共有結合性トリアジン構造体(Covalent Triazine Framework; CTF)に着目した。CTF はその細孔内に孤 立電子対を有した窒素原子を高密度で含有することから、配位結合を介して単核金属原子を高密度安定担持 することのできる有力な候補材料である。そこで本研究では、CTF の細孔内に高密度に存在する窒素に配位 結合によってPt1を安定的に担持することで、酸素耐性を有する水素酸化触媒として機能させようと考えた。

2. 実験

CTF は既報に従い、2,6-ジシアノピリジンをモノマーに用いて塩化亜鉛の溶融塩中でカーボンブラック上に 重合した。白金は塩化白金(IV)酸中での含侵法により担持した(Pt-CTF)。触媒とナフィオンを混合し、グラ ッシーカーボン上に塗布、乾燥することで電極とした。

3. 結果および考察

CTF に担持された白金が単核状態で存在していることは透過電子 顕微鏡と X 線吸収微細構造で確認している[1,2]。Figure 1 に 3 wt% Pt-CTF および白金を担持していない CTF で測定した水素酸化反応の 電流-電位曲線を示す。0 V vs RHE から水素酸化に由来する電流が確 認される。また、この水素酸化電流は白金を担持していない場合は全 く確認されなかった。また、電気化学測定後の試料の白金の状態を解 析した結果、単核状態が維持されていることが確認された。これらの 結果は単核白金が水素酸化の活性中心として機能していることを示 している。また、3 wt% Pt-CTF と 20 wt% Pt/C を比較すると、1/5 以 下の Pt 担持総量であるにも関わらず、Pt-CTF は Pt/C と同等の水素酸 化電流が確認される。この結果は CTF によって白金を単原子化する ことで、水素酸化反応に必要な白金量を大幅に低減できること示して いる[2]。



Figure 1 Polarization curves of 2.8 wt% Pt-CTF, 20 wt% Pt/C, and 3.0 wt% Pt/C for the HOR (scan rate 1 mVs⁻¹, rotational rate 2500 rpm)

また、ここでは示していないが、同等の水素酸化活性を示した 3 wt % Pt-CTF と 20 wt Pt/C の酸素還元活性 を比較したところ、Pt-CTF の 0.6 V での酸素還元電流は Pt/C のそれと比較して約 1/5 程度となった。これは 期待したように Pt-CTF が高い酸素耐性を有していることを示している。

(1) K. Kamiya, R. Kamai, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, Nat. Commun. Soc. 5, 5040 (2014).

(2) R. Kamai, K. Kamiya, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, Angew. Chem. Int. Ed.: 55, 13184 (2016).

O建部友実¹,山村修平¹,原田隆史¹,神谷和秀¹⁻²,中西周次¹(大阪大¹,JST さきがけ²)

Selective nitrate reduction on local-cell catalysts using Metal doped Covalent Triazine Frameworks. <u>Tomomi Tatebe</u>,¹ Shuhei Yamamura,¹Takashi Harada,¹Kazuhide Kamiya,¹ and Nakanishi shuji¹, (Osaka Univ.¹, JST <u>PRESTO²</u>)

1. 目的

導電性基板内の電子移動を介して空間的 に離れた場所で一対の酸化・還元反応が進行 する系を局部電池といい、金属腐食の原因と して知られている。任意の酸化・還元反応の 組合せで局部電池系を構築できれば、物質変 換のための酸化還元触媒(局部電池触媒)と して機能させることができる。そのためには、 望んだ酸化もしくは還元反応のみを進行さ せる半反応触媒が必要となる。

この反応選択性を示す半反応触媒として、 我々のグループが電極触媒として研究して きた金属担持共有結合性トリアジン構造体 (CTF)が有望な材料である。これまでに白金 担持 CTF(Pt-CTF)では、水素を高効率に酸化



Figure 1 Schematics of (a) metal-doped CTF and (b) a local-cell catalyst for the selective reduction of $NO_3^{\text{-}}$ to N_2O

することが可能だが、バルク白金上で進行する酸素還元および硝酸還元などの反応に対しては不活性である ことが明らかになっている¹。一方で、銅担持 CTF(Cu-CTF)は硝酸還元反応において、亜酸化窒素(N₂O)を選 択的に生成することを見出している²。これらの特徴を活かし、Pt-CTFをアノードに、Cu-CTFをカソードに 用いた局部電池触媒(Figure 1)を構築し、水素を還元剤に用いた硝酸選択還元反応を駆動させようと考えた。

2. 実験

Pt-CTF および Cu-CTF は既報に従い合成した^{1,3}。これらの半反応触媒をナフィオンイオノマーによってグ ラッシーカーボン電極に担持することで局部電池触媒とした。硝酸還元活性は水素ガスを飽和させた 0.1M HClO₄ 水溶液に¹⁵N で標識された硝酸ナトリウムを加えた溶液を用いて評価した。反応生成物の検出にはガ スクロマトグラフィ質量分析計および、アンモニア比色定量法を用いた。

3. 結果および考察

局部電池触媒の合成に先立ち、Pt-CTFによる水素酸化 反応、および Cu-CTFによる硝酸還元反応をそれぞれ負 極、および正極反応とした二電極系において起電力が得 られる、つまり局部電池触媒を構築した場合に反応が自 発的に進行することを確認した。続いて、導電性炭素基 板上に(a) Cu-CTF(b) Pt-CTF および(c) Cu-CTF/Pt-CTF(1:1 の比で混合)を担持し、これらを水素と硝酸イオンが共に 溶存する 0.1 M HClO4 に静置した。Figure 2 にこのとき得 られた硝酸還元反応の生成物量を示す。(c)の両触媒を 組み合わせたときでは、(a)、(b)で示したそれぞれの触 媒のみを用いた場合と比較して数十倍もの N₂O の生成 が確認され、その選択率は約 85%にも達した。これらの 結果は、Figure 1 で図示した局部電池触媒によって、選 択的硝酸還元反応が進行したことを示している。

R. Kamai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 13184 (2016)
 T. Yoshioka *et al.*, *J. Phys. Chem. C.* **120**, 15729 (2016)
 K. Kamiya *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 5040 (2014)



Figure 2 Products of NO_3^- reduction on (a)Cu-CTF, (b) Pt-CTF and (c) Cu-CTF/Pt-CTF. Reaction time : 48 h, NO_3^- concentration : 0.1 M

セリア薄膜修飾金電極の電気化学特性

OBatbuyan Munkh Od, 岡島 武義, 北村 房男 (東京工業大学物質理工学院応用化学系)

Electrochemical Properties of Ceria-thin film deposited Gold Electrode Batbuyan Munkh Od, Takeyoshi Okajima, and Fusao Kitamura (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

セリア(CeO₂)は蛍石型の結晶構造をとるため、格子中に酸素欠陥が生じやすく、高いイオン伝導性と酸素 ストレージ能を示す。このような性質から、近年では固体高分子形燃料電池の電極触媒における助触媒とし て注目を集め、その作製法と特性について様々な研究が行われている。しかし、セリアを用いた電極での反 応中における役割や具体的な反応メカニズムはまだ解明されておらず、また、電気伝導性の改善にも課題が 残されている。本研究では、電気化学法を用いて金電極上に作製したセリア薄膜(CeO_x)および、酸化グラフ エン(GO)を導入した複合薄膜(CeO_x/RGO)の電気化学特性を調べることにより、酸化還元メカニズムの解明と 薄膜の電気伝導性の向上を目的とした。

2. 実験

作用極に多結晶金ディスク(直径 3 mm)、補助電極に白金巻線、そして参照電極に銀 | 塩化銀電極を用いる 三電極系で薄膜の電解析出および電気化学測定を行った。金電極はアルミナ粉(粉径 0.1 および 0.05 μm)で研 磨した後、Milli-Q水中で超音波洗浄を行ってから電気化学的前処理を施した。セリア薄膜を作製する場合は、 0.1 M KNO3 を支持電解質として水溶液中に任意の濃度の Ce(NO3)3・6H2O を溶解させた電解液中で定電位法 により行った。一方、GO を導入したセリア薄膜を作製する場合は、0.1 M LiNO3 を支持電解質として水溶液 中に任意の濃度の Ce(NO3)3・6H2O と GO (G-21S, EMJAPAN CO., LTD.)を添加した電解液中で電位走査法によ り行った。これらの薄膜修飾電極の特性を電気化学測定法、「その場」発光スペクトル測定、走査型電子顕微 鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)を用いて評価した。

3. 結果および考察

作製したセリア薄膜の塩基性水溶液(pH 10~14)中におけるサイ クリックボルタモグラム(CV)および、ピークの中点から求めた式 量電位(E⁰)と pH との関係を図 1 に示した。E⁰は溶液の pH に対し てほぼ線形関係を示し、その勾配(-0.0744 V/pH)よりセリウムの酸 化還元反応に伴い、水酸化物イオン(OH)の出入りが起こっている と考えられる。すなわちこの pH 領域では、セリアの一部は水酸化 セリウムとなって存在していると考えられる⁽¹⁾。

三価の Ce³⁺は 4f 軌道に一つの電子を持っており、紫外線の照射 により 4f から 5d 軌道に励起され、基底状態に戻る際に 420 nm 付 近に幅広いバンド構造を持つ発光スペクトルを示す。一方、Ce⁴⁺ は 4f 軌道に電子を持たないため、このような発光スペクトルを示 さない⁽²⁾。そこで、波長 366 nm の紫外線を照射しながら、電位を (A): -0.20 V から-1.00 V に、そして折返して(B): -0.80 V から-0.20 V まで変えて電極からの発光を観測した(図 2)。その結果、電位を 負側に変えた時、-0.60 V 付近から Ce³⁺に由来する発光が観察され、 電位を折返して正側に変えると-0.40 V 付近でこの発光は見られな くなった。この結果は、先に示した CV の電位依存性とよい一致を 示していることから、観測されたレドックス応答が Ce^{3+/4+}に基づく ものであると確認された。講演では、GO を混合した薄膜の挙動に ついても報告する予定である。

- (1) S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, and J. O. Stoffer, *J. Elecrtochem. Soc.*, **149**, C623 (2002).
- (2) M. Yamaga, Y. Tanii, N. Kodama, T. Takahashi, M. Honda, *Phys. Rev.*, **B65**, 235108 (2002).



図 1. 種々の pH の水溶液中における CV 図および、 E^0 と溶液 pH との関係。



図 2. 0.1 M NaOH 水溶液中で得られ た「その場」発光スペクトルの電位 依存性。

パラジウム-セリア複合触媒の作製と特性評価

〇川瀬 亮太郎,岡島 武義,北村 房男(東京工業大学物質理工学院応用化学系)

Preparation and Characterization of Palladium-Ceria Composite Electrode Catalysts <u>Ryotaro Kawase</u>, Takeyoshi Okajima, and Fusao Kitamura (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

近年,地球温暖化や化石燃料の枯渇などが問題視されており,固体高分子形燃料電池(PEFC)はこれらの 問題解決手段の一つとして期待されている.しかし,PEFCの電極触媒に広く用いられている白金(Pt)は高 コストであり,白金の複合触媒や白金代替触媒について研究が盛んに行われている.中でも,パラジウム(Pd) は白金よりも安価で類似の性質を示し,代替触媒として注目されている.一方,自動車の三元触媒としてよ く用いられているセリア(CeO₂)は安価で,酸素貯蔵能(OSC)を有することが知られている.先行研究で は、白金とセリアを複合化することで触媒活性の向上が確認されている.これは、セリアのOSCが白金に有 効に働いているためだと考えられているが,詳細についてはまだ検討が必要である.そこで本研究では、常 温常圧下で簡便に実施できる電気化学的手法¹を用いることで,パラジウムーセリア複合触媒を作製し,表面 観察および酸素還元反応(ORR)に対する触媒特性の評価を行った.

2. 実験

複合触媒の電解法による作製,および電気化学測定は3 電極系で行った.作用極にはGC または白金ディスク電極,補助電極には白金線,参照電極にはKCl 飽和のAg | AgCl 電極を用いた.電解析出にはH型のセルを用い,NaCl および NaNO3を支持電解質とした水溶液中に任意の濃度の PdCl₂ と Ce(NO₃)3を溶解させた 電解液中で電位掃引法,または定電位法により行った.これらの電極の特性を電気化学測定法,走査型電子 顕微鏡(SEM),エネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いて評価した.

3. 結果および考察

複合触媒の作製に当たり、まず支持電解質に関して検討 を行った. Pd およびセリアの前駆体にはそれぞれ塩化物イ オンや硝酸イオンが含まれているため、最初にそれぞれの アニオンに合わせた支持電解質を用いた. 硝酸イオンのみ を用いると、Pd が錯形成せずに沈殿してしまう一方、塩化 物イオンのみを用いると、作製した電極の安定性が低く, 得られた ORR 活性は低かった. ところが, NaCl と NaNO3 の混合電解質を用いると,安定した特性を持つ電極が得ら れ,ORR 測定では4電子反応が確認された.次に前駆体の 濃度比の検討を行った. PdCl2 と Ce(NO3)3の比を, 1:0.5,1: 1,1:2,1:5,1:10(すべてmM)と変化させて電極を作製し, ORR 測定を行ったところ, 最適な濃度比は PdCl₂: Ce(NO₃)₃ =1:5 であることがわかった.図1に, PdCl₂: Ce(NO₃)₃=1: 5の比で作製した Pd/CeOx/GC 電極で ORR を行った際の対 流ボルタモグラムを示した. Koutecky-Levich 式に基づく解 析の結果,反応電子数nはほぼ4,反応速度定数kは8.03 ×10⁻² cm s⁻¹となった.



図1:O₂飽和の0.1 M HClO₄水溶液中における Pd/CeOx/GC 電極の対流ボルタモグラムと Koutecky-Levich プロット

(1) Y. Kozu, S. Kawashima, F. Kitamura, J. Solid State Electrochem., 17, (2013) 761-765.

多核金属錯体埋込型カーボン電極触媒における in situ XAFS 測定

O松原直啓¹, 武藤毬佳¹, 加藤優^{1,2}, 八木一三^{1,2} (北海道大学¹、GREEN²)

In situ XAFS of Electrocatalysts with Multinuclear Metal Carbon Complex Naohiro Matsubara¹, Marika Muto¹, Masaru Kato^{1,2}, Ichizo Yagi^{1,2} (Hokkaido University¹, GREEN²)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードで起こる酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)においては白金系合金触媒(PGM)が用いられている。しかし、白金は埋蔵量が限られ、その希少性から高価であるため、PEFCの低コスト化、及び普及のためにはPGM に替わる安価で高活性な非貴金属酸素還元触媒の開発が強く望まれている。近年、金属錯体カーボン系 ORR 触媒が非白金系触媒として盛んに研究されている。^[1,2,3]しかしながら、ORR における電極触媒中の反応サイト構造の理解は未だ十分には進んでいない。X 線吸収微細構造(XAFS)測定は元素選択性が高く、反応サイトの局所構造を解析可能である。また、*in situ* 測定を行うことで触媒活性中の金属元素状態を測定することができる。そこで本研究では、新規非白金系 ORR 触媒として多核銅錯体と酸化グラフェン(GO)を出発物質として高温加熱処理した触媒を合成し、合成した触媒の ORR 活性の測定ならびに *in situ* XAFS 測定を行った。



Fig. 1 Cutrz の構造

2. 実験

塩化銅と 1,2,4-トリアゾール(trz)から Fig.1 に示す多核銅錯体([Cu₃(trz)₃(μ -OH)]Cl₂・6H₂O: Cutrz)^[4]また、黒 鉛から GO^[5]を既知の方法で調製した。得られた銅錯体と GO を混合し、短時間高温加熱(1000 °C 45 秒)した。 さらに、酸性溶液中で撹拌し金属銅を除去した後に、Cu イオンを補填するために塩化銅溶液中で撹拌するこ とで触媒 r[Cutrz/GO]を合成した。r[Cutrz/GO]、Nafion 分散液及びエタノール混合溶液をグラッシーカーボン 電極上に滴下し作用極を作製した。0.1 M NaClO₄を含む 0.04 M Britton-Robinson バッファー (pH7) 中、酸素 雰囲気下で回転ディスク電極(RDE)を用いてリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定を行い、ORR 活性を 測定した。また、r[Cutrz/GO]の *in situ* XAFS 測定は窒素及び酸素下で行い、また電位は+1.0、+0.4 及び 0 V vs. RHE において測定した。さらに、測定手法は蛍光法であり、Cu K 吸収端を測定した。測定場所は SPring-8(BL14B1)及び KEK-PF(BL9C)である。

3. 結果および考察

調製した r[Cutrz/GO]の ORR 活性を LSV により測定したところ、ORR 開始電位は+0.81 vs. RHE であった。*In situ* XAFS 測定をした結果、窒素雰囲気下において、XANES スペクトルの電位変化はみられなかった。酸素下において XANES スペクトル及び EXAFS 振動で電位依存性がみられた。Fig.2 に示したスペクトルは EXAFS 振動をフーリエ変換したものであり、そこからCu 配位数や原子間距離を見積もった結果、+1.0 V vs. RHE に対し 0 V vs. RHE では Cu 配位数の増加や Cu、Cu 間距離短縮といった変化がみられた。これらのことから酸素と電子の共存下において触媒が活性化され、構造変化した可能性が示唆される。



Fig. 2 r[Cutrz/GO]の酸素雰囲気下に おける Cu K 吸収端 FT-EXAFS の電 位依存性

【参考文献】

- [1] K. Kamiya, K. Hashimoto, S. Nakanishi, Chem. Commun., 48, 10213-10215(2012).
- [2] M. Kato, T. Murotani, I. Yagi, Chem. Lett., 45, 1213-1215 (2016).
- [3] M. Kato et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 8638-8641 (2015).
- [4] T. Yamada, G. Maruta, S. Takeda, Chem. Commun. , 47, 653-655 (2011).
- [5] D, C. Marcano et al., ACS NANO, 4, 480 6-4814 (2010).

コバルト含有カーボン電極触媒の調製とその酸素還元活性の評価

〇米内 翼¹, 加藤 優^{1,2}, 八木 一三^{1,2} (北海道大学¹, GREEN²)

Preparation of the Cobalt-Containing Carbon Electrocatalysts and Evaluation Its Oxygen Reduction Reaction Activity <u>Tsubasa Yoneuchi</u>,¹ Masaru Kato,^{1,2} and Ichizo Yagi^{1,2} (Hokkaido Univ.,¹ GREEN²)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は低動作温度,小型化可能等の利点から最も期待され実用化が進められている。PEFCでは、カソードの酸素還元反応(ORR)に由来する活性化過電圧が大きいため、エネルギー損失を避けられない。現在、PEFCの触媒層には活性化過電圧低下のために高活性な白金もしくはその合金が用いられている。希少金属である白金は、製品コストに直結し普及の阻害要因となる。また、ORRの副生成物である過酸化水素によってPEFC中の固体高分子膜が分解することが知られている。そのため、高いORR活性および低い過酸化水素発生量を示す非白金系電極触媒の開発が強く望まれる。近年、カーボン材料と遷移金属をベースとした酸素還元電極触媒が盛んに研究されており、白金系合金触媒と同等あるいはそれ以上のORR活性を示すことが知られている^{1.2}。本研究では、白金系合金触媒に替わる電極触媒の開発を目指し、カチオン性(Co⁺)およびアニオン性部位(Co⁻)からなる対面型コバルトポルフィリン³(Fig. 1)と酸化グラフェン⁴(GO)の混合物を短時間加熱処理することでコバルト含有カーボン電極触媒を調製し、ORR活性を評価した。



co-facial cobalt porphyrin.

2. 実験

Co⁺, Co⁻ および GO の混合物をアルゴン雰囲気下において 900℃, 45 秒の条件で加熱処理を行い, 触媒 r[Co⁺/Co⁻/GO]を調製した。得られた触媒をグラッシーカーボン電極上に固定したものを作用極とし, 対極に 白金電極, 参照極に銀-塩化銀電極を用いて, 0.1 M 過塩素酸水溶液中, 酸素雰囲気下において回転リングデ ィスク電極を用いたリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定によって ORR 活性を評価した。また, 電 極触媒構造の解明を目的に, X 線光電子分光法(XPS)をはじめとする種々の機器分析を行った。

3. 結果および考察

触媒 r[Co⁺/Co⁻/GO]および各コントロール触媒が示す ORR 活性の評価 結果を Fig. 2 に示した。錯体の物質量を同一にして Co⁺, Co⁻ それぞれ を GO と加熱処理した触媒 (r[Co⁺/GO], r[Co⁻/GO]) よりも触媒 r[Co⁺/Co ⁻/GO]が最も高い ORR 活性を示した。また,配位子のみを GO と加熱処 理した触媒 (r[L⁺/L⁻/GO]) よりも高い ORR 活性を示した。以上のこと から,ORR 活性の向上にはアニオン性部位とカチオン性部位の両方が 必須であり,N-doped Carbon のみの寄与ではないことを示唆した。Fig. 2 の電流値を用いて触媒の過酸化水素発生率を算出した結果,r[Co⁺/Co⁻/GO]が最も低い値を示し,+0.4 V vs. RHE 以下の電位範囲において 10% 程度であった。この結果から,アニオン性部位とカチオン性部位の両方 を GO と加熱処理することで過酸化水素発生率が抑えられたことを示 唆した。XPS N 1*s* 領域においてピーク分離を行った結果,孤立電子対 を有する Pyridinic N および Pyrrolic N が主な窒素種であったことから, これらの化学種が金属原子の保持に寄与していることを示唆した。

(1) G. Wu et al., Science, **332**, 443–447(2011).

- (2) K. Kamiya et al., Chem. Commun., 48, 10213-10215(2012).
- (3) A. J. Olaya et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 498-506(2012).
- (4) D. C. Marcano et al., ACS Nano, 4, 4806-4814(2010).



Fig. 2 (a) Polarization curves and (b) ring currents of electrocatalysts for the ORR.

プラズマ化学気相成長法を用いた表面改質による酸素還元活性の高いアモルファス カーボン薄膜の創製と活性点の解明

O脇 優太,大友 慎平, 岡藤 圭吾,清水 優太, 楢木野 宏, 本多 謙介(山口大)

Fabrication of Amorphous Carbon Thin Films with High Oxygen Reduction Reaction Activity by Surface Functionalization Employing Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition and Clarification of its Active Sites <u>Yuta Waki</u>, Shimpei Otomo, Keigo Okahuji, Yuta Shimizu, Hiroshi Naragino, and Honda Kensuke (Yamaguchi Univ.)

1. 目的

現代社会において、クリーンで高効率な発電デバイスが求められ ており、その一つに燃料電池がある。燃料電池の正極には酸素還元 反応(ORR)活性の高い白金を用いるのが一般的であるが、有機物に よって被毒されるため、長期作動信頼性が低い。現在、グラファイ ト骨格に窒素含有官能基を導入した炭素材料が高い ORR 活性を示 すため、高コストな白金に替わる材料として注目されている¹。し かし、報告されている炭素触媒はグラファイトを主成分とした材料 であるため、作動中に酸化消耗を起こす。さらに、粉末状であるこ とから、集電体に固定化してセルを構成する必要があるため、作動 中に脱落するなど耐久性に問題がある。そこで本研究では、アモル ファスカーボン(a-C)薄膜に注目した。a-C 薄膜は sp²炭素と sp³炭素 から成るアモルファス材料であり、強酸に対しても高い耐腐食性を 示す²。そのため、a-C の sp²部位に ORR の活性点を導入すること で、高い ORR 活性と a-C が本来の示す高い化学的安定性を併せ持 った電極材料の創製が期待できる。本研究では、プラズマ化学気相 成長(CVD)法より、a-C 薄膜中のグラファイト骨格に酸素含有官能 基を導入し、ORR 活性の高い電極材料を実現とその活性点を解明 することを目的とした。

2. 実験

アセトニトリルおよびピリジンの混合溶液を原料として、プラズ マ CVD 法(Samco Inc., BP-1)により a-C 膜を導電性 Si (111)基板上に 成膜した。作製した a-C 薄膜の酸素含有官能基の導入量は、X 線光 電子分光(XPS)(Thermo Scientific Inc., K-Alpha)により得られた C 1s ピークを波形分離することで算出した。燃料電池の正極としての ORR 活性は、酸素飽和させた 0.1 M KOH 溶液中において回転ディ スク電極(RDE)(Hokuto Denko Co., 回転電極装置:HR-201, 202、ポテ ンショ/ガルバノスタット:HSV-100)を用いた対流ボルタモグラムか ら評価した。

3. 結果および考察

Table 1 に r.f.出力を変化させて作製した a-C 薄膜の XPS C 1s ピークより得られた酸素含有官能基量および 対流ボルタモグラムにより得られた ORR に対する反応性(Onset 電位、反応電子数)を示す。成膜時の r.f.出力 が 75 W の a-C 薄膜ではキノン類(C=O)が観測されないのに対し、150 W ではキノン類の存在が確認された。 また、150 W から 350 W へ上昇した際、さらにカルボキシル基(COOH)が a-C 薄膜表面に導入されることが判 明した。Fig. 2 に作製した a-C 薄膜の対流ボルタモグラムを示す。75 W において作製した a-C 薄膜は ORR 活 性に由来する還元電流は観測されないが、150 W では ORR の反応電子数が約 2(すなわち 2 電子還元活性)に 相当する電流が観測された。この結果より、2 電子還元の活性点はキノン類であると推測される³。また、350 W において作製した a-C 薄膜は 2 段階目の 2 電子還元活性(合計 4 電子還元)を示した。これより、カルボキ シル基が 2 段階目の 2 電子還元に関与することが示唆される。この 2 段階目の 2 電子還元については、150 W で作製した a-C 薄膜表面を大気中熱処理によりカルボキシル基を修飾した電極においても活性が発現するこ とが確認できている。350 W の電極における ORR の Onset 電位は 0.84 V vs. RHE であり、酸素含有官能基を 導入したカーボンナノチューブよりも 0.03 V 貴電位側に位置し⁴、高活性な電極である。さらに、ORR 活性 は 20 時間の連続測定においても 5.2 %程度の電流値の低下に留まり、高い耐久性を有することが判明した。 以上より、プラズマ CVD 法を用いて、a-C 薄膜に酸素含有官能基を導入することにより、ORR の過電圧が低 く(起電力の高い)、高い ORR 活性を有し、耐久性の高い電極材料の具現化に成功した。さらに、2 段階目の 2 電子還元活性は、カルボキシル基が重要な役割を果たすことが明らかになった。

(1) H. Wang et al., ACS Catal. 2, 781 (2012).

(2) K. Honda et al., J. Electrochem. Soc. 161, B207 (2014).

(3) E.Yeager, J. Mol. Catal. 38, 5 (1986).

(4) Y Zhang et al., Nano Res. 8, 502 (2015).

Table 1 r.f.出力に対する酸素含有官能基の 導入量と ORR 活性の変化。

r. f. power (W)	XPS C=O (atom%)	XPS COOH (atom%)	Onset potential (V vs. RHE)	Number of electron					
75	-	-	0.56	0.57					
150	3.51	-	0.67	2.08					
350	4.83	4.00	0.84	3.03					



Fig. 2 RDE による酸素含有官能基を導入 した a-C 電極の対流ボルタモグラム(走査 速度 5 mV/s, 電極回転速度 500 rpm).

ITO 電極への Ag の電解メッキと電解溶出

〇伊藤 暉¹, 青木 純¹, 渡邉茂樹²(名エ大院エ¹, トヨタ紡織²)

Electroplating and Electrodissolution of Ag on the ITO electrode Akira Ito,¹ Atsushi Aoki,¹ and Shigeki Watanabe² (Nagoya Inst. of Tech.,¹ Toyota Boshoku.²)

1. 目的

ITO 電極上への Ag の電解メッキおよび電解溶出により鏡面と透明なガラスを可逆的に切り替えられる電気化学デバイスが小林等によって報告[1]され、調光ガラスやスマートウィンドウとして期待されている。本研究では、電解メッキ浴の組成や溶媒を種々検討することで電解メッキ過程および電解溶出過程を詳細に検討し、両過程に適した電解浴の探査を行った。

2. 実験

電解メッキ浴の溶媒にはアセトニトリルとイオン液体の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフル オロメチルスルホニル)イミド(EMIMTFSI)を用いた。初めに浴組成が0.2 M AgNO₃/2 mL アセトニトリル/4 mL EMIMTFSI で定電流にて電解メッキ及び電解溶出を行った。次に、非シアン系電解浴の配位子として用い られる2-ヒドロキシピリジン(2-HP)を0.4M 添加して同様に行った。また、ITO 電極上に高電流を短時間印加 してストライクメッキを行い、その後に定電流電解メッキを行った。さらに Ag⁺の代わりに Pd²⁺ストライクメ ッキにて Pd ナノ微粒子膜を形成後、Ag の電解メッキを行った。それぞれのサイクリックボルタンメトリー、 クロノポテンショグラム、光学及び電子顕微鏡観察を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に-4mA/cm²の定電流を 100 秒印加したときの各クロノポテンショグラムを示す。各裕とも-0.2V vs Ag/Ag⁺付近の低い過電圧において Ag⁺が還元されており、電解時間内において電解電位の変化が小さいことから Ag⁺の物質供給は十分である。Fig.2 にメッキ膜の光学写真を示した。Ag⁺のみで電解メッキを行うと、白色 膜が形成され、2-HP を添加すると黄色鏡面となり、Ag⁺および Pd²⁺でストライクメッキ後に 2-HP 共存下では Ag 鏡面膜が形成された。それらの SEM 像 (Fig.3) から Ag⁺のみでは Ag は一面に均一には析出せず、微粒子状 に成長した結果、光散乱により白色となっている。一方、ストライクメッキ後 2-HP 共存下で電解メッキを行うと、平板状の結晶が形成され、全面を覆うことで Ag 鏡面が形成された。次に+1mA/cm²の定電流での電解溶 出過程を Fig.4 に示す。+0.1V vs Ag/Ag+付近で電解溶出が行われ、Ag の枯渇に伴い電位が+1V 以上に上昇した。2-HP が存在すると、電解溶出時に ITO 上に残留物が残り、元の透明には戻らなかった。また、電解酸化 後、メッキ浴が濃い黄色となってしまった。これは 2-ヒドロキシピリジンが酸化されたためと推測される。現在電解溶出過程での残留物およびメッキ浴の着色の除去について検討中である。







Fig4. Electrodissolution of Ag films.

Fig2. Photograph of Ag films. Fig3. SEM images of Ag film with and without 2-HP. (1) S.Araki, K.Nakamura, K.Kobayashi, A.Tsuboi and N.Kobayashi, *Adv.Mater.*, **24**, OP122(2012).

平滑シェルを有するコアシェルナノシートの調製に向けた銅のアンダーポテンシャル析出 における電解質の影響

〇滝本大裕,安立 翼,辻村清也(筑波大)

Effect of electrolyte for underpotential deposition of copper towards preparation of core@shell nanosheets with smooth shell

Daisuke Takimoto, Tsubasa Adachi, and Seiya Tsujimura (University of Tsukuba)

1. 目的

燃料電池の広範な普及を目指し、酸素還元反応(ORR)活性と耐久性の両方が高い電極触媒が求められて おり、コア金属表面に Pt 原子層を設けたコアシェル構造の電極触媒が有望である.しかしながら、Pt 原子層 の表面粗度が大きく Pt 利用率が低いため、Pt の質量活性が低い課題がある. したがって、表面粗度が小さく 平滑な Pt 原子層を作製できる方法を見出す必要がある.本研究では,表面粗度が小さく平滑な Pt 原子層の作 製が目的であり、Pt原子層の生成過程における電解液の影響をモデル電極で検討した.

2. 実験

銅のアンダーポテンシャルデポジション(Cu-UPD)法 ^{1,2)}で Pt 原子層を作製し,0.5 M H2SO4 または 0.5 M Na₂SO₄を電解液として使用した.サイクリックボルタンメトリーで Au 電極への Cu-UPD の電位を検討した (0.5 M H₂SO₄ + 1 mM CuSO₄ + 0.5 mM K₂PtCl₄ または 0.5 M Na₂SO₄ + 1 mM CuSO₄ + 0.5 mM K₂PtCl₄). Cu 原子 層から Pt 原子層への置換析出を完了させるため、電極を電解液に浸漬したまま5分間待機した. Pt 原子層の 被覆率と表面粗度をサイクリックボルタモグラムから算出し比較した.

а

100

95

90

(SLRR).

3. 結果および考察

Au 電極への H₂SO₄ 中における Cu-UPD 電位は, 0.06 V vs. Ag/AgCl (3M NaCl)であり、既報と一致した³⁾. Na₂SO₄中 における Cu-UPD 電位も同様であり, Cu-UPD 電位が電解 液の pH に依存しないことを確認した. 続いて, Cu-UPD の時間を検討するために,銅の酸化電気量と時間の関係を 調査した. その結果, H₂SO₄中では 60 sec で一原子層相当 の Cu 原子層が Au 電極表面に形成していることがわかっ た. 一方で, Na₂SO₄中では 180 sec で一原子層厚みの Cu 原子層が形成した. 種々の測定から, Na2SO4 における Au 電極表面への Cu²⁺の拡散速度は、H₂SO₄ より遅いため、 Na₂SO₄では Cu-UPD 時間が長いと考えられる. Cu-Pt の 置換析出を 10 回繰り返した結果, Na₂SO₄ 中で作製した Pt/Au 電極は、Pt 被覆率が高いかつ表面粗度が小さかった (Fig. 1). H₂SO₄では1回目以降の置換析出過程で, Cu²⁺ と H⁺が UPD される⁴⁾. プロトンは置換析出のメディエー タとして機能するため(2H-Ptの置換析出),表面粗度が

大きくなる. 一方で, Na₂SO₄では Cu²⁺のみが UPD される ため、表面粗度が小さな Pt 原子層を作製できたと考えら れる.



number of surface limited redox replacement

ф

Ā

【謝辞】本研究は、日本学術振興会科研費特別研究員奨励 費 16J09715 の助成を受けたものである。

【参考文献】

- S. R. Brankovic, J. X. Wang, and R. R. Adzic, Surf. Sci., 474, L173 (2001). 1.
- R. Vasilic and N. Dimitrov, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, C173 (2005). 2.
- M. Fayette, Y. Liu, D. Bertrand, J. Nutariya, N. Vasiljevic, and N. Dimitrov, Langmuir, 27, 5650 (2011). 3.
- J. Nutariya, M. Fayette, N. Dimitrov, and N. Vasiljevic, *Electrochim. Acta*, **112**, 813 (2013). 4.

酸化イリジウム電析反応に関する基礎検討

戸高 知里, 鉱納 涼二, 長 健太, 〇今林 慎一郎 (芝浦エ大・エ)

Basic investigation of the electrodeposition reaction of iridium oxide Chisato Todaka, Ryoji Kounou, Kenta Cho, and Shin-ichiro Imabayashi (Department of Applied Chemistry, Shibaura Institute of Technology)

1. 目的

酸化イリジウムは酸素発生反応の過電圧が小さいため、電解用 DSA(Dimensionally Stable Anode)として 利用され、人口光合成の酸素発生触媒、固体 pH 電極や神経刺激用電極としての可能性も検討されている. 現在、酸化イリジウムは焼成法によって形成されることが多いが、電気化学的作製法も報告されている^{1,2}. 我々は、酸性水溶液中でイリジウム表面をアノード酸化する方法ではなく、酸化イリジウムを電析する方法 について検討している.提案されている電析浴のなかで、浴安定性や被膜形成性の点から山中浴²が最も利 用されている.

山中浴における活性種およびその電析反応は $[Ir(COO)_2(OH)_4]^2 \rightarrow IrO_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2e^-$ と推測されているが²、これを支持するデータは少なく、電析反応について解明すべき点が残っている.本発表では、 観測された特異な電析現象を端緒として、山中浴の酸化イリジウム電析反応について基礎的に検討した結果 を報告する.

2. 実験

紙やすり (P800) などで均一に研磨した Ti 板表面の電析部(6 mm φ)以外をマスキングした後、80℃ の 0.8 mol dm⁻³ シュウ酸水溶液に 1 時間浸漬した.次いで、Pt/Ti 板を対極、Ag | AgCl (KCl_{sat})を参照 極として、山中浴またはその組成を変えた浴中、定電流 50 μA cm⁻²で酸化イリジウムを電析させた.

EQCM 測定は、電極部が Ti の振動子(セイコーEG&G 製)をセル(EC フロンティア製 VQ1)に セットし、白金黒線を対極、Ag | AgCl (KCl_{sat})を参照極として定電流密度 50 μ A cm⁻²で行った.

3. 結果および考察

図1は定電流電析時のTi板電位の時間変化を示 す. 灰色の時間帯は電析浴を100 rpm で撹拌した. Ti板電位は電析開始200秒後には定常値0.6 Vに 達し、液撹拌の有無によって0.4 V と0.6 V の間を 可逆的に変化することがわかる. EQCM 測定から 0.6 V では電析が起こるが、0.4 V では電析されな いことがわかった. 0.6 V では電気量に比例して 電析量が増加(1.15×10⁻³ g C⁻¹)し、電析が上記 反応式に従うならば電流効率は100%近いことに なる. 蛍光 X 線測定で測定した電析 Ir 量から見積 った電流効率も85%であった.電析物が水和物の 場合は電流効率がより低い値になるが、電析反応 の電子数は2 と判断される.





電析浴中には Ir 化合物のほかに K₂CO₃、シュウ酸、過酸化水素を含むが、いずれの化合物も液撹 拌時の 0.4 V で継続して酸化されず、電析浴撹拌時に起こる酸化反応に関与していないと推察され る. 電析浴中の Ir 化合物濃度を 1/2 にすると撹拌時 0.4 V で観測される電流値も半減することから、 電析浴撹拌時に起こる酸化反応にも Ir 化合物が関与していると考えられ、現在解析中である.

- M. A. Petit and V. Plichon, J.Electroanal.Chem., 444, 247-52 (1998). J. E. Baur and T. W. Spaine, J. Electroanal. Chem, 443, 208-16 (1998).
- (2) K. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 632-637 (1989).

電気化学的手法と写真現像の併用による 電極上への銀ナノフィラメント生成(2)

〇斉藤 慎,柴 史之,大川 祐輔 (千葉大学)

Preparation of silver nanofilament on electrode by the combination of electrochemical techniques and photographic development method (2) <u>Shin Saito</u>, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

1.緒言

銀塩写真乳剤中に感光材料として含まれているハロゲン化銀を現像処理すると、フィラメント状の金属銀 が生成することが知られている.前報 いにて、写真現像による銀ナノフィラメント(AgNF)生成プロセスと電 気化学的な電極反応を組み合わせることで、同様のナノ構造を電極上に直接生成する方法を報告した.

作製した修飾電極の課題として, AgNFの基板への付着強度が低いことで容易に剥離が起こる点があった. 本報告では、この点を改良するため基板電極としてカーボンペーパー(CP)を用いることを試みた.また AgNF の化学的安定性の向上や電極の更なる機能化のため、金チオ尿素錯体による AgNF 表面への金析出を行なった.

2. 実験

【電極上への銀ナノフィラメント生成】

(1) 基板電極(CP:東レTGP-H-60)上への金属銀の電解析出: 臭化銀をチオシアン酸カリウムで錯体化した 50 mmol/L Ag(SCN)²⁻ 溶液を電解液として定電位電解 (-1.0 V vs Ag/AgCl) を行なった.

(2)ヨウ化銀への変換:銀析出電極を 30 mmol/L ヨウ化カリウム溶液中で電気化学的に酸化してヨウ化銀に 変換した.

(3)写真現像液を用いた化学還元:ヨウ化銀担持電極を D72 処方をベースとした写真現像液を用いて化学還 元処理した.

【銀ナノフィラメント表面への金析出処理】

塩化金(Ⅲ)酸とチオ尿素による金チオ尿素錯体を含む溶液 ²⁾中で AgNF 修飾電極を処理し, AgNF 表面に金 を析出させた.

3. 結果および考察

前報で報告した ITO 基板に対する生成と同様の処理条件で,再現的に AgNF を CP 電極上に直接生成できることを SEM 観察によって確認した. ITO 系では現像後の AgNF が剥離しやすかったが, CP 系では剥離が見られなかった.そのため初期銀析出の電解時間を延ばし,現像後の AgNF 量を増加させた際にも,電極上に安定して固定化することが可能となった.

金析出処理後の AgNF はフィラメント構造を維持したまま表面を覆うような形で金の析出が起こっていた (Fig. 1). しかし, SEM 観察から金の析出は全ての AgNF について均一には起こっていないようであり,現 在,処理条件の改良を検討している.

この金析出処理銀 AgNF 修飾電極に D-fructose dehydrogenase (EC 1.1.99.11) を吸着固定化し,直接電子移動 型酵素電極の作製を試みたところ,フルクトースに対する酸化電流を検出することができた.





Fig.1 金析出処理銀ナノフィラメント SEM 像(左:5k 右:100k)

(1)斉藤慎, 柴史之, 大川祐輔 電化第 84 回大会 1104 (2016) (2) R. W. Henn and B. D. Mack, *Photgr. Sci. Eng.*, **9**, 378 (1965).

担持体および第二元素を用いた Pt 系金属間化合物ナノ粒子の Pt d-バンドセンターのチューニングによる ORR 活性の向上に関する検討

○安藤 風馬¹, 田邊 豊和¹, 郡司 貴雄¹, 金子 信悟², 大坂 武男¹, 松本 太¹ (神奈川大学¹),神奈川大学工学研究所²)

Improvement of ORR activity of Pt based intermetallic ordered intermetallic nanoparticles by tuning d-band center

of Pt with support material and second elements in Pt based nanopartilces

Fuma Ando, ¹Toyokazu Tanabe, ¹Takao Gunji, ¹Shingo Kaneko, ²

Takeo Ohsaka, ¹ Futoshi Matsumoto ¹

(Kanagawa Univ.¹, Research Institute for Engineering of Kanagawa Univ.²)

1. 目的 固体高分子形燃料電池のカソード側で生じる酸素還 元反応(ORR)の触媒として用いられているカーボンブラック (CB)上に担持した白金(Pt)触媒(Pt/CB)の問題点は、ORR で高 い過電圧が生じることによる起電力の低さである。本研究で はこの問題点を解決するために、カップを重ねた形状を有す るカップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)に TiO, をコ ーティングした TiO₂/CSCNT を担持体として使用し、光電着 法によって Pt イオンを選択的に還元させて Pt/TiO₂/CSCNT を 合成した。また、ORR 電極触媒活性と Pt ナノ粒子の電子状態 に関しては、Ptの d-バンドセンターの位置と ORR 触媒活性と の相関が示唆されていることから、我々は担持している Ptナ ノ粒子に第二元素を添加し、Pt 系合金と TiO2 による電子的相 互作用で 5d 軌道に変化を与え、ORR 活性の向上の検討、表面 の電子状態評価及び TEM による表面観察を行った。

2. 実験 混酸中で親水化処理を施した CSCNT と TiO2の前躯 体である Titanium tetra isoproxide を加え1h 攪拌した後、H₂O を添加し熱処理を施すことによって TiO2/CSCNT を得た。得 られた試料を分散させた水溶液中に Pt の前駆体(H2PtCl6)を添

加し、メタノールを犠牲試薬として加え、紫外光を3 h 照射することによって Pt/TiO2/CSCNT を得た。また、 Pt 系合金はポリオール法を用いて、合成した Pt/TiO₂/CSCNT をエチレングリコール中に分散させ、 Pb の前駆体((CH₃COO)₂Pb)と賦活剤(KOH)を添加 し、マイクロ波 300 W で 9 min 照射することで得た。

合成した Pt/TiO2/CSCNT 及び PtPb/TiO2/CSCNT 電極 触媒を、Nafion を用いてグラッシーカーボン(GC)電 極に固定し電極とした。ORR 触媒活性は酸性溶液中、 O₂飽和、1600 rpm, 5 mVs⁻¹の条件を用いて回転電極 ボルタンメトリーにより行った。

3. 結果及び考察 合成した PtPb/TiO₂/CSCNT は、初 期サイクルでの ORR 反応は Pt/CB に劣る結果であっ たが、電位を掃引させ続けることで活性の向上がみ られた(Fig. 1)。 特に、200 cycle 電位を掃引させた触 媒は、これまでに合成した Pt 電極触媒よりも高い ORR 活性を示していた。一方で、500 cvcle の掃引を 行うと ORR 活性の低下が観察された。それらの粒子



Fig. 1 Linear sweep voltammograms (LSVs) obtained for the ORR using PtPb /TiO₂/CSCNT in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ aqueous solution at an electrode rotation rate of 1600 rpm and potential scan rate of 5 mVs⁻¹ at the (C) 1^{st} , (D) 200th, and (E) 500th cycle. The dotted lines were obtained using (A) Pt/CB and (B) Pt $/TiO_2/CSCNT$ at the 1st cycle.



HAADF-STEM of (A) as-prepared, (B) Fig. 2 200th and (C) 500th cycled ordered intermetallic PtPb /TiO₂/CSCNT, respectively. EDS line profiles of Pt and Pb are along with the line shown in STEM images.

表面を STEM を用いて観察を行うと、それぞれのサンプルで表面の状態が異なることが確認できた(Fig. 2)。 初期サイクルでは、最表面に酸化鉛層が形成されている。200 cycle 掃引したサンプルではそのような層は 見られず、PtPb 金属間化合物が表面に露出していることが確認できる。また、500 cycle 掃引させたサン プルでは、Pbの溶出が起こり、0.5-1.0 nm 程度の Pt リッチ層が形成されており、コアシェル構造が形成 されていることが確認でき、サイクルごとにナノ粒子の表面状態に大きな変化が見られた。これらのこと から、PtPb 金属間化合物の ORR 活性の向上にはナノ粒子表面の状態が大きく関係していることが示唆さ れた。

参考文献: F. Ando, et al., Electrochimica Acta.., 232, 404-413 (2017).

導電性ダイヤモンドパウダーへの白金担持法の検討と PEFC カソード触媒への応用

〇勝俣文耶,近藤剛史,相川達男,湯浅 真(東理大)

Investigation of platinum loading method on conductive diamond powder for application to PEFC cathode catalyst <u>Fumiya Katsumata</u>, Takeshi Kondo, Tatsuo Aikawa and Makoto Yuasa (Tokyo Univ. of Sci.)

1. 目的

クリーンかつ高い発電効率が特徴の固体高分子形燃料電池(PEFC)は環境に優しい発電システムとして注 目されている.しかし,PEFCカソード触媒に一般的に用いられている白金担持カーボンは,触媒耐久性に乏 しい為,PEFCの起動/停止時に生じる高電位下の環境において,酸化腐食してしまうことが課題である¹.ボ ロンドープダイヤモンドパウダー(BDDP)は物理的・化学的に安定で導電性を示すため,これをPEFCカソ ード触媒担体に用いることでPEFCの高耐久化が期待できる.しかし,BDDPは表面不活性であり,白金を 安定に分散担持させることが困難であるため,その技術の確立が必要である.当研究室では,ダイヤモンド を担体として白金ナノ粒子(PtNP)を安定に担持した触媒として,PtNP内包多孔質ダイヤモンド球状粒子 (PtNP@PDSP)を開発している².そこで本研究では,PtNP@PDSPにBDD層を成長させたPtNP内包多孔 質 BDD球状粒子(PtNP@PBDDSP)を作製し,その電気化学的評価を行った.

2. 実験

ダイヤモンド粒子として平均粒子径 30 nm のナノダイヤモンド (ND) を用いて,スプレードライ法により 白金担持触媒を作製した.1 wt% のポリエチレングリコール (PEG) の水溶液 60 mL 中に ND を 3 g 加えた 後に,超音波分散を行った.ND の分散を確認した後に PtNP 分散液を 46.1 mL 添加し,再度超音波分散を行 い,触媒スラリーとした.その触媒スラリーを原料としてスプレードライによる造粒を行い ND/PtNP/PEG 複 合球状粒子を得た.得られた粒子中の PEG を熱処理により除去し,CVD 法により BDD 層を成長させ,再度 空気中の熱処理によりグラファイト成分を除去することで,PtNP@PBDDSP 触媒を得た.作製した触媒は

SEM, XRD, ICP などを用いてキャラクタリゼーションを行った. また,比較触媒を白金担持カーボンとし,サイクリックボルタンメトリーにより触媒の電気化学的評価を行った.

3. 結果および考察

スプレードライ法によって作製した ND/PtNP/PEG 複合球状粒子の SEM 観察結果より,これが 1-3 µm 程度のサイズの球状の粒子である ことを確認した(Fig.1).また,EDS 測定を行ったところ,白金の元 素が検出された.このことから,PtNP が粒子中に存在していること が分かった.さらに TEM 観察により,球状粒子の表面が ND で被覆 されている結果と併せると,PtNP が球状粒子内に内包されているこ とが示唆された.ND/PtNP/PEG 複合球状粒子の粒子径は,スプレー ドライの際の噴霧速度により制御することができると考えられる. また,XPS 測定を行ったところ,Pt 4f ピークが見られたことから PtNP の存在を確認した.Pt 4f の狭域スペクトルの波形分離を行ったとこ ろ,Pt が 0 価及び 2 価で存在することが確認され,存在比は 0 価が 86%,2 価が 14%であった.また,C に対する Pt の重量比は原料ス ラリー中の ND と PtNP の重量比とほぼ同等であることがわかった. このことから,本手法により PtNP を任意の重量比で PDSP 内に担持 できることが示唆された.

(1) C.A. Reiser et al., *Electrochem. Solid State Lett.* 8, A273 (2005).
(2) T. Kondo et al., *Sci. Rep.*, accepted.



Fig. 1. SEM image of a ND/PtNP/PEG composite spherical particle.



Fig. 2. XPS Pt 4f spectrum of ND/PtNP/PEG particle.

β鉄フタロシアニンを用いたカソード触媒の ORR 特性

〇稲本将史, 栗原英紀(埼玉県産業技術総合センター)

ORR Characteristics of Cathode Electrocatalysts Using β -iron Phthalocyanine Masashi Inamoto, and Hideki Kurihara (Saitama Industrial Technology Center)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)はクリーンで高効率,高出力な発電デバイスとして注目されており,家庭 用および自動車用電源として普及が進んでいる.しかし,触媒にPtを使用することがPEFCのコストを高め る要因となる.特に酸素還元触媒(カソード)はPt量を必要とするため,代替する触媒の研究が広く行われ ている.Fe/N/CやCo/N/Cといった元素の組合せが有力であるとされ,Pt代替触媒として広く研究される.¹ 我々は β 構造の鉄フタロシアニン(FePc)が高い触媒活性を有することを見い出し, β -FePcと炭素材料の複 合化触媒の作製を試みてきた.²本研究では,FePcと多孔質カーボンを混合し,減圧加熱法でFePc/CN触媒 を調製し,そのORR特性評価と構造の解析を行った.

2. 実験

本研究では、FePcと炭素材料の複合化に減圧加熱法を用いた.FePcと多孔質カーボン(CNovel:東洋炭素 社製)を遊星ボールミルで1h粉砕混合し、ロータリーポンプで0Pa程度に減圧しながら任意温度で10時間 加熱してFePc/CN触媒を得た.FePc/CNとエタノール、5wt%ナフィオン分散液を超音波分散して、グラッシ ーカーボン(GC)電極(φ5mm)にスピンコーターを用いて塗布した.ORR特性評価は回転リングディスク 電極装置を用いて CV 測定を行った.作用極には触媒塗工 GC 電極、対極には白金ワイヤー、参照極にはカ ロメル参照電極(SCE)、電解液には 0.1M HClO₄を用いた.電解液中に窒素ガス(ブランク測定時)または 酸素ガス(ORR 測定時)を15分間バブリングし、掃引速度10mV/s、-0.05~+0.85V(vs.SCE)の範囲で CV 測定した.

3. 結果および考察

FePc/CNのORR 特性評価の結果を Fig.1 に示した. 減圧加熱温度によりORR 開始電位は向上し,600℃の ときに最も高かった. FePc/CN-350 は α 構造, FePc/CN-400 からは β 構造が形成されており,この ORR 開始電位の向上は β 構造への変化によると推察 される.

350~600℃では減圧加熱温度とともに ORR 活性が 増大した.各温度で減圧加熱した FePc/CN の O *Is* ス ペクトルから,減圧加熱温度が高いものほど酸素含有 量が少ないことがわかった.また,N *2p* スペクトル では,減圧加熱温度が高いものほど 398.4 eV のピー クが大きくなった.これは pyridinic N が多いことを示 唆しており, FePc の活性点である Fe-N₄構造の割合が 高くなったためと考えられる.このことから, FePc/CN-600 はカーボン上に活性点が多く存在する



Fig.1 RDE voltammograms for FePc/CN catalysts prepared at different temperature conditions at 500 rpm in 0.1M HClO₄ solution.

ため,他の加熱温度条件よりも高い ORR 開始電位を示したと考えられる.また,FePc/CN-700 は FePc/CN-600 よりも ORR 開始電位が低かった.700℃で減圧加熱すると、一部の FePc が不活性である Fe₂O₃ となって ORR 活性が低下したためと考えられる.これは XRD, XPS の結果から、多孔質カーボン由来の酸素と FePc の Fe イオンが反応して Fe₂O₃ が生成したと推測される.

参考文献

(1) F. Charreteur, F. Jaouen, and J. Dodelet, *Electrochem. Acta*, 54, 6622 (2009).

(2) 稲本将史,栗原英紀,蒲生西谷美香,矢嶋龍彦,表面技術協会第135回講演大会要旨集,09A-10
鍍金により結晶配向性を制御した電極による CO2 電解還元

O高辻 義行^{1,2}, 龍王 仁¹, 森本 将行¹, 春山 哲也^{1,2,3} (九工大¹, 九工大先端エコ², AST ACT-C³) Electrochemical reduction of CO₂ on an electrode with crystalline orientation controlling through electroplating <u>Yoshiyuki Takatsuji</u>,^{1,2} Hitoshi Ryuoh,¹ Masayuki Morimoto,¹ and Tetsuya Haruyama^{1,2,3} (Kyutech.¹, Kyutech Research Center for Advanced Eco-Fitting Technology², JST ACT-C.³)

1. 目的

地球温暖化阻止は、持続可能な社会を作るうえで、解決すべき課題の一つである。地球温暖化の主な原因 として知られる温室効果ガスの中で、最も大きな量的割合を占めている CO₂の排出量を抑制および削減する 取り組みは、日本国のみならず、世界中で行うべきものとなっている。その排出量の抑制および削減技術の 一つとして、CO₂の資源化技術が近年注目を浴びている。CO₂を外部エネルギーにより還元することで、工 業的に有用な資源に変換することができる。その中で、金属電極による電解還元は CO₂還元生成物の触媒性 が金属種および結晶配向性によって変化することが知られている。亜鉛は水素過電圧が大きく、CO₂ 還元生 成物が CO であることが報告されている。しかし、CO₂電解還元において最適な結晶配向性は、明らかにさ れていない。本研究では、鍍金によって様々な結晶配向性を持つ亜鉛触媒電極を作成し、CO₂電解還元を行 っている。本報告では、めっき技術により作成した亜鉛触媒電極の表面構造及び結晶配向性を調べ、それら の CO₂電解還元生成物の選択性について検討を行ったので報告する。

2. 実験

亜鉛触媒電極の調製

下表に示す鍍金浴条件において、各種亜鉛鍍による金触媒電極を作成した。

Table.1 各種めっき浴組成			
鍍金浴	硫酸浴	ピロリン酸浴	塩化アンモニウム浴
組成	1.0M ZnSO ₄ • 7H ₂ O 0.3M (NH ₄) ₂ SO ₄	0.1M ZnSO ₄ • 7H ₂ O 0.3M (NH ₄) ₂ SO ₄	0.15M ZnCl ₂ 3.0M NH4Cl 添加剤 1 適量 添加剤 2 適量

調製した各亜鉛触媒電極は、電極 A(硫酸浴)、電極 B(ピロリン酸浴)、電極 C(塩化アンモニウム浴)とした。電極の表面状態は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、結晶配向性は X線回折(XRD)により分析した。 CO2電解還元の生成物分析

各種触媒電極を作用極、Ag/AgCl を参照極、Pt 板を対極として、アノードセルとカソードセルをイオン交換膜で隔てた3電極系H型セルにおいて CO2電解還元を行った。各電位において、あらかじめ CO2を溶存させた 0.1M KHCO3 水溶液を各作用極により 30 分間電解還元を行い、CO2電解還元で生成した気相成分を、バリア放電ガスクロマトグラフィー(BID-GC)で分析した。

3. 結果および考察

調製した各亜鉛触媒電極は、亜鉛板とは異なる結晶配向性であることが明らかとなった。また、調製した 電極の中でも、電極 A(硫酸浴)は、電極 B(ピロリン酸浴)および電極 C(塩化アンモニウム浴)とは異 なった結晶配向性であった。それぞれの亜鉛触媒電極で CO₂電解還元を行ったところ、電流密度に大きな差 が表れ、還元生成物である CO と H₂の選択性も大きく異なっていた。電流密度の変化は、表面形状からくる 比表面積の影響だけでなく、表面の結晶配向性が異なることが大きく影響していると考えられる。最も CO 選択性が高かった電極 B(ピロリン酸浴)は、-0.89 V vs. RHE (Reversible Hydrogen Electrode)において、比較 対象として用いた亜鉛板よりも 2 倍以上のファラデー効率を示し、高い CO 選択性を示した。逆に H₂選択性 が最も高かった電極は亜鉛板であり、電極 B(ピロリン酸浴)と比べて約 3 倍以上のファラデー効率であっ た。これらのことから、亜鉛触媒電極の結晶配向性が CO₂電解還元の生成物選択性に大きな影響を及ぼして いることが明らかとなった。

場 I 会

第 2 日 2I01-2I25

2101

ビオロゲンをペンダントした高分子ヒドロゲルの酸化還元および伸縮挙動

O王 博, 田原 弘宣, 相樂 隆正 (長崎大院工)

Characterization of Hydrogel Containing Pendant Viologen: Redox and Swelling-Shrinking Behavior <u>Bo Wang</u>, Hironobu Tahara, and Takamasa Sagara (Nagasaki Univ.)

1. 目的

電気的あるいは化学的な刺激やエネルギーの注入により大きな体積変化を起こすヒドロゲルは、水中で働 くアクチュエータ材料として高い可能性を持つため、高度化するための様々な研究が進められている。我々 は、イオン注入や誘電体エラストマーのような大電圧を必要とする高分子材料とは異なり、数 100 mV のス イッチングでゲル内の酸化還元反応を駆動することによって体積変化の高度化と変化幅の拡張できるゲルの 開発を狙い、ビオロゲンペンダント型高分子ゲルの検討を進めている。ビオロゲンジカチオン V²⁺が還元して 生じるビオロゲンラジカルカチオン V⁺⁺は、分子間のラジカルカチオン環同士のπ-πスタッキングにより、集 合する[1]。この機構をゲルに組み込めば、還元時にゲルからの急速脱水を起こして収縮し、再酸化で元に戻 るようにできるはずである。

本研究は、この機序を高分子ヒドロゲルに組み込み、ビオロゲンの酸化還元に依存して大きくかつ急速に 伸縮する材料としてキャラクタリゼーションすることを目的とする。その検討のために、高分子主鎖には、 pH で二次構造が変化する高親水性のα-ポリ(L-リジン)(PLL)を用い、側鎖にはスタッキングを強めるため、 ベンジル基を導入したビオロゲンをペンダントした。これを、架橋してゲルとし、電気化学特性を精査した。 また、ゲル中に電子移動バイパス体として金ナノ粒子(Au-NP)を導入する効果も検討した。

2. 実験

分子量 12000 の PLL にε-アミノ基とのアミド結合を介して、ベンジル基を持つビオロゲン部位を導入した。 残存しているε-アミノ基をグルタルアルデヒド(GA)で架橋し、ヒドロゲル(PLLV ゲル) とした。基本的な電 気化学特性は、PLLV ゲル(厚み 1 mm 未満)をグラッシーカーボン(GC)電極表面に透析膜を用いて固定化し、 Ag/AgCl参照極を用いたサイクリックボルタモグラム(CV)測定などで評価した。また、PLLV ゲルを金電極に 載せ、セルの内壁面に押し付けて電位変調紫外可視反射分光(ER)測定も行った。

3. 結果および考察

GA 架橋 PLLV ゲルの構造を Fig. 1 に示す。合成して得られたゲルのビ オロゲンの導入率 $\xi = k/(k+l+m+n)$ が 0.05~0.78 であることを、¹H NMR、 元素分析、UV-vis 吸収スペクトルから確認した。以下の測定には $\xi = 0.25$ のゲル(重量法で求めた含水率は 94%)を用いた。

CV には、ゲル内の V⁺⁺/V²⁺対の反応が、式量電位 $E^{o'} = -0.46$ V に長時間 安定に観測された。同様な応答は、ITO、HOPG、Au 電極でも得られた。 GC 電極で電位掃引速度(v)依存性を精査したところ、ピーク電流値は、お よそ 30 mVs⁻¹を境に低 v では v^{1/2}に、高 v では v に比例した。

Fig. 2 に、PLLV ゲルの、pH=7.0 における ER スペクトル(ERS)を示す。 実数成分 ER 応答は、Au 電極表面の自由電子密度変化を反映しており、虚 数成分 ER 応答がビオロゲンの酸化還元を表わしている。ERS は差スペク トル型であり、集積して析出したビオロゲンの反応ではない。可視光領域 には 540 nm のピークを示し、602 nm 付近には応答がないことに加え、300 ~400 nm の波形から、生じた V⁺は 100%近い割合で二量化することがわ かった。

水中で浮遊した PLLV ゲルを還元剤(ジチオナイト)で還元し、次いで酸 化剤(酸素)で酸化したところ、数分のオーダーでの還元収縮(長さベースで 約 35%)と再酸化膨張が起こった。

ゲルに Au-NP を導入すると、CV は v>20 mVs⁻¹以上で準可逆な v^{1/2}に比 例する応答を与え、還元収縮速度が速くなった。Au-NP の役割については 講演時に述べる。

4. 参考文献:[1] T. Higashi, Y. Shigemitsu, T. Sagara, *Langmuir*, **2011**, 27, 13910.



Fig. 1. Molecular structure of GAcrosslinked PLLV gel.



Fig. 2. ERS of a GA-crosslinked PLLV gel on an Au electrode (0.020 cm²) in 0.1M KBr + 10 mM phosphate buffer (pH = 7.0) at f = 14 Hz and $E_{dc} =$ -0.425 V.

ポリアニリン被覆グラフェンの懸濁液からなる複合膜の電気化学反応

O陳競鳶¹, 青木幸一²(福井大工¹, 電気化学博物館²)

Electrochemical reactions of the composite films consisting of suspensions of the polyaniline coating graphene <u>Jingyuan Chen</u>,¹ Koichi Jeremiah Aoki,² (University of Fukui,¹ Electrochemistry Museum²)

1. 目的

還元グラフェンとポリアニリンとの複合膜は、極めて大きな静電容量密度を示すので、スーパーキャパシ タへの応用に期待されている。大容量の理由の要素として、グラフェンとポリアニリンの電子伝導性、網目 構造の大表面積による大きな静電容量、ポリアニリンの酸化還元反応などが挙げられており、これらの要素 は共同作用(synergistic effects)により、大容量を醸し出す、と考えられている。「共同作用」は現象を説明しに くい時に用いられるが、大容量となる触媒機構は不明なままである。本研究では、ポリアニリンを被覆した 還元グラフェンの懸濁液の性質に基づいて、その複合膜の静電容量を測定した結果、グラフェンの片鱗形状 が容量に関係することを示す。

2. 実験

遠心分離したグラファイト微粒子上に、アリニンの酸化重合によりポリアニリンを被覆し、水溶液中に分散する準安定な懸濁液を得た¹。ポリアニリン含有重量比は、仕込み比に依らず、75%だった。懸濁液は1.0-1.5µmの矩形のフレーク状粒子からなる。その電気化学測定、熱重量分析、動的光散乱法、AFM および分 光学測定を行った。懸濁液を塗布・乾燥すると、弾性のある複合電気導電膜ができた²。ヒドラジンによる還 元体膜の一端に電極を固定し、酸中において酸化電位をかけることにより、ポリアニリン導電体の成長速度 を測定した。

3. 結果および考察

分散液のボルタンメトリピーク電流は、分散粒子の拡散律速だった。複合膜の酸性中におけるボルタモグ ラムから求めた酸化および充電電気量は、同じ重量にポリアニリン膜の電気量より大きかった。複合膜の一 端から酸化すると、濃い青緑の酸化膜が成長した(図1)。これは酸化体が電子導電性であるから、それに 接する還元膜を酸化するためである。その速度(図2)はポリアニリン膜より速かった。これらの電気化学応 答の速さは、グラフェンの片鱗形状(AFM 測定より)からもたらされる電気パーコレーションによると考えら れる。





Fig. 1 Photographs of PANI-RGO films taken at indicated times after 0.4 V is applied. The morphology of the cross section of the PANI-RGO film observed by AFM.

Fig.2 Variations of the growth length of the conducting zone with the time of applying potentials of (circles) 0.6, (triangles) 0.5 and (squares) 0.4 V vs. Ag|AgCl for the film.

2102

⁽¹⁾ X.Zeng, K.Aoki, J.Chen, *Electrochim. Acta.*, 228 (2017) 125-130.

⁽²⁾ J.Chen, X,Zeng, K.J.Aoki, T.Nishiumi, Int. J. Chem., 7(2) (2015) 1-11.

ビスビオロゲンの分子構造に依存した レドックス及び後続ダイマー化過程の分光電気化学的研究

〇江口 仁美, 田原 弘宣, 相樂 隆正 (長崎大院工)

Spectroelectochemical Study of Redox Reaction of Bis-Viologens: Molecular Structure Dependent Dimerization <u>Hitomi Eguchi</u>, Hironobu Tahara, and Takamasa Sagara (Nagasaki Univ.)

1. 目的

等価な 2 つの酸化還元中心部位を近接して持つ分子の電子移動反応は、2 つの部位内の相互作用や二量化 の有無などによってバラエティーに富む。ビオロゲンジカチオン(V²⁺)は互いに静電反発するが、1 電子還元 してビオロゲンラジカルカチオン(V⁺⁺)になると、立体的に許容されれば V⁺⁺同士がスタッキングし、ダイマー 化する[1]。ビスビオロゲン(bis-V)では、分子構造によって分子内の V⁺⁺が強い親和的相互作用する場合があ る。一方で、ダイマーが分子間のみで形成する場合も想定できる。本研究では、この動的な相互作用やダイ マー化の機序を、1 分子内に 2 つあるビオロゲン部位間のアルキル鎖長(リンカー長)が異なる分子を用いて明 らかにすることを目的とする。酸化還元挙動をボルタンメトリで精査するとともに、V⁺⁺のダイマー化の有無 を、電位変調紫外・可視反射分光(ER)測定で *in situ* に確認することを狙った。bis-V 分子には、分子内ダイマー 化が立体的に起こりえない VC2V と起こりうる VC4V (Fig. 1)を用い、挙動を比較した。

2. 実験

様々な濃度の bis-V 水溶液中で、グラッシーカーボン(GC)電 極を用いたサイクリックボルタモグラム(CV)測定と ER 測定を 行った。また、定常 CV 測定には微小金電極(Au-ume)を用いた。

3. 結果および考察

 $R_1 = R_2 = benzyl の VC2V と VC4V の CV はいずれも、吸着種$ $の応答を伴った準可逆な溶液種 <math>V^{2+/+}$ の酸化還元応答を示した。 それぞれのbis-V水溶液で得られた ER スペクトル(ERS)を Fig. 2

に示す。測定は、溶液種の応答が支配的な電位範囲において行った。これら ERS は差吸収スペクトル型であって、確かに溶液種の吸収を反映している。VC4V では、V⁺ダイマー吸収帯である 542 nm に可視域の吸収極大が現れた。一方、VC2V では、V⁺モノマー吸収帯である 626 nm に吸収極大が現れた。VC2V では、電位変調周波数が 8 Hz であるにもかかわらず、ダイマーの存在は顕わに確認できず、還元生成種にはダイマーが含まれないことがわかった。

VC4VのCVでは、溶液種の拡散律速条件でのアノードピークとカソードピークの電位差 ΔE_p が、見かけの反応電子数 n_a が1.6を超えたのに相当する35mVであった。また、VC2Vの ΔE_p は、1電子反応のピーク電位

差である 57 mV より小さい 45 mV であったが、これは CV 応 答に吸着種の大きな寄与があったためだと推定した。VC4V において水への溶解性を高めるため、 R_1 = benzyl, R_2 = 3-aminopropyl のもの(VC4V-AP)を用いて、Au-ume 電極による 測定を行った。定常 CV から得られた Nernst プロットは、 n_a = 1.8 を与えた。また、GC 電極における VC4V-AP の ERS には、 549 nm のダイマー吸収のみが観測された。

以上の結果及び吸収スペクトルの濃度依存性のデータを総合すると、リンカーがブチルの VC4V では、分子中の1 電子目と2電子目の酸化還元電位が約100 mV 逆転するのに相当する強い親和的な相互作用があると見積もることができた。すなわち、VC4V の bis-V は、分子中の1 つの V²⁺が V⁺に還元すると、直ちにもう一方の V²⁺も還元し、V⁺が分子内スタッキングすることを示している。一方、VC2V では、電極近傍で生成した V⁺の分子間ダイマー化も顕わではない。





Fig. 1. Molecular structures of bis-V.



Fig. 2. ER spectra of VC2V and VC4V at a GC electrode at pH 7.0.

チオール-チオン互変異性を示す ビピリジンチオール自己組織化単分子膜の構造解析

〇今村圭吾¹、久留巣祐介¹、吉本惣一郎²、西山勝彦² ¹熊大院自然科学、²熊大院先端科学研究部

Structural analysis of bipyridinethiol-SAM showing thiol-thione tautamerism K. Imamura¹, Y. Kurusu¹, S. Yoshimoto^{1,2}, K. Nishiyama^{1,2}(¹Graduate School of Science and Technology and, ²Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University.)

1. 目的

現在、分子デバイスの分野では、ナノスケール以下の分子あるいはイオンを組み上げてマクロスケールにするボトムアップ方式が重要となっている。 そこで、本研究ではボトムアップ方式によるナノ構造体の構築を目指して、 金基板上に Au-S 結合による安定な規則構造を形成する 2-ピリジンチオー ル¹⁾を基板との反応部位として有し、さらに配位部位として 4-ピリジンチオー ルを有するビピリジンチオール(BPySH)(Fig. 1)の自己組織化膜の構造を検 討した。

2. 実験

水素炎によるアニールで清浄化した Au(111)電極を ethanol + KOH ペレット溶液に所定の時間浸漬させることでビピリジンチオ ール単分子膜を作製した。Au(111)上の BPySH 単分子膜の吸着 状態は CV、ラマンスペクトル、赤外反射吸収スペクトル(IR-RAS) によって評価した。BPySH は依頼合成により入手したが、その構 造は Fig. 1(a)のチオール型ではなく Fig. 1(b)のチオン型であっ た。

3. 結果および考察

Fig. 2 に Au(111)電極の修飾電極の CV を示した。(a)では -0.75 V付近と-0.9 V付近に還元ピークが観測された。BPySHの 還元脱離のピークは-0.75 V付近のピークと考えられ、-0.9 V付 近のピークは不純物の S²⁻由来であると考えられる。これはチオ ン型の吸着速度が遅いために不純物の影響を受けやすくなっ たためと考え、チオール型(or チオレート)で吸着する種々の吸 着条件を検討した。溶媒をエタノールとして更に KOH ペレットを 加えた溶液から吸着したところ-0.75 V付近のピークは増加し、 不純物である-0.9 V付近のピークがほぼ消失した(b)。ethanol + KOH ペレットという強アルカリ性溶液を使用したためにチオール /チオン互変異性の平衡が制御され、チオール型での吸着に有 利な条件となり、BPySH の自己組織化膜が形成したと考えられ る。BPySH の IR-RAS スペクトル(Fig. 3(a))の結果から、890 cm⁻¹ に S-H 変角振動、2480 cm⁻¹に S-H 伸縮振動のピークが見られ、 Au(111)上へチオール型として吸着している BPySH の存在を示



Fig. 1 (a)Chemical structures of BPySH thiol form.







3800 3300 2800 2300 1800 1300 800 Wavenumbers/ cm⁻¹



唆している。一方、チオン型が存在しない 2-ピリジンジスルフィドのスペクトルとの比較により、チオン型に特有な C=S だと考えられる 1700 cm⁻¹にピークが見られた。このことは BPySH がチオン型としても吸着していることを示唆しているが、非常に弱い振動である S-H 伸縮振動が観察されたため、KOH ペレットを入れた効果によりチオール型へ平衡が移動したことが示唆される。

1)T. Sawaguchi, F. Mizutani, S. Yoshimoto, I. Taniguchi, Electrochimica Acta 45 (2000) 2861.

金電極上のビオロゲン末端アルキルチオール SAM の電気化学

O豊原 将己, 相樂 隆正(長崎大院工)

Electrochemistry of a Viologen-Terminated Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on a Gold Electrode <u>Masaki Toyohara</u>, Takamasa Sagara (Nagasaki Univ.)

1. 目的

酸化還元活性中心を共有結合して組み込んだアルキルチオールの自己集合単分子膜(SAM)で表面修飾した 金属電極は、ロバストな酸化還元プラットフォームとして広く応用されている。酸化還元活性中心は、膜内 に埋もれている場合でも、溶液中のイオン種と相互作用してバインディングし、センシング機能や分子捕捉 機能を示すことも多い。我々は以前、膜厚の中間位置付近にビオロゲンを組み込んだ SAM (VT-SAM)を金電 極上に修飾したとき、疎水性低誘電率環境でのビオロゲン酸化体(V²⁺)とアニオンとの相互作用がアニオンの 性質と濃度に強く依存すること[1]に加え、アニオン性界面活性剤との複合膜が生成することも見出した[2]。 溶液側末端にビオロゲンを配置した VT-SAM の研究例はある[3]が、溶液種との相互作用について、熱力学的 および速度論的両面からの詳細な検討は行われていない。一方、末端にフェロセンやポルフィリンを導入し た SAM については、アニオンの結合やそれに伴う微小アクチュエーションなども検討されてきた[4]。

本研究では、溶液側末端にビオロゲンを露出させた SAM のビオロゲンの配向やアニオンバインディング などの動的挙動を攻究する。カチオンサイトを末端に配置し、かつ異なるミクロ環境に置く効果を明らかに することを狙う。そのため、多結晶金電極へ *N*-methyl-*N*'-mercaptodecyl-4,4'-bipyridinium dibromide (C1VC10SH) を修飾し、VT-SAM の挙動を評価した。

2. 実験

鏡面研磨した多結晶金電極を C1VC10SH (Fig. 1 参照) + Tris(2carboxyethyl) phosphine hydrochloride (TCEP)溶液(溶媒は水: methanol (6:4(v/v))に24時間浸漬してVT-SAMを合成した。様々な電解質ア ニオン共存下で、Ag/AgCl sat'd KCl 参照極を用い、サイクリックボル タモグラム(CV)測定やエレクトリフレクタンス(ER)測定を行った。

3. 結果および考察

C1VC10SH の VT-SAM 修飾 Au 電極の 4 つの電解質(KF, KCl, KBr, KPF₆)水溶液中での CV 応答を Fig. 1 に示す。SAM 中のビオロゲンサ イトの V²⁺とその一電子酸化還元体 V^{•+}の対の酸化還元による応答が 得られた。ピーク電流値は掃引速度 v に比例した。アニオンに依存し た E_m 値を Table 1 に示す。アニオンのソフトネスが下に行くほど増 大するように並べたが、 E_m はその順にはない。このことは、C7VC10SH の VT-SAM などの膜中間位置にビオロゲンを配置したときには、ア ニオンのソフトネスパラメーターが大きいほど E_m が negative shift し た[3]のと対照的である。水溶液に露出し、高比誘電率環境にある V²⁺ サイトに対するアニオンの効果は、静電バインディングとは別のファ クターであることを示唆しており、興味深い。KPF6 溶液中で測定し た ER スペクトルから、還元した VT-SAM には、比較的低い固定化量 (< 2.5×10^{-10} mol cm⁻²)の膜であるにもかかわらず、V^{•+}が半分以上、 ダイマーとして含まれていることがわかった。 С 1 VC 105H H_HC-N КСI КВР КРГ П 0.05 µA



Fig. 1 CVs of C1VC10SH(VT)-SAMmodified on a poly-Au electrode (0.02 cm²) in four electrolyte solutions at v = 50 mV s⁻¹.

Table 1. Midpoint potentials of CV response for various electrolyte of a concentrations of 0.05 M.

electrolyte salt	$E_{\rm m}/{\rm mV}$
KF	-518
KCl	-504
KBr	-463
KPF ₆	-489

アニオン性長鎖分子のナトリウム塩(ドデシル硫酸ナトリウム(Na

DS)及びオクチル硫酸ナトリウム(NaOS))のみの水溶液(3.0 mM)中で VT-SAM 修飾 Au 電極の CV を測定した ところ、 E_m は順に-610 mV 及び-568 mV を与え、KF 中(Table 1)より大きく negative shift した。アルキル長鎖 の共存がビオロゲン末端近傍の比誘電率を下げ、静電バインディングの効果が現れたものと推察した。

【参考文献】[1] T. Sagara, H. Tsuruta, N. Nakashima, J. Electroanal. Chem., **500**, 3823 (2000). [2] Y. Hagi, T. Sagara, *Rev. Polargr.*, **53**, 147 (2007). [3] X. Tang, T. W. Schneider, J. W. Walker, D. A. Buttry, *Langmuir*, **12**, 5921 (1996). [4] L. L. Norman, A. Badia, J. Phys. Chem. C, **115**, 1985 (2011).

水系 EDLC への応用を目指した導電性ダイヤモンドパウダーの電気化学特性評価

〇近藤剛史,加藤 敢,宮下健丈,相川達男,湯浅 真(東理大)

Electrochemical Properties of Boron-doped Diamond Powder for Aqueous EDLC <u>Takeshi Kondo</u>, Tsuyoshi Kato, Kenjo Miyashita, Tatsuo Aikawa and Makoto Yuasa (Tokyo Univ. of Sci.)

1. 目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)の電解質として,作動電圧の大きい有機系電解質が主に用いられている. 一方,水系電解質は導電率や容量が比較的大きく,環境負荷が小さく取り扱いが容易な点で有機電解質に対 する優位性があり,作動電圧が小さいという問題を克服することができれば,高エネルギー・高出力密度を 示す水系 EDLC を実現できると考えられる. 導電性ボロンドープダイヤモンドパウダー(BDDP)は,水系 電解質中で広い電位窓を示すため,これを水系 EDLC の電極材料として用いることにより,従来材料である 活性炭と比較して作動電圧の向上が期待される.本研究では,粒子径の異なる BDDP を作製し,水系 EDLC への応用を指向した電気化学特性の評価を行った.

2. 実験

平均粒子径約 100, 300, 2500 nm のダイヤモンド粉末を基材として, マイクロ波プラズマ CVD 法により基材 表面に BDD 層を成長させることにより BDDP を作製した.得られた BDDP は,動的光散乱法による粒子径 分布測定,走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察, ラマンスペクトルなどによりキャラクタリゼーションを行った. BDDP を分散させたエタノール水溶液をグラッシーカーボン電極上にキャストし,乾燥後,Nafion で被覆す ることにより試験電極を作製した¹.1 M H₂SO₄を電解質として,2 電極系あるいは3 電極系にて電気化学特 性を評価した.

3. 結果および考察

粒子径100,300,2500 nmの基材を用いて得られたBDDPの平均粒 子径は、それぞれ約150,350,3500 nmであった。3 電極系において BDDP 電極のCVを測定した結果、いずれも3V程度の広い電位窓 を示したことから、BDD 薄膜電極と同様な電気化学特性を有する ことが示唆された.対称2 電極系にてCVを測定したところ、BDDP 電極ではセル電圧を1.5 V としても水の分解に由来する電流は顕著 に流れず、活性炭(電位窓:0.8 V程度)よりも水系電解質におい て大きな作動電圧を印加できることがわかった(Fig.1).

CVの走査速度を10-1000 mV/sの範囲で変化させて電気二重層容 量を調べた.その結果,活性炭電極の場合は走査速度の増加に伴い 著しい電気二重層容量の減少が見られたが,BDDP 電極では高速掃 引時の容量減少が活性炭に比べて抑制されていることがわかった. これは,活性炭の場合,高速掃引時ではミクロ細孔内の表面が有効 に充放電に利用されないのに対して,BDDP は細孔を持たない粒子 のため,電解質イオンの吸脱着が比較的スムーズに起きるためであ ると考えられる.活性炭電極および BDDP 電極における作動電圧を それぞれ 0.8 および 1.5 V として得られた容量からエネルギー密度 を見積もると,500 mV/s 以上の走査速度では活性炭電極よりも BDDP (150 nm) 電極のほうが大きくなることがわかった. Ragone プロット (Fig. 2) においても,走査速度の大きい領域では BDDP (150 nm) 電極のほうが活性炭電極よりも高エネルギー密度、高出 力密度を示したことから,BDDP を用いることにより高速充放電に 適した水系 EDLC の作製が期待できると考えられる.

(1) N. Subramanian, and B. Viswanathan, RSC Adv. 5, 63000 (2015).



Fig. 1. CV of activated carbon (AC) and BDDP (150 nm) electrode in 1 M H_2SO_4 recorded with a two-electrode cell. 10 mV/s.



Fig. 2. Ragone plot of the aqueous two-electrode system with AC and BDDP electrodes.

フッ素終端ホウ素ドープダイヤモンドの作製および電極特性評価

〇山口千珠¹, 夏井敬介¹, 栄長泰明^{1,2} (慶應大¹, JST-ACCEL²)

Fabrication and Characterization of Fluorine-Terminated Boron-Doped Diamond Electrodes <u>Chizu Yamaguchi</u>,¹ Keisuke Natsui,¹ and Yasuaki Einaga^{1, 2} (Keio Univ.,¹ JST-ACCEL²)

1. 目的

ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) は、広い電位窓、小さな充電電流など電極材料として優れた特徴を有 するため、センサーへの応用研究が行われている。また、BDD の表面終端は化学反応を用いて容易に変換で き、終端変化により電極特性を制御できる¹。例えば、フッ素終端化を施すと、分子間力の小さい C-F 結合に より、電極表面の不活性化の要因となる物質吸着を抑制できると考えられる。そこで本研究では、フッ素終 端 BDD を作製して電極特性を評価し、物質吸着による感度低下が問題となる生体内物質測定への応用可能性 を検討した。具体的には、神経伝達物質であるドーパミン (DA) とその測定妨害物質の1つであるアスコル ビン酸 (AA) について検討した。

2. 実験

マイクロ波プラズマ化学気相合成法により、Si 基板上にホウ素炭素比 0.1%BDD を作製した。 C_3F_8 を反応 ガスとして、BDD に 30 s のプラズマ処理を施すことでフッ素終端 (F-BDD) とした。また、比較として、水 素プラズマ処理 (2 kW, 30 min) を施した水素終端 (H-BDD)、陽極酸化処理 (2 V vs. Ag/AgCl, 15 min) を施し た酸素終端 (O-BDD)、および F-BDD に陽極酸化処理を施した FO-BDD を作製した。処理後の BDD は X 線 光電子分光 (XPS) および水の接触角測定により評価した。また、リン酸緩衝液 (PBS, pH 7.4) 中における DA と AA のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行い、作製した 4 つの終端を比較した。

3. 結果および考察

 C_3F_8 プラズマ処理後の BDD の XPS スペクトルより、F1s に帰属されるピークを観測したことから、フッ素終端化を確認した。

H-, O-, F-, FO-BDD における DA と AA の CV を Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示す。DA と AA のいずれにおいても、F-BDD では H-, O-BDD に比べて酸化ピーク電位が貴側に大きくシフトした。これは、 分極率の小さい C-F 結合により、電極表面への酸化還元種の吸着が 抑制され電子移動速度が低下したためと考えられる。しかし、シフ ト幅は DA よりも AA のほうが大きく、F-BDD では H, O-BDD に比 べて高い分離能を達成できた。一方で、FO-BDD では F-BDD に比べ 酸化ピーク電位が卑側にシフトし、そのシフト幅は DA のほうが大き く、F-BDD よりさらに分離能が向上した。これは、陽極酸化処理に よって酸素官能基が部分的に導入されたことで終端-DA 間の van der Waals 力が大きくなり、DA が電極表面に輸送されやすくなったため と考えられる。

また、5 種類の濃度の DA について CV 測定を繰り返した時の酸化 ピーク電流値の変動を調べた。結果、F-, FO-BDD では電流値の変動 が他終端に比べ相対的に小さく、DA の吸着を抑制できることが示唆 された。

(1) E. Popa, H. Notsu, T. Miwa, D. A. Tryk, and A. Fujishima, *Electrochem. Solid State Lett.* **2**, 49 (1999).



Potential (V vs. Ag/AgCl) Fig. 1. 各終端における 1 mM DA in PBS (pH7.4) の CV (走査速度 : 0.1 V/s)



Fig. 2. 各終端における 1 mM AA in PBS (pH7.4) の CV (走査速度: 0.1 V/s)

単結晶電極を用いたカルバメート系農薬の高感度検出

○西山勝彦¹,澤田捺海²,鶴田敬祐³,吉本惣一郎¹ (熊大院先端科学¹, 熊大工², 熊大院自然科学³)

Highly Sensitive Detection of Carbamates as Agricultural Chemicals by Single Crystal Electrode K. Nishiyama¹, N. Sawada², K. Tsuruta³, and Soichiro Yoshimoto¹ (Faculty of Adv. Sci. & Tech.¹, Dept. of Appl. Chem. And Biochem.², Graduate School of Sci. & Tech.³, of Kumamoto Univ.)

1. 目的

ジチオカルバメート系農薬は、安価で薬害が少ないことから野菜、果樹用の殺虫 殺菌剤として広く用いられている。使用量が多いため、ジチオカルバメート系農薬 よる環境汚染状況を調査する必要性が度々指摘されてきたが、これらは熱に不安 定なため検出が難しいとされてきた1。我々はジチオカルバメート系農薬のカルバ メート基に着目して、カルバメート系農薬の一つであるジネブを単結晶電極上に形 成したジネブの単分子膜の還元脱離によって高感度に検出可能であることを報告 した。²本研究では、ジネブの更なる高感度検出に加えてマンネブ、マンゼブ等 のジチオカルバメート系農薬の高感度検出に関して報告する。

2. 実験

マンネブ、ジネブ、マンゼブ(Fig. 1)は市販品をそのまま用いた。作用電極には、フ レームアニーリング法で作製した Au(111)電極及び Au(100)電極を使用した。対 極には白金板、基準電極には銀/塩化銀電極を用いた。ジネブ等の吸着状態 及び吸着量は、Au(111)電極及びAu(100)電極の表面に吸着させSAMを形 成させた後、これを作用電極としたリニアスイープボルタンメトリー(LSV)によっ て評価した。還元脱離の電解質溶液には、0.1 M KOH を用いた。

3. 結果および考察

Fig.2 に Au(100)電極(a)と Au(111)電極(b)を 100 µM ジネブ水溶液に 30 分浸 漬後に測定した LSV を示した。Au(100)電極の LSV における還元ピーク電位は 約-0.64 V、一方 Au(111)電極の場合は-0.51 V であった。このことから、 Au(100)電極表面に形成された SAM の方がより安定な構造をしていると考えられ る。ジネブの SAM 形成には SAM 形成時の溶媒、浸漬時間、ジネブの濃度が影 響した。超純水、KOH 水溶液の 2種の溶媒でのジネブ溶液の濃度と、Au 電極表 面上に作製したSAMの還元脱離の電気量をプロットしたところ、溶媒が超純水の 場合、Au(100)電極では 10 µM、Au(111)電極では 100 µM が検出限界であった。 一方、溶媒が KOH 水溶液の場合、Au(100)電極では 10 nM、Au(111)電極では 100 nM が検出限界であった。アルカリ溶液中では、ジチオカーバメート基の解離、 中性溶液中でプロトン化していると考えられるジネブの2つの2級アミンの脱プロト ン化によって、より低濃度からの金表面への吸着が起こったと考えられる。

Fig.3にAu(100)電極を100µMマンゼブ水溶液に30分浸漬後に測定したCV を示した。還元ピーク電位は約-0.48 V であり、ジネブの還元脱離ピークよりも約 30 mV ポジティブシフトしていることがわかった。ジネブの場合は亜鉛のみが金属 イオンとして含まれているが、マンゼブの場合はマンガンおよび亜鉛を金属イ オンとして有しており、この金属イオンの差が環元脱離電位の差、すな わち、吸着膜の安定性に寄与したと考えられる。現時点でマンゼブの 検出限界は高くないが, 電極面の選択あるいは吸着条件の検討により、 $j/\mu \mathrm{A}~\mathrm{cm}^2$ 高感度化は達成できると考えられる。

参考文献

(1)宇野正清, 岡田作, 農澤宗利, 谷川薫、食衛誌、Vol. 23、No. 6 (2)片岡茉悠、鶴田敬祐、嶋田裕史、井原敏博、吉本惣一郎、西山勝彦、2017 年 電気化学会講演要旨集、2T10.



Me=Mn: Maneb, Me=Zn: Zineb, Me=Mn and Zn: Manzeb

Fig. 1 Chemical Structures of Maneb, Zineb, and Manzeb.



Fig.2 LSVs in 0.1 M KOH at (a) the Au(100) modified by immersing in 100 mM Zineb for 30 min, (b) the Au(111) modified by immersing in 100 mM Zineb for 30 min, at (c) Au(100), and at (d) Au(111) . Scan rate : 50 mV/s.



Fig. 3 CVs in 0.1 M KOH at (a) bare and (b) Manzeb modified Au(111) electrode.

導電性 DLC 電極を用いたタンパク質存在下での電気化学検出

O佐藤 梓¹, 近藤剛史¹, 平塚傑工², 松岡 涼³, 相川達男¹, 湯浅 真¹ (東理大¹, ナノテック², 北斗 電工³)

Electrochemical detection in the presence of protein using conductive DLC electrode <u>Azusa Sato</u>,¹ Takeshi Kondo,¹ Masanori Hiratsuka,² Ryo Matsuoka,³ Tatsuo Aikawa,¹ and Makoto Yuasa¹ (Tokyo Univ. of Sci., ¹Nanotec Corp.,² Hokuto Denko Corp.³)

1. 目的

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、sp²炭素と sp³炭素から構成されるアモルファスのカーボ ン膜の総称で、化学的に安定、硬度が高い、表面が平滑であるなどの特徴をもつ。また DLC はさ まざまな基板に低温かつ膜厚数十 nm という薄さで製膜が可能であり、生体適合性も高いことが知 られている。本研究では、導電性 DLC 電極を用いた生体内での生体関連物質のリアルタイム計測 への応用を目指す。このような計測においては、生体中に存在するタンパク質などが電極表面に吸 着し測定の阻害となることが問題となる。そこで、タンパク質(ウシ血清アルブミン:BSA)によ る導電性 DLC 電極のファウリングについての検討を行った。

2. 実験

導電性 DLC 電極は、低抵抗シリコンウェハを基材として HiPIMS(High Power Impulse Magnetron Sputtering)法、イオン化蒸着法の 2 種類で DLC 薄膜を製膜して作製した。これらの DLC 電極を用 いて 0.1 M Na₂SO₄ 水溶液、0.1 M HCIO₄+1 mM Ru(NH₃)₆Cl₃ 水溶液のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行うことで基礎的な電気化学特性を評価した。また、ファウリングについて検討する ため、BSA 存在下でアスコルビン酸の CV 測定を行った。

3. 結果および考察

DLC 電極とグラッシーカーボン(GC)電極、ボロンドープダイヤモンド(BDD)電極との比較を行った。0.1 M Na₂SO₄ 水溶液での CV 測定では、電位窓が広く、バックグラウンド電流が小さいという BDD 電極に近い特性をもつことが分かった (Fig.1)。Ru(NH₃)₆^{2+/3+}での CV 測定から、シグナル/バッ クグラウンド比は BDD 電極と比べると小さく、GC 電極よりも大きな値が得られた。アスコルビン 酸の CV 測定では、1g/L BSA 添加系においても、良好な電気化学検出可能であることが示唆された (Fig.2)。これらの結果から、導電性 DLC 電極は、タンパク質が存在する環境中でも高感度かつ 安定な電気化学検出が可能な電極材料として利用できることが示唆された。



Fig.1.0.1 M Na₂SO₄の CV 測定結果 走査速度: 100 mV/s.



Fig.2. 1/15 PBS 中の 1mM アスコルビン酸の CV 測定結果 走査速度: 100 mV/s. BSA 1 g/L

金クラスター修飾 NiFe-LDH ナノシート電極触媒の酸素発生反応特性

O北野 翔 (R, skitano@i2cner.kyushu-u.ac.jp), 貞清正彰, 吉岡 聡, 西原正通, 山内美穂(九州大)

Oxygen evolution reaction on the gold cluster-modified NiFe-LDH nanosheet electrocatalyst

Sho Kitano, Masaaki Sadakiyo, Satoru Yoshioka, Masamichi Nishihara and Miho Yamauchi (Kyushu Univ.)

1. 目的

水からの酸素発生反応(OER)は、再生可能エネルギーを水素の化学エネルギーとして貯蓄するプロセス において、鍵を握る反応の一つである。OERの開始には大きな過電圧の印加が必要となるため、それを低減 するための高性能な触媒の開発が精力的に行われている。層状複水酸化物(LDH)は、2 価と3 価の金属イ オンを含む金属水酸化物ナノシートと、ナノシート間のアニオンおよび水分子によって構成される2 次元様 層状化合物であり、様々な分野で利用されている。近年、NiFe-LDHから剥離したナノシートが OER に高い 活性を示すことが見出されたが、電子伝導性が低いという問題がある¹. 炭素材料などの良導体との複合によ る電子伝導性の向上が報告されているが、貴な電位で安定ではないため十分な活性は得られていない.本研 究では、金クラスターの担持により NiFe-LDH ナノシート触媒(LDH-ns)の導電性を改善することで OER 活性の向上を試みると共に、触媒機構の解明を行った。

2. 実験

LDH-ns および金クラスターは,既報に従ってそれぞれのコロイドを合成した^{2,3}.DMF に分散させることで,アクティブカーボンのコロイド溶液を調製した.LDH-ns と金クラスターまたはアクティブカーボンのコ

ロイド溶液を混合し、基板上で乾燥させることで金クラスターまたは アクティブカーボン担持 LDH-ns (Au/LDH-ns, C/LDH-ns) 電極を作製 した.1 M KOH 水溶液で満たした1室ガラスセルを用い、Ar 雰囲気下 で OER を行った.反応には、電極基板としてグラッシーカーボン、対 極として白金線、参照極として Hg/HgO 電極からなる3 電極系を用い た.また、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの BL06 にお いて XANES 測定を行った.

3. 結果および考察

TEM および AFM 観察から, 単層に剥離された LDH-ns の合成に成 功したことを確認した. XPS 測定, TEM 観察から, 粒径 2.2 nm 以下 の金クラスターの合成に成功したことを確認した. Au/LDH-nsの TEM 観察から,金クラスターがナノシート上に高分散に担持されているこ とが明らかとなった. 合成した触媒を用いてリニアスィープボルタメ トリーを行った結果を Fig. 1 に示す. Au/LDH-ns 上では, LDH-ns 上よ りも大きな酸化電流が観測されたことから、高い活性を示すことがわ かった.金クラスターのみの場合は、大きな酸化電流が流れなかった ことから、金クラスター修飾によって電子伝導性が改善されたことに より, LDH-ns の活性が向上したと考えられる. また, Au/LDH-ns は C/LDH-ns よりも高い活性を示したことから,金クラスターがアクティ ブカーボンよりも導電性の向上に効果的であることが明らかとなった. バルク金,金クラスターおよび Au/LDH-ns における Au-L3 吸収端の XANES スペクトルを Fig. 2 に示す. 金クラスターの価数は0 価であり, バルク金よりも若干酸化された状態であることがわかった. また, ナ ノシート上の金クラスターは、金クラスターのみの状態よりも酸化さ れた状態であり、金クラスターからナノシートへの電荷移動が起きて いることが明らかとなった. 電荷移動によるナノシートの電子状態の 変化が,導電性の向上に寄与している可能性が示唆された.

(1) F. Song, et.al., Nat. Commun., 5, 4477 (2014)

(2) G. Abellan, et.al., J. Mater. Chem., 20, 7451 (2010)

(3) H. Kawasaki, et.al., Langmuir, 26, 5926 (2010)



Fig. 1 iR-corrected polarization curves of prepared electrocatalysts.



bulk Au, Au clusters and Au/LDH-ns.

炭酸イオンに誘起される卑金属水の酸化触媒活性

佐藤太哉,竹内良知,齊藤健二,由井樹人,〇八木政行(新潟大)

Activity of earth-abundant water oxidation catalysts induced by carbonate ions Tetsuya Sato, Ryouchi Takeuchi, Kenji Saito, Tatsuto Yui, Masayuki Yagi (Niigata Univ.)

1. 目的

人工光合成では、中性条件で機能する水の酸化触媒の開発が重要である。これまで、イリジウムやルテニ ウムの貴金属酸化物を用いた触媒が中性条件で水の酸化触媒として働くことが報告されている。一方、光合 成では、塩化物イオンや炭酸水素イオンなのどの補因子が水の酸化に必須であることが知られている。しか しながら、合成化学的な水の酸化触媒の開発に関する多くの研究では、触媒組成および構造に注目し、補因 子に着目した研究は非常に少なかった。本研究では、電極上にコバルトオキシ水酸化物(CoO(OH))を電着 させた電極を作製し、溶液中の CO₃²-イオン補因子により CoO(OH)の高い水の酸化触媒能が発現することを 見出した。¹⁾ 水の酸化触媒活性に及ぼす電解質の影響を明らかにしたので発表する。

2. 実験

文献²⁾を参考に CoO(OH)を合成した。ヨウ素を加えたアセトン溶液中に CoO(OH)を懸濁させ ITO 上に電着 して電極を作製した。この電極を作用電極、銀-塩化銀電極(Ag/AgCl)を参照電極、白金線を対極として二 室型三極セルを組み、アルゴン雰囲気下で電気化学測定を行った。

3. 結果および考察

炭酸水素ナトリウム水溶液中で 1.7V vs. RHE (0.91 V vs Ag/AgCl)で定電位電解を行ったとき、0.9 mA cm⁻² の定常的な触媒電流(icat/mA cm⁻²)が生じ、電極からは酸素の泡が発生した。しかし、硫酸カリウムまたは 硝酸ナトリウム中では、アノード電流は数分で消滅し、酸素は発生しなかった。この結果は、炭酸水素ナト リウム補因子により CoO(OH)の水の酸化触媒能が発現すること示す。異なる pH 条件でそれぞれ炭酸水素ナ トリウム濃度を変えて同様の定電位電解を行った。icatは加えた炭酸水素ナトリウム濃度の増加に伴い増加し、 また、pH の増大に伴い増加した。i_{cat}の pH 依存性は、炭酸水素ナトリウム水溶液中における pH に対する溶 存 CO3²種の割合に対応した。これは、CO3²種が CoO(OH)の水の酸化触媒能発現の鍵化学種であることを暗 示する結果である。icatデータを溶存 CO3²種濃度([CO3²⁻])に対して再プロットした結果、 [CO3²⁻] = 90 mM で頭打ち傾向を示す単一なカーブが得られ、i_{cat}が[CO₃²]で一義的に解析できることが示唆された。この頭打 ち傾向から、水の酸化の中間体形成(S_{cat}-H₂O…CO₃²)のための触媒サイト(S_{cat}-H₂O)とCO₃²イオン間の前 平衡を仮定し、Michaelis-Menten タイプモデル式を用いて icat vs [CO3²⁻]のプロットを解析した。imax (最大の 触媒電流密度)=1.3 mA cm⁻²、および K_m(中間体形成のための CO₃²⁻と S_{cat}-H₂O の親和性を表す定数)=25 mM の値とき モデル式は icat データに最適合した。これより、CO32イオンを含む中間体形成の前平衡の可能性が 支持された。水の酸化において、水分子の M=O(M は高酸化状態金属) への求核攻撃による O-O 結合形成 が、水からのプロトン移動と協奏することにより促進される機構(協奏的酸素原子-プロトン移動機構)が提 案されている。本系で協奏的酸素原子-プロトン移動機構の可能性を模索するために、水および重水中で定電 位電解を行い、icatに及ぼす H/D 同位体効果を評価した。炭酸水素ナトリウムを含む水中における icat((icat)H) は 0.63 mA cm⁻²で、重水素中((*i*cat) = 0.090 mA cm⁻²)に比べ 7.1 倍大きかった。これは、硫酸カリウムを含 む水および重水中での対照実験での(icat)H/(icat)D = 1.6に比べ有意に大きかった。この結果より、CO₃-か協奏的 酸素原子-プロトン移動機構におけるプロトン受容体として働き、水の酸化反応を促進している可能性が示唆 された。推定される CoO(OH)よる水の酸化触媒機構以下に述べる。CoO(OH)の Co^{III} 中心は電気化学的に Co^{IV} に酸化される。CO₃²は高濃度条件下で、Co^{III}または Co^{IV}上の OH 配位子と部分的に交換すると考えられ、 これが水の酸化の中間体形成のための前平衡過程に対応すると考えられる。さらに Co^{rv} が酸化されると、Co^{rv} 上の OH 配位子が近傍の Co^{IV}=O に求核的に攻撃し、Co^{IV}間にペルオキソ O-O 結合が形成される。Co^{IV}に配 位した CO₃-か OHのプロトンを効果的に受容することにより O-O 結合形成が促進されると推定した。Co^{III} への還元をともなってペルオキソ O-O から O2が遊離され、さらに水二分子を取り込み元の CoO(OH)が再生 すると考えられる。

1) K. Aiso, R. Takeuchi, T. Masaki, D. Chandra, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, *ChemSusChem*, **2017**, 10(4), 687-692 2) A. T. Stone, H.-J. Ulrich, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*, 509-522.

2|12

酸化鉄電極上でのスチレンの選択的エポキシ化とその酸化活性種の解析

〇桑原彬任¹, 神谷和秀¹, 原田隆史¹, 中西周次¹ (大阪大¹)

Selective epoxidation of styrene and detection of the active intermediate species on hematite electrodes <u>Akito Kuwabara</u>,¹ Kazuhide Kamiya,¹ Takashi Harada,¹ and Shuji Nakanishi¹ (Osaka Univ.¹)

1. 目的

高酸化鉄種(フェリルオキソ種: Fe^{IV}=O)はシトクロム P450 の活 性種として知られ、アルカンのヒドロキシル化やアルケンのエポキ シ化などの有用な炭化水素酸化反応を触媒することから大きな注 目を集めている.このフェリルオキソ種は酸化鉄電極上での水の酸 化による酸素発生反応の中間体として生成していることが報告さ れている¹(Scheme 1).一方で、過酸化水素(H₂O₂)の酸化による酸素 発生反応は、水の酸化と比較して低過電圧で進行することが知られ ているが、その中間体として、フェリルオキソ種が生成しているの かについては明らかになっていなかった.本研究では、酸化鉄上で の H₂O₂の酸化反応が水の酸化と同様にフェリルオキソ種を経由す るのではないかという作業仮説のもと、より低過電圧でのフェリル オキソ種の生成とその炭化水素酸化への応用を試みた.





2. 実験

酸化鉄電極は既報に従ってフッ素ドープ酸化スズ基板 (FTO) 上に作製した². モデル反応としてスチレンの エポキシ化を選択し、リン酸緩衝液中で定電位電解を行い、反応生成物を高速液体クロマトグラフィーを用 いて定量した.また、酸化鉄電極上の酸化活性種の解析には紫外可視分光法を用いた.

3. 結果および考察

Figure 1 に各電位におけるスチレンのエポキシ化反応の生成物であるスチレンオキシト、の生成量を示す.酸化鉄電極上に+1.1 V vs. Ag/AgCl の電位を印加した場合は、いずれの系においてもスチレンオキシト、生成量が検出限界以下であったのに対し、+1.2 V の電位を印加した場合においては、過酸化水素を加えた系のみスチレンオキシト、の生成が確認された. +1.3 V 以上の高電位を印可すると、過酸化水素を加えていない系においてもスチレンオキシト、の生成が確認された. また、FTO 電極上ではいずれの電位においてもスチレンオキシト、の生成量は検出限界以下であった. これらの結果は H₂O₂ の酸化反応においても水の酸化と同様にフェリル

オキソ種が生成し、さらにその生成電 位が 0.1 V ほど負にシフトしたことを 示している.この過電圧の低下は、水 の酸化反応の potential determining step であると報告されている2個目の電子 引き抜き過程(b-c in Scheme 1)³ を、 H_2O_2 を加えることで省略できること に起因すると推察される.これらの結 果に加え、酸化鉄電極上の電気化学紫 外可視分光法により直接的にフェリ ルオキソ種を検出したので、当日は合 わせて報告する.



Figure 1. Potential dependence of the concentrations for generated styrene oxide : 3 mM styrene in 0.1 M phosphate buffer (pH=7) and 1 mM H_2O_2 , Reaction time : 180 min

T. Takashima *et al.*, J. Phys. Chem. C **120**, 24827-24834 (2016). (2) C. Park *et al.*, Chem. Mater. **19**, 678 (2007).
 P. Liao *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **134**, 13301 (2012).

ダイヤモンド電極を用いたジメチルスルホキシド含有廃水の電解酸化

O夏井敬介¹, 細美朋子¹, 池宮範人¹, 栄長泰明^{1,2} (慶應大¹, JST-ACCEL²)

Electrochemical Oxidation of Dimethylsulfoxide-Containing Wastewater on Boron-Doped Diamond Electrodes Keisuke Natsui,¹ Tomoko Hosomi,¹ Norihito Ikemiya,¹and Yasuaki Einaga^{1,2} (Keio Univ.,¹ JST-ACCEL²)

1. 目的

ジメチルスルホキシド (DMSO) は、有機溶媒として広く用いられており、また、半導体製造工場や液晶パネル製造工場などで剥離剤や洗浄剤として利用されている。この際、多量の洗浄廃水が排出されるが、DMSO は還元されると毒性の高い悪臭物質であるジメチルスルフィドが発生するため、廃水中に含まれる DMSO の 効率的な除去が求められる。一方、ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) は、陽極酸化によって酸化力の高い OH ラジカルを効率的に生成することができ¹、廃水処理分野への応用が期待され盛んに研究されている。そこで本研究では、BDD 電極を用いた DMSO 含有廃水の電解酸化処理を検討した。

2. 実験

マイクロ波プラズマ化学気相合成法により、Si 基板上に BDD を成膜した。その際、仕込みホウ素濃度を 0.1%, 0.5%, 1%として 3 種類の BDD 電極を作製した。支持電解質として 0.1, 0.2, 0.3 M NaOH を含む 0.1 M DMSO 水溶液を調製し、モデル廃水とした。陽極に BDD、陰極に SUS を用いて、流速 100 mL/min で 100 mL の溶液を循環しながら、1 A で定電流電解を 5 時間行った。電解中 30 分ごとに全有機炭素 (TOC) と pH を測 定した。また、比較として Pt 電極を陽極に用いて同様の実験を行った。

さらに、電極の耐久性を調べるため、電流値を1A,2A,3Aと変化させ、溶液に3MDMSO+1MNaOH水 溶液または3MDMSO+1MHClO4水溶液を用いて、電解酸化試験を5時間実施した。電極の劣化の有無は、 走査型電子顕微鏡 (SEM)による観察で評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、作製した 3 種類の BDD 電極および Pt 電極を用いて 0.1 M DMSO + 0.3 M NaOH 水溶液を電解酸 化した際の、初期 TOC 値 (TOC₀) で規格化した TOC 値 (TOC/TOC₀) の経時変化を示す。BDD 電極を用いた 場合、仕込みホウ素濃度に依らず、TOC 値は減少し、3 時間でほぼ 0 となった。一方、Pt 電極を用いた場合、 5 時間の電解でも TOC 値はほとんど変化せず、DMSO の分解が進行していないことが伺える。BDD 電極は、 陽極酸化によって酸化力の高い OH ラジカルを効率的に生成することが知られており ¹、DMSO を酸化分解で きたと考えられる。

また、電極の耐久性を調べるため、高濃度の DMSO 水溶液を用いて、 電流値を1A,2A,3A として電解酸化を行った。また、支持電解質とし て塩基性である NaOH と酸性である HClO4を用いて、pH の影響も検討 した。電流値が1Aのとき、溶液のpH に関わらず、SEM で BDD 電極 のエッチングは確認されなかった。電流値2Aのとき、酸性溶液では BDD 電極のエッチングが多く確認されたが、塩基性溶液ではほとんど エッチングが確認されなかった。さらに、電流値3Aのとき、2Aのと きよりもエッチングの進行が確認され、溶液のpH に関わらず、エッチ ングが確認された。BDD 電極がエッチングするのは、DMSOの分解に よって生じたメチルラジカルによるものだと考えられ、また、電流値の 増大や溶液のpH の減少によって、エッチングが促進される傾向は、酢 酸分解によって生じるエッチングと傾向が一致している²。

以上のことから、BDD 電極を用いて DMSO を電解酸化できることを 見出し、適切な電流値および溶液の pH を設定すれば、電極の劣化を抑 制できることを確認した。



Fig. 1. 0.1%, 0.5%, 1%BDD および Pt 電極を用いた 0.1 M DMSO + 0.3 M NaOH 水溶液の電解酸化

(1) B. Marselli, and Ch. Comninellis et al., J. Electrochem. Soc. 150, D79 (2003).

(2) T. Kashiwada, T. Watanabe, Y. Ootani, Y. Tateyama, and Y. Einaga, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 28299 (2016).

多孔質 Zn 電極による二酸化炭素の電解還元反応

〇森本将行^{1,3},高辻義行^{1,3},春山哲也^{1,2,3}
 (九工大¹,先端エコフィッティング研究開発センター²,JST ACT-C³)

Electrochemical CO₂ reduction reaction on porous Zn electrode <u>Masayuki Morimoto</u>,^{1, 3} Yoshiyuki Takatsuji,^{1, 3} and Tetsuya Haruyama^{1, 2, 3} (Kyushu Institute of Technology,¹ Advanced Research Center for Eco-fitting technology,² JST ACT-C³)

1. 目的

大気中から回収・分離した CO2を有用な資源へ転換する技術開発は、地球温暖化への世界的な関心の高ま りから、様々な分野で研究が盛んに行われている。その中で、電気化学的手法は、CO₂を多電子還元するこ とができ、C1化合物だけでなく、C2や C3化合物にも変換できることが報告されている.しかしながら、多 くの金属触媒電極における CO2 還元反応(CO2RR)の過電圧は高く,水溶媒中では水素生成反応が優先的に起 こり, CO₂RR が主反応となる金属は限られるのが現状である. 例えば, Zn や Ag, Au 電極では CO が, Sn やHg, Pb 電極ではHCOOHが, それぞれ主に生成し, 炭化水素類が主生成物となるのはCu 電極のみである. この反応選択性に関しては密度凡関数理論(DFT)計算によって金属と CO2 やその反応中間体との結合エネル ギーに起因することが示されており、実験結果ともある程度一致している. CO2 電解還元の触媒電極に求め られる要件として,高い反応(電流)効率を有すること,反応選択性が優れていること,より低エネルギー で反応が進行すること,安定である(長時間の使用でも触媒特性が変化しない)ことが挙げられる.これら を達成するためには、金属触媒電極の表面改質が必須である。合金を形成した場合、反応選択性がその組成 (構造)によって制御でき,表面の多孔質化は物質拡散が制限された反応場によって多電子還元が容易に進 行することが報告されている.加えて表面の形状は、局所的な CO2 濃度や pH に強く影響するという報告も ある.また,結晶面によっても反応選択性が大きく変わることが報告されている.このように,表面改質は CO2 やその反応中間体と金属との結合エネルギーを容易に変えることができ、反応効率や選択性の向上が期 待できる.本研究では2電子還元生成物である CO の選択性向上を目的とし,安価な Zn に着目し多孔質化の 効果を検討した. CO₂RR における Zn の多孔質化の効果は表面分析や電気化学測定によって考察を行った.

2. 実験

Zn 電極を 0.5 M の NaOH 水溶液中で陽極酸化処理を行うことで、ZnO/Zn 電極を調製した.処理条件は、WE に Zn, CE に SUS304 を用い 20 mA/cm² で 7 分間通電し調製した.多孔質 Zn 電極は、CO₂溶存 0.1 M KHCO₃ 中で還元処理を行うことによって調製した.作製した電極は、表面構造、結晶構造、化学結合状態を走査電 子顕微鏡(SEM)、X 線回折(XRD)、X 線光電子分光(XPS)によりそれぞれ分析を行った.電流電位曲線は Ar または CO₂を溶存した 0.1 M KHCO₃ 中で自然電位から-1.1 V まで 10 mV/s で掃引した. CO₂電解還元は、対極と作用極をナフィオン膜で分離した 2 室型セルを用いて、CO₂を 5 mL/min の流速で 0.1 M KHCO₃ 中にバブリングしながら定電位電解を行った.電極は対極に Pt 板、参照極に Ag/AgCl (3.3 M KCl)を用いた.本発表 ではすべて可逆水素電極(RHE)基準に変換し表記した.気相成分はガスバッグに回収し、GC (BID)により定量し、液相成分は、イオンクロマトグラフィーで定量した.

3. 結果および考察

多孔質 Zn 電極は、ZnO/Zn 電極を定電位電解することによって調製した.表面構造を SEM で観察したところ、多孔質 Zn 電極は 100~200 nm の粒子が最表面に存在し、その奥に 50 nm 程度の粒子が積層した構造であることが分かった.結晶構造の分析から、ZnO がすべて還元され表面の粒子は Zn であることが明らかとなった.これは XPS 分析からも同様の結果が得られた.作製した多孔質 Zn 電極は電流電位曲線の測定から、Zn 電極よりも低い電位で高い電流密度が得られ、優れた CO2還元活性を有することが示唆された.この多孔質 Zn 電極で CO2電解還元を行うと、低過電圧で CO のファラデー効率が 80%以上を示し、Zn 電極の 2 倍以上の選択性を有することが明らかとなった.多孔質 Zn 電極において CO の選択性が向上した要因として、表面の粒子サイズや結晶面、多孔質化による電極近傍の物質拡散の変化が考えられる.以上の結果から、多孔質 Zn 電極では、Zn と CO2 とその反応中間体である*HCOO の電極表面への吸着特性が向上し、その結果、CO2 電解還元反応における CO の選択性が向上したと考えている.

表面終端を制御したダイヤモンド電極による CO2の電解還元

O武藏泰¹、夏井敬介¹、冨崎真衣¹、岩川ひとみ¹、池宮範人¹、栄長泰明^{1,2} (慶應義塾大学¹, JST-ACCEL²)

Electrochemical CO₂ Reduction on Surface-Controlled Boron-Doped Diamond Electrodes <u>Yutaka Musashi</u>,¹ Keisuke Natsui,¹ Mai Tomisaki,¹ Hitomi Iwakawa,¹ Norihito Ikemiya,¹ and Yasuaki Einaga^{1,2} (Keio Univ.,¹ JST-ACCEL.²)

1. 目的

CO₂の電解還元は、温和な条件下で CO₂を有用物質へと変換できる手法として注目されている。また、電 極の CO₂吸着特性に応じて主生成物が異なることが知られている。一方で、中間体である CO₂の生成に高い 電位が必要¹であり、溶媒を由来とする水素発生が競争してしまう点が課題である。ホウ素ドープダイヤモ ンド (BDD) 電極は広い電位窓を有するため、CO₂還元への応用が期待される。また、ダイヤモンドの表面終 端は化学反応を用いて容易に変換可能²であるため、終端変化によって CO₂の吸着特性および生成物選択性 を制御できると考えられる。そこで本研究では、表面終端を種々変化させた BDD を用いて、CO₂の電解還元 を行い、還元生成物の制御を試みた。

2. 実験

マイクロ波プラズマ化学気相合成法により Si 基板上に BDD を製膜した。作製した BDD 電極は、UV オゾン酸化処理 (O-BDD) 、水素プラズマ処理 (H-BDD) および光グラフト反応によるアミン修飾 (AA-BDD) を施し、X線光電子分光測定によって評価した。ナフィオン膜で二室に仕切った三電極式セル (作用極: BDD、対極: Pt、参照極: Ag/AgCl、陽極液: 1.0 M KOH 水溶液、陰極液: 1.0 M KCl 水溶液) を用いて CO₂の定電流電 解還元 (5.35 C) を行い、作製した 3 つの表面終端で生成物、生成量および電流効率を比較した。

3. 結果および考察

CO₂の電解還元によって、いずれの表面終端においてもギ酸が主生成物として得られた。AA-BDD では-3 mA/cm²、H-BDD では-2 mA/cm²、O-BDD では-1 mA/cm²の時に電流効率が最大となった。また、単位時間当たりのギ酸生成量を比較すると、高電流密度において AA-BDD は H-, O-BDD よりも大きくなった (Figure)。以上のことから、H-, O-BDD に比べて AA-BDD は、反応速度が向上していることが示唆される。これは、AA-BDD の場合、CO₂がアミノ基によりトラップされ、電極近傍の CO₂濃度が増大したためだと考えられる。そこで、さらに修飾量を増加させた AA-BDD を作製し電解を行ったところ、修飾量が小さい場合と比べてギ酸生成の電流効率が低下した。これは、アミン修飾によって電気化学活性サイトが覆われてしまい、CO₂の還元反応を阻害してしまったためだと考えられる。



Figure. AA-BDD, H-BDD, O-BDD における単位時間当たりのギ酸生成量

(1) A. Goeppert, M. Czaun, J. P. Jones, G. K. S. Prakash, and G. A. Olah, Chem. Soc. Rev. 43, 7995 (2014).

(2) S. Szunerits, and R. Boukherroub, J. Solid State Electrochem. 12, 1205 (2008).

カーボンクロス上に被覆したコバルト/マンガン酸化物薄膜の OER 触媒特性

〇藤本航太朗,小早川民江,岡田拓弥,中山雅晴(山口大学)

OER Catalytic Properties of Cobalt/Manganese Oxide Thin Film Coated on Carbon Cloth Kotaro Fujimoto, Tamie Kobayakawa, Takuya Okada, and Masaharu Nakayama (Yamaguchi Univ.)

1. 目的

水の電気分解による水素製造において、反応速度の遅い酸素発生反応(OER)が全体の効率を制限しており、 OERのための優れた触媒の開発が課題となっている。貴金属(Ir, Ru, Pt)触媒の代わりに3d遷移金属 (Co, Ni, Fe, Mn)からなるアノード触媒が最近注目されている。しかし、後者の性能はその低い導電性に支配されるため、 触媒材料設計においては、1)良導電体であるナノカーボンと複合化し、導電性を改善する、2)高比表面積支持 体上に分散担持させ、利用率を増大させる、などの手法がとられる。今回、我々は電極として多孔質炭素繊 維(市販カーボンクロス、以下 CC と略記)を用い、Co/MnO₂ナノコンポジットを基板上に成長させた。具体的 には、Mn²⁺のアノード酸化によって層状マンガン酸化物薄膜を CC 上に電析させ、続くイオン交換によって Co²⁺イオンを層間に導入した。このようにして得られた Co/MnO₂/CC の OER 特性を明らかにし、電気化学活 性表面積(ECSA)や抵抗成分と関連付けることでその触媒メカニズムを考察した。

2. 実験

フッ素ドープ酸化スズ(FTO)被覆ガラス電極またはテフロンホルダー(片側 1cm×1cm の窓を有する)にセット した CC を 50 mM テトラブチルアンモニウムクロリド(TBACI)を含む 2 mM MnSO₄ 水溶液に浸漬し,+1.0 V(vs

Ag/AgCl)で電解することで TBA/MnO₂薄膜を各基板上に作製した。こ の電極を 0.5 M CoSO₄ 水溶液中, 24h 浸漬することにより層間 TBA⁺ と液相 Co²⁺のイオン交換を行い, Co/MnO₂薄膜を得た。比較のため, 同様の手順により K/MnO₂薄膜を得た。電極のキャラクタリゼーショ ンは XRD, XPS, CVを用いて行った。一方, OER 触媒性能を 1.0 M KOH (pH 14)中でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により調べた。

3.結果および考察

析出直後,および Co²⁺, K⁺を含む溶液に 24h 浸漬後の TBA/MnO₂ 薄膜の XRD パターンを Fig. 1 に示す。 析出直後の薄膜に観察された 等間隔の回折ピークは層構造に由来し,層間距離は 1.26 nm と見積 もられた。浸漬後の薄膜ではピークが高角度側にシフトしており、 層間距離が減少した。これはイオンサイズが大きい TBA が液相の Co²⁺あるいは K⁺イオンと置換されたためであり, それぞれの層間距 離 0.97 nm, 0.74 nm は Buserite, Birnessite 型層状 MnO₂ に特有であ る。Fig. 2 は FTO 上に析出した Co/MnO₂薄膜と, CC 上に析出した Co/MnO₂, K/MnO₂薄膜の LSV である。いずれの場合も電析量は同 じにした(200 mCcm⁻²)。まず, K/MnO₂/CC がほとんど触媒電流を示 さないことから、MnO2 骨格および CC 自身の OER 触媒能は無視で きるほど小さい。しかし,Co²⁺を層間に導入することでアノード電 流が現れ,10 mAcm⁻²に到達するための OER 過電圧(E^o(O₂/H₂O) =1.23 Vに対して)はCC, FTO上でそれぞれ 377, 585 mV と見積もられた。 一方, CV 測定より見積もった ECSA は CC と FTO 上の Co/MnO₂に 対してそれぞれ 750 と 1.26 cm² であった。つまり, 薄膜形態の Co/MnO₂を CC 上に析出させることで、有効活性サイトの大幅な増 加と電荷移動抵抗の低減をもたらしたと考えられる。さらにバイン ダーフリーであるため, 電極の dead volume が小さい。その結果, Co/MnO₂/CC 電極は η = 400 mV において 141 Ag⁻¹ というきわめて高 い質量比活性(mass activity)を示した。



Fig. 1 XRD patterns of the electrodeposited films with TBA^+ . The patterns were taken before and after immersion in the indicated solutions.



Fig. 2 LSVs of Co/MnO₂/CC, Co/MnO₂/FTO and K/MnO₂/CC electrodes in a 1.0 M KOH solution at a scan rate of 1 mV s⁻¹.

組成比の異なる Cu-Co 電極による CO2 電界還元反応

〇中田郁実^{1,3},高辻義行^{1,3},森本将行^{1,3},春山哲也^{1,2,3}
 (九工大¹,先端エコフィッティング技術研究開発センター²,JST ACT-C³)

CO2 electrochemical reduction reaction using Cu-Co electrode with different composition ratio <u>Ikumi Nakata</u>,^{1,3} Yoshiyuki Takatuji,^{1,3} Masayuki Morimoto,^{1,3} and Tetsuya Haruyama^{1,2,3} (Kyutech Univ¹, Advanced Eco fitting Research center², JST ACT-C³)

1. 目的

地球温暖化の原因の一つだと考えられている CO₂を、資源化することを企図した研究は、循環型社会の実 現に資する技術として国際的にも多くの研究がある。CO₂の資源化方法の一つとして、CO₂を電解還元する 方法がある。CO₂電解還元生成物の選択性は、電極(金属)とCO₂および、CO₂の反応中間体である CO*な どとの結合エネルギーに依存する。Cu は CO*との結合エネルギーが程よいため、触媒電極として CO₂電解 還元を行うと、CO*がさらに還元され、他の金属では得られない炭化水素類(C1、C 2 化合物)が生成物と して得られる。そのため、Cu 系電極を用いた CO₂電解還元の研究は多い。本研究では、この Cu 電極と、水 素発生が主反応となる Co 電極のそれぞれの特性に着目し、Cu-Co の合金を鍍金プロセスによって作製し、 炭化水素類の中でも CH₄を主生成物とする電極の開発を目指している。今回は様々なめっき浴を用いて電解 めっきを制御して行い Cu-Co 電極を作製し、その電極物性と CO₂還元生成物選択性とを検討した。そして CH₄の生成物効率を向上することが出来たので、その結果について報告する。

2. 実験

Cu-Co 電極は、CuSO₄, CoSO₄を含むめっき浴を用いて、Cu 板上にパルス電流、直流電流の異なる電流 を流すことで作製した。電極の Cu:Co 組成比や表面構造は走査電子分光法 (SEM)、X 線光電子分光法 (XPS)で行った。CO₂電解還元は、作製した Cu-Co 電極を作用極、参照極を Ag/AgCl とし、対極 (Pt) と 作用極をナフィオンで隔てた H 型セルで行った。あらかじめ CO₂を溶存させた 0.1M KHCO₃を電解質とし て、CO₂を5 ml/min で流し、還元電位を 30 分間印加した。CO₂電解還元で、気相中の生成物はガスバッ クで回収してバリア放電ガスクトマトグラフィー(BID-GC)で定量し、液相中の生成物はガ陰イオンクロマ トグラフィーで定量した。その定量結果から CO₂還元の各生成物のファラデー効率を求めた。

3. 結果および考察

Cu-Co 電極表面を SEM で観察すると、パルスめっき法と直流めっき法によって、電極表面の粒子サイズ が異なることが観察された。これらを用いて CO₂電解還元を行うと、どちらの電極も Cu 電極より CH₄の ファラデー効率が高かったが、異なるめっき法で作製しても生成物選択性に大きな違いはなかった。これよ り、CO₂電解還元の生成物選択性は Cu-Co 組成比に依存することが示唆された。以上より、Cu-Co 電極は Cu 電極と異なる反応経路で、CO₂が CH₄へ選択的に変換され、CH₄の生成が増加したと考えられる。

ダイヤモンド電極を用いた CO2の電解還元によるギ酸生成

O冨﨑真衣¹,夏井敬介¹,池宮範人¹,栄長泰明^{1,2}(慶應大¹,JST-ACCEL²)

Electrochemical Reduction of CO₂ to Formic Acid using Boron-Doped Diamond Electrodes <u>Mai Tomisaki</u>,¹ Keisuke Natsui,¹ Norihito Ikemiya,¹ and Yasuaki Einaga^{1,2} (Keio Univ.,¹ JST-ACCEL²)

1. 目的

ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) は、炭素とホウ素のみからなるメタルフリーの電極材料であり、広い 電位窓や高い耐久性を有する。一方、CO₂の電解還元による主生成物は、用いる電極材料により異なること が知られている¹。CO₂還元反応の中間体である CO₂アニオンラジカルが電極上に吸着しにくい、Sn や Hg、 Pb、In は高い水素過電圧を有する電極であり、高効率でギ酸を生成する。しかし、これらの金属は有毒であ るため、環境への影響が小さく、水素過電圧の高い電極が必要と考えられる。そこで本研究では、これらの 代替電極として BDD を用い、CO₂の電解還元によるギ酸生成条件、特に電解液について検討した。

2. 実験

マイクロ波プラズマ化学気相合成法により、ホウ素濃度 0.2%の BDD を作製した。電解には、ナフィオン で仕切った二室型フローセルを用い、陰極に BDD、陽極に Pt、参照極に Ag/AgCl を用いた。陰極液には 0.5 M MX 水溶液 (M = Li, Na, K, Rb, Cs; X = Cl, Br, I)、陽極液には 0.5 M MOH 水溶液を用いた。陰極液に N₂を 30 分間通気した後、CO₂を 15 分間通気して飽和させた。その後、CO₂を通気しながら (50 sccm)、電解液の 流速 100mL/min、電流密度–2.0 mA/cm² で 1 時間電解した。生成物は、高速液体クロマトグラフィーとガス クロマトグラフィーにより定量した。

3. 結果および考察

-2.0 mA/cm²の定電流還元により、CO₂ 還元生成物として主にギ酸が得られた。MCI 水溶液を陰極液としたときの、ギ酸と水素生成の電流効率を Fig. 1.に示す。いずれのアニオン種においても、カチオンが K⁺, Rb⁺, Cs⁺のとき、ギ酸生成の電流効率が高く、カチオンが Li⁺, Na⁺のとき、ギ酸生成の電流効率は低かった。 また、水素生成の電流効率は、カチオンが K⁺, Rb⁺, Cs⁺のときよりも Li⁺, Na⁺のときの方が高かった。

Li⁺, Na⁺のような小さなカチオンは水和されやすいが、K⁺, Rb⁺, Cs⁺のような大きなカチオンは水和されに くく、緩衝作用を示すことが知られている²。また、水溶液中に存在する各炭酸化学種をみると、溶液の pH が酸性側では水和した CO₂ の、中性付近では HCO₃⁻の、塩基性側では CO₃²⁻の濃度が高くなる。

カチオンを変化させた電解において、K⁺, Rb⁺, Cs⁺は、緩衝作用により、 反応の進行に伴った電極近傍の pH の上昇を抑制すると考えられる。そ のため、唯一電解還元されると考えられている水和した CO₂ が電極近傍 に多く存在し、ギ酸が高効率で生成したと考えられる。一方、Li⁺, Na⁺は 緩衝作用が小さいため、電極近傍の pH は K⁺, Rb⁺, Cs⁺を含むときよりも 上昇してしまうと考えられる。そのため、電解還元されにくい HCO₃⁻や CO₃²⁻が増加し、CO₂還元ではなく水素発生が優先したと考えられる。

さらに、アニオン種の違いによって、ギ酸や水素生成の電流効率に大 きな差は見られなかった。ハロゲン化物イオンは、アルカリ金属イオン ほど、サイズや水和のされやすさに違いがないため、電流効率に大きな 影響を与えなかったと考えられる。





(1) D. D. Zhu, J. L. Liu, and S. Z. Qiao, Adv. Mater. 28, 3423 (2016).

(2) M. R. Singh, Y. Kwon, Y. Lum, J. W. Ager, III, and A. T. Bell, J. Am. Chem. Soc. 138, 13006 (2016).

レドックスフロー電池に用いる炭素材料の検討

O佐藤 縁, 根岸 明, 八月朔日 英二, 大平 昭博 (産総研)

Evaluation methods of carbon electrodes for redox flow battery Yukari Sato, Akira Negishi, Eiji Hozomi, and Akihiro Ohira² (Nat'l Inst. Adv. Sci.Tech. (AIST))

1. 目的

太陽光や風力、地熱など自然エネルギー・再生可能エネルギーの利用が世界中で積極的に行われている。 これらを無理なく有効かつ最大限利用するためには、エネルギー変換技術・優れた蓄電池の開発が必須であ り、蓄電池(二次電池)の研究が国内外でさかんに行われている。

我々は蓄電池の一つである、レドックスフロー電池の研究開発を行っている[1]。レドックスフロー電池は、 炭素電極等、電極そのものは変化しないものを用いて、活物質である2種類の酸化還元系(レドックス系)の 酸化反応と還元反応を行う二次電池(蓄電池)であり、正負極液をそれぞれ外部タンクに蓄え、ポンプによ りフローセル・電極部分に順に供給して充放電するしくみとなっている。レドックスフロー電池は一般的に 蓄電池として他によく使用されるリチウムイオン電池、ナトリウム硫黄電池(NAS電池)と比較すると、エネル ギー密度が小さいことなどが課題である反面、レドックス系(活物質)を電極から分離して貯蔵することがで きること、不活性電極を使用し電池の寿命は長く、サイクル数も無制限という特徴もある。レドックスフロ ー電池の基礎的な電気化学応答、充放電反応を詳細に理解することを目的として、充電反応・放電反応時の 電極表面での物質の出入りを水晶振動子マイクロバランス(QCM)法などを用いて検討した結果を報告する。

2. 実験

小型の電解セルを用いて、各種電解液(バナジ ウム系電解液(バナジウムイオン1M/硫酸)など) の正極、負極溶液を1.0Vから1.5Vの間で充電、 放電し、その時の溶液の密度・粘度などをQCM法 および密度計にて測定した。QCMは、主にQ-Sense E1(メイワフォーシス社)を用い、密度計はDMA4500 (Anton-Paar)にて測定した。また、電気化学測 定と直接組み合わせた電気化学QCM(EQCM)法で も測定を行った。小型の電解セルを用いて直接QCM 測定を行う際の模式図を図1に示した。



図 1. レドックスフロー電池への QCM 測定の組み込み、同時連 続測定の模式図.

3. 結果および考察

実験にあたり、標準的に入手可能な、金表面の QCM 基板を用いて、正極液(バナジウム系)の検討を行ったところ、酸化されたバナジウム溶液では金表面を酸化し金の溶解が起こってしまう現象が確認されたため、SiO2 表面上での応答測定を試みた。充電、放電にともなって粘性が繰り返し変化することがわかった。QCM と同時に、密度計でもこの現象を確認した。さらに炭素表面の QCM 基板にて同様の検討を行い、より実際のレドックスフロー電池に近い系での検討を行った。また、QCM 測定の他、各種炭素電極を用いて、濃厚溶液内で酸化還元反応を行い、その時の応答の様子を追跡し、充放電時に起こる電気化学反応を検討した。

参考文献等

(1) 佐藤 縁、"レドックスフロー電池の展望"、Electrichemistry, 85, 147-150 (2017).

(2) Y. Sato, A. Narita, Y. Kaneko, A. Negishi, K. Nozaki, and T. Kato, ECS Transactions, 75, 37-47 (2017).

混合伝導性を有する IT-SOFC 用アノード反応活性助触媒添加による 電極性能向上効果

〇伊藤滋啓^{1,2},佐藤貴哉¹,鈴木彰²,伊坂紀子²,アンドリー・レドニク²,森利之² (鶴岡工業高等専門学校¹,物質・材料研究機構²)

Improvement of electrode performance by addition of anode reaction activity promoter with mixed conducting property for IT-SOFC <u>Shigeharu Ito</u>,^{1,2} Takaya Sato,¹ Akira Suzuki,² Noriko Isaka,² Andrii Rednyk,²and Toshiyuki Mori² (NIT, Tsuruoka College,¹ National Institute for Materials Science ²)

1. 目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は 900~1000℃と高温作動であり、数ある燃料電池の中でも発電効率が最 も高いなど多くの長所を持っている。しかし、高温作動であるがゆえにスタック化の際にはセラミックス・ インターコネクターの使用が必須となり高コスト化の原因となっている。そこで安価なステンレスを用いる ことが可能であれば SOFC の低コスト化も可能になり、普及促進が見込める。ステンレスを用いるには作動 温度を 650~700℃へと低下させ、なおかつ、高いセルパフォーマンスを維持させる必要がある。本研究では、 混合伝導性を有する電極反応活性助触媒のアノード層への添加が有効であるとの考えのもと、アノード反応 活性助触媒の候補として、ブランミラーライト型化合物である Ba₂In₂O₅ と Ba₂In_{1.7}(M_{0.5},Zr_{0.5})_{0.3}O₅系 (M=Zn, Mg、 以下 BM)の添加効果について検討を行った。

2. 実験

BMの混合伝導性の評価のためにブロッキング電極を用いた直流分極測定による酸化物イオン輸率測定を行った。測定温度は 700°C、電極には白金、測定雰囲気は N₂ガス、H₂ガス及び O₂ガスを混合して用い、ガス 流量は 80 ml min⁻¹の条件下で測定を行い、酸素分圧は酸素センサーによって確認した。くわえて、電流遮断 法を用いて SOFC 用電極性能試験を行った。測定温度は 650~800°C、他の測定条件の詳細は下記の図中に示 す。測定に使用したボタンセルの構成は固体電解質に厚み約 0.5 mmの 8YSZ 焼結体、カソードには(LaSr)MnO₃ (Fuel cell Ltd. 社製、電極厚み:約 50 μ m)を、アノードには、BM を微量添加した Ni-8YSZ サーメット(Ni: (8YSZ+BM))重量比=4:1,電極厚み:約 40 μ m)を用いた。BM のアノード反応活性助触媒としての有用性は、 電流遮断法により、定常状態を確認したうえで、IR-フリーを測定することにより評価した。また、アノード 層表面におけるフレンケル欠陥会合クラスター生成が電極性能向上に及ぼす影響を考察するために、表面欠 陥構造シミュレーションを、ソースコード GULP を用いて行い、フレンケル欠陥会合クラスターの結合エネ ルギー(ΔE_b)を計算したうえで、電極性能評価結果との相関性を検討した。

3. 結果および考察

直流分極測定の結果 M=Zn の BM は、高酸 素側、低酸素側で±1/6 の傾きを示し Frenkel 型欠陥に起因する酸素分圧依存性を示した。 また、酸化物イオン輸率は高酸素領域で 0.42、 低酸素領域で0.59と伝導キャリアである酸化 物イオンと電子の割合がほぼ同程度の混合伝 導性を有することが分かった。この BM をア ノード反応活性助触媒として用いて行った電 流遮断法による電極性能試験の結果を Fig.1 に示す。この結果より、顕著な電極性能改善 効果が観察されたことから、M=Zn系のBM はアノード反応活性助触媒として有用である ことが分かった。 $M=Mg \mathcal{O} BM$ 、 $Ba_2In_2O_5 \mathcal{O}$ 混合伝導性、アノード反応活性助触媒として の添加効果及びこれらの助触媒がつくるアノ ード表面欠陥構造との相関性に関する検討結 果は、当日発表する予定である。



Fig.1 Polarization curves(IR-free) of cell performance at 700°C.

極微量白金族金属酸化物を用いた酸化物形燃料電池アノード層内機能性界面の設計

O森 利之¹, アンドリー・レドニク¹, 鈴木 彰¹, 山本春也², 伊坂紀子¹, 伊藤滋啓^{1,3} (物材機構¹, 量研機構², 鶴岡高専³)

Design of functional interface in anode layer of IT-SOFC by using trace amount of platinum group metal oxides <u>Toshiyuki Mori</u>,¹ Andrii Rednyk,¹ Akira Suzuki,¹ Shunya Yamamoto,² Noriko Isaka,¹ and Shigeharu Ito^{1,3} (NIMS,¹ QST,² Nat. Inst. Tech., Tsuruoka College³)

1. 目的

酸化物形燃料電池(SOFC)は、900℃程度の動作温度で高い発電性能を示すことから、ガスタービンとの連携 によるシステム開発が行われてきた。最近では、ステンレスインターコネクターを用いたスタックセルを作 成することによる中温域動作 SOFC の研究開発も盛んに行われている。その検討のなかで、アノード支持膜 形 SOFC デバイスは、サーメット電極の最適組成ではめずまりにより安定な性能が見込めず、空隙を大きく すると性能が出せないという問題があり、高性能化と安定性の両立が難しいと考えられてきた。本研究では この問題を解決するべき、空隙を大きくするアノード層組成(NiO:8YSZ 重量比=4:1)を用いて、アノード反 応を促進させる機能性界面を設計することを目的に、極微量の PtO_x, RhO_x, RuO_x, 及び PdO_xを用いたモデル 機能性界面の設計をこころみ、白金族金属カチオンと格子欠陥からなる機能性界面形成が、中温域における SOFC アノード反応活性向上に及ぼす効果について検討を行った。

2. 実験

電極性能評価は、厚み約 0.5mm のち密な 8mol%イットリア安定化ジルコニア焼結体(東ソー製粉末使用)の両面に、カソードとして(LaSr)MnO₃ (Fuel cell Ltd. 社製、電極厚み:約 50 μ m)を、アノードとして Ni-8YSZ サーメット(Ni: 8YSZ 重量比=4:1, 電極厚み:約 40 μ m)を焼き付けた単セルをもちいて作製し、電流遮断法 により行った。その際、機能性界面の形成を目的に、ごく微量(100 mg/kg 以下)の PtO_x, RhO_x, RuO_x, 及び PdO_xを、アノード層上に蒸着(マグネトロンスパッタ法)したのち、アノード層の活性化処理として行う湿 潤水素ガス流通下、800℃での還元処理を行うことで、アノード層内における機能性界面形成をこころみた。

代表的な例として、100 mg/kg 程度の PtO_xを蒸着したのち水素還元処理を行った単セル試料から、FIB により、薄片を切り出し、HAADF-STEM (200kV)により微細構造観察を行うとともに、その微細構造観察結果を 合理的に解釈するために、ソースコードに GULP を用いた表面欠陥構造シミュレーションを行い、電極性能 向上のために必要な機能性界面のあるべきすがたに関する考察を行った。

3. 結果および考察

極微量の白金族金属酸化物のアノード層上への蒸着と、水素還元を行うことで、そのような工程を経ない 場合の試料の電極性能を大幅に改善することが可能であることが分かった(図1参照)。この中で、代表的な 試料として PtO_x蒸着試料(PtO_x層中の白金量:約90 mg/kg)により形成されたと思われるサーメットアノー ド層中の界面構造を、HAADF-STEMにより観察した。その結果、部分的に酸化された Ni 粒子表面近傍に、 Pt²⁺を含む欠陥構造が形成されていることが分かった。そこで、妥当な界面欠陥構造を考察する目的で行った

表面欠陥構造シミュレーションは、 V_{Ni} , Pt_i , V_o , O_i (Kröger-Vink 表記法使用) といったフレンケル欠陥が会合して、より 大きな会合欠陥クラスターが、アノード層内の NiO 表面に 形成されていることを示唆する結果を我々に与えた。

この結果から、サーメットアノード層内には、水素還元処理 後も、3 相界面の形成とともに、わずかな NiO が Ni 表面に残存 することで、700℃程度の温度における電極活性を大きく低下 させていたが、この NiO 表面に、白金族金属カチオンを用いて 機能性界面構造を形成させることで、顕著なアノード反応促進 効果が観察されたと考察した。

この考察(モデル)が妥当である場合、Pt²⁺などと類似のイオ ン半径を有する微量な Fe²⁺や Zn²⁺を用いても、大きな性能向上 効果が期待できると考察した。結果の詳細は当日発表を行う。



Fig. 1. Comparison of IR-free polarization characteristic curves observed for conventional anode (NiO₂-8VSZ) and platinum group metal oxide (i.e. PtO₄, PdO₄ RuO₄ and RhO₄) deposited anodes. Solid electrolyte: 8VSZ: Cathode: Laa «Sna «MnO₄. Cathode side: O₂ gas flow (80 standard cubic centimeters per minute (SCCM)). Anode side: humidified H2 gas (4-3 % H2O) flow (80 SCCM). Dashed line indicates the level of 54 % of power generation efficiency.

場 J 会

第 1 日 1J01-1J32

PEFC の発電特性とカーボン担体細孔構造の相関性検討

〇傅博¹, 南田靖人¹, 野田志云^{1,2}, 佐々木一成^{1,2,3,4}, 林灯^{1,2,4} (九州大 エ¹, 水素センター², カーボン ニュートラル・エネルギー国際研究所³, 次世代燃料電池産学連携研究センター⁴)

Investigation of a correlation between the pore structure of carbon supports in cathode layers and PEFC performance <u>Bo Fu</u>,¹ Yasuto Minamida,¹ Zhiyun Noda,^{1, 2} Sasaki Kazunari,^{1, 2, 3, 4} and Akari Hayashi^{1, 2, 4} (Kyushu Univ. Faculty of Engineering¹, International Research Center for Hydrogen Energy², WPI-I2CNER³, NEXT-FC⁴)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)において,性能を左右する 最も重要な要素が電極触媒であり,電極触媒層の構造制御が必 要不可欠である.一般的に,電極触媒はPt粒子が炭素担体の 表面に高分散された構造を有し,PEFCの長期発電中の電位変 動にともないPt粒子が脱離,溶解,再析出及び凝集し,PEFC の性能低下を引き起こすことが知られている.そこで,当研究 室ではFig.1に示すように,直径約8 nmのナノチャンネル構 造をもつメソポーラスカーボン(MC)の細孔内にPt粒子を固 定することでPt粒子の凝集を抑制することに取組み,これま でに耐久性を向上できることを見出している¹.本研究では, 更にMCの合成方法を改善することで細孔構造を制御し,細孔 構造と発電特性の相関性を検討することを目的としている.



Fig. 1 An SEM image of MC

2. 実験

MC の合成については、カーボン前駆体と界面活性剤の自己組織化を利用して行い、合成中の手順変更や 合成後の後処理を施すことにより細孔構造をさらに制御した. Pt 担持は、Pt アセチルアセトナートを前駆体 として用いて熱還元することで行った. MEA については、アノード側は田中貴金属工業(株)製の標準触媒 (TEC10E50E 46%Pt/KB)で統一し、カソード側については当研究室オリジナルの MC を用いて、MEA の作 製・評価を行った.

3. 結果および考察

MC の合成時にカーボン前駆体と界面活性剤の撹拌時間 を増加し、その後遠心分離することでカーボン前駆体と界 面活性剤の重合体の純度が高い部分のみを取り出して焼 成した.得られた窒素吸着の結果より、メソ細孔配向性の 高い MC を合成できたことが分かった.また,従来方法で 合成した MC の後処理として,空気雰囲気中で,450℃ 10 分間再焼成することで細孔内部連通性が向上され、メソ細 孔容積を向上できた. これらの異なる条件で合成した MC を用いて, MEA 評価した結果, Fig. 2 で示すように, 空気 中で再焼成したサンプルが最も高い IV 性能を示すことが 分かった.また,濃度過電圧に着目すると、細孔容積が増 加したことを受けて、今回新たに合成したどちらのサンプ ルにおいても、低減することができた.活性化過電圧につ いても、空気中で再焼成したサンプルにおいて最も低減す ることができ、これは再焼成により細孔内部が連通したこ とで細孔の奥に存在する Pt 粒子も反応に寄与できるよう になったためであると考えられる.





(1) Y. Minamida, Z. Noda, A. Hayashi, K. Sasaki, ECS Trans. 64(3), 137-144 (2014).

1J02

PEFC の高温作動化に向けたイオノマーのプロトン伝導とカソード触媒劣化の相関性検討

○宮本英昌¹,北村晶彦¹,野田志云^{1,2},佐々木一成^{1,2,3,4},林灯^{1,2,4} (九州大 エ¹,水素センター², カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所³,次世代燃料電池産学連携研究センター⁴)

Investigation of a correlation between the proton conductivity of ionomers and the cathode degradation toward higher temperature operation of PEFC

<u>Hidemasa Miyamtoto</u>¹, Masahiko Kitamura¹, Zhiyun Noda³, Kazunari Sasaki^{1,2,3,4}, and Akari Hayashi^{1,2,4} (¹Kyushu Univ. Faculty of Engineering, ²International Research Center for Hydrogen Energy, ³WPI-I2CNER, ⁴NEXT-FC)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、自動車用として実用化されている技術である一方で、本格的な普及に 向けては、更なる高効率化、高耐久性が望まれる.特に本研究では、高効率化に着目し、その一つの手段と して100~120 ℃程度の高温作動化に着目している.これまでの研究から、高温作動化による材料劣化の促 進が確認されている¹.その中でも、触媒層中のイオノマーのプロトン伝導性とカソード触媒劣化に関連性が あることが明らかになってきた².そこで、本研究報告では、異なるプロトン伝導性を有するイオノマーを利 用し、カソード触媒劣化(カーボン酸化と白金劣化)の相関性を明らかにすることを目的とした.

2. 実験

田中貴金属製の標準触媒(TEC10E50E)とそれぞれ異なるイオノマー(ナフィオン,アクイヴィオン)からなる触媒層を、同様に異なる電解質膜上にスプレー印刷することで MEA を作製した.ここで、アクイヴィオンは、高温でもナフィオンより高いプロトン伝導性を有するイオノマー及び電解質膜として使用した. IV 性能は、アノードに水素 100 cc/min、カソードに空気 100 cc/min を供給し、105 ℃-RH57 %条件で評価した.耐久性に関しては、FCCJ が推奨する自動車の起動停止を模擬したプロトコル(1.0 - 1.5 V の電位サイクル)と自動車の走行を模擬したプロトコル(0.6 V – 1.0 V の電位サイクル)³を用いて行った.電気化学的有効表面積(ECSA)の評価や、各種過電圧分離も行った.また、試験前後のカソード触媒層を FIB-SEM を用いて 3 次元再構築することで、構造変化について詳細に評価した.

3. 結果および考察

低加湿条件下(105℃-RH57%)での起動停止耐久性試験及び負 荷変動耐久性試験において、ナフィオン MEA とアクイヴィオン MEA では異なる劣化挙動が観察された.負荷変動耐久性試験結 果に着目すると、耐久性試験後、アクイヴィオン MEA と比較し て、ナフィオン MEA で、ECSA が大きく減少した(アクイヴィ オン MEA: 67.1 \rightarrow 37.5 m²/g, ナフィオン MEA: 61.1 \rightarrow 20.0 m²/g). この理由ついて, Fig. 1 を用いて考察している. Fig. 1a の模式図に示すように、ナフィオン MEA のカソード層中のプロ トン移動に着目すると, Fig. 1bのアクイヴィオン MEA に比べ, プロトン伝導が不十分であるため,燃料電池反応において電解質 膜側に局所的に水が生成すると考えられる. その結果, 水と反応 して起こる Pt 劣化も局所的に激しく起こる.また,カソード層中 の上部の劣化していない Pt についても,水が周りに少ない状態に 置かれ水素吸脱着しないことから、ECSA の値が低くなったと考 えられる. つまり, 低加湿条件下では, カソード層中のイオノマ ーのプロトン伝導性と白金劣化に相関性があることが分かった.

- (1) M. Kitamura, et al., ECS Trans., 64, 755 (2014).
- (2) H. Miyamoto, et al., ECS Trans., 75, 329 (2016).
- (3) A. Ohma, et al., ECS Trans., 41, 775 (2011).

(a)
(b)
(b)
(c)

Fig. 1 Schematic diagrams showing proton pass and resulting H_2O production in cathode layers of (a)Nafion MEA and (b)Aquivion MEA

4 族遷移金属酸化物をベースとした固体高分子形燃料電池用酸素還元触媒の開発

O石原顕光¹, 永井崇昭¹, 冨中悟史², 黒田義之¹, 荒尾正純³, 松本匡史³, 松澤幸一¹, 今井英人³, 光島重徳¹, 太田健一郎¹ (横国大¹, 物材機構², 日産アーク³)

Development of group 4 metal oxide-based compounds as non-platinum cathode for PEFCs <u>Akimitsu Ishihara</u>,¹ Takaaki Nagai,¹ Satoshi Tominaka,² Masazumi Arao,³ Masashi Matsumoto,³ Koichi Matsuzawa,¹ Hideto Imai,³ Shigenori Mitsushima,¹ and Ken-ichiro Ota¹ (Yokohana Nat. Univ.,¹ NIMS,² Nissan ARC³)

1. 目的

固体高分子形燃料電池の本格普及のためには、より高活性かつ高耐久な電極触媒が必要とされる.本発表 者らは、現在カソードで用いられている白金担持カーボン触媒に代わる、4・5族遷移金属酸化物をベース とした酸素還元触媒の開発を行ってきた.最近では、特にチタン・ジルコニウムをベースとした酸化物で高 活性化に成功している^{1.2}.しかし、これらの高活性な酸化物触媒は、窒素含有有機錯体を原料に、多層カー ボンナノチューブ(MWCNT)を担体に用いており、酸化物を被覆する析出カーボンが重要な役割を果たしてい る.析出カーボンは、酸化物粒成長抑制・ミクロな電子伝導パス形成・ドープされた窒素による活性発現の 機能を持つが、本質的に結晶性が低いため、燃焼しやすく、燃料電池作動下において不安定である.そのた め析出カーボンを利用せずに、高活性を示す触媒の作製が必要となる.その際に重要な点は、電極触媒とし て機能する酸化物表面積の増大である.

本研究では、酸化物表面の電気化学的有効化のために、トンネル透 過電流の利用を試みた.絶縁性材料でも、厚さが1~2nm 程度であれ ば、量子力学的なトンネル透過電流が流れることが知られている.そ こで、粒子サイズが1~2nm以下の酸化物微粒子を合成し、導電担体 上に分散できれば、酸化物粒子の全表面が機能する可能性がある.酸 化物ナノ微粒子をアークプラズマ蒸着法により、MWCNT上に担持し、 その酸素還元活性を評価した.

2. 実験

担体として MWCNT 用い、金属 Zr をターゲットとして、1 Pa 程度 の酸素分圧下で、アークプラズマ蒸着し、ZrO_x/MWCNT 触媒を合成し た.前もってショット数と膜厚の関係を求めておき、ショット数を変 えて、担持量を制御した.電気化学測定は3電極セルを用いた.電解 質は 0.1 M H₂SO₄、対極はグラッシーカーボン、参照電極は RHE とし、 30℃で測定した.

3. 結果および考察

Fig.1にアークプラズマ蒸着法で作製した ZrO_2 換算で5wt%の酸化物 を担持した $ZrO_x/MWCNT$ 触媒の SEM 画像を示す. 少し粒子径が大き いが, ナノサイズの酸化物が MWCNT 上に高分散担持されていること がわかる.

Fig.2 に, ZrO₂換算で 5wt%及び 20wt%の ZrO_x/MWCNT の酸素還元 反応の分極曲線を示す.電流密度は担体カーボンを含んだ質量活性である.いずれも酸素還元活性を示すが,20wt%ZrO_x/MWCNT は,およそ 0.9 V vs. RHE から酸素還元電流が観察され,高活性である.これらの触媒は,析出カーボンが存在せず,したがって窒素ドープカーボンの影響もない純粋な酸化物触媒である.大きな酸素還元電流密度が得られたことから,トンネル透過電流の効果が表れたと考えられる.

参考文献

(1) M. Chisaka, A. Ishihara, H. Morioka, T. Nagai, S. Yin, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, ACS Omega, 2, 678-684 (2017).

(2) T. Hayashi, A. Ishihara, T. Nagai, M. Arao, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *Electrochim. Acta*, **209**, 1 (2016).



Fig.1 SEM image of 5wt% ZrO_x/MWCNT.



Fig.2 Potential-ORR current density curves of 5wt% and 20wt% ZrO_x/MWCNTs.

鉄フタロシアニンを担持した炭素材料による燃料電池カソード触媒の開発

O藤近 団, 鯉沼 陸央, 伊田 進太郎 (熊本大自然科学)

Development of fuel cell cathode catalyst using carbon material supporting iron phthalocyanine <u>Madoka Fujichika</u>, Michio Koinuma, and Shintaro Ida (Kumamoto Univ)

1. 目的

次世代のクリーンエネルギーとして注目されて いる燃料電池はアノード側で水素の酸化、カソード 側で酸素の還元を行うことで電気エネルギーを取 り出すデバイスである。カソード側の酸素還元反応 (ORR)は効率的にエネルギー変換を行うためには、 過電圧が小さく、4 電子反応を選択的に進行させる ために、触媒として PtC が利用されている。しかし 白金は、表面への一酸化炭素などの吸着により ORR 活性が著しく低下し、また、希少金属であるためコ ストが高く、白金の代替となる安価な材料を使用し た触媒が必要とされている。我々は以前の研究で、 還元した酸化グラフェン(rGO)と鉄フタロシアニン (FePc)をハイブリッドしたものが、高い ORR 触媒特 性を有することを発見した[1]。本研究では、非常に 大きな比表面積を持つ導電性カーボンブラックの 一種であるケッチェンブラック(KB)と FePc 溶液を ハイブリッドさせることにより、PtC を超える酸素 還元触媒を得ることに成功したので報告する。

2. 実験

FePc をクロロホルム中に添加し、超音波を 0.5 時 間照射させることで分散させて、FePc 分散液(0.5 g/L)を得た。また、同様に GO やカーボンブラック (CB)等の炭素材料を N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)中に分散させ、炭素系-DMF 分散液(0.5 g/L) を得た。この2 種類の分散液を 5:2 の体積比で混合 し、12 時間静置した後に、生成した沈殿をグラッシ



Fig.1 SEM image and specific surface area of carbon materials



Fig.2 Cyclic voltammogram of FePc/Carbon material

ーカーボン電極上に塗布した。この電極を硫酸ナトリウム中で-1.1 V (vs Ag/AgCl)で電気化学還元することで FePc / 炭素材料触媒とし、O₂を通気させた 0.1 M KOH 中で CV 測定により ORR 特性評価を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に担持剤として用いた各炭素材料の SEM 像と BET 法で求めた比表面積を示す。KB が最も大きな比 表面積をもつことがわかった。Fig.2 に FePc/炭素材料触媒を塗布した電極により測定した電流電位曲線を示 す。担持材として使用した炭素材料の中で、KB を用いて作製した触媒が最も過電圧が小さく、電流値が最大 となった。観測された ORR の開始電位 +0.02V (vs Ag/AgCl)は、以前報告した FePc/rGO、および広く実用化 されている Pt/C 20wt%の ORR 触媒活性を超える値であった。KB は今回用いた炭素材料の中で最も比表面積 が大きく、表面により多くの FePc を吸着できたことから活性点が増加し、ORR 活性の向上につながったと 考えられる。実際に、比表面積の比較的小さい AB 粉末を担持材として用いた場合、ORR 活性が非常に低い 値となった。また、回転リングディスク電極を用いて反応電子数を測定した結果、FePc/KB は 4 電子反応を 選択的に引き起こしていることが分かった。さらに、FePc/KB 触媒はメタノール溶存の KOH 中の ORR 測定 でも電流値が変化せず、一酸化炭素被毒を示さないことが明らかとなった。

[1] Takaaki Taniguchi et al., Particle & Particle Systems Characterization, 2013

特許調査による燃料電池用金属セパレータ開発の変遷

O相馬憲一¹, 白仁田沙代子¹, 梅田実¹(長岡技科大¹)

Patent Research on Bipolar Plates of Fuel Cells <u>Kenichi Souma</u>¹, Sayoko Shironita¹, Minoru Umeda¹ (Nagaoka University of Technology¹)

1. 目的

Ni を含まないフェライト系ステンレス (SUS445)を窒素中熱処理することでオーステナイト系ステンレス (SUS316) 同等以上の高耐食性になることを見出し, JARI セルを用いた連続試験では 2500 時間以上の安定的 発電を実現した¹. 将来的に, 燃料電池が量産された場合でも, 触媒と金属セパレータについては低コストに はならないとの報告がある². 今回, 燃料電池用金属セパレータに求められてきた要件に対する開発の変遷を 整理し, 今後の方針を再検討することとした.

2. 実験

調査に当たっては、実用化事業化に直結する特許情報を扱う.調査年は1971/1/1から2017/5/18の公開広報、特許公報を対象とした.化学的エネルギーを電気的エネルギーに直接変換する方法または手段のうち、 セパレータ、インターコネクタ、バイポーラプレート、双極板、金属、合金、ステンレス、チタン、ニッケルの用語を本文全文中に含む燃料電池、燃料電池システムとして調査した.

3. 結果および考察

上記調査の結果,全件数として4090件を抽出した.1980年代から出願が多くなり始めて,2005年から2010年にピークをむかえ現在までに漸減している.抽出された内容を,さらに燃料電池の種類,研究課題,金属セパレータ材料の種類として分類した.

 (1) 燃料電池の種類 固体高分子電解質形(PEFC, SOFC); 3747 件(以下,数字は件数を示す),MCFC; 148, PAFC; 42, アルカリFC; 16,液体FC(DMFC); 137を抽出した.

- (2) 燃料電池の研究課題 (Fig. 1) 腐食・耐食; 971,抵抗・導電性・インピー ダンス; 1891,加工・成型; 1382,シール・ ガスケット; 965を抽出した.
- (3) 燃料電池用金属セパレータ材料の種類(Fig. 2)

ステンレス・SUS;2400, チタン・チタン 合金;408件, アルミニウム・アルミニウ ム合金;329, ニッケル・ニッケル合金;574 を抽出した.

自動車や家庭用燃料電池として固体高分子電解 質形が製品化レベルになっている.今後の市場拡大 のためには高信頼化と低コスト化がいっそう重要 になる.燃料電池の開発当初から,金属セパレータ に関する主な研究課題は内部抵抗が低く耐食性の ある材料であり,ステンレスを中心とした開発が進 められてきたことを定量的に把握した.この方向性 は今後も変わらないと思われる.



出顧年

Fig.2

Material of Bipolar Plates of Fuel Cells

(1) 水上, 鈴木, 他 6 名, 第 53 回電池討論会, 1F23, 369(2012).

(2) B. D. James, J. Kalinoski, K. Baum, U. S. Department of Energy: Arlington, VA, USA, 2011.

本研究の一部はSIP(戦略的イノベーション創造プログラム/管理法人NED0「革新的設計生産技術」で行われました。ここに感謝申し上げます。

1J07

プロトン伝導性無機固体酸の三相界面応用による中温無加湿燃料電池の高性能化

○前川 啓一郎¹, Kyaw Zay Ya¹, 河村 剛¹, 服部 敏明¹, 武藤 浩行¹, 松田 厚範¹, (豊橋技科大¹)

Performance improvement of medium-temperature anhydrous fuel cells by applying proton conductive material to the three-phase interface

<u>Keiichiro Maegawa</u>,¹ Kyaw Zay Ya,¹ Go Kawamura,¹ Toshiaki Hattori,¹ Hiroyuki Muto,¹ and Atsunori Matsuda¹ (Toyohashi Univ. Tech.¹)

1. 目的

現在、中温無加湿条件で動作する次世代の固体高分子形燃料電池 (PEFC)の開発が急がれている。中温領域においては、従来の PEFC に必要な加湿が不要となり、水の沸点以上での運転が可能となる。また、イオン伝導が活性化するほか、高コストが問題となる白金 (Pt) 触媒の利用率が向上し、使用量を減らすことができる。中温無加湿燃料電池の実現に向け、当研究室の先行研究では、中温無加湿条件で高いイオン伝導性を持つ無機固体酸複合体である、硫酸水素セシウム (CHS) -ケイタングステン酸 (WSiA) ミリング複合体 (CHS-WSiA) を開発した。作製した無機固体酸を Polybenzimidazole (PBI) 電解質へ添加したコンポジット電解質によって、発電性能の向上も確認されている¹。本研究では、さらなる性能向上を目指し、燃料電池セルを構成する集電体、触媒、電解質の三相間で形成される三相界面に注目した。三相界面の構造はイオンや電子の伝導メカニズムに大きな影響を与える。特に、過電圧が生じるカソード側の触媒-電解質界面においては 中分な検討が必要である。今回はカソード側の触媒-電解質界面に注目し、CHS-WSiA をイオノマーとして触媒層表面に適用することで、過電圧の抑制と、界面でのプロトン伝導性の向上を目指した。

2. 実験

メカニカルミリング法で作製した無機固体酸複合体 (CHS-WSiA) を、 エタノール (EtOH) 溶媒中に分散させてサスペンジョンを調製し、Pt 触 媒付のカーボン電極 (ElectroChem, EC-10-05-7) 上にドロップすることで 触媒層への適用を行った。得られた触媒付電極及びリン酸をドープした PBI 固体電解質膜を用いて燃料電池の膜電極複合体 (MEA) を作製し、燃 料電池特性評価装置 (AutoPEM; 東陽テクニカ社) によって発電試験を 行った。カソードには酸素 (100 ml min⁻¹) を、アノードには水素 (100 ml min⁻¹) を供給した。セルの作動条件は無加湿で 150℃ に設定し、温度制御 は熱電対とヒーターで行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に、CHS-WSiA を適用した触媒付電極を燃料電池セルのカソード に適用して評価を行った結果を示す。I-V 曲線に注目すると、その傾きか ら、何も添加していない触媒層と比較してプロトン伝導性が向上している ことを確認できる。特に、CHS-WSiA のカソードへの適用によって電流密 度の最大値が 1.48 A cm² と高い値を示した。また、最大電力密度に関して も、CHS-WSiA の適用前を大きく上回る 302 mW cm² という非常に高い値 を示した。CHS-WSiA の添加によって特性が大きく向上した理由として、 PBI 電解質中のリン酸のプロトン伝導機構に加え、異なるプロトン伝導機 構を持つ無機固体酸複合体をイオノマーとして添加することで、三相界面 近傍におけるプロトン伝導性が向上したためであると考えられる。Fig.2 には Fig.1 の I-V 特性より得られた Tafel-plot を示す。この結果より、 CHS-WSiA を適用した場合において直線部分の傾きが緩やかであること から、過電圧を抑制することができていることが分かる。これより、 CHS-WSiA の電極への適用によって中温無加湿燃料電池における三相界 面の特性向上を確認することができたと言える。



Fig.1 I-V curves for a) pure, and b) CHS-WSiA coated catalyst. Power density curves for c) pure, and c) CHS-WSiA coated catalyst.



Fig.2 Tafel-plot for a) pure, and b) CHS-WSiA coated catalyst.

謝辞:本研究は JSPS 科研費基盤研究 A (JP26249097)の助成を受けたものです。

(1) S-Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, J. Mater. Chem., 20 [30] 6359-6399 (2010).

中温無加湿燃料電池用イオン液体/リン酸混合電解質の電気化学特性評価

〇于 潔¹, 菊池 翔二郎¹, 棟方 裕一¹, 金村 聖志¹(首都大院都市環境¹)

Electrochemical Characterization of Ionic Liquid / Phosphoric Acid Mixed Electrolyte for Intermediate Temperature Non-humidified Fuel Cells

Jie Yu,¹ Shojiro kikuchi,¹ Hirokazu Munakata,¹and Kiyoshi Kanamura¹ (Tokyo Metropolitan Univ.¹)

1. 目的

近年、固体高分子形燃料電池(PEFC)は高い出力密度を有するクリーンなエネルギー変換デバイスとして注 目を集めている。現在、この電解質には、高いプロトン伝導性を持つパーフルオロ系ポリマーが用いられて いている。しかし、この電解質は高いプロトン伝導性を維持するために、水を含む必要があり、加湿システ ムや 80 ℃ 以下の低温領域で燃料電池の作動を必要とする。さらに、廃熱の有効活用や不純物による電極触 媒の被毒を低減し、電極触媒の活性を高めるためには、PEFC をより高い温度(100 ℃ 以上)で作動させること が望まれる。中温域で作動できる燃料電池としてリン酸形燃料電池(PAFC)が既に実用化されているが、リン 酸の脱水縮合による電池特性の低下が問題となっている。本研究では、リン酸の脱水縮合の抑制を目的とし てイオン液体の適用を検討した。イオン液体は、高いイオン伝導性、熱的安定性、不揮発性といった特性を 有している。中温・無加湿条件下での燃料電池の作動を目指し、リン酸とイオン液体を組み合わせた混合電 解質の燃料電池用電解質としての電気化学性能を評価した。

2. 実験

Diethylmethylamine(Dema)と trifluoromethanesulfonic acid(TfOH)を等モル量混合し、エバポレーターを用いて 脱水した後、100 ℃ で 48 時間真空乾燥し、イオン液体[Dema] [TfO]を得た。[Dema] [TfO]にリン酸(PA 99.99%) を各モル量で加え、70 ℃ で攪拌して均一な混合電解質を調製した。この PA_ [Dema] [TfO]混合電解質を熱重 量分析、FT-IR と ¹H-NMR で評価した。また、混合電解質のイオン伝導度で測定し、活性化エネルギーを算 出した。混合電解質を酸素飽和後、参照電極に RHE、作用電極と対極に Pt 電極を備えた三極式セルを用いサ イクリックボルタンメトリー(CV)により本混合電解質の Pt 電極上での ORR 活性を評価した。

3. 結果および考察

[Dema] [TfO]、PA、PA_ [Dema] [TfO]混合電解質の熱重量 分析測定を行った。その結果、PA に[Dema] [TfO]の添加する ことで、リン酸の脱水縮合が効率的に抑制されたことが確認 された¹。このリン酸の熱的安定性の向上はFT-IR と¹H-NMR 測定により、リン酸のヒドロキシ基と[TfO]アニオンのスルホ ン酸基間の相互作用に起因することが確認された。

酸素飽和下における各電解質の Pt 電極のサイクリックボ ルタングラムを Fig.1 に示す。Pt への[Dema] [TfO]の添加に より ORR 活性が向上した。[Dema] [TfO]は PA に比べて酸素 の溶解度が大きい²。従って、PA のみに比べて混合電解質中 にはより多くの酸素が溶解していると考えられる。当日は、 混合電解質中の酸素の溶解度や拡散係数について報告し、タ ーフェルプロットを用いた ORR 活性の解析について議論し、 本混合電解質を用いた中温無加湿燃料電池の可能性につい て述べる。



Fig 1. Cyclic voltammograms of Pt in pure PA and PA_[Dema] [TfO] mixed electrolytes, measured at 160 $^{\circ}$ C under O₂ atmosphere at 30 mV s⁻¹.

謝辞

本研究は東京都「経済交流促進のプラットフォーム」事業の支援を受けて行われた。この場を借りて関係各 位に御礼申し上げます。

- (1) J. Yu, S. Kikuchi, H. Munakata, and K. Kanamura, 第 57 回電池討論会講演要旨集、1H08(2016).
- (2) M. Haibara, S. Hashizume, H. Munakata, and K. kanamura, *Electrochim. Acta*, 132(2014) 208-213.

PVA 系ブロック共重合体を用いた高分子電解質膜の DMAFC 発電特性

〇遠藤宣隆,垣花百合子,水野泰子,佐伯宜胤,比嘉 充(山口大)

DMAFC performance of polymer electrolyte membrane consisting of PVA-based block copolymer Nobutaka Endo, Yuriko Kakihana, Taiko Mizuno, Yoshikazu Saeki, and Mitsuru Higa (Yamaguchi Univ.)

1. 目的

直接メタノールアルカリ燃料電池(DMAFC)は、電極触媒に白金などの 貴金属を用いない、遷移金属系の触媒でも稼働することが報告されてお り、充電不要なポータブル型の小型電子機器の電源など、次世代のエネ ルギー源として期待されている。また、ポリビニルアルコール(PVA)は メタノールが貧溶媒であるため、作成した膜は高いメタノールバリア性 を示す。そこで本研究では、PVA に陰イオン交換基として QBm 鎖を導 入したブロック共重合体 PVA-*b*-QBm (Fig. 1)を用いた電解質膜(PEM)を 作製し、得られた膜の基礎特性評価を行う。また、PVA-*b*-QBm を用い て膜電極接合体(MEA)を作製し、単セルを用いた DMAFC 発電特性評価 を行う。

2. 実験

合成した PVA-b-QBm と PVA を所定量脱イオン水に溶解 させ、キャスト法により製膜した。作製した膜は熱処理お よびグルタルアルデヒド溶液による化学的架橋を行い、 PVA 系 PEM とした。得られた PEM の基礎特性評価および PVA-b-QBm を用いて膜電極接合体(MEA)を作製し、単セル に組み込んで、発電特性評価を行った。また、セルを通過 した酸素および模擬空気ガスを冷却トラップに導入し、採 取した溶液の重量およびメタノール濃度と、乾燥ガス中の CO2濃度を測定することで、発電中における水およびメタ ノールの膜透過量を算出した。

3. 結果および考察

PVA 系 PEM を用いて作製した MEA の発電特性を Fig. 2 に示す。PVA 系 PEM は 3.2 wt% メタノール溶液において、 最大 64.8 mW/cm²の最大出力密度を示した。一般に燃料溶 液のメタノール濃度の増加とともに出力は低下する。種々 のメタノール濃度の溶液を供給したときの最大出力密度 を測定した結果(Fig. 3)、PVA 系 PEM において、その減少 はゆるやかで、10wt%溶液において 59.3 mW/cm²であった。 これに対し、市販の陰イオン交換膜である Fumasep FAS-30 では、メタノール濃度の増加とともに最大出力密度の減少 は PVA 系 PEM より早く、10 wt% 溶液において PVA 系 PEM の方が約23%高い最大出力密度を示した。これは PVA 系 PEM が高いメタノールバリア性により、メタノール透過に よる出力の低下を抑制し、他の膜と比べて高濃度のメタノ ール溶液において高い最大出力密度を示したと考えられ る。これより PVA 系 PEM はより高濃度のメタノール溶液 を燃料とした DMAFC における高い性能が期待できる。



Fig. 1 Chemical structure of a PVA-based block type polycation, PVA-*b*-QBm.



Fig.2 DMAFC performance of PVA-based PEM at 60°C with dry oxygen supply. (\circ ,3.2 wt%; \triangle ,5 wt%; \Box ,10 wt%; \diamond , 20 wt%; *,30 wt%)



Fig.3 Relationships between methanol concentration in fuel and maximum power densities on PEM using PVA-*b*-QBm(\bullet) and FAS-30(\blacktriangle).

LiCoO2 薄膜のオペランド軟 X 線発光分光

O朝倉大輔¹, 須田山貴亮¹, 松田弘文¹, 宮脇淳², 原田慈久², 細野英司¹ (産総研¹, 東大²)

Operando soft X-ray emission spectroscopy of LiCoO₂ thin film

Daisuke Asakura,¹ Takaaki Sudayama,¹ Hirofumi Matsuda,¹ Jun Miyawaki,² Yoshihisa Harada,² and Eiji Hosono¹ (AIST,¹ The Univ. of Tokyo²)

1. 目的

リチウムイオン二次電池の高性能化に向けた材料設計指針を得るために、電極材料の充放電反応を電子論 的な観点から解明することが不可欠となっている。特に、多くの電極材料に含まれる遷移金属 3d 軌道の情報 を直接的に抽出できる軟 X 線分光を用いた研究の重要性が増している。我々は、特殊な薄膜電極と有機電解 液、Li 対極から成るオペランドセルを開発することによって、LiMn₂O₄ 正極の充放電動作下オペランド軟 X 線発光分光(Soft X-ray Emission Spectroscopy: XES)測定¹を達成した。今回も同様の手法を用いて、LiCoO₂ 正極薄膜に対して、Li 脱挿入に伴う Co の酸化還元反応や配位状態の変化等を詳しく調べるために、Co L₃吸 収端($2p_{3/2} \rightarrow 3d$ 遷移)におけるオペランド XES を行った。

2. 実験

オペランド XES に用いる特殊電極チップは、LiMn₂O₄の場合¹と同様に、Si₃N₄薄膜上に Al₂O₃/Ti/Au の順 に集電体薄膜を作製した後に、スパッタ法を用いて LiCoO₂薄膜を Au 上に直接形成する方法によって作製し た。この特殊電極チップと、Li 対極、1M LiClO₄/EC-DEC 電解液から成るオペランドセルを作製した。XES 測定は、SPring-8 東京大学ビームライン BL07LSU の超高分解能発光分光装置 HORNET²にて実施した。サイ クリックボルタンメトリーによって充放電を行い、オペランド Co L₃ XES 測定は第 2 充放電サイクルにて行 った。充電時、および放電時の XES 測定は、それぞれ、4.2 V (vs. Li/Li⁺)、3.0 V の電位保持状態で実施した。

3. 結果および考察

オペランド CoL₃ XES 測定の結果、第1サイ クル後の開放端電位状態では、初期状態とほぼ 同様のスペクトル形状が得られ、第1 サイクル における Co の酸化還元反応が可逆的であるこ とが明らかになった (Fig. 1)。第2サイクルの 充電時においては、エネルギー損失が1.3 eV 付 近のピーク(d 軌道間の励起を反映)が若干減 少した程度の変化しか認められなかった。4.2 V までの充電によって半数程度の Co³⁺が Co⁴⁺に酸 化されると予想していたが、XES の変化はごく 小さく、Coの価数変化はほとんどないと考えら れる。一つの可能性として、O 2p 軌道が Co 3d 軌道との混成を介して酸化反応に大きく寄与し ていることが示唆される。第2サイクルの放電 時は、初期状態、および開放端電位状態とほぼ 同様のスペクトル形状に戻った。

講演では、粉末試料の Ex situ XES 測定の結果 も交えながら、電子状態を詳しく議論する。

(1) D. Asakura, E. Hosono *et al.*, *Electrochem. Commun.* **50**, 93 (2015).

(2) Y. Harada et al., Rev. Sci. Instrum. 83, 013116 (2012).



Fig. 1. Operando Co L_3 XES for LiCoO₂ measured with an excitation energy of 780 eV corresponding to the main peak of Co³⁺ in Co L_3 X-ray absorption spectrum.

ひずみイメージングによるリチウムイオン二次電池の非破壊高分解能計測

〇中西 泰紀,平田晃規,宮内弘太郎,柴田恭摩,高田啓二(関西大)

Strain-Imaging Observation of Li-Ion Battery Taiki Nakanishi, Koki Hirata, Kotaro Miyauchi, Kyoma Shibata, Keiji Takata, (Kansai Univ.)

1. 目的

走査型プローブ顕微鏡の原子オーダに及ぶ高い空間分解能を、微小なひずみの高感度高分解能計測に応用 した計測法が「ひずみイメージング」である。

我々はこれまでに、電歪・圧電ひずみ検出による強誘電分域のイメージング、磁歪・磁力によるひずみ検 出による磁区イメージング、熱膨張イメージングなどの計測を行ってきた。

リチウムイオン二次電池においては、リチウムイオンの吸蔵放出に伴い、電極活物質の体積変化が起こる ことは広く知られている。このひずみを捉えることで、電池動作中のリチウムイオンの動きを非破壊高分解 能計測できることが期待される。

電極活物質は、グラファイトとコバルト酸リチウムの組み合わせが一般的である。グラファイトは、リチ ウムイオンの層間への挿入に伴い約10%層間が広がる。一方、コバルト酸リチウムの体積変化はわずかであ る。

我々は、インターカレーションによる体積変化を集電板を通して検出・イメージングすることで、電極活物質へのリチウムイオンの吸蔵放出の非破壊高分解能計測を試みた。

2. 実験

使用した走査型プローブ顕微鏡は、原子間力顕微鏡(AFM)である。試料は、グラファイトとコバルト酸 リチウムを電極活物質とするリチウムイオン二次電池である。

集電板を AFM プローブで走査して活物質の体積変化を検出する。試料表面の凹凸に起因するカンチレバー のたわみと活物質の体積変化に起因するカンチレバーのたわみとを識別するために、電池には特定の周波数 で変調された電流を流す。光学系で検出されたカンチレバーのたわみ信号の内、変調周波数成分のみを抽出 し、その振幅と位相とを表面形状と共に画像化する。

まず、負極の観察を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 は、負極グラファイトのAFM像である。設計通りの直径10µm程度のグラファイト粒が観察された。 Fig.2 は、負極集電板の表面形状と、同時に得られたひずみ像(振幅)である。両者共に、グラファイト粒 の大きさに対応した分布が観られる。形状像に関しては、粒子の凹凸が反映されたものと考えられる。

ひずみ像は、グラファイト粒のインターカレーションによる体積変化がイメージングされたものである。 粒間と粒子位置とでは振動の位相が逆転している。すなわち、粒子が膨張したときには、粒間は収縮している。¹ これらの観察結果についての詳細を報告する。



Fig.1 負極グラファイトの AFM 像



Fig.2 負極集電板の(a)表面形状 (b)ひずみ像 走査領域 100 μ m²

1J11

(1) Keiji Takata et al., Appl. Phys. Express. 5, 047101 (2012).

リチウムイオン二次電池の電極活物質中の電解液挙動

〇平田晃規,中西泰紀,宮内弘太郎,柴田恭摩,高田啓二(関西大)

Investigation of Electrolyte Flux in Cathode of Li-ion Battery Koki Hirata, Taiki Nakanishi, Kotaro Miyauchi, Kyoma Shibata, Keiji Takata, (Kansai Univ.)

1. 目的

リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度、高出力など多数の利点があり、モバイル機器や自動車な どのエネルギー源として広く利用されるようになった。さらなる性能向上のために、さまざまな技術開発が 活発である。

リチウムイオン二次電池の評価計測において、リチウムイオンの動きの非破壊高分解能計測はもっとも重要な測定の一つである。その手段として、リチウムイオンの移動に伴う体積変化を走査型プローブ顕微鏡 (SPM)で検出しイメージングする方法がある。集電板を通した測定であるので、大気中でその場観察する ことができる。

正極活物質として広く用いられているコバルト酸リチウムは、リチウムイオンの吸蔵放出による体積変化 が小さく、これを測定することは困難であると考えられるが、正極全体のリチウムイオン移動に伴う体積変 化を捉えることを目的に測定を行った。

負極の観察に引き続き、正極の観察結果を述べる。

2. 実験

ひずみイメージングによるリチウムイオン二次電池計測の 概略図を Fig.1 に示す。今回は、正極側のアルミ集電板表面 を原子間力顕微鏡(AFM)で走査し、表面形状と正極の体積 変化をイメージングした。

3. 結果および考察

Fig.2 は、正極活物質のAFM像である。直径10µm程度のコ バルト酸リチウムの粒子が観られる。

Fig.3 は、正極集電板の表面形状と、同時に得られたひず み像である。ひずみ像では、ひずみが検出されなかった暗い 領域が多数分布していることがわかる。これらは、コバルト酸 リチウム粒子の大きさに対応しているので、従ってコバルト酸 リチウムであると考えられる。



Fig.1 ひずみイメージング概略図

一方、粒間では、一定のひずみが検出された。充放電によって、電解液中のリチウムイオン濃度が変化する。それに伴い電解液の流動が発生し、この流動がひずみを発生したと考えている。¹ これらの観察結果について、当日詳細に報告する。



Fig.2 正極コバルト酸リチウムの AFM 像



Fig.3 正極集電板の(a)表面形状(b)ひずみ像

(1) Matsushita et al., J Chem. Phys. 145, 114201 (2016).

LiCoO2二次粒子における Li 拡散・相変化・応力変化の フェーズフィールドシミュレーション

〇鈴木雄士¹, 露木智咲¹, 山中晃徳¹, 浅利祐介², 岩崎富生²(東京農工大院¹, 日立製作所²)

Phase-field simulation of phase transformation and stress evolution induced by Li diffusion in LiCoO₂ particles <u>Yushi Suzuki</u>,¹ Chisa Tsuyuki,¹ Akinori Yamanaka,¹ Yusuke Asari,² and Tomio Iwasaki² (Tokyo Univ. Agri. and Tech.,¹ Hitachi Ltd.²)

1. 緒言

リチウムイオン電池の正極材料として、Li_xCoO₂(LCO)が広く用いられている.しかしながら、充放電において、CoO₂の層間にLiが脱離・挿入する過程で、正極材料内部にはひずみが蓄積する¹⁾.これにより、LCO粒子の割れが生じ、サイクル劣化を引き起こすと考えられている¹⁾.さらには、LCOでのLi拡散により相変化が生じ、応力が生じるが、その挙動を実験的に観察することは困難である.そこで本研究では、フェーズフィールド(PF)法を用いて、LCO粒子内部で生じるLi拡散、相変化及び応力変化を解析する数値シミュレーション手法を提案し、放電過程でLCO2次粒子に生じる応力変化の数値シミュレーションを行う.

2. シミュレーション方法

Li 拡散は, PF 法に基づき Cahn-Hilliard 非線形拡散方程式と Butler-Volmer 方程式を連成して解析する²⁾. Li 拡散に伴う正極材料内での応力変化はマ イクロメカニクスに基づき解析する³⁾. このとき, 文献 4)に従い LCO にお いて, H2 相から H1 相へ相変化することを想定し, LCO の *c* 軸方向の格子 ミスフィットひずみが急減するものと仮定する⁴⁾.

Fig. 1 にシミュレーションモデルを示す. 解析領域の大きさは一辺 32 µm の立方体であり,解析領域中央付近に直径 13 µm の球形状の LCO 粒 子を 2 個配置する. それ以外の領域は,電解質とする. 各 LCO 粒子の方位 を Bunge の Euler 角(n, g, p)で表現し, **Fig. 1** に示すように Case A と Case B を定義する. Li 濃度は LCO の最大限収容可能な Li 濃度で無次元化し,初 期条件として LCO 内では 0.6,電解質内では 0.58 とする. また,解析領 域上面は正極と電解質の境界であり,負極側から常に Li イオンが供給さ れると仮定し,領域上部の Li イオン濃度を 0.58 で一定とする. また,電 流密度 6.9 A/m²での電流規制の条件下で放電すると仮定する.

3. シミュレーション結果および考察

Fig. 2 に, $x = 16 \mu m$ の断面における放電開始 300 s 後の Li 濃度および最大主応力分布を示す. 図中の白矢印は, Li の拡散容易軸である LCO の a 軸方向を示す. 白い実線は,相変化が生じる Li 濃度 0.75 の等高線である. H1 相と H2 相の界面近傍のH2 相側で最大主応力が増大することがわかる. また,最大主応力の最大値は, Case B の方が大きい. これは,相界面において格子ミスフィットひずみが大きく変化すること,および結晶方位の異なる LCO 粒子が接していることで, Li の挿入による LCO の膨張変形が拘束されることに起因すると考えられる.

<u>参考文献</u>

- 1) 工藤徹一、リチウムイオン電池の科学、内田老鶴圃、(2009).
- 2) S. Yamakawa, H. Yamasaki, T. Koyama and R. Asahi, *Solid State Ionics*, **262** (2014), pp. 56-60.
- 3) Y. U. Wang, Y. M. Jin and A. G. Khachaturyan, *Journal of Applied Physics*, **92** (2002), pp. 1351-1360.
- 4) V. Malavé, J. R. Berger, H. Zhu and R. J. Kee, *Electrochimica Acta*, 130 (2014), pp. 707–717.



Fig. 1 Simulation model. Blue spheres represent LCO particles. Number of brackets indicate Bunge's Euler angles.



Fig. 2 Distributions of (a) Li concentration and (b) the maximum principle stress on a cross section of $LiCoO_2$ particles at the discharging time of 300 s.
オペランドX線透過イメージング法・2次元X線吸収分光法によるLiイオン電池合材 正極における反応分布形成要因の解明

〇千葉一暉¹, 木村勇太¹, 中村崇司¹, 山重寿夫², 新田清文³, 寺田靖子³, 内本喜晴⁴, 雨澤浩史¹(東北大¹, トヨタ自動車², JASRI³, 京都大⁴)

Investigation of Mechanism of Reaction Distribution Formation in Composite Cathodes for Li Ion Batteries by Using *Operando* X-ray Transmission Imaging and Two-dimensional X-ray Absorption Spectroscopy <u>Kazuki Chiba¹</u>, Yuta Kimura¹, Takashi Nakamura¹, Hisao Yamashige², Kiyofumi Nitta³, Yasuko Terada³, Yoshiharu Uchimoto⁴, Koji Amezawa¹ (Tohoku Univ.¹, Toyota Motor Corp.², JASRI³, Kyoto Univ.⁴)

1. 目的

Liイオン電池では、高レート条件下において電池容量が低下す ることが指摘されている¹. その原因の一つとして、正極内での 反応分布の形成が挙げられる. したがって、電池のレート特性を 向上させるためには、正極内部の反応分布形成要因を理解し、そ れに基づいた電池設計を行う必要がある. これまで我々は、電極 内部の反応分布形成要因を解明することを目的に、Fig. 1 に示し



たモデル合材正極を用い、その内部に生じる反応分布を、二次元 X 線吸収分光法(2D-XAS)を用いて直接 評価してきた². その結果、高レート条件下では、合材正極内部の電解液に電解質濃度分布が形成され、そ れが電極内部の反応分布形成に大きな影響を及ぼすことが示唆された. そこで本研究では、オペランド X線 透過イメージング法を用いて、電解質濃度分布の直接評価を行った³. さらに、2D-XAS法を用いて電極内部 の反応分布を直接観察した結果と合わせて、電解質濃度分布が、反応分布形成に与える影響を検討した.

2. 実験

LiCoO₂, アセチレンブラック, PVDF を重量比 80:10:10 で混合し作製した合材正極の上面をカプトン膜で 覆い,モデル合材正極を作製した.正極にモデル合材正極,負極に Li 金属,電解液に電解質 LiAsF₆濃度 1 mol・*l*⁻¹の EC-EMC (3:7 v/v%)を用いてラミネートセルを作製し,電流 200 μA で約 50 分充電試験を行っ た.充電中にモデル合材正極中に生じた反応分布を,オペランド 2D-XAS 法により評価した.また同電極中 の電解質濃度分布を,オペランド X 線透過イメージング法を用いて評価した.後者では,充電中と充電前に 取得した X 線透過像の輝度の差分から,電解質濃度分布およびその経時変化を評価した.

3. 結果および考察

Figure 2 (a)に、200 μ A でラミネートセルを充電した際 の、モデル合材正極内の X 線透過量の変化を示す. 横軸は正極端部からの距離を表す. 「Before charging」 は、充電開始前に同じ領域で透過像を2度取得し、それ らの差分をとった結果である.これより、充電開始前 には X 線透過量に顕著な変化は見られなかった.

「Charge 50 min.」は、50分間充電した時点でのX線透 過量の変化を表す。この結果が示す通り,充電開始か ら50分経過した時点では,正極端部から約550 µmまで



Fig. 2. 200 μAで約50分充電されたLiCoO2モデル合材正極の 端部近傍における, (a) X線透過量の変化と(b) 反応分布

の領域で、X線透過量が低下していた.またX線透過量の低下の程度は、正極端部ほど大きかった.電解質 濃度が濃い領域では、電解質によるX線の吸収が大きくなるため、X線透過量が低下する.これを考慮する と、充電の進行とともに、正極端部近傍で電解質濃度が濃くなるような電解質濃度分布が形成されたことが 示唆される.また、Fig.2(b)に、200 μA で約 50 分充電した際のモデル合材正極端部近傍の反応分布図を示 す.赤い領域は活物質の SOC がより高い領域を、青い領域は SOC がより低い領域を表しており、縦軸は端 部からの距離を表している.約 50 分充電すると、モデル合材正極端部から約 500 μm までの領域が反応し た.これらの結果が示す通り、電解質濃度分布が形成された領域と、反応分布が形成された領域は概ね一致 していた.発表では、電解質濃度分布形成が反応分布形成に及ぼす影響について議論する.

J. W. Fergus, et al., J. Power sources, **195** (2010) 939-95.
 T. Nakamura, et al., J. Phys. Chem. C, **121** (2017) 2118-2124.

(3) 山重他, 第 57 回電池討論会講演要旨集, 1C26 (2016) 177.

水系バインダー適用のための LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O₂ (x > 0.9) 高容量正極材料粒子の表面コーティングと充放電特性の安定化

 ③ 雨彬¹, 入井 友海太², 槇 文彦², 田邉 豊和¹, 宮本 康暉¹, 大坂 武男¹, 松本 太¹, 浅井 悠太³, 鵜川 晋作³, イ ホジン³
 (神奈川大学¹, 日本化学産業株式会社², JSR 株式会社³)

1. 目的 現在、水を溶媒として用いたリチウムイオン二次電池用水系バインダーの開発が注目を浴びている¹。従来、電極作製時に用いられる溶媒である N-methyl-1-pyrrolidone は発がん性物質であり、また、人体への催奇性といった悪影響があるため、環境負荷が少ない水系バインダーの研究が急務となっている。しかし、高容量正極材料は材料の中の Li や Ni が溶媒である水に溶出する問題がある

ため、正極材料への水系バインダー適用はまだされ ていない。そこで、我々は高容量を有している LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O₂(x>0.9)(NCA)の表面に TiO_x コーテ ィング処理を施し、水系バインダーへの適用及び充放 電性能の向上を目的に検討を行った²。

2. 実験 TiO_x コーティング処理の方法としては、正極 材料を有機溶媒に分散し、チタン (IV) イソプロポキ シド (TTIP) を加水分解させて、粒子表面にコーティ ング層を成長させた (NCA@TiO_x)。得られた試料をコ インセルとして組立、性能評価を行った。 測定条件と しては、2.5~4.25 V の電位範囲下で、0.1C を 3 cycle、 0.5C を 50 cycle、0.1C を 3cyle 定電位定電流の条件で耐 久性試験を測定した。正極材料を水に浸漬前後での粒子 表 面 観 察 を 透 過 型 電 子 顕 微 鏡 (TEM, JEOL, JEM-ARM200F, 200kV) で行った。

3. 結果及び考察 Fig.1 に未修飾の NCA 正極 材料及び NCA@TiO_x のサイクル特性を示す。 Ni-rich の正極材料は Li や Ni の溶出といった 影響を受けやすく、水系バインダーを用いた 結果、理論容量には至らず、放電容量に激し い減少が観測された。一方で、NCA@TiO_xの 場合、水系バインダーを用いても理論容量を 引き出すことができ、また、NCA@TiO_xを水 に一週間浸漬しても、性能の劣化が殆ど見ら れなかったことから、NCA@TiO_x の耐水性が 確認された。TEM 像から 2-3 nm の酸化チタン 層が正極材料の層に影響を受けて表面をコー ティングしていることがわかった。この薄い コーティング層が耐水性を付与し、正極の劣 化を抑制していると考察された。

参考文献:[1] Toyokazu Tanabe, *et al*, *Electrochimica Acta* **224** (2017) 429-438, [2] Toyokazu Tanabe, Yubin Liu, *et al*, *Electrochimica Acta*, under review (2017).



Figure 1 Discharge capacity of pristine NCA (white circle), TiO_x -coated NCA (black circle), TiO_x -coated NCA (black triangle) which was exposed for 1 week to water-based slurry, respectively.



Figure 2 HAADF-STEM images of (A) pristine NCA and (B) TiO_x-coated NCA samples. The high-magnification images (a) and (b), which show the assignment of the surface geometry of pristine NCA, were collected from the selected area denoted by the dotted squares a and b in (A). (a): moving of transition metal ions to Li layers after dissolution of H⁺ ions from the cathode particle surfaces. (b): the cation mixing between Li⁺ and transition ions cannot be observed. The figure (c) indicates the crystal structure of NCA. In the figures (a)-(c), green, red and grey circles indicate Li⁺, O²⁻ and transition metal ions, respectively.

1**J**19

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正極のサイクル容量可逆性と電極/電解液界面安定性に及ぼす 充放電電圧範囲の影響

O矢野亮¹, 鹿野昌弘¹, 神崎壽夫^{1*}, 蔭山博之², 山中恵介³, 太田俊明³ (産総研¹, 京大², 立命大³)

 $\label{eq:linear} Influence \ of \ the \ charge/discharge \ voltage \ range \ on \ the \ capacity \ reversibility \ and \ electrode/electrolyte \ interface \ stability \ of \ LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$

<u>Akira Yano,</u>¹ Masahiro Shikano,¹ Hisao Kanzaki,^{1*} Hiroyuki Kageyama,² Keisuke Yamanaka,³ Toshiaki Ohta³ (AIST,¹ Kyoto Univ. ,² Ritsumeikan Univ. ,³ Present Address: Hitachi Maxell, Ltd.^{*})

1. 目的

リチウムイオン二次電池(LIB)の高エネルギー密度化のため,層状岩塩型構造を有する正極活物質を従来よりも高電位で充放電する検討が行われている.一般に,LIBの端子間電圧は主に正極の電位で制御される.したがって高電圧充放電では,正極は高い電位に曝されるだけでなく,大きな電位変化にも曝される.本研究では,充放電の電圧範囲がLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NCM)正極の高電圧サイクル特性に及ぼす影響を調べ,放電終止電圧が容量可逆性に大きく影響することを見出した.電圧範囲と容量可逆性および電極/電解液界面安定性の関係について,インピーダンス測定と軟X線吸収分光分析(SR-XAFS)の結果に基づいて議論する.

2. 実験

正極活物質として平均粒径 10 µm の市販 NCM 粉末を用いた. 活物質,導電助剤,結着剤の混合塗料を Al 集電箔に塗布して正 極を作製した.金属 Li を対極とし,1M LiPF6の EC/DEC 電解液 を用いてセルを作製した.充放電の電圧範囲を種々変えてサイ クル試験を行い,サイクルの前中後に交流インピーダンスを測 定した.電極の表面とバルクにおける活物質の電子状態を SR-XAFS(立命館大学 SR センター,BL11)で分析した.

3. 結果および考察

図1に、2.5-4.6 V および 4.2-4.6 V でサイクルした場合の放電 容量および放電容量維持率の変化を示す. 2.5-4.6 V では初期放 電容量は高いが、サイクルにともなって容量が急激に低下する. 一方 4.2-4.6 V では,初期放電容量は低いが,サイクルを通じて 高い放電容量維持率を示す. 143 cycle 目の維持率は, 2.5-4.6 V で8%,4.2-4.6 V で 81 %であった.インピーダンス測定から算 出した電荷移動抵抗(R_{ct})と積算放電容量の関係を図2に示す. 積算容量の増加とともに2.5-4.6 VではRetが急激に上昇するのに 対して, 4.2-4.6 V では低い R_{ct}が維持されている. 143 cycle 後の R_{ct}は 2.5-4.6 V で 3000 Ω, 4.2-4.6 V で 17 Ω であった. また同程 度の積算容量(5000 mAh g⁻¹程度)で比較しても, 2.5-4.6 V に比 べて 4.2-4.6 Vの Rct は一桁以上低い. 充放電電圧を高電位領域の みに限定した場合には、充放電の繰り返しに対して安定した電 極/電解液界面が維持されることが示唆される.発表では、容量 可逆性と界面構造との関係について SR-XAFS 解析結果と併せて 報告する.

謝辞

本研究は NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) にて実施された.



Fig. 1. Discharge capacity and capacity retention versus cycle number.



Fig. 2. Charge transfer resistance versus total discharge capasity.

Na/Li イオン交換法と化学的 Li イオン挿入法を併用した Li_{x+v}(Mn,Ni,Ti)O₂の合成と平均・局所構造解析

石田 直哉 1, 〇川越 康太郎 1, 北村 尚斗 1, 秋本 順二 2, 井手本 康 1 (東理大理工 1,産総研 2)

Average and local structure analyses and synthesis of Li_{x+y}(Mn,Ni,Ti)O₂ using Na/Li ion exchange and chemical Li ion insertion Naoya Ishida,¹ <u>Kotaro Kawagoe</u>, ¹ Naoto Kitamura, ¹ Junji Akimoto² and Yasushi Idemoto¹ (Tokyo Univ. of Science,¹ AIST²)

1. 目的

現在リチウムイオン電池の正極材料は、高価な Coの代替として Mn を主成分とする材料の開発が進められ ている。代表的なものに LiMn₂O₄ があるが、低容量であるため、より高容量の新規正極材料が望まれている。 層状岩塩型 LiMnO₂ は、希少元素かつ毒性を持つ Co を含まない点で実用化が期待でき、200 mAh/g 以上の高 容量が得られる。一方で、固相法で直接合成が困難であり、充放電によりスピネル化することが問題である。 本研究では、イオン交換法とイオン挿入法を併用した試料合成を試みた。イオン交換法では Li の含有量が不 十分であるが、イオン挿入法を組み合わせることで、結晶構造中に Li を最大まで固溶させることができる。 これらを組み合わせることで高容量 Mn 系正極材料 Li(Mn, Ni, Ti)O₂ が合成される報告¹¹があることから、遷 移金属組成の異なる層状岩塩型 LiMn_{0.75}Ni_{0.15}Ti_{0.1}O₂(LLMNTO75)と LiMn_{0.8}Ni_{0.1}Ti_{0.1}O₂(LLMNTO80)に着目して Ni の置換効果を検討した。そして、放射光 X 線回折と中性子回折を併用した Rietveld 解析により平均構造を 解析し、放射光 X 線による XAFS 測定で遷移金属の価数について検討した。さらに、全散乱法を用いた局所 構造解析より、Mn に対する Ni や Ti の置換効果を解明することを目的とした。

2. 実験

前駆体 Na_{0.7}Mn_{0.75}Ni_{0.15}Ti_{0.1}O₂(NMNTO75)および Na_{0.7}Mn_{0.8}Ni_{0.1}Ti_{0.1}O₂(NMNTO80)は、既報¹⁾と同様に CH₃COONa·3H₂O と Mn-Ni-Ti 複合水酸化物を所定比で混合し、焼成(500 °C, Air, 12h)した。得られた試料を、 LiBr を溶解させたエタノール中で還流(80 °C, 24 h)することで Na⁺/Li⁺交換を行った。それを二次蒸留水とエ タノールで数回ろ過・洗浄し、乾燥(100 °C, Air, 24 h)させて Li_xMn_{0.75}Ni_{0.15}Ti_{0.1}O₂(LMNTO75)と Li_xMn_{0.8}Ni_{0.1}Ti_{0.1}O₂(LMNTO80)を合成した。得られた試料を、LiI を溶解させたアセトニトリル中で還流(80 °C, 6h)することでLi⁺挿入を行い、LLMNTO75 と LLMNTO80 を得た。得られた試料は、XRD と ICP により同定 した。電気化学測定は HS セルを用いた。正極は試料と導電材(SUPER C65)と結着剤(PTFE)を5:5:1の重量比 で混合したものを用い、25 °C、定電流 30 mA/g(約 C/8 レート)、カットオフ電位 2.0~4.8 V vs. Li/Li⁺にて充放 電サイクル試験(負極: 金属 Li, 電解液: 1 M LiPF₆-EC:DMC(体積比 1:2), セパレーター: PP)を行った。試料の 結晶構造を検討するため、放射光 X 線回折(BL19B2, SPring-8)パターンから Rietveld 解析により平均構造を解 析して、放射光 X 線全散乱(BL04B2, SPring-8)により得られた二体分布関数 *G(r)*への PDF 解析にて局所構造 の検討を行った。

3. 結果および考察

XRD パターンにより、前駆体のピークは全て六方晶 R3mの P3 構造に、Na/Li イオン交換体とその Li イオン挿入体は 全て六方晶 R3m で帰属された。ICP 発光分光分析では Na⁺と Li⁺が交換されたこと、Li⁺が挿入されたことを確認した。各試 料について充放電試験を行った結果、LMNTO80 の初回放電 で 231 mAh/g を示した。また、Li 量の増加により LLMNTO の初回充電容量が大きく増大し、220 mAh/g 程度を示した。 Rietveld 解析では、LMNTO と LLMNTO が O3 型構造の空



Fig.1 The synchrotron X-ray total- scattering data of LMNTO80 compared with the average structure.

間群 $R\bar{3}m$ で完全にはフィッティングしなかった。XAFS 測 of LMNTO80 compared with the average structure 定よりイオン挿入前後でNiが2価、Tiが3~4価で大きな変化が見られなかったが、Mnが僅かに還元された ため、Liイオン挿入における電荷補償はMnの還元によると考えられる。LMNTO80の平均構造解析から算 出した G(r)と、LMNTO80の全散乱データを比較した(Fig. 1)。G(r)のピーク位置を実測値と平均構造解析の結 果で比較すると、平均構造との違いが顕著であるため、この違いを PDF 解析により検討した。 1) N. Ishida, H. Hayakawa, J. Akimoto, J. Flux Growth, 11, 15-21 (2016).

Li イオン電池正極材料 LiMn_{2*x}Al_xO₄(x=0,0.2)の充放電過程の中性子による in situ 構造解析および局所構造解析

〇井上 沙希, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康 (東理大理工)

In situ Structure Analysis and Local Structure Analysis by Using Neutrons during Charge-Discharge Process of Li-Ion Battery Cathode Material LiMn_{2-x}Al_xO₄ (x = 0, 0.2) <u>Saki Inoue</u>, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

in situ における中性子回折測定による構造解析は、Li イオン電池内で非平衡に進行する正極活物質の結晶 構造変化を明らかにでき、電極特性と容量劣化機構に対する理解を深めるのに不可欠である。

LiMn_{2-x}Al_xO₄(x=0,0.2)について、我々はこれまで ex situ における放射光 X 線・中性子回折測定を用いた Rietveld 解析により、充放電過程における平均構造変化について報告してきた¹⁾。本研究ではこの系について、in situ 中性子回折測定を用いた Rietveld 解析により、Li イオン電池内での結晶構造変化を明らかにすることを目的 とした。また、ex situ における解析結果との比較により、非平衡状態と平衡状態における正極の結晶構造の 違いと、Al 置換による構造変化の違いやサイクルに伴う構造の歪みの変化を検討した。また、より詳細な結 晶構造の解明のため、放射光 X 線・中性子全散乱測定結果を用いて Pair Distribution Function (PDF)解析を行 い、局所構造についても検討した。

2. 実験

LiMn_{2-x}Al_xO₄ (x=0,0.2)を固相法にて合成した。得られた試料を正極活物質として用いて、HS セルによる充 放電サイクル試験により電極特性を検討した。非平衡状態の平均構造を検討するため、ラミネートセルを作 製し、in situ 中性子回折測定(BL09; J-PARC)を行った。なお、電解液として重水素置換した 1mol/L LiPF₆EC:DMC(体積比 1:1)、負極として金属 Li、ラミネートセルのセルフィルムとして非水素系フィルムの PCTFE を用いた。充放電は 0.2 C (30mA/g)で行い、1st 放電、2nd 充放電、3rd 充放電過程に測定した回折デー タについて、20~40 min の範囲でデータ分割時間を検討した。このようにして得られた測定結果を用いて、 Rietveld 解析(Z-code)により、正極活物質の構造解析を行い、無置換体および Al 置換体の結晶構造変化の違い について検討した。局所構造変化を検討するために、充放電前の電極について、放射光 X 線全散乱(BL04B2: SPring-8)と中性子全散乱(NOVA: J-PARC)を用いた PDF 解析(PDFgui)を行った。また、充電過程の電極につい ては、放射光 X 線全散乱を用いた PDF 解析により局所構造を検討した。

3. 結果および考察

in situ 中性子回折データを用いて Rietveld 解析を行い(Fig.1)、ex situ 中性子 回折データの解析結果と比較したとこ ろ、ex situ では充放電過程、特に充電過 程における歪みパラメーター(λ , σ^2)の 変化は充電深度と相関が見られなかっ たが、in situ 測定では相関関係が見られ、 非平衡状態における Mn^{3+} の Jahn-Teller 歪 みの変化が検討できる可能性が示唆さ れた。また、LiMn₂O₄ と LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄ の 比較を行ったところ、LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄ より も LiMn₂O₄ の方が Mn,Al の Bond Valence Sum(BVS)変化および歪みパラメーター



Fig.1 Rietveld refinement patterns for LiMn₂O₄ electrode charged to 3.67V in 2nd cycle.

変化が大きくなった。これより in situ では、Al 置換による劣化の違いをより明確に検出できることが示された。更に、局所構造について検討するため、中性子・放射光 X 線全散乱測定を用いた PDF 解析を行った。 LiMn₂O₄ 充放電前電極試料の R_w値は 9.63%となり、良好なフィッティングを示した。また、BVS、Mn-O₆ 八面体の歪みパラメーターは平均構造解析結果と比べて大きな値となった。中性子線を用いたことで、O 原子について良いフィッティングが得られたため、この差異が生じたと考えられる。

謝辞

本研究は NEDO(RISING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝致します。 1) 手島 史裕,石田 直哉,北村 尚斗,井手本 康, 第55 回電池討論会要旨集,2B15 (2014).

Li イオン電池正極材料 0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O₂のサイクルに伴う 放電過程の局所・電子構造の変化

O大竹 香帆,石田 直哉,北村 尚斗,井手本 康 (東京理科大学)

Local and Electronic Structure Accompanied by Cycles in Discharge Process of 0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O₂ <u>Kaho Otake</u>, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

リチウムイオン電池の用途の拡大に伴い、正極の有望な候補として、高放電容量と高い作動電位を示す Li₂MnO₃-Li(Mn,Ni,Co)O₂ 固溶体材料が期待されている。しかしこの材料は充放電過程において結晶構造中からの酸素脱離などによって不可逆容量が生じること、サイクル特性が低いことが報告されている¹⁾。また初期放電時に遷移金属の再配列が起こることで可逆安定相が形成されることが示唆されており²⁾、これらが電池特性に影響を及ぼしていると考えられる。しかし、サイクルに伴う構造の局所的な変化は未だ明らかとなっていない。そこで本研究では 0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O₂ に着目し、放射光 X 線や中性子線を用い

た回折・全散乱測定や第一原理計算から放電過程における構造の変化について検討を行った。

2. 実験

0.4Li₂MnO₃-0.6LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂は共沈法で合成した。 得られた試料は、粉末 X線回折により相の同定を行い、 ICPにより金属成分の組成を決定した。電気化学特性は、 HS セルを用いて充放電試験を行った。0.1C で充放電を行った電極を取り出し放射光 X線回折測定(BL19B2 SPring-8)、中性子回折測定(SPICA, iMATERIA J-PARC)を行った。 得られた結果に対し、Rietveld 解析(RIETAN-FP, Z-code)を 行うことで平均構造を検討した。これらの結果をもとに 第一原理計算(VASP-code)により構造緩和を行い局所構造 について検討した。さらに、構造緩和後のモデルを用いて 放射光 X線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)による PDF 解 析(PDFgui)を行い局所構造の検討をした。また、構造の部 分的な変化は TEM から検討を行った。

結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折測定を行った結 果、主要なピークはすべて単斜晶 C2/m で帰属ができた。 放電過程における結晶構造の検討を行うため中性子およ び放射光 X 線回折測定の結果から Rietveld 解析を行った。 定常状態となる 5 サイクル目の放電過程における占有率 を初期放電過程と比較すると(Fig. 1)、Ni,Co について、初 期放電時では 2b サイトから 4g サイトに移動する傾向が



Fig.1 Refine site occupancies for discharge process: (a)2b, (b)4g

あったが 5 サイクル目ではこれらの移動が抑えられていた。また Mn については 4g サイトに局在化してお り、初期放電時では 4g サイトから 2b サイトに結果となった。定常状態では遷移金属の配列の変化が少なく 初期充放電で形成された可逆安定相を維持していることが示唆される。さらに局所構造を明らかにするため、 第一原理計算による構造緩和を行い、安定な構造モデルを検討した。このようにして得られたモデルを用い て、放射光 X 線全散乱測定の結果から PDF 解析を行った。これらからも初期放電時に遷移金属の配列変化に よる可逆安定相の形成が示唆された。また、TEM の回折像において C2/m の他に一部にスピネル型構造に帰 属できる回折がみられたが、これは C2/m の変調構造や双晶構造によるものと考えられる。

1) M.M. Thackray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, R. Benedek, S.A. Hackney, *J.Mater.Chem.*, **17**, 2069 (2007). 2) Y. Idemoto, Y. Sera, N. Ishida, N. Kitamura, *Electrochemistry*, **83**, 879-884 (2015).

0.5Li₂MnO₃-0.5LiMn_xNi_yCo_zO₂の電池特性及び、 充放電後の平均・電子・局所構造の組成依存

〇桐林夢徳,石田直哉,北村尚斗,井手本 康 (東理大理工)

Composition dependence of cathode properties, average, electronic and local structures of 0.5Li₂MnO₃-0.5LiMnxNi_yCo_zO₂ after charging and discharging

Yumenori Kiribayashi, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

当研究室では、これまでに 0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_xNi_yCo₂)O₂ の遷移金属の組成を変えた試料についての初期 充放電過程における結晶構造の変化を検討してきた。その結果、NiO₆ 八面体の歪みの大きさが電池特性の劣 化に影響し、その歪みが熱力学的安定性にも影響すること、CoO₆ 八面体歪みの組成依存性が小さいことから Co が構造の安定化をもたらすことが示された¹⁾。本研究では、組成比が異なる 0.5Li₂MnO₃-0.5Li(Mn_xNi_yCo₂)O₂ の遷移金属の組成を変えた試料を新たに合成し、それぞれの電池特性を評価するとともに、各試料の充放電 後において中性子および放射光 X 線回折測定による平均・電子構造解析と XAFS 測定による電子・局所構造 解析から、定常状態における構造変化の組成依存性を検討することを目的とした。

2. 実験

各試料は共沈法により合成した。試料は、0.5Li₂MnO₃-0.5Li(Mn_{x24}Ni_{y24}Co_{z24})O₂(x:y:z=8:8:8,x:y:z= 10:7:7,x:y:z=12:6:6)の3 試料である(以下、MNC888, MNC1077, MNC1266 と表記)。得られた試料に ついて粉末 X 線回折測定より相の同定を行い、ICP 測定より各金属組成を決定した。電気化学測定として、 HS セルを用いて充放電サイクル試験を行い、電池特性について検討した。また、各試料の充放電前と充放電 後について中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)を行い、Rietveld 解 析(Z-code, RIETAN-FP)により平均構造を、MEM により電子密度分布を明らかにした。さらに、XAFS 測定 (BL14B2, SPring-8)から電子・局所構造を検討し、電池特性と定常状態における平均・電子・局所構造変化の 組成依存を検討した。

3. 結果および考察

粉末X線回折測定の結果からLi2MnO3型(単斜晶C2/m) の構造が得られたことを確認した。ICP 測定より、各試 料ともに仕込み通り組成制御されていることを確認し た。また、充放電曲線より、各試料共高い初期放電容量 が得られたが、MNC888, MNC1077の2試料は良好なサ イクル特性を示したが、MNC1266の試料は顕著なサイ クル特性の低下が見られた。各試料の充放電前と定常状 態(1st 放電後, 5th 充電後, 5th 放電後)の電極について平均 構造解析を行った結果(Fig. 1)、いずれの試料共に各遷移 金属の占有率の変化は類似の挙動を示した。しかし、Ni の Li 層の 2c サイトへのカチオンミキシングの変化量は 各試料において差があり、MNC1077 はそれが小さく、 MNC1266 は大きいことが分かった。また、各試料の充 放電前における歪みパラメータについても MNC1077 が 比較的小さいことから、これらが高いサイクル特性の要 因と示唆された。さらに、BVS を算出した結果、1st 放 電後と 5th 放電後では変化が小さいことから、1st 放電 後以降の放電後状態では構造の変化が小さいことが示 唆された。XAFS 測定より、XANES, EXAFS について検 討した結果、Coが構造安定性に寄与していること、Mn の局所構造に対する影響が大きいことが示唆された。





参考文献

1) 酒見拡孝, 石田直哉, 北村尚斗, 井手本 康, 第56回電池討論会要旨集, 1C16 (2015).

高分解固体 NMR を用いた Li 過剰系正極の充放電に伴う構造変化の観察

O下田景士¹, 松永利之¹, 村上美和¹, 山中恵介², 右京良雄¹, 太田俊明², 松原英一郎³ (京都大産官学¹, 立命館大 SR センター², 京都大院工³)

Delithiation/Lithiation Process of the Li-Rich Layered Oxide Studied by High-Resolution Solid-State NMR Technique <u>Keiji Shimoda</u>,¹ Toshiyuki Matsunaga,¹ Miwa Murakami,¹ Keisuke Yamanaka,² Yoshio Ukyo,¹ Toshiaki Ohta,² and Eiichiro Matsubara³ (SACI, Kyoto Univ.,¹ SR center, Ritsumeikan Univ.,² Kyoto Univ.³)

1. 目的

リチウムイオン二次電池は、携帯電話や電気自動車のエネルギー貯蔵源として実用化されて久しいが、よ り幅広い利用のためには高容量・低コスト化などの改善が必要とされる。一般的に Li₂MnO₃-LiMO₂ あるいは Li[Li_xM_{1-x}]O₂で表記される Li 過剰系正極材料は 200 mAh/g を越える高容量化が期待される活物質として注目 されており、多くの研究グループによってそのリチウム脱離・挿入メカニズムとそれに伴う構造変化が提案・ 報告されている¹。今回、高分解固体 NMR 分光法を用いて代表的な Li 過剰系組成である Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂ 正 極の充放電に伴う構造変化について詳細に解析したので報告する。

2. 実験

目的とする活物質(Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂)は、規定量の LiOH·H₂O, MnCO₃及び NiCO₃試薬の混合粉末を 900℃で 12 時間焼成することで作製した²。合剤電極は活物質:アセチレンブラック:PVDF を 8:1:1 構成とし、対極には Li 箔、電解液は LiPF₆溶液(EC:EMC = 3:7)を使用したラミネートセルを作製した。充放電評価はカットオフ電位を 4.8-2.0 V vs. Li/Li⁺として、50 ℃ にて定電流モード(0.05C レート)で実施した。目的とする容量または電位で電気化学測定を中断し、Ar 雰囲気のグローブボックス内で電極を解体した。同様に、容量・電位低下が確認できる 20 サイクル後の充放電試料も作製した。電極試料は DMC で洗浄し、固体 NMR、放射光 XRD (@BL28XU, Spring-8)、軟 X 線 XAFS (@BL-10, 立命館 SR センター)測定に用いられた。

3. 結果および考察

図1は20サイクルまでのLi_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂の充放電曲線を示す。20サイクルでも217 mAh/gの放電容量が 得られた。MAT-PASSを用いた高分解固体 NMR スペクトルから、未充放電試料の構造がLi₂MnO₃(図2,囲み 領域)/Li₂(Ni,Mn)O₃(図2,矢印)ドメインとLi(Ni,Mn)O₂ドメインの複合構造であることが理解できる(図2,#1)。 充電過程では、Li 層と遷移金属層の両方から同時にリチウムが脱離し、満充電状態では構造中には Li(Ni,Mn)O₂ドメインのリチウムが残っていることが示唆された。以上の結果は、報告されている初期充電の 電荷補償メカニズム³から考えられるリチウム脱離プロセス(①充電スロープ領域でのLi(Ni,Mn)O₂ドメイン からのリチウム脱離と②充電プラトー領域でのLi₂MnO₃ドメインからのリチウム脱離)とは整合せず、一部の Li₂MnO₃ドメインからのリチウム脱離がLi₂(Ni,Mn)O₃またはLi(Ni,Mn)O₂ドメイン中のNiによって電荷補償 されることを意味していると考えられる。また、充放電サイクルによる遷移金属の移動が進むことでドメイ ン構造が消失し、遷移金属層にはリチウムがほとんど入らないLi(Ni,Mn)O₂ライクな均一な単相構造に変化 することが明らかになった。当日は放射光 XRD 及び軟 X 線 XAFS の結果を含めて報告する⁴。

本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業(RISING2)」の助成の下で行われた。 (1) Erickson et al., J. Electrochem. Soc. 164, A6341 (2017)など; (2) Matsunaga et al., J. Phys. Chem. Lett., 7, 2063 (2016); (3) Shimoda et al., J. Mater. Chem. A 4, 5909 (2016); (4) Shimoda et al., in prep.



Fig.1 Charge-discharge profiles of Li / $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ cell.



Fig.2 ⁷Li pj-MAT-PASS spectra of the $Li_{1.2-x}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ samples at several charge/discharge of states.

(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})OOH ナノシートの合成とその電気化学特性

O鈴木真也¹, 島本賢登¹, 宮山 勝¹ (東京大学¹)

Electrochemical Properties of (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})OOH Nanosheets Shinya Suzuki,¹ Kento Shimamoto,¹ and Masaru Miyayama¹ (The Univ. of Tokyo¹)

1. 目的

層状岩塩型構造を有する Li-Ni-Co-Mn 系複酸化物は比較的安価で大容量を示すリチウムイオン電池用正極 材料であり、大型蓄電池用途の電極材料として精力的に研究がなされている.我々はこれまでに、酸化物ナ ノシートがマイクロバッテリーやフレキシブル電池用の電極材料として有望であると考え、その基本的特性 の評価を行ってきている.Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂を出発物質としてその剥離によって得られる(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ ナノシート¹は上述のような蓄電池の正極材料の有望な候補であると考えられるが、そのナノシート化の収 率が 5%未満と小さいことが課題となっていた.ナノシート化収率を上げることを狙い合成プロセスの検討を 行ったところ、従来法とは異なるナノシートが得られたので報告を行う.

2. 実験

Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂を出発物質とし、ペルオキソ二硫酸ナトリウムとの反応による化学酸化反応、および 硝酸を用いたイオン交換反応によってイオン交換体 H_{0.77}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂を得た.イオン交換体 H_{0.77}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂を水酸化テトラブチルアンモニウムとの反応で層剥離させ、ナノシートを得た.得ら れたナノシートを対象として電気化学特性評価とX線吸収分光法による構造及び価数評価を行った.X線吸 収分光測定は、Mn K 吸収端は KEK PF BL-12C において、O K 吸収端及び Mn, Co, Ni それぞれのL_{2,3} 吸収端 は立命館大学 SR センターBL-11 において行った.

3. 結果および考察

20-30%程度のナノシート化収率で、僅かに負に帯電したナノシートが得られた.得られたナノシート分散 液の写真をFig.1に示す.これまでに知られている(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ナノシートは黒色である¹が、本研究で 得られたナノシートは褐色であった.得られたナノシートの原子間力顕微鏡像をFig.2に示す.50-200 nm 程 度の二次元サイズを有する平板状のナノ粒子が観察された.ラマン分光及びOK吸収端でのX線吸収分光測 定の結果から、層剥離によるナノシート化の前後で酸化物層内の構造に大きな変化がないことを明らかにし た.L端のX線吸収分光測定で決定した価数から、ナノシートの組成を(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})OOH_{1.23}と決定した. K端のEXAFSスペクトルの解析から、ナノシートは大きな構造歪みを有していることを明らかにした.ナノ シートが褐色を呈したのはこの構造歪みによるものである.Fig.3に1MKOH電解液中で試験したナノシート (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})OOH_{1.23}及びイオン交換体H_{0.77}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂のNi反応電位における定電流充放電曲線を示 す.ナノシートの方がイオン交換体より高い反応電位を示した.ナノシート化による反応電位の変化は、構 造歪みに起因する6配位Ni 3d 軌道のe_g軌道の分裂によるものであると予想される.



Fig.1 Photo of the dispersion of $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})OOH_{1.23}$ nanosheets.

Fig.2 Atomic force micrograph of $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})OOH_{1,23}$ nanosheets.

Fig.3 Discharge and charge curves of $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})OOH_{1.23}$ nanosheets.

(1) E.-J. Oh, T.-W. Kim, K.-M. Lee, M.-S. Song, A.-Y. Jee, S.-T. Lim, H.-W. Ha, M. Lee, J.-H. Choy, S.-J. Hwang, ACS Nano, 4, 4437–4444 (2010).

軟 X 線吸収分光法による後期遷移金属ドープ酸化リチウム正極の充放電反応追跡

〇小笠原義之¹, 日比野光宏¹, 槇本哲也¹, 工藤徹一¹, 山口和也¹, 奥岡晋一², 小野博信², 米原宏司², 住田康隆², 水野哲孝¹(東京大学¹, 日本触媒²)

Soft X-ray absorption spectroscopic analysis of transition metal-doped Li₂O cathode during charge and discharge <u>Yoshiyuki Ogasawara</u>,¹ Mitsuhiro Hibino,¹ Tetsuya Makimoto,¹ Tetsuichi Kudo,¹ Kazuya Yamaguchi,¹ Shin-ichi Okuoka,² Hironobu Ono,² Koji Yonehara,² Yasutaka Sumida,² and Noritaka Mizuno¹ (Tokyo Univ.,¹ Nippon Shokubai Co., Ltd.²)

1. 目的

二次電池の高容量化に向けて,遷移金属だけでなく,酸化物イオンのレドックスを利用した正極材料への 関心が高まっている.我々は充放電時に酸化物イオンと過酸化物イオンの間のレドックスを利用するリチウ ム-過酸化物電池を提唱し,コバルトドープ酸化リチウム(CoDL)正極を用いて 400 mAh g⁻¹を超える高容量の 充放電を実証した¹⁻³.また,コバルトの代わりに鉄や銅をドープした酸化リチウムも酸化物イオンのレドッ クスを利用した充放電が進行することを見出した^{4.5}.本研究ではこれらの正極材料の充放電過程の酸素の状 態変化を O *K*-edge の軟 X 線吸収分光(XAS)により追跡し,充放電時の反応に対する考察を行った.

2. 実験

CoDL 正極活物質は既報に従い遊星ボールミルによるメカノケミ カル反応で合成した². CoDL 活物質粉末とケッチェンブラック, PTFE を重量比 75:20:5 で混合し合剤とし,Al メッシュに圧着し,炭 酸ビニレン(VC)に1h浸漬後,真空乾燥して正極に用いた³. 電気化 学測定には 2032 型コインセルを用い,負極にLi 箔,セパレータに ガラスフィルタ,電解液にVCを5vol%添加した1MLiPF₆/(EC+DMC) (v/v = 1/1)を用いた.充放電試験は298 Kで,通電電気量を400 mAh g⁻¹ に制御し,100 mA g⁻¹で1.7-3.5 V の範囲で実施した(Fig. 1). 他の遷 移金属ドープ酸化リチウム正極活物質の合成および電気化学測定は 既報に準じて実施した^{4,5}. O *K*-edge XAS 測定は KEK PF BL-7A で電 子収量法(EY)および蛍光収量法(FY)で実施した.

3. 結果および考察

充放電前後の CoDL 正極の O K-edge XAS を Fig. 2 に示す. 充電前 のスペクトルには Co 3d-O 2p 混成軌道に由来する O 2p 電子ホール (Q)への遷移に帰属される 528 eV のピークと, Li₂O 中の O²⁻と同様の, Li と結合した O²⁻に帰属される 533 eV のピークが観察された. 1 サ イクル目の充電過程ではQ に帰属されるシグナルが低エネルギー側 に広がり強度が増大した. これは 527 eV に出現したシグナルに起因 し,新たな準位の Q 生成を示している. また,過酸化物(O₂²⁻)に帰 属される 530 eV のピークが出現し, Li と結合した O²⁻の 533 eV のピ ークの強度は減少したことから, O²⁻からの O₂²⁻の生成を示している. 放電過程ではそれらのシグナル強度が逆方向に変化した. 10 サイク ル目の充放電でスペクトルは 1 サイクル目と同様の変化を示した.

充放電前後のスペクトルとほとんど重なり、可逆的に反応が進行し cathode measure ていることが明らかとなった.当日は、上記の充放電前後とともに 充放電過程の変化と、他の遷移金属をドープした酸化リチウムについても議論する.



Fig. 1 Voltage curves of CoDL cathode.





謝辞 本研究の一部は JSPS の科研費若手 B (15K18326), および JST ALCA-SPRING の支援を受けて実施された. XAS 測定は KEK PF の共同利用実験課題(2015G698)により実施された.

参考文献 (1) S. Okuoka *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 5684 (2014). (2) H. Kobayashi *et al.*, *J. Power Sources* **306**, 567 (2016). (3) H. Kobayashi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A750 (2017). (4) K. Harada *et al.*, *J. Power Sources* **322**, 49 (2016). (5) H. Kobayashi *et al.*, *J. Power Sources* **340**, 365 (2017).

LiCoPO4/Cナノ複合体の合成とそのリチウム二次電池特性

〇李 曄, 谷口 泉 (東工大·物質理工)

Synthesis of LiCoPO₄/C nanocomposite and its cell performance for lithium ion battery Ye Li and Izumi Taniguchi (Tokyo Tech., Dept. Chem. Sci. & Eng.)

1. 目的

リチウムイオン二次電池は、1991年にソニーによって実用化されて以来、携帯電話等の小型電子機器の電源として広く普及している。近年では、電気自動車用の電源としてさらなる利用が期待されている。しかしながら、現在、この電池の正極材料として主に用いられているコバルト酸リチウム(LiCoO₂)は、熱安定性が低く、エネルギー密度が不十分であることから、これに代わる新規正極材料の開発が求められている。 オリビン構造を有するリン酸コバルトリチウム(LiCoPO₄)は構造安定性に優れ、高い作動電位(約4.8V)、及び比較的大きい理論容量(167 mAh g⁻¹)を有していることから、高いエネルギー密度が期待されている。 その一方で、非常に低い電子及びイオン伝導性がこの材料の実用化を阻む原因となっている。そこで本研究では、噴霧熱分解法(Spray Pyrolysis, SP)と湿式ボールミルを組み合わせた合成法により、最終的にLiCoPO₄/C ナノ複合体を合成することで、それらの問題を解決することを目的とする。

2. 実験

原料塩にはリン酸二水素リチウム (LiH₂PO₄) と硝酸コバルト六水和物 (Co(NO₃)₂·6H₂O) を用い、これら を目的物質の量論比(Li:Co:P=1:1:1)で蒸留水に溶解させ、総モル数が 0.2 mol L⁻¹になるように原料を調製した。 合成は空気雰囲気で行い、その流量を 2.0 L min⁻¹、噴霧熱分解温度を 400°C に設定した。合成した試料は、 湿式ボールミルにより粒子の微細化及びアセチレンブラック(AB)との複合化を行い、その後、Ar 雰囲気で 550°C、4 h 焼成した。なお、湿式ボールミルは、前駆体に対して 10 wt.%のアセチレンブラックを加え、回転速度を 700 rpm、処 理時間を 6 h に設定して行った。合成した試料の結晶相同定は粉末 X 線回折(XRD)により行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に合成したサンプルの XRD パターン を示す。図中の(a)は、噴霧熱分解温度 400℃で合 成した前駆体を550℃で4h 焼成したサンプルの 回折パターンである。サンプルの回折パターン は目的物質であるオリビン構造のそれと一致し ており、目的物質が得られたことが確認できる。 また、図中の(b)は噴霧熱分解温度 400℃で合成 した前駆体に AB を 10 wt.% 加え、湿式ボールミ ル処理し、さらに 550℃で4h 焼成したサンプル の回折パターンである。図から明らかなように、 このサンプルの回折パターンも、オリビン構造 のそれと一致している。この結果より、湿式ボ ールミルによるカーボンとの複合化処理におい ても、最終的に不純物のない LiCoPO₄を得られ ることが確認できた。なお、これらのサンプル の物理特性及び電気化学特性の結果については、 当日発表する予定である。



Fig. 1 XRD patterns of the samples prepared by (a) SP at 400 $^{\circ}$ C followed by heat treatment at 550 $^{\circ}$ C and (b) a combination of SP and wet-ball milling followed by heat treatment at 550 $^{\circ}$ C.

活物質単結晶からのイオンの脱離中のイオン欠陥相分布のその場ラマン分光測定

〇山中俊朗、安部武志、西尾晃治、小久見善八(京都大)

In Situ Observation of Distribution of Ionic-Defect-Containing-Phase during Desorption of Ions from a Single Crystal of Active Materials by Raman Spectroscopy Toshiro Yamanaka, Takeshi Abe, Koji Nishio and Zempachi Ogumi (Kyoto Univ.)

1. 目的

イオンの挿入・脱離などを電池反応と して利用する場合、活物質内のイオン伝 導度は蓄電池の性能を大きく左右する。 また、反応の結晶面依存性、温度依存性、 拡散の方位依存性、相変化ダイナミクス などを解明する手法が強く望まれている。

本研究では、大きさが数 mm の活物質 単結晶の特定の指数面から電気化学的に イオンの脱離をおこし、同時に別の指数 面で2次元ラマン分光マッピングを行い、 イオン欠陥を含む相とリッチ相の分布と その時間変化をその場観察する方法を開



Fig. 1. Outline of measurements

発した。この手法を用い、LiFePO4の単結晶からのLi⁺の電気化学的脱 離のその場解析を行った。

2. 実験

測定の概要を図 1 に示す。大きさ 2mm×3mm×6mm の LiFePO₄の単結 晶の b 面(3mm×6mm)のみを集電体と電解液に接触させた。電解液には 1M の LiClO₄が溶解した EC:DEC(1:1)、対極には Li 箔を用いた。セル はラマン観測用の石英の窓を備え、O-リングによって密封されている。 集電体に 4V vs Li/Li⁺の電位を印加して b 面のみから Li⁺を脱離させる と同時に、a 面の 2 次元ラマンマッピングを行った。532nm の励起光 のビームサイズを 40 μ m まで広げ、20 μ m のステップのスキャンを行 った。1 点の測定時間を 20 秒にし、600 μ m×800 μ m 程度の広領域の スキャンを 12 時間程度で行った。

3. 結果および考察

図 2 はLi⁺を脱離させる前と脱離させた後の LiFePO₄ 単結晶の a 面の ラマンスペクトルを示す。脱離後のスペクトルには脱離前には見られ なかった 6 本のピークが見られる。このピークは Li⁺の欠陥を含む相か らのものと考えられる。図 3 は図 1 に示した a 面上の $600 \, \mu \, m \times 800 \, \mu$ m の領域におけるピーク②の強度の 2 次元マッピングを示す。b 面に 接した集電体を 4V で 36 時間保持した後、OCV に切り替えると同時に スキャンを開始した。上図は a 面をほぼ上から見たもの、下図は横(c 軸方向)から見たものである。左側(b 面側)の強度が強くなっており、 Li⁺の欠陥を含む相が b 面で生成され、右側に広がっていく様子を示す ものと考えられる。Li⁺の欠陥を含む相はこの条件では 48 時間で 400 $\mu \, m 程度広がることを示す。この速度は今まで報告された Li⁺の脱離中$ $の Li_{1-x}FePO₄ と Li_xFePO₄ の相境界の速度(6 <math>\mu \, m/1$ 日~10 $\mu m/1$ 日)よりも早い(1,2)。





<u>謝辞</u> この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の革新型蓄電池実用化促 進基盤技術開発(RISING2)の結果得られたものであり,関係各位に深く感謝いたします。

(1) N. Ohmer et al. Nature Communications 6, 6045 (2015).

(2) Weichert et al. J. Am. Chem. Soc. 134, 2988 (2012).

水溶液系における LiMn₂O₄ 中のリチウムイオンの酸化還元反応とイオン交換反応

〇神崎 愷¹, 佐藤 生男¹, 鈴木 憲子² (神奈川工科大¹、昭和薬大²)

Li⁺ redox reaction and ion-exchange reaction of LiMn₂O₄ in aqueous solution <u>Yasushi Kanzaki</u>,¹ Ikuo Satoh,¹ and Noriko Suzuki² (Kanagawa Inst. Tech.,¹ Showa Pharm. Univ.²)

1. 目的

リチウムイオン電池の正極活物質の水溶液中での酸化・還元反応を調べると、非水溶液中では分からない 知見を得ることができる。一方リチウムイオン電池の正極電位決定反応について化学量論的な検討はあまり されていない。筆者は ⁷Li-NMR のスペクトル測定¹から、正極電位決定反応が遷移金属イオン(M)の、M⁴⁺/M³⁺ であるという説に疑問に持ち、水溶液中でのリチウムイオンの酸化・還元挙動を調べてきた。本研究では正 極の酸化・還元反応および Li⁺ のイオン交換反応の双方を検討した。

2. 実験

リチウムイオン電池の正極活物質として、LiMn₂O₄(合成品、市販品)を用いた。本研究では硝酸溶液中でのLi⁺およびMn²⁺の溶出反応およびH⁺の消費反応、Li⁺とH⁺のイオン交換反応を種々の硝酸イオン濃度でバッチ法により行った。硝酸溶液中に溶出した遷移金属イオンとリチウムイオンの化学分析を行って化学 量論性の解析を行うと共に、pH変化の測定および反応に伴う質量変化の測定を行った。また生成物を同定するためリチウムイオン脱離後のX線回折スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

水溶液中でLiMn₂O₄を酸処理すると次のように酸化・還元反応とイオン交換反応が起こる可能性がある。 一般的には酸化・還元反応と次式のイオン交換反応が並行して起こると考えられる。

・酸化・還元反応 : <u>2LiMn₂O₄</u> + 4H⁺ → 2Li⁺ + Mn²⁺ + <u>3/2Mn₂O₄</u> (λ -MnO₂) + 2H₂O · · · (1) ・イオン交換反応 : <u>LiMn₂O₄</u> + H⁺ → Li⁺ + <u>HMn₂O₄</u> · · · (2) (1) および (2) を区別するためには、(i) pH 変化の測定、(ii) 溶出する Li⁺ および Mn²⁺ の測定、(iii) 反応に 基づく質量変化の測定の三つの方法が考えられる。これらは実験室で測定可能な方法であり、その結果から 両者の比率を求めることができる。この反応において (2) は水溶液でのみ可能な手法で、リチウムイオン電 池で使われる非水溶媒中では測定できない。

(i) pH 変化: (1)では LiMn₂O₄ 1 mol に対して H⁺を 2 mol 消費するのに対して、(2)では 1 mol を消費する。従 って、反応前後の pH 変化を測定すれば (1) と (2) のいずれの反応が起こっているか判定できる。

(ii) 溶出 Li⁺ と Mn²⁺: (1) では Li⁺ 2 mol に対して Mn²⁺ は 1mol 溶出し、(2)では Mn²⁺ は溶出しない。
(iii) 質量変化: (1)では固形物 (アンダーライン)の質量変化は 362 g → 261 g、減量比 = 0.721。一方 (2) で

は181g→175g、減量比=0.967。

(i) の pH 変化の測定を行った結果: 硝酸濃度 0.3 M で行った結果 H⁺の消費量は LiMn₂O₄ 0.1144 mol に対して消費した H⁺ は 0.2226 mol で 97.3 %であった。

(ii)の溶出測定を行った結果: 硝酸濃度 0.1 ~ 3 M (M = mol dm³)で溶出実験を行った結果、バッチ3 回処理後で、この範囲では硝酸濃度依存性はなく、[Li⁺]/[Mn²⁺] = 1.94 であった。ただし3回では処理回数が 若干少なかった。また3回目の比率は酸化・還元反応の理論値 2.00 より大きく、反応後半ではイオン交換反 応が起こっている結果が得られたが、再現性に問題があった。

(iii) 質量変化の測定: 1 M HNO₃ で処理した結果、質量の減量比は 0.719 であった。これは酸化・還元反応を仮定したときの 0.721 に対して、99.7 %で、イオン交換反応を仮定した場合の 0.967 とは大きく異なる。

以上3種の測定はいずれもLiMn₂O₄の酸処理ではほぼ100%酸化・還元反応でH⁺の脱離反応が進行し、反応生成物は四価のマンガン酸化物(MnO₂)であることが証明された。さらに反応生成物のX線回折による同定結果から、生成物はスピネル型二酸化マンガン(λ -MnO₂)であることが判明し、全反応はほぼ100%(1)の酸化・還元過程で起こっていることが証明された。

一方、LiMn₂O₄の酸処理反応、および LiOH 水溶液中での λ-MnO₂ への Li⁺ の取り込み反応を全 pH 範囲 で調べた結果、この反応には pH 依存性のない酸化・還元反応が存在することが示唆され、リチウムイオン 電池正極活物質の電位決定反応は M⁴⁺/M³⁺ ではないことも示唆された。

(1) Y. Kanzaki, A. Taniguchi, and M. Abe, J. Electrochem. Soc., 138, 333 (1991).

水溶液系における LiCoO2 中のリチウムイオンの酸化還元反応とイオン交換反応

〇鈴木 憲子¹, 佐藤 生男², 神崎 愷² (昭和薬大¹, 神奈川工科大²)

Li⁺ redox reaction and ion-exchange reaction of LiCoO2 in the aqueous solution. <u>Noriko Suzuki,</u>¹ Ikuo Satoh,² and Yasushi Kanzaki² (Showa Pharm. Univ.,¹ Kanagawa Inst. Tech.²)

1. 目的

モバイル機器の普及に伴い、毎日の生活に欠かすことができないリチウムイオン電池については、各分野 において盛んに研究開発が進められここ数年の間にめざましい進歩を見せている。正極活物質に関する研究 は一般的に非水溶媒中であり、水溶液中での研究は電池としては実用性が無いためあまり行われてはいない。 演者らはイオン交換反応研究における知見をもとに、正極活物質が水溶液系ではプロトンとリチウムイオン の単純なイオン交換反応が同時に起こると推察した。本研究ではコバルト酸リチウムの酸化・還元反応およ びイオン交換反応について各種の検討を行なった。

2. 実験

リチウムイオン電池の正極活物質としてLiCoO₂(純度 3N、豊島製作所)を用いた。酸化・還元反応、イオン交換反応ともバッチ法で行い、反応液は所定の濃度に調製をした硝酸溶液とし以下の実験をおこなった。

- 1) 硝酸濃度の違いによる Li⁺溶出量の測定
- 2) 0.2 mol dm⁻³ (= M) 硝酸溶液を反応液とした pH 変化の測定
- 3) 2)の反応前後における質量測定
- 4) 粉末 X 線回折法による構造変化の検討

3. 結果および考察

Fig. 1に0.1 Mおよび0.3 M 硝酸溶液によるLi⁺溶出 率を示す。0.3 M では再現性あまりよくなかったが、い ずれも72 時間で溶出量が最大となり96 時間後には逆 反応がみられた。今後詳細な検討を要するが、今回行 った実験条件による Co(IV)の還元反応は考え難く、イ オン交換反応であることが示唆される。0.1 M 硝酸溶液 では溶出率が50 %程度と低かったため、48 時間で新し い硝酸に変える実験も同様に行ったが、溶出率に差は みられなかった。





水溶液中での酸(硝酸)とLiCoO₂の反応は下記の2つが考えられる。 2LiCoO₂ + 4H⁺ \rightarrow 2Li⁺ + Co²⁺ + CoO₂ + 2H₂O · · (1)

(1)が酸化・還元反応、(2)がイオン交換反応である。Hの消費を物質量比でみると理論上は(1)が 1:2、(2) が 1:1 となる。pH 変化から算出した H⁺の消費量は、LiCoO₂が 11.38 mmol に対して 30.90 mmol であった。酸 化・還元反応のみで終結した場合からみても H⁺の消費が 30%多いという結果となった。pH は H⁺濃度の対数と なるため少しの変化でも濃度として大きな差となる。また実験環境によっても変動を受けやすいのでさらに 検討を要するところである。0.2 M 硝酸溶液で処理をした反応前後の固体質量比は 0.910 であった。上記反 応式から得られる CoO₂/2LiCoO₂ と HCoO₂/LiCoO₂理論値はそれぞれ 0.465 および 0.939 となり、酸化・還元反 応と仮定した場合ではその値が大きく異なる。一方イオン交換反応と仮定した場合には近い値となるが、pH 変化から酸化・還元反応が優位であることは間違いない。これは Fig.1 から分かるように、Li⁺の溶出が 100% では無く、未反応の LiCoO₂が存在するためだと考えられる。

水系電解液による酸素発生とリチウムイオン二次電池正極活物質の関係

○赤間未行¹, 黒澤大輝¹, 石川智士,¹仁科辰夫¹, 立花和宏, 伊藤智博(山形大¹) Relationship between Oxygen Generation in water based electrolyte and Positive Electrode Active Material of Lithium Ion Secondary Battery

Miyuki Akama,¹ Daiki Kurosawa,¹Satoshi Ishikawa,¹ Tatsuo Nishina,¹ Kazuhiro Tachibana,¹ Tomohiro Ito¹ (Yamagata Univ.¹)

1. 目的

筆者らはリチウムイオン二次電池正極活物質の水系電解液中の動作について調べてきた。¹⁾水系電解 液中では、水の電気分解が懸念される。本研究ではアノード分極時の水の電気分解による酸素発生とリ チウムイオン二次電池正極活物質の存在との関係を調べることを目的とする。

2. 実験

金線($\phi = 0.3 \text{ mm}$ 、1=2 cm)ならびにそれに正極活物質として LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂、LiMn₂O₄、LiCoO₂を各々 打ち込んで作用極とした。 電解液に 6 M 硝酸リチウム水溶液を使い、対極に亜鉛板($1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)、参照 極に銀塩化銀電極を用いて 3 極式セルを組んだ。セルをボルタンメトリーで評価した。その際、気体の 発生を観察した。

Current //mA

3. 結果および考察

図1にボルタモグラムを示した。2V以上 で分解電流と金線からの酸素発生が観察さ れた。正極活物質を打ち込んだ場合は、1.0V 付近で電池充電電流が観察され、1.7V付近 から分解電流と酸素発生が観察された。活 物質の存在によって酸素発生の電圧が0.3V 低下した。

このことは、リチウムイオンが抜け出し、 中心金属イオンが高い酸化状態にある活物 質が水の酸化を促進する触媒として働いて いる可能性を示唆している。その概念図を 図2に示す。

この機構を解明することで、水系電解液ばかりで なく有機電解液の酸化劣化の機構を推定し、リチウ ム二次電池のサイクル特性向上に役立つ可能性があ る。

【参考文献】

1)赤間未行, 黒澤大輝, 伊藤智博, 立花和宏, 仁科辰 夫, 平成 28 年度化学系学協会東北大会講演予稿集, 1P109



場 J 会

第 2 日 2J01-2J28

階層的な細孔を有する多孔性炭素繊維-硫黄複合体の調製 及びその電気化学的特性評価

〇利光 惇¹, 上野 和英², 堤 宏守¹ (山口大院創成¹, 横浜国大院工²)

Preparation of porous carbon nanofibers having hierarchical pores and their electrochemical characterization Jun Toshimitsu,¹ Kazuhide Ueno,² and Hiromori Tsutsumi¹

(Department of Applied Chemistry, Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.,¹ Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yokohama National Univ.²)

1. 目的

硫黄(S)は、高い理論容量を有することから新しい二次電池用正極材料として注目されている。一方で、硫 黄が絶縁性であること、繰り返しの充放電に伴いリチウムポリスルフィドが電解液中に溶出するとこと、硫 黄が体積変化をすることが問題として挙げられ現在でも本格的な実用化には至っていない[1]。

本研究では、硫黄の体積変化による硫黄の利用率の低下を抑制することを目的として、電界紡糸法により 比表面積の大きな多孔性炭素繊維(PCNF)を調製し、特性評価を行った。さらに硫黄との複合体を調製して、 これを用いた PCNF/S 電極を作製し、その二次電池用正極材料としての性能を評価した。

2. 実験

N,N-dimethylformamide 中に polyacrylonitrile(PAN)、アクリロニトリルと メタクリル酸メチルのランダム共重合体を溶解させ電界紡糸を行い、前 駆体繊維を調製した。この前駆体繊維に対し熱処理を行い、PCNFを調 製した。その後 PCNF とケッチェンブラック(KB)、S を混合し、155 ℃ で加熱して PCNF/KB/S 複合体を調製した。アルギン酸ナトリウムを水に 分散させ、所定量の PCNF /KB/S 複合体を加えることでスラリーを調製 した。調製したスラリーをカーボンペーパー上に塗布し、60 ℃ で 24 h 乾燥させることにより測定電極を調製した。正極には PCNF/KB/S 電極、 電解液にはイオン液体系電解液[Li(G4)][TFSA]/HFE [2]、負極には Li 金属 を使用してコインセルを組み立て、定電流充放電試験を行った。



Fig. 1 に PCNF の SEM 像を示す。SEM 像より PCNF は前駆体繊維の 構造を維持しているとともに、繊維の側面や断面に様々なサイズの細 孔や凹凸を有していることが明らかとなった。

Fig. 2に PCNF/S 電極を正極に用いたときの定電流充放電試験結果を示す。2.3 V, 2.0 V 付近に観測されたプラトーは、Fig. 1 の断面にも観察されているメソ孔(2~50 nm)に吸着された S、2.0 V 付近のなだらかなプラトーは、Fig. 1 では観察できていないミクロ孔(<2 nm)に吸着された S における多段階還元反応に対応しているものと考えられる。30 サイクル後の容量は 545.9 mAhg⁻¹であった。これはミクロ孔由来の S の可逆性が悪いためであると考えられる。PCNF の細孔構造が電気化学的挙動に与える影響は当日報告する予定である。



Fig. 1 SEM image of PCNF.



Fig. 2 Charge/discharge curves of Li | [Li(G4)][TFSA]/HFE | PCNF/S cell. Current density : 1/20 C

謝辞 本研究は JST (ALCA-SPRING)の委託を受けて実施しました。関係者各位に謝意を表します。 [1] S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Adv. Energy Mater.*, **5**, (2015). DOI: 10.1002/aenm.201500117. [2] K. Dokko *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) A1304-A1310.

リチウム硫黄二次電池において規則性メソポーラスカーボンへの硫黄担持状態が 充放電特性に与える影響

〇近藤裕毅1,平野燿子1,鬼頭卓史1 窪田好浩,稲垣怜史(横浜国大1)

Effect of size and distribution of sulfur supported in ordered mesoporous carbon cathode on charge-discharge properties in lithium sulfur secondary battery

Yuki Kondo,¹ Yoko Hirano,¹ Takahumi Kito,¹ Yoshihiro Kubota¹ and Satoshi Inagaki¹ (Yokohama National Univ.¹)

1. 目的

リチウム硫黄二次電池の正極材である硫黄は 1672 mAh g⁻¹ と非常に高い容量を有している. この電池では, 硫黄の低い電気伝導性を補うため,多孔質炭素の細孔内に硫黄を担持して正極材とすることが提案されてい る¹. また,炭素のメソ孔内に存在する硫黄 S₈とミクロ孔内に存在する硫黄 S₂₋₄の充放電挙動が異なるとい う報告がなされている²³. すなわち,炭素材料への硫黄の担持状態はリチウム硫黄二次電池の性能に大きな 影響を与えると言える.

グライム系溶媒和イオン液体を電解液とすると,放電反応の中間体 Li₂S_x(x=2-8)の溶出を防ぐことができ,高いサイクル安定性を示す^{4,5}.本研究では,グライム系溶媒和イオン液体[Li(G4)₁][TFSI]を電解液とし, ミクロ孔とメソ孔の両方を有する規則性メソポーラスカーボン CMK-1 をリチウム硫黄二次電池正極材とし て用い,硫黄の担持状態と充放電特性の関係を調べた.

2. 実験

既知の方法⁶を用いて,粒子径が異なる規則性メソポ ーラスシリカ MCM-48 を得た.これらのメソポーラス シリカを鋳型,フルフリルアルコールを炭素源として 規則性メソポーラスカーボン CMK-1 (細孔径 500, 100 nm)を調製した.これらを本稿ではそれぞれ CMK-1₅₀₀, CMK-1₁₀₀と呼ぶ.

放電時に起こる S₈から Li₂S への体積膨張(約 1.8 倍) を考慮し, Li₂S となったときに全ての細孔が埋まる硫 黄量(S/C (重量比) = 1.2)を 155℃ で含浸担持し, S/CMK-1を得た.バインダーとしてポリビニルアルコ ールを加え,アルミニウム箔に塗布後,直径 16 mmの 円形に成型し正極とした.負極にリチウム箔を,電解 液としてグライム系リチウム溶媒和イオン液体である [Li(G4)₁][TFSI]を用い,1/12 C レート,1.0~3.3 V の電 位範囲で定電流充放電試験を行った.



Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of CMK- $1_{500}(\blacktriangle, \Delta)$, S/CMK- $1_{500}(\diamondsuit, O)$, CMK- $1_{100}(\diamondsuit, \diamondsuit)$ and S/CMK- $1_{100}(\blacksquare, \Box)$. Filled and unfilled symbols mean adsorption and desorption branches, respectively.

3. 結果および考察

CMK-1 および S/CMK-1 の窒素吸脱着等温線を Fig. 1 に示す. CMK-1₅₀₀ と CMK-1₁₀₀ はミクロ孔由来の吸着 量、メソ孔由来の吸着量ともに近い値となっており、類似の細孔構造を有すると判断した.一方、硫黄担持 後の試料を比較すると、S/CMK-1₁₀₀の方が全吸着量は多かった. S/CMK-1₁₀₀では硫黄がより均一に担持され ていると考えられる.

S/CMK-1₅₀₀および S/CMK-1₁₀₀を正極材として定電流充放電測定を 行った 2 サイクル目の結果を Fig. 2 に示す. CMK-1₅₀₀ と CMK-1₁₀₀ の放電容量は同程度であった. S/CMK-1₅₀₀ではメソ孔内の硫黄由来 と考えられる 2.0~1.9 V 付近の 2 段目のプラトーが明瞭には発現し ない一方で, S/CMK-1₁₀₀では 2.0~1.9 V 付近のプラトーが 280 mAh g^{-1} と大きく発現した. つまり, 1 サイクル目の放電の後も CMK-1₁₀₀ のメソ孔内にはより多くの Li₂S が存在し, 2 サイクル目以降の充放 電容量の発現に寄与していることがわかった.

(1) X. Ji et al., Nat. Mater., 8, 500 (2009).

- (2) S. Xin et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 1851 (2012).
- (3) Z. Li et al., ACS Nano, 8, 9295 (2014).
- (4) N. Tachikawa et al., Chem. Commun., 47, 8157 (2011).
- (5) K. Dokko et al., J. Electrochem. Soc., 160, A1304 (2013).
- (6) T. W. Kim et al., Chem. Mater., 22, 5093 (2006).



Specific capacity / mAh (g-sulfur)-1

Fig. 2 Second charge and discharge profiles of Li anode |[Li(G4),][TFSI]| S/CMK-1 composite cathode cell at 1/12 C in the range of 1.0–3.3 V.

金属多硫化物の表面被覆によるサイクル特性の向上

〇山内恵理奈, 竹内友成, 栄部比夏里, 小林弘典 (産業技術総合研究所)

Improvement of Cycle Capability of Fe-containing Li₂S-based Positive Electrode Material by Coating with Ti-containing Surface Layer <u>Erina Yamauchi</u>, Tomonari Takeuchi, Hikari Sakaebe, and Hironori Kobayashi (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

1. 目的

電気自動車の普及に向けて高エネルギー密度の蓄電池が要求されており,高容量な正極材料として硫黄系 正極材料が着目されている.硫化リチウムに硫化鉄を複合化させた金属多硫化物(Li₈FeS₅)は、半導体程度の 導電性を有し、高い放電容量(約 700 mAh·g⁻¹)を示すが、サイクルに伴う容量減少が課題であった^{1,2}.本研究 では、Li₈FeS₅の表面を被覆することで、活物質と電解液との反応を抑制し、サイクル特性に優れる正極材料 の開発を試みた.

2. 実験

正極活物質である Li₈FeS₅ は既報に従い作製した¹. 所定量の Li₈FeS₅ と四塩化チタン (TiCl₄)をヘプタンに 添加し,1時間攪拌したのち濾過した.これをアルゴン雰囲気にて 400°Cで 10時間焼成することで,被覆活 物質 (Li₈FeS₅-Ti)を得た³. Li₈FeS₅-Ti とケッチェンブラックとポリテトラフルオロエチレンをそれぞれ 51.4: 34.3:14.3 (wt %)となるように混合し正極を作製した.リチウム金属を負極、1 mol·dm³ LiTFSA/(EC+EMC) (EC:EMC=3:7 vol %) を電解液として評価セルを作製し,0.1 C (1 C = 986 mAh·g⁻¹)にてサイクル充放電特性を 評価した.

3. 結果および考察

LisFeS₅-TiのTEM観察において数百 nm~数 µmの粒 子が観察され,粒子はコントラストが異なるコア部分と シェル部分から構成されることがわかった(Fig.1(a)).ま たEDX分析において,FeとSは粒子内に比較的均一に 分布し、Tiは主に粒子表面に存在することがわかった (Fig.1(b)).以上の結果から,活物質のコア部分を覆うよ うにTiを含有するシェルが存在することが明らかとな った.Ti含有層の厚みは数十~数百 nm であり,高周波 誘導結合プラズマ発光分光分析法で得られたFe/Ti比を もとに見積もった被覆の厚み(50~200 nm)とオーダー が一致した.

 Li_8FeS_5 -Ti は未被覆試料と比較して初回放電容量が低下したが、サイクル試験では比較的高い容量維持率を示した(Fig.2). これは Ti を含有するシェルが活物質表面での電解液分解を抑制したためと推察される.



Fig. 1.(a) HAADF-TEM image of Li₅FeS₈-Ti particles, (b)STEM-EDX image of Titanium. Scale bars, 300 nm.



Fig. 2 Cycle performance of $L1/L1_5$ FeS₈ C (112.8 mA·g⁻¹).

参考文献

- (1) T. Takeuchi, et al., J. Electrochem. Soc. 162(9), A1745 (2015).
- (2) T. Takeuchi, et al., J. Jpn. Soc. Power Powder Metallurgy, 60(1), 13 (2013).
- (3) Z. W. Seh, et al., Nature Communication, 5, 5017 (2014)

謝辞 本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)」において実施されたものである.

Chemically Pre-lithiated Li₂S Cathode at Room Temperature for Future Sulfur Li ion Battery

•Yunwen Wu¹, Toshiyuki Momma^{1,2*}, Seongki Ahn², Tokihiko Yokoshima², Hiroki Nara², and Tetsuya Osaka^{1,2} (Waseda Univ.¹, Research Organization for Nano&Life Innovation².)

1. Introduction

Sulfur, with a high theoretical specific capacity of 1672 mAhg⁻¹ is a promising cathode candidate for the next generation high capacity rechargeable batteries^[1]. Much efforts have been exerted on conquering the insulate nature of sulfur and the shuttle effect to improve the cycling performance. The Li metal was usually used as anode because of the lack of Li ion source in the S cathode. In order to meet the practical application, the safety issues caused by the Li dendrite formed in the Li metal anode has to be seriously considered. In our previous work, we have successfully applied the surface contacting pre-lithiation on the S cathode to make sulfur Li ion cell ^[2].

In this work, an innovative chemical pre-lithiation method has been developed to introduce Li ion in the S cathode. The room temperature reaction showed advantage at improved cyclability and increased capacity.





2. Experimental

The sulfur/ Ketjen Black (S/KB) composite was mixed in a weight ratio of 1:1 after a heating process at 155 °C. The S cathode was prepared by mixing S/KB composite: PVdF= 90:10 wt%. The Li⁺Naph⁻ was prepared by mixing same chemical equivalent of Li metal and naphthalene (Naph) in tetrahydrofuran (THF) to fabricate 1 M Li⁺Naph⁻ solution. The 1M Li⁺Naph⁻ THF solution was dropped on S/KB cathode. The molar ratio of the Li⁺Naph⁻ and S was Li⁺Naph⁻ : S was 2:1. Coin type 2032 cells were assembled in an Ar filled glove box. The electrolyte was composed of 1.0 M LiTFSI in DOL/ DME (1:1 vol. ratio) with 1% lithium nitrate (LiNO₃) as addictive. 25 µm thick polypropylene porous film as the separator, Li metal foil as the anode in the half cell. The galvanostatic charge discharge tests were conducted using a charge discharge system (TOSCAT-3100, Toyo system) at different C-rates from 0.1 C-rate to 2 C-rate between 1.8 V and 2.6 V.

3. Results and Discussion

Naph organolithium is used as the reducing agent to reduce the sulfur into Li_2S in the cathode. The reaction formula is supposed to be as follow. $2Li^+Naph^- + S \rightarrow Li_2S + 2Naph$

The S/KB cathode on the Al foil with a 3D carbon nano tube (CNT) layer has been used for the chemical pre-lithiation. The CNT layer can act as a 3D diffusion path for the reagent during pre-lithiation process. The reaction is conducted by a simple on-site drop process on the S cathode. It has been demonstrated that in room temperature, the S in the S/KB cathode has been totally reduced into the fully lithiated state Li₂S.

The cycling performance of the pre-lithiated Li₂S/KB cathode is showed in Fig.1. The fabricated Li₂S/KB/CNT cathode at room temperature showed stable cycling performance with a 600 mAhg⁻¹ capacity after 100 cycles at 0.1 C-rate and high capacity of 500 mAhg⁻¹ at 2 C-rate. The Li₂S/KB cathode fabricated at 80 °C has been made as comparison. In Fig. 1, the Li₂S/KB cathode fabricate at 25 °C showed about 200 mAh g⁻¹ capacity advantage than the one fabricated at 80 °C. We believe this room temperature pre-lithiation method will make a little contribution for realizing pre-lithiation in future Li metal free battery.

Acknowledgement

This work is supported by Advanced Low Carbon Technology Research and Development Program (JST-ALCA) Special Priority Research Area "Next-generation Rechargeable Battery", and JSPS KAKENHI Grant Numbers JP17J09973

References

[1] A. Manthiram, Y. Fu, S.H. Chung, C. Zu, Y.S. Su, Chem. Rev, 114 (2014) 11751-11787.

[2] Y. Wu, T.Yokoshima, H. Nara, T.Momma, T. Osaka, J. Power Sources 342 (2017) 537-545.

キノン系有機結晶複合体活物質のプロトン電極特性

○半澤和樹,小林弘明, 笘居高明,本間格(東北大)

Electrochemical Properties of Quinone-Based Composites using Proton Electrode Reactions <u>Hanzawa Kazuki</u>, Hiroaki Kobayashi, Takaaki Tomai, and Itaru Honma (Tohoku Univ.)

1. 目的

現在は LiCoO₂ に代表される無機材料を活物質としたリチウムイ オン二次電池が広く用いられているが、安価で資源制約を受けない 有機材料に期待が寄せられている。特にキノン系有機分子は高速な 多電子酸化還元反応が可能であり、大容量化と高出力化が両立でき る電極活物質として注目されている¹。しかし、有機分子はほとんど が絶縁体であるため、活物質利用率が低いという課題を抱えている。



このような背景の下、我々は有機分子でありながら電気伝導性を持つ電荷移動錯体に着目した。図1に示すように、クロラニル(CHL、理論容量: 218 mAh g⁻¹)と1,6-ジアミノピレン(DAP、理論容量: 231 mAh g⁻¹)は電荷移動錯体を形成することが報告されている²。本研究では、CHL またはその還元体のテトラクロロヒドロキノン(TCHQ、理論容量: 216 mAh g⁻¹)に DAP を複合化させることで導電性を付与し、電極特性向上を目指した。

2. 実験

CHL または TCHQ と DAP を種々の混合比でベンゼンに溶解後、蒸発乾固させて複合体を得た。得られた 試料をアセチレンブラック(AB)、PTFE と 7/2/1 (wt/wt/wt)で混練後、Au メッシュに圧着して作用極とした。 対極に活性炭(MSC-30)、AB、PTFE を混練して Au メッシュに圧着した電極、Ag/AgCl 参照電極、0.5 M 硫酸 電解液からなる電気化学セルを作製し、1~10 C の定電流密度で 0.0~0.9 V vs. Ag/AgCl にて充放電を行った。

3. 結果および考察

図2にCHLまたはTCHQとDAPから作製した1/1複合体電極、及びCHL、TCHQ、DAPのみの電極の出力特性を示す。CHL/DAP複合体はCHLのみやDAPのみの場合より小さい放電容量を示した。これはCHL/DAP複合体の構造が分子間水素結合によって安定化し、CHLのプロトンの脱挿入を伴うレドックス反応が殆ど進行しなかったためと考えられる。一方で、TCHQ/DAP複合体はTCHQのみやDAPのみの場合より大きい放電容量を示した。TCHQとDAPとの複合化によって絶縁性が解消され、活物質利用率が向上したためと考えられる。

図3にTCHQ/DAP 複合体の組成比(TCHQ/DAP = x とする)を変えた 電極における1Cの定電流密度での放電容量を示す。いずれの複合体 もTCHQ、DAPのみの場合より放電容量が増大した。xの値により放 電挙動は以下の3つに分けられた:(i) x \leq 1/5の領域では電解液に溶出 しやすい DAP が過剰に存在するため、放電容量が小さかった。(ii) 1/2 \leq x \leq 3/2の領域では放電容量にほぼ変化がなかった。また、粉末 XRD から TCHQ や DAP とは異なる結晶構造の複合体形成が示唆された。 (iii) x \geq 2/1の領域では(i),(ii)の領域と比べ放電容量が大きく増大した、 一方で TCHQ 量の増大に伴い放電容量は減少した。この領域では DAP が TCHQ への添加剤として機能し、導電性が向上したと考えられる。 以上のように、TCHQ と DAP の混合比によって電極特性が大きく異 なった。本手法は有機活物質の性能向上指針として有用と考えられる。 当日は複合体の各組成比による結晶構造の差異も合わせて議論する。

参考文献

D. Komatsu *et al., J. Power Sources*, **274**, 412-416 (2015).
 H. Goto *et al., Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 85-93 (1996).



図 2. CHL、TCHQ、DAP、CHL/DAP 複合体、TCHQ/DAP 複合体の出力特性



図 3. 各組成の TCHQ/DAP 複合体の 1 C の定電流密度での放電容量

グラフェン被覆したコア・シェル構造キノン系有機結晶のプロトン電極特性

〇大泉航太郎, 笘居高明, 小林弘明, 本間格 (東北大)

Electrochemical Properties of Quinone-Based Compound/Graphene Composites with a Core-Shell Structure Kotaro Oizumi, Takaaki Tomai, Hiroaki Kobayashi, and Itaru Honma (Tohoku Univ.)

1. 目的

キノン系有機活物質は安価で資源的制約が少なく、多電子レドックス反応が進行することから、蓄電池の低コスト化や大容量化を実現する新たな電極活物質として期待されている。しかし、電子伝導性の低さと電解液への溶出により、活物質利用率が低いという問題を有する。これらの解決には活物質表面へのグラフェン被覆が有効である¹。一般的にグラフェン被覆活物質は静電相互作用で活物質表面をグラフェンオキサイド(GO)で被覆し、還元処理によって得るが、テトラクロロヒドロキノン(TCHQ、理論容量 216 mAh g⁻¹)と GOは共に負のゼータ電位を持ち、単純混合では静電相互作用の利用は不可能である。本研究では、Fig.1 に示すように正のゼータ電位を持つポリエチレンイミン(PEI、平均分子量 25000)を介することで GO 被覆を行い²、続く還元によりグラフェン被覆 TCHQ を作製し電極特性を調べた。

2. 実験

1000 rpm で撹拌中の純水に、0.02 M TCHQ アセトン溶液を 10 mL 注入し、TCHQ 粒子を作製した。次に PEI 水溶液を添加し、TCHQ 粒子を PEI で被覆した。真空濾過洗浄により回収した試料を GO 水 分散液と混合することで、TCHQ への GO 被覆を行った(TCHQ@GO)。 その後、ヒドラジン一水和物を加え、70 °C で加熱することで GO を還元し、TCHQ@rGO を得た。作用極は TCHQ@rGO: Acethylene black (AB): Polytetrafluoroethylene (PTFE) = 7:2:1 の重量比で混練後、 Au メッシュに圧着し電極とした。対極は活性炭(MSC-30): AB: PTFE = 8:1:1 で混練後、Au メッシュに圧着し電極とした。作用極及び対 極、Ag/AgCl 参照電極、0.5 M H₂SO₄ 電解液からなる電気化学セルを 作製し、充放電レート1C で定電流充放電試験を行った。

3. 結果および考察

SEM 観察から、TCHQ 粒子は 0.1~20 μ m 程度の粒径分布が見られ た。Fig. 2 に TCHQ@rGO の TEM 像を示す。画像中央部に粒径約 600 nm の粒子が観察され、EDX 分析より TCHQ 粒子に帰属された。 また、TCHQ 粒子の周囲に rGO と考えられるしわのあるシート状物 質が観察されたことから、TCHQ 粒子を rGO が取り囲んだ被膜構造 の形成が示唆された。PEI を介した静電相互作用によって GO が被 覆されたと考えられる。実際に試料のゼータ電位は PEI 被覆前後で -29 mV から 39 mV に変化することが確認された。

Fig. 3 にサイクル数ごとの TCHQ@rGO と被膜無し TCHQ の放電 容量の推移を示す。2 サイクル目における TCHQ@rGO の TCHQ 重 量あたりの放電容量は 194 mAh g_{TCHQ}^{-1} に達し、活物質利用率は約 90%と極めて高い値を示した。また、200 サイクル目において、 TCHQ@rGO の放電容量は被膜なし TCHQ よりも約 75 mAh g_{TCHQ}^{-1} 向上した。これらの結果から、rGO 被膜による活物質利用率向上が 明らかになった。TCHQ の微結晶化条件や GO 被覆条件を最適化す ることで更なる電極特性向上が可能だと考えられる。

参考文献

(1) H. Wang et al., Nano Lett. 2011, 11, 2644–2647.

(2) F. Wu et al., Nano Lett. 2016, 16, 5488-5494.



Fig. 1. Schematic of core-shell structure of TCHQ@GO.



Fig. 2. TEM image of TCHQ@rGO.



Fig. 3. Comparison of discharge capacity between TCHQ and TCHQ@rGO (except for 1st cycle of TCHQ@rGO).

硫黄添加アトマイズ鉄粉を用いたアルカリニ次電池用プレート型負極の充放電特性

〇林 和志¹, 坂本 尚敏¹, 田内 裕基¹, 後藤 裕史¹, 和田 優矢², Tan Wai Kian², 河村 剛², 武藤 浩行², 松田 厚範² (神戸製鋼¹, 豊橋技科大²)

Charge-Discharge Properties of Negative Plate Electrodes with Sulfur-Containing Atomized Steel Powders for Alkaline Rechargeable Batteries

Kazushi Hayashi,¹ Hisatoshi Sakamoto,¹ Yuki Tauchi,¹ Hiroshi Goto,¹ Yuya Wada,² Tan Wai Kian,² Go Kawamura,² Hiroyuki Muto,² and Atsunori Matsuda² (Kobe Steel, Ltd.,¹ Toyohashi Univ. Technol.²)

1. 目的

鉄は、資源が豊富、また、低コスト、無害な材料であり、負極活物質として高い理論エネルギー密度を持つ¹⁾. 充電時にデンドライトが形成されず電気化学的可逆性がある一方で、水素過電圧が小さいことに起因して充電時に水素発生がおこる、放電時の不動態膜形成のため電池反応が表面付近のみで終端するなど、理論から期待される高性能電池の実現には多くの課題が残されているが、アルカリ二次電池への応用を目指した近年の研究開発から、硫黄の添加によって優れた充放電特性が実現することが明らかになっている^{2,3,4}. 我々は、これまでに、酸化鉄微粒子の静電吸着や鉄の陽極酸化などの手法を適用し、鉄/空気電池において高いエネルギー密度が得られることを報告してきた^{5,6}. また、量産性に優れ、他の元素の添加・合金化が容易なアトマイズ鉄粉を出発原料として、ポーラス状に焼結した鉄負極を作製し、その充放電特性の評価を行ってきた.本研究では、硫黄添加アトマイズ鉄粉を用いて作製したアルカリニ次電池用プレート型負極の充放電特性について調査した.

2. 実験

負極活物質には水アトマイズ法により作製された鉄粉を用いた.溶融段階で硫黄を分散させて硫黄添加を 行った⁷⁾.大きさ 10 cm 角のステンレス製プレートに深さ 2 mm のザグリを入れ,原料を充填後,窒素雰囲気 中 1120℃で焼成した.かさ密度は約 3 g/cm³であり,ポーラス鉄負極の重量は約 42 g であった.鉄の密度か ら空孔率は約 60 %と見積もられた. Fig.1 に作製したプレート電極の外観を示す.

負極の充放電特性は3電極法およびニッケル正極を用いて評価した.3電極法では作用極にポーラス状焼 結鉄粉負極,対極には白金電極,参照電極には酸化水銀電極を用いた.電解液には8MのKOH水溶液を用い た.添加剤としてK₂S、Bi₂S₃を電解質中に添加した.なお,本実験では,エネルギー密度の算出はポーラス 鉄部分のみの重量から行った.

3. 結果および考察

Fig.2 に, Ni 正極を対向させて行った 2 サイクルまでの充放電特 性評価結果を示す.充電は 1 A で 5 時間,放電は,同じく 1 A で, 放電電圧が 0.8 V に低下するまで行った.図より,約 120 mAh/g (Fe) の放電容量が得られたことがわかる.放電特性には明確な 2 つの プラトーが観測された.これまでの研究から,放電前半では FeS の形成が,後半では Fe(OH)₂が 3 価に変化する反応が優勢であるこ とが考えられた.放電容量は 1,2 サイクルともほぼ同じであったが, 3000 mAh 付近の放電で 2 サイクル目のほうが FeS の形成量が増加 した.なお,クーロン効率は見かけ上 100 %を超えるが,これは鉄 の実質的な利用率が変化したことに起因していると思われる.

- (1) R. D. McKerracher, et al. ChemPlusChem, 80, 323 (2015).
- (2) A. K. Manohar, et al. J. Electrochem. Soc., 162, A1864 (2015).
- (3) C.Yang, et al. J. Electrochem. Soc., 164, A418 (2017).
- (4) K. Hayashi, et al. J. Electrochem. Soc., 164, A2049 (2017).

(5) Y. Maeda, et al. Extended Abstract of The 55th Battery Symposium in Japan, p.470 (2014).

- (6) 鈴木翼他, 2015 年電気化学秋季大会講演要旨集, 2D11, (2015).
- (7) 河合健治他, R&D 神戸製鋼技報, 50, 36 (2000).



Fig.1 Outlook of negative plate electrodes



Fig.2 Charge-discharge curves of negative plate electrodes with sulfur-containing atomized steel powders

還元型酸化グラフェン空気極の酸素還元・発生特性

〇湯浅雅賀, 阿部賢太, 末永侑子, 渡邉俊介(近畿大)

Oxygen Reduction/Evolution Properties of Air Electrode using Reduced Graphene Oxide <u>Masayoshi Yuasa</u>, Kenta Abe, Yuko Suenaga, Shunsuke Watanabe (Kindai Univ.)

1. 目的

金属空気電池は、空気中の酸素を正極活物質とするため高い理論エネルギー密度を有する。この金属空気 電池の空気極には、主に触媒を担持したカーボンブラックが用いられるが、カーボンブラックはアノード電 流により酸化して電解液に溶出するため、金属空気電池の充電反応は困難である。そこで本研究では、カー ボンブラック代替材料として、酸化グラフェン(Graphene Oxide: GO)を水熱還元¹することによって得られ る還元型酸化グラフェン(reduced Graphene oxide: rGO)を、空気極の材料として検討した。還元型酸化グ ラフェンへは、尿素存在下における水熱処理²やペロブスカイト型酸化物 LaMnO₃, LaNiO₃の担持^{3,4}を施すこ とで、酸素還元活性および酸素発生活性の向上を試みた。

2. 実験

市販グラファイトを酸化・剥離することで GO 分散液を作製した。得られた GO 分散液を 160℃で 24 時間 水熱処理することで rGO を作製した。また、水熱処理時に溶液中の GO の 30 倍の質量の尿素を加えて水熱 処理することで、尿素処理 rGO (urea-rGO) を合成した。得られた rGO, urea-rGO へのペロブスカイト型酸化 物触媒 (LaMnO₃ または LaNiO₃)の担持は、逆ミセル法 ^{3.4}により行った。得られた rGO にアニオン交換樹脂 を 1wt%添加した後、グラッシーカーボン電極上に製膜してサイクリックボルタンメトリーの測定を行い(電 解液: 1M KOH 水溶液,対極: Pt 線,参照電極: Hg/HgO 電極,電位走査速度 50mV/sec)、rGO のアノード酸 化に対する耐久性を評価した。また、触媒担持 rGO (urea-rGO)にポリテトラフルオロエチレン (PTFE)を 15wt% 添加した後、これを用いて空気極を作製し、空気極の酸素還元・酸素発生特性を評価した(電解液: 8M KOH 水溶液,対極: Pt メッシュ,参照電極: Hg/HgO 電極,電極背面に 100 ml/min で乾燥空気を流通)。

3. 結果および考察

Fig.1 にカーボンブラック (ケッチェンブラック EC600JD) Ŀ rGO のサイクリックボルタモグラムを示す。カーボンブラックの 場合は、酸素発生反応による電流が電位サイクルを繰り返すとと もに減少しており、カーボンブラックがアノード酸化により分解 することが確認された。一方で、rGOでは30サイクル後も酸素発 生による電流値はほぼ変化しなかった。よって rGO は酸素発生反 応に対して安定であり、金属空気二次電池の空気極用材料として 有望であることが明らかとなった。rGO および urea-rGO を用いた 空気極の酸素還元・酸素発生特性を Fig.2 に示す。酸素還元反応 においては、rGOに比べてurea-rGOは高い活性を示した。これは、 GO を尿素存在下で水熱処理した際に窒素がドープされ、その窒 素が酸素還元の活性サイトになったためと考えられる。urea-rGO に LaMnO3を担持すると酸素還元活性はさらに向上した。酸素発 生反応においては、urea-rGOとrGO-LaNiO₃においてrGOに比べ て酸素発生活性の向上がみられ、窒素のドープと LaNiO,の担持 が酸素発生活性の向上に有効であることがわかった。

(1) K.-H. Liao et al., ACS Nano, 5, 1253 (2011).

(2) H.-L. Guo et al., J. Mater. Chem. A 1, 2248 (2013).

(3) M. Yuasa et al., Chem. Mater. 25, 3072 (2013).

(4) M. Yuasa et al., J. Electrochem. Soc. 158, A605 (2011).



Fig.2 Polarization curves of air electrode using rGO and urea-rGO. (Negative current: oxygen reduction. Positive current: oxygen evolution)

CNT シート空気極によるリチウム空気電池セルの超高容量化メカニズムの検討

〇野村 晃敬, 伊藤 仁彦, 久保 佳実(物質・材料研究機構)

The Mechanism for Developing Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Battery Cells with CNT Sheet Air Electrode Akihiro Nomura, Kimihiko Ito, and Yoshimi Kubo (National Institute for Materials Science)

1. 目的

リチウム空気電池(Lithium-Air Battery, LAB)は、あらゆる化学電池の中でも最大の理論エネルギーを有し、 極めて高い容量をもつ蓄電池の開発が期待できる.しかしLABでは、放電中、正極(空気極)に絶縁性の放電 生成物(リチウム酸化物)が析出する.このため、実際のLABセルでは多くの場合、少量の放電のみで空気極 抵抗が上昇し、大きなセル容量を引き出すことは難しい.その中で最近、シート状のカーボンナノチューブ (CNT)を空気極に用いると、放電生成物は際限なく析出を続け、30 mAh/cm²(リチウムイオン電池セル (~2 mAh/cm²)の15倍)程度の極めて高い放電容量を得られることが分かった¹.本研究では、CNTシート 空気極への放電生成物の析出を追跡し、LABセルの高容量化を可能にするメカニズムの検討を行った.

2. 実験

直径 2 nm の単層 CNT (EC2.0、名城ナノカーボン)を isopropanol 中に分散させ、吸引ろ過により溶媒除去 し、シート状にした.得られた CNT シートを φ16 mm (2 cm²,厚さ~50 μm) カットし、その両面をガス拡散層 (GDL, Toray, TGP-H-060,厚さ 190 μm)で挟み、空気極とした.これをセパレータ (GF/A)、Li 箔の順に重ね、 電解液 (1M LiTFSI/TEGDME)を含浸させて LAB セル (CR2032)とした.充放電試験は空気極側に純酸素 をフローさせて行った.試験後、空気極を取り出し、THF で洗浄、乾燥後、放電生成物の析出による電極 の重量増加を測定し、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線回折 (XRD)等により放電生成物の分析を行った.

3. 結果および考察

CNT シートのみ (GDL なし)を空気極に用いたセルでは、放電・ 充電量に応じて CNT シートが膨張・収縮する挙動が確認され、12 mAh/cm²程度の放電容量が得られた. CNT シート両面を 2 枚の GDL で挟むことで (CNT/GDL 複合空気極)、放電容量は 30 mAh/cm²程度 まで上昇した (Fig. 1)⁻¹. CNT/GDL 複合空気極のうち、空気孔側の GDL を GDL-A、リチウム金属負極側の GDL を GDL-L とする. Fig. 2 には CNT/GDL 複合空気極の重量変化量を放電量に対してプロット した.~15 mAh/cm²程度までは、ほぼ CNT 重量 (\circ)のみが増加し、 以降は GDL-L の重量 (\circ)が増加することで放電量が上昇した. 各電極の XRD 測定では、重量増に従い放電生成物 (Li₂O₂) 由来の 回折ピークが増大すること、GDL 自体は放電量増加には寄与しない ことなどから、放電初期 (<~15 mAh/cm²) は CNT シート内で放電 反応が進行し、後半では CNT が Li₂O₂を取り込みながら GDL-L 内に 進入することで放電量を稼いでいると推測される。実際に~30 mAh/cm²放電後の GDL-L 内には、放電生成物を抱えた CNT バンドル

(束)の存在が SEM 観察から確認された.GDL-A の重量(◊) は ほとんど変化せず、放電反応に寄与していないものと考えられる. 一方で空気極全体の重量(●)は、放電量に比例して増加したが、その 増加量は Li₂O₂のみの析出を想定した重量より 1.6 倍も大きかった. 現在、放電生成物の分析により、この重量超過の原因を調べている. 当日はそれらの分析結果も合わせ、CNT シート空気極が巨大なセル 容量を与えるメカニズムを議論したい.



Discharge Capacity / mAh cm⁻² Fig.1 Typical discharge profile of LAB cell with CNT/GDL composite air electrode. Inset shows schematic illustration of the cell components.



Discharge Capacity / mAh cm⁻² Fig.2 Amount of electrode weight change plotted against the discharge capacity. Each symbol denotes the amount of GDL-L (\Box), CNT sheet (\circ), GDL-A (\diamond), and their total (\bullet). Dashed line shows the ideal increase of electrode weight by stoichiometric Li₂O₂ deposition.

(1) A. Nomura, K. Ito, and Y. Kubo, Scientific Reports 7, 45596 (2017).

謝辞:本研究は、文部科学省委託事業ナノ材料科学環境拠点(GREEN)、先端的低炭素化技術・特別重点領域「次世代蓄電 池」(ALCA-SPRING)、公益財団法人御器谷科学技術財団研究助成の支援を受けて行った。関係各位に感謝する。

プレートレット構造カーボンナノファイバーを炭素担体とする酸素発生電極の耐久性

O佐藤 優樹¹・Damian Kowlski²・青木 芳尚²・幅崎 浩樹²

(1北大院総合化学,2北大院工)

Durability of oxygen evolution oxide electrodes containing platelet carbon nano fiber as a carbon support Yuki Sato¹, Damian Kowlski², Yoshitaka Aoki², Hiroki Habazaki² (¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Faculty of Engineering, Hokkaido University)

1. 目的

高エネルギー密度の金属-空気二次電池や水電解による水素製造の高効率化には、過電圧が小さくかつ耐 久性のある酸素発生電極が必要となっている.酸素発生反応 (OER) に高活性な電極として RuO₂や IrO₂が知 られているが、Ruや Ir は高価で資源が乏しいことから、最近は貴金属を含まないペロブスカイト型などの酸 化物電極の研究が精力的に行われている.当研究グループでは、最近、アルカリ電解液中において極めて高 活性なブラウンミラーライト型 Ca₂FeCoO₅ (CFCO)を見出している⁽¹⁾.この酸化物は電極としての導電性が 十分高くないことから炭素導電助剤の添加が必要となる.しかし、炭素は OER 環境で酸化消耗するため、高 耐久性 OER 電極には耐酸化消耗性に優れた炭素が必要となる.グラフェンが積層した構造のプレートレット カーボンナノファイバー (pCNF)は、高温熱処理するとグラフェンエッジがループを形成し、酸化消耗の優先 サイトと考えられるエッジ面がほとんど存在しない形態になり⁽²⁾、高耐久性 OER 炭素担体として期待される. そこで本研究では、CFCO と異なる温度で熱処理した pCNF からなる電極を作製し、その OER 活性と耐久性 を評価した.

2. 実験方法

pCNF の作製はアノード酸化アルミナ (AAO) をテンプレートとする液相鋳造法により行った. AAO テン プレートは、0.3 mol dm⁻³ シュウ酸水溶液中、40 V にて 99.99%Al 箔をアノード酸化することにより作製し た. AAO テンプレートとポリ塩化ビニル粉末を Ar 中で 600℃ 熱処理を行い、その後 AAO をアルカリ中で 溶解することで pCNF を得た. この pCNF をさらに Ar 雰囲気中で 1100℃ (pCNF1100)、1500 ℃ (pCNF1500) および 2400 ℃ (pCNF2400) で熱処理し、電極に供した. 作製した pCNF もしくは比較に用いたアセチレン ブラック (AB)と CFCO および Nafion[®] 溶液をエタノール中に分散させて触媒インクとし、これをグラッシ ーカーボン電極上に 20 µL 塗布したものを電極活性評価に、カーボンシート上に塗布したものを電極耐久性 評価に供した. 電気化学測定は、Hg/HgO/4 mol dm⁻³ KOH を参照電極、白金板を対極とする三電極系にて、 4 mol dm⁻³ KOH 水溶液中、酸素飽和雰囲気下で行った.

3. 結果および考察

各温度で熱処理した pCNF の XRD, Raman 分光測定から,熱処理温 度の上昇とともに黒鉛化度が上昇していることがわかった. また, pCNF2400 ではファイバー側面にグラフェンのループ構造が発達してい ることが TEM 観察から明らかになった.カーボンシート上に触媒層を 形成した電極を,+1.7 V vs RHE で 20h 分極したさいの電流変化を Fig.1 に示す. AB/CFCO および pCNF1100/CFCO 電極では大きな電流降下が 生じている.これは、炭素担体の酸化消耗に伴う導電性低下に由来する と考えられる.実際,低加速電圧 SEM にて電解後の試料を観察すると, AB の粒径の減少やバインダである Nafion®の遊離が確認された.これ らはいずれも AB および pCNF1100 炭素が酸化消耗したことに由来す る.一方, pCNF1500 や pCNF2400 を炭素導電助剤として用いた場合, その電流減衰はアセチレンブラック電極に比べ非常に小さく, 高温熱処 理した pCNF は高い耐酸化性を示した. SEM 観察しても, pCNF のファ イバー径や形状はほとんど変化しておらず,20hの分極による pCNFの 酸化消耗はほとんどみられなかった.したがって,高温熱処理した pCNF は OER 環境下で高い耐酸化性を有する炭素導電助剤といえる.



Fig. 1 Chronoamperometric curves for the carbon/CFCO electrodes at 1.7 V vs. RHE in 4 mol dm⁻³ KOH solution at room temperature.

(1) E. Tsuji et al., ChemSusChem, 10, 2864 (2017).

(2) H. Habazaki et al., Mat. Chem. Phys., 105, 367 (2007).

謝辞 本研究の一部は, NEDO の「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業(RISING 2)」の結果得られたものです. 関係各位に深く感謝いたします.

Mn 系ペロブスカイト型酸化物薄膜の作製と酸素還元活性の評価

〇高世健太郎¹, 青木芳尚², Damian Kowalski², 幅﨑浩樹² (¹北大院総化, ²北大院工)

Preparation of Mn-based perovskite-type oxide thin film and evaluation of oxygen reduction activity <u>Kentaro Takase</u>¹ Yoshitaka Aoki,² Damian Kowalski² and Hiroki Habazaki² (¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ² Faculty of Engineering, Hokkaido University)

1. 目的

高エネルギー密度の金属-空気二次電池の高効率化には、酸素還元・発生に関わる過電圧が小さくかつ豊富な元素で構成される空気極触媒が必要となる。高価な貴金属触媒の代わりとして、近年ペロブスカイト型構造を有する遷移金属酸化物は、強アルカリ条件にて有効な空気極触媒として注目されているが(1)その詳細な触媒活性点の構造等は明らかではない。それらを明らかにするためには、平滑な酸化物薄膜電極を作製し、比表面積および炭素触媒効果を除外し、触媒単体の活性を直接評価することが有効であると考えられる。本研究では当研究室では見出した ORR 高活性の Mn 系ペロブスカイト複酸化物、La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O₃(LSMN)および La_{0.9}Ca_{0.1}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O₃(LCMN)の緻密な薄膜電極を PLD 法によって作製し、粉末試料との活性比較から、活性因子の抽出を試みた。

2. 実験

LCMN および LSMN 粉末を液相ゲル化法によって合成した。各金属硝酸塩とクエン酸を出発原料として前 駆体を得たのち、 O_2 雰囲気中 600°Cで 12h 焼成することで作製した。得られた粉末を焼結助剤と混合して一 軸成型し、1300°Cで 12h 焼成することで緻密焼結体を得た。これら焼結体をターゲットとして、Pulsed Laser Deposition (PLD) 法により、 0.5 wt% Nb-doped SrTiO₃単結晶 (100) 電極および Au 電極上に、両酸化物薄膜 を製膜した。得られた薄膜は XRD, AFM, XPS, TEM 等により評価した。また薄膜電極を回転ディスク電極用 回転子に取り付け、ORR および OER 分極特性などを測定した。また LCMN および LSMN 粉末試料の ORR 分極特性は、両粉末をナフィオン添加したエタノール溶媒に分散し、それをカーボンディスク電極に塗布し て測定を行った。測定は 4 M KOH 溶液を電解質とし、酸素飽和条件下、Hg/HgO 参照電極を用いて行った。

3. 結果および考察

HRTEM および XRD 測定より, 合成した LCMN および LSMN 薄膜は, ペロブスカイト型単相であり, 001 方向にエピタキシ ャル成長していることを確認した。また TEM-EDS 測定から, どちらもターゲットと同様な組成を有し、さらに XPS 測定から Mn の価数は粉末試料のそれと同じであることを確認した。薄 膜の AFM 像から, RMS(平均自乗面粗さ)が 0.3~0.4 nm の非 常に平滑で緻密な薄膜が形成していることを確認した。薄膜試 料および粉末試料の ORR 分極測定の結果を Fig.1 に示す。電流 密度はそれぞれ薄膜表面積および酸化物表面積により規定し た。LCMN の場合,薄膜試料は粉末試料より ORR 開始電位が 約 0.1 V 貴にシフトし, LSMN ではほぼ同等なった。従って ORR では,薄膜および粉末試料による本質的な活性の違いはほぼな いことが示唆された。一方, OER 分極測定結果から, 薄膜試料 の OER 電流の立ち上がり位置は大きく卑にシフトした。これ まで酸素欠損が OER 活性サイトになると考えられてきたが⁽²⁾, 本研究で得られたエピタキシャル膜の表面に、粉末試料よりは るかに多くの酸素欠陥サイトが生成することは考えにくい。従 って OER の活性因子として,酸素欠陥濃度以外の要因が関係 していると示唆される。



Fig. 1 ORR *I-E* characteristics of LSMN (Red) and LCMN (Blue) specimens. Solid and dashed lines show the film electrodes powder samples corrected with surface area of oxides, respectively.

(1) J. Suntivich *et al.*: *Nat. Chem.*, **3**, 546-550 (2011)
(2) J. Suntivich *et al.*: *Science*, **334**, 1383–1385 (2011)

謝辞 この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業開発機構(NEDO)の「革新型蓄電池実用化促進基盤 技術開発(RISING2)」の結果得られたものです。

アルカリ溶液中におけるペロブスカイト酸塩化物の酸素電極触媒活性(2)

〇宮原雄人, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志 (京大院工)

Oxygen Electrocatalysis on Layered Perovskite Oxychlorides in Alkaline Media (2) <u>Yuto Miyahara</u>, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

1. 目的

革新型蓄電池の一つとして期待されている金属-空気二次電池の実用化へ向けた課題の一つとして、酸素 電極反応の過電圧低減が挙げられる.これまでの精力的な触媒探索の結果、ペロブスカイト酸化物が高い酸 素電極触媒活性を有することが明らかとなっている¹⁻³.ペロブスカイト酸化物の組成が活性に与える影響は 種々のカチオンに対して検討されている一方で、アニオンに対してはほとんど行われていなかった.

我々はこれまでに、コバルト系層状ペロブスカイト酸塩化物 Sr_{n+1}Co_nO_{2n+1}Cl_n (n = 1, 2)の酸素電極触媒活性 測定を行い、その活性が対応する酸化物と比較して大幅に高いことを明らかにしている⁴. 塩化物イオンによ るアニオンサイトの部分置換が活性の向上に有効であることを示した一方、酸塩化物における遷移金属イオ ンの部分置換が活性に与える影響は明らかになっていない.本研究では、ペロブスカイト酸塩化物のさらな る酸素電極触媒活性の向上を目的として、遷移金属イオンサイトの一部を鉄イオンに置換した Sr₂Co_{1-x}Fe_xO₃Cl の酸素電極触媒活性測定を行った.

2. 実験

 $Sr_2Co_{1-x}Fe_xO_3Cl$ の作製は Sr_2CoO_3Cl と同様、 $Sr_2(Co_{1-x}Fe_x)_2O_5$ 前駆体を利用した固相法により行った.得られた試料のキャラクタリゼーションには X 線回折測定 (XRD) および走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX)を使用した.酸素電極触媒活性は回転ディスク電極を使用した三電極式セルにより行った.作用極には触媒層 ($Sr_2Co_{1-x}Fe_xO_3Cl$: Vulcan XC-72: アニオン交換イオノマー (AS-4, Tokuyama) =250:50:50 µg cm⁻²)を塗布したグラッシーカーボン回転ディスク電極、対極には白金線、参照極には可逆水素電極 (RHE)、電解質には酸素飽和した 1 mol dm⁻³ 水酸化カリウム水溶液を使用した.なお、LaCoO₃ および LaSrCoO₄、 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆ (BSCF)の合成も行い、酸素電極触媒活性の比較試料として使用した.酸素還元反応 (ORR)および酸素発生反応 (OER)活性測定にはリニアスイープボルタンメトリー法を使用した.

3. 結果および考察

XRD 測定の結果、Sr₂CoO₃Cl で見られた Sr₆Co₅O₁₅に帰属される不 純物ピークは $x \ge 0.2$ の組成において消滅することが分かった.また、 各イオン組成は全ての組成で目的組成と良い一致を示していること が SEM-EDX 測定により明らかとなった.ORR 活性測定の結果、 $x \le$ 0.2 では大きな変化がなかったものの、コバルト量の減少とともに活 性の低下がみられたことから、ORR 活性サイトはコバルトイオンで あることが示唆された.Fig.1 に各触媒の OER 活性測定結果を示す. 鉄イオンを 20%置換した Sr₂Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃Cl が最も高い OER 活性を示 し、その活性は Sr₂CoO₃Cl および高活性 OER 触媒として知られる BSCF よりも大幅に高かった.以上の結果から、鉄イオンの部分置 換がペロブスカイト酸塩化物のさらなる酸素電極触媒活性の向上に 有効であることが明らかとなった.Sr₂Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃Cl が最も高い OER 活性を示す要因については当日報告する予定である.

(1) N. Miura, Y. Shimizu, N. Yamazoe, and T. Seiyama, *日本化学会誌*, **4**, 644 (1985).

(2) J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.*, **3**, 546 (2011).

(3) J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, Science, 334, 1383 (2011).

(4) Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, Chem. Commun., 53, 2713 (2017).



Fig. 1. OER polarization curves of (black) Sr₂CoO₃Cl, (red) Sr₂Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃Cl, (blue) LaCoO₃, (green) LaSrCoO₄, and (purple) BSCF in 1 mol dm⁻³ KOH solution.

ランタンマンガナイト空気極触媒におけるカーボン担体の酸化処理による効果と リチウム空気電池への応用

〇刀川祐亮¹, 高坂晋平¹, 三上拳斗¹, 城石英伸², 齋藤守弘¹ (東京農工大院工¹, 東京高専²)

Effects of Oxidation Treatment of Carbon Support for Lanthanum Manganite Air Electrode Catalyst and Its Application to Lithium air Battery <u>Yusuke Tachikawa</u>,¹ Shinpei Kosaka,¹ Kento Mikami,¹ Hidenobu Shiroishi,² and Morihiro Saito¹ (Tokyo Univ. of Agri. & Tech.,¹ Tokyo National College of Tech.²)

1. 目的

近年、環境エネルギー問題を背景に、Liイオン電池(LIB)は携帯やノートPCなどの小型用途だけでなく 電気自動車用や定置用蓄電池としても応用が進められている。しかし、現状では大型電源用途としては容量 が不十分であり、ポストLIBとして5倍以上のエネルギー密度を示す可能性を有するLi空気電池(LAB)の 開発が期待されている。LAB実用化には、充電時の空気極での酸素発生反応(OER)に関わる大きな過電圧 を抑制することが必須であるが、現在このOERをよりスムーズに進行させ得る空気極触媒の開発が急務とな っている。最近では、MnやCoなどの遷移金属酸化物を用いたものが多く報告され、中でもペロブスカイト 構造を有するLaMnO3酸化物は異種元素置換による触媒活性の調整が容易であり、これをベースとした触媒 開発は盛んである。本研究では、O2ガスとの高い親和性や触媒活性を有するLa0,6Sr0,4MnO3-*6*(LS0,4M)に着 目し、特にLS0,4M粒子のカーボン担体に対する接合性や分散性の向上に焦点を当て、酸処理によるカーボン 担体のラフネスや比表面積の増大がLAB性能へ及ぼす効果について検討した。

2. 実験

本研究では、カーボン担体にケッチェンブラック(KB) を用い、これを 60 wt%HNO₃ で 90°C、3 h 熱処理すること で賦活処理を施した(以下、a-KB と呼称)。¹また、 LS_{0.4}M/a-KB は La(NO₃)₃・6H₂O、Sr(NO₃)₂、Mn(NO₃)₃・6H₂O を La: Sr: Mn = 3:2:5の組成比で水溶液調製し、これに 2 M KOH水溶液を所定量混合して LS_{0.4}M 前駆体溶液とし た。これに a-KB を混合・攪拌後、濾過乾燥することで前 駆体物担持カーボンとし、更に Ar 雰囲気下で 600°C、5 h 焼成して目的の触媒試料 LS_{0.4}M/a-KB を得た。比較のため、 賦活処理なしの KB を用いた LS_{0.4}M/KB も調製した。 LS_{0.4}M/a-KB 試料は透過型電子顕微鏡(TEM)や X 線回折 (XRD)分析、X 線光電子分光(XPS)分析等によりキャラク タリゼーションを行った。また、本触媒を用いた LAB 試 験セルを作製し、0.20 mA cm⁻²の印加電流にて定電流放充 電試験を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に、それぞれ KB の賦活処理なしの $LS_{0.4}$ M/KB と $LS_{0.4}$ M/a-KB 触媒のそれぞれの TEM 像を示す。いずれの 触媒試料においても $LS_{0.4}$ M 粒子が KB 上に担持されてい るが、 $LS_{0.4}$ M/KB では 100~200 nm 程度の粒径であるのに 対し、 $LS_{0.4}$ M/a-KB では 100 nm 以下まで粒子サイズが減 少していることが確認された。これは、酸処理による賦 活効果で KB 表面が増大し、 $LS_{0.4}$ M の分散性が向上した ことに起因すると示唆される。**Fig. 2** は、実際にこれらの



Fig.1. TEM images of (a) $LS_{0.4}M/KB$ and (b) $LS_{0.4}M/a$ -KB catalysts.



Fig.2. Overpotentials at 0.25 mAh cm⁻¹ (Max current: 0.5 mAh cm⁻¹) for the LAB test cells using different air electrode catalysts at 30°C.

触媒を用いた LAB 試験セルの放充電曲線から得られた各サイクルの放充電時の 0.25 mAh cm⁻¹におけるセル 電圧をプロットした図である。LS_{0.4}M/a-KB では特に充電時の過電圧が低減され、これによりサイクル特性も 向上していることがわかる。すなわち、a-KB 担体上の LS_{0.4}M 粒子の分散性や接合性の向上に起因するもの と示唆される。接合性の向上は、XPS の C 1s や O 1s ピークからも Mn との新たな結合ピークが確認され、そ のことからも支持された。

1) T. Li, J. Liu, X. Jin, F. Wang, Y. Song., *Electrochim. Acta*, 198, 115 (2016).

非水系 Li 空気電池の正極反応に及ぼす MnO2 ナノシート/KB 複合触媒の効果

O松平雅道¹, 高坂晋平¹, 三上拳斗¹, 城石英伸², 齋藤守弘¹(東京農工大院工¹, 東京高専²)

Effects of MnO₂ Nanosheet/KB Composite Catalysts on the Cathode Reaction of Nonaqueous Li-air batteries <u>Masamichi Matsudaira</u>,¹ Shinpei Kosaka,¹ Kento Mikami,¹ Hidenobu Shiroishi,² and Morihiro Saito¹ (Tokyo Univ. of Agri. & Tech.,¹ Tokyo National college of Tech.²)

1. 目的

近年のエネルギー問題を背景として、Liイオン電池(LIB)が携帯やタブレットPCだけでなく電気自動車や 定置用電源用としても応用が進んでいる。しかしながら、現状では大型電源として利用するには容量が必ず しも充分ではなく、LIBの約5倍以上のエネルギー密度を示す可能性を有するLi空気二次電池(LAB)が注目 されている。LABの実用化に向けた課題の一つとして、充電時の大きな過電圧が挙げられるが、これは正極 での酸素発生反応(OER)の速度が遅いことに起因する。すなわち、本反応を十分に促進させ得る空気極触媒の 開発が必須である。本研究では、MnO₂ナノシート(MnNS)の高い比表面積とシート形状である点に着目し、 Li₂O₂を包み込み酸化分解するコンセプトを基にMnNS/KB 複合触媒を合成し、そのLAB セル性能を種々検 討した。

2. 実験

本研究では、室温一段階液相合成法により MnNS コロイド溶液を合成した¹⁾。この負に帯電した MnO₂ナノシートの溶液に LiCl 水溶液を添加することで Li⁺の静電相互作用を利用しケッチェンブラック(KB)とナノレベルで複合化した。得られた MnNS/KB 触媒は、透過電子顕微鏡(TEM)により表面形状を観察し、X 線回折(XRD)装置にて結晶構造の同定を行った。また、本触媒を用いて実際に LAB セルを作製し、サイクリックボルタンメトリー(CV)、放充電試験、インピーダンス測定を行い MnNS/KB 複合触媒の性能を評価した。

3. 結果および考察

KB 電極と MnNS/KB 触媒電極のセル 試験の結果を Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。 KB 電極では 4.36 V という高い充電過 電圧を示し、10 サイクル時点で 0.5 mAhにおいてすでに顕著な過電圧の増 大が見られた。一方で、MnNS/KB 触媒 電極では 27 サイクルまで安定して動 作することが確認できた。作動電圧は 2.81 V で充電過電圧も 4.06 V に抑制で き、比較的高いエネルギー効率を示す ことが明らかとなった。

このことは、放充電前後の SEM 観察 により MnNS/KB 触媒を用いた電極で は、触媒なしの電極と比較して充電後 に Li₂O₂ がより明瞭に分解できている ことからも支持された。更に、インピ ーダンス測定による電解移動抵抗の評 価の結果、KB 電極よりも MnNS/KB 触 媒電極の方が放電後により低く、充電 後により高い抵抗値を示した。すなわ







Fig. 2. Cycleability of the LAB test cells using (a) KB and (b) MnNS/KB air electrode catalysts at 30°C.

ちLi₂O₂生成と酸化分解がより円滑に進行することが示唆された。以上より、MnNSの構造が示す特有の性質が正極触媒として優位に働くということが見いだされた。

1) K. Kai et al., J. Am. Chem. Soc., 130, 15938 (2008).

メソポーラス MnCo₂O₄スピネル酸化物の合成と Zn-空気電池の空気極特性

〇横江健次¹,猪石 佑以子¹,石原 達己^{1,2} (九大¹, I² CNER²)

Synthesis of mesopouros MnCo₂O₄ and activity to of oxygen reduction and evolution reaction for Zn-air battery <u>Kenji Yokoe¹</u>, Yuiko Inoishi¹, and Tatsumi Ishihara^{1,2} (Kyushu Univ., ¹I²CNER.²)

1. 目的

ポストリチウムイオン電池として注目される電池の一つに亜鉛-空気電池がある。亜鉛空気電池は負極活物 質に亜鉛、正極活物質に酸素を用いることにより大容量を得ることができる。現在、高活性で、安定な空気 極触媒の開発が求められている。本研究では、現在まであまり検討されていないが、アルカリ電解液中にお いて高活性で安定な触媒として期待されるスピネル型酸化物に着目し、その空気極特性を検討するとともに、 メソ細孔構造を導入したスピネル系酸化物を合成し、その空気極特性を検討した。

2. 実験

スピネル系酸化物は固相法により合成した。メソポーラス体は硝酸塩をクエン酸法により均一になるよう に混合しメソポーラス SiO₂(SBA-15)を加え蒸発乾固を行い、焼成を行った。その後、テンプレートの SiO₂ を NaOH で取り除きメソポーラス酸化物を得た。電気化学特性についてはガス拡散電極(GDE)を用いて評価 するとともに、実際に Zn-air 電池を実際に組み立て、充放電測定を行った。充放電測定については 50mA/cm ²の定電流で充放電を行い、電解液に 4M KOH 溶液(飽和 ZnO)を用いた。

3. 結果および考察

Fig.1に合成したスピネル酸化物のガス拡散電極(GDE)測定のORR/OERにおける過電圧の電流密度依存性 を示している。図中には従来の研究で良好な空気極特性を示した MnO₂の ORR、OER における過電圧も示し た。バルクの MnO₂と比較すると MnCo₂O₄は ORR、OER ともに過電圧が小さく、良好な空気極特性を示し た。一方、Fig.1 中にはメソ細孔を導入した MnCo₂O₄についても空気極特性を示したがメソ細孔の導入によ りバルク体に比べて過電圧が小さくなることが分かった。これらのスピネル酸化物について Zn-air 電池を組 み立て、その充放電のサイクル特性を検討した。Fig.2 には 300mAh/g 時の端子電圧のサイクル依存性を示し た。MnO₂に比べ、実際のセルでは放電電位は低下したが、MnCo₂O₄は MnO₂に匹敵する高い放電電位を示 した。一方、サイクル特性はメソポーラス MnO₂より良好で、250 サイクルまで。電位は低下せず、繰り返し 充放電が、可能であった。MnCo₂O₄ へのメソ細孔構造の導入は繰り返し特性の向上に有効で、優れた空気極 触媒になることがわかった。



Fig.1CoMn₂O₄の ORR,OER 特性

Fig.2 Zn-air 電池の放電電位の繰り返し依存性

謝辞;本研究の成果の一部は革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)により得られたものである。

酸化チタンへのアニオン欠陥導入および制御手法の開拓と酸素還元活性の評価

〇金子達登,松本太輝(宇都宮大)

Introduction and content control of anion vacancy in titanium oxide and effect of these on the ORR activity <u>Tatsuto Kaneko</u>, and Taki Matsumoto (Utsunomiya Univ.)

1. 目的

第4、第5遷移金属酸化物は腐食環境で化学的に安定であることに加え、酸素欠陥を導入する事により、 電極触媒として燃料電池での酸素還元反応(ORR)に対し活性が生じることが報告されている¹。我々はこれ まで、液相での窒素ドープ型酸化チタン合成手法を開拓するとともに、ドープした窒素が脱離する事で、酸 化チタン中にアニオン欠陥が生成することを見いだしている²。

本研究では、酸化チタン中により積極的にアニオン欠陥を導入する手法を開拓するとともに、アニオン欠 陥量を連続的に制御した窒素ドープ型酸化チタン試料を合成し、アニオン欠陥量が酸素還元反応へ与える影 響を調査した。

2. 実験

既報に従い³ チタンテトライソプロポキシド、ニオブエトキシド、水、および塩化ヒドラジニウムを 2-プ ロパノールに溶解後、ゾル-ゲル反応によって低次元成長チタニアゾルを調製し、窒素源としてヒドロキシル アミンを添加後、温水処理・洗浄・乾燥を経て(N, Nb)-TiO₂粉末を得た。得られた粉末を真空下および O₂(5%)/N₂ 気流下 400℃で 2 時間焼成して試料を得た。また真空下焼成した粉末を O₂(5%)/N₂気流下種々の温度で 2 時間 再焼成したものも試料とした。得られた試料を鏡面研磨した GC 上に分散担持し、電気化学測定を行なうこ とで酸素還元活性を評価した。

3. 結果および考察

真空下で焼成した試料の ESR スペクトル中には、欠陥トラップ電子によるものと推察されるシグナル (g=2.001) が顕著に観察される一方、含酸素気流下で再焼成を行なった試料では、再焼成温度の上昇とともに ESR シグナルの強度が低下し、最初から含酸素気流下で焼成した試料ではシグナルがほとんど観察されなかった (Fig. 1)。真空下での焼成によりドープした窒素が積極的に脱離することで、酸化チタン中にアニオン欠陥 が生成するとともに、含酸素気流下での再焼成によってアニオン欠陥が部分的に酸化消失するものと推察さ

れる。以上の結果から、真空下での焼 成と含酸素気流下での再焼成を組み合 わせ、再焼成温度を変化させることで、 アニオン欠陥量が連続的に異なる一連 の試料が得られたものと考えられる。

得られた試料の酸性電解質中での酸 素還元活性を評価し比較したところ、 ORR開始電位に顕著な差はみられなか ったが、見積もられた欠陥量に対応し てORR電流密度が顕著に増大した(Fig. 2)。今回検討した範囲において、アニ オン欠陥は ORR 過電圧の低下にはほ とんど寄与しない一方で、欠陥にトラ ップされた電子が酸素への電子供与を 促進するものと考えられる。







Fig. 2. Cyclic Voltammogram for the (N, Nb)-TiO₂ samples. Legends denote calcination condition (V: in Vacuum, O: under $O_2(5\%)$ -containing flow) and temperature.

(1) A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, and K. Ota, J. Phys. Chem. C, 117, 18837 (2013).

(2) T. Matsumoto, N. Iyi, Y. Kaneko, K. Kitamura, S. Ishihara, Y. Takasu, and Y. Murakami, *Catal. Today*, **120**, 226 (2007).

(3) 戸田,松本,大谷,日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム講演予稿集3Q06(2014).

酸素発生反応における高活性ブラウンミラーライト型 Ca₂FeCoO₅触媒の開発

○辻 悦司^{1,2},野田 裕之³,本橋 輝樹⁴, Damian Kowalski²,青木 芳尚^{2,3},谷田 肇⁵,新倉 順二⁵,小 山 幸典⁵,森 正弘⁵,荒井 創⁵,五百蔵 勉⁶,藤原 直子⁶,内本 喜晴⁷,小久見 善八⁶,幅崎 浩樹^{2,3} (鳥大院工¹,北大院工²,北大院総化³,神奈川大工⁴,京大産官学⁵,産総研⁶,京大院人・環⁷)

Remarkable Oxygen Evolution Reaction Catalytic Activity of Brownmillerite-type Ca₂FeCoO₅ <u>Etsushi Tsuji</u>,^{1,2} Hiroyuki Noda,² Teruki Motohashi,³ Damian Kowalski,² Yoshitaka Aoki,² Hajime Tanida,⁴ Junji Niikura,⁴ Yukinori Koyama,⁴ Masahiro Mori,⁴ Hajime Arai,⁴ Tsutomu Ioroi,⁵ Naoko Fujiwara,⁵ Yoshiharu Uchimoto,⁴ Zempachi Ogumi⁴ and Hiroki Habazaki² (Tottori Univ.,¹ Hokkaido Univ.,² Kanagawa Univ.,³ Kyoto Univ.,⁴ AIST⁵)

1. 目的

現在,次世代型大容量蓄電池として亜鉛-空気二次電池が注目されている.亜鉛-空気二次電池は,充電時に正極反応として酸素発生反応(OER)が進行するが,その過電圧が大きいことが1つの課題となっている. 近年こうした触媒として,八面体構造を基本骨格とするペロブスカイト型遷移金属酸化物が,比較的安価で 高活性であることが報告されている.しかし,未だ十分な活性であるとは言えず,さらなる高活性化が必要 とされている.酸化物触媒では,酸素欠損サイトがOER活性の向上に寄与することが以前より報告されてい る.そこで本研究では,ペロブスカイトの酸素欠損構造にあたるブラウンミラーライト型 Ca₂FeCoO₅に着目 した.この構造は八面体構造と四面体構造が交互に積層しており(Fig. 1a),これらの構造の違いがOER活 性にどのように寄与するか調査した¹.

2. 実験

Ca₂FeCoO₅は、固相法と液相ゲル化法により合成した. 固相法では CaCO₃, Fe₂O₃, Co₃O₄を出発原料として、大気中で 1100 °C, 12 h 焼成することで目的試料を得た. 液相ゲル化法では Ca(NO₃)₂·4H₂O, Fe(NO₃)₃· 9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, クエン酸を出発原料として前駆体を得たのちに、大気中で 800 °C あるいは 600 °C, 6 h 焼成することで目的試料を得た. OER 触媒活性は、電気化学測定により評価した. 合成した試料にアセチレンブラックおよびあらかじめ中和した Nafion 溶液を質量比 5:1:1 で混ぜ、適量のエタノールを加えて触媒インクを調製した. これをグラッシーカーボン電極に滴下後(触媒量 1.0 mg cm⁻²)、常温で乾燥させて作用極とした. 対極には白金、参照電極には Hg/HgO 電極を用いた. 電解液には 4 mol dm⁻³ KOH 水溶液を用い、掃引速度を 1 mV s⁻¹で測定した.

3. 結果および考察

合成した各試料の XRD 測定から,固相法および液 相ゲル化法により合成した試料が,どれも Ca₂FeCoO₅ の単相であることを確認した.また SEM や窒素吸着 測定により,固相法に比べ液相ゲル化法で低温焼成 により合成することで粒子径の減少と表面積の増加 が確認された.液相ゲル化法 600 $^{\circ}$ 焼成試料では 40 nm 程度の粒子径で 18.9 m² g⁻¹ と高表面積を有する Ca₂FeCoO₅ 微粒子が合成できることがわかった.

Fig.1b に各試料に対する OER 活性評価の結果を示 す.電流密度は窒素吸着測定より求めた実表面積に よって規定した.固相法,液相ゲル化法どちらで合 成した Ca₂FeCoO₅ も,同じ遷移金属を含むペロブス カイト型 LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃や Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.4} (BSCF



Fig. 1 (a) Crystal structure of Brownmillerite-type Ca_2FeCoO_5 and (b) Linear sweep voltammograms of two types of Ca_2FeCoO_5 , $LaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$, BSCF and RuO_2 for OER.

), 貴金属酸化物触媒である RuO_2 に比べ, OER に対する過電圧が小さく高活性であることがわかった.また 液相ゲル化法 600 °C 焼成試料では, 1.55 V vs. RHE における電極表面積当たりの電流密度が, $RuO_2(8.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})$ の 10 倍以上となった.以上のことから Ca_2FeCoO_5 は OER 触媒として極めて有望な材料であると考えられる.

(1) E. Tsuji, T. Motohashi et al., ChemSusChem 10, 2864 (2017).

謝辞 本研究の一部は、NEDO の「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)」および「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業(RISING2)」の結果得られたものです。関係各位に深く感謝いたします。

非ランタノイド系複合酸化物触媒の合成と酸素電極特性

〇劉 仁愛, 高瀬 聡子, 清水 陽一 (九工大院工)

Synthesis and Oxygen Electrocatalytic Properties of Non-Lanthanoid Oxides Inae Yoo, Satoko Takase and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 目的

近年、次世代二次電池として、充放電可能な金属—空気二次電池が再注目されている。金属—空気電池 は、高エネルギー密度で、アルカリ電解液を使用するため、酸性系のものに比べ電極材料の選択の幅が広 く、低過電圧で発電できるものが多い。充放電可能な金属—空気二次電池用二元機能空気極触媒として、 ランタノイド系ペロブスカイト型酸化物¹⁾などが主な候補に挙げられているが、さらなる低コスト化や資 源も課題である。そこで、本研究では、安価で 資源も豊富で耐久性に優れた材料として、非ランタノイド 系欠陥ペロブスカイト型酸化物に着目し、酸素カソード及び酸素アノード特性を有する触媒の開発を目標 として行った。ここでは、主に Ca 系欠陥複合酸化物触媒について、合成法の検討と高表面積化、結晶構 造中の金属イオンの化学状態変化、及び酸素欠損が、電極触媒特性に与える影響等に対して検討した。 2.実験

各欠陥複合酸化物系(Ca2Me2Oz, Me: Mn, Fe, Co; z: 5~6) 触媒は、硝酸塩分解 (以下 ND) 法と高分子前駆体 (以下 PP) 法により合成した。ND 法は、量論比の金属硝酸塩水溶液を蒸発乾固後、主に大気中 850℃ で焼成した。PP 法は、各金属硝酸塩、アセチルアセトン、ポリビニルピロリドンをエチレングリコールに 溶かし、高分子前駆体溶液とした。これを蒸発乾固し、 主に大気中 750℃で焼成した。得られた粉末のキャラクタリゼーションは、TG-DTA、XRD、SEM、BET および O2-TPD 等により行った。

酸素還元 (ORR) 及び酸素発生 (OER) 特性の評価は、主に通常の回転電極装置を用いて行った。作用極には、合成した酸化物触媒を塗布したグラッシーカーボン (GC) 電極を、対極には白金線、参照電極には SCE を用いて 25℃、0.1 M KOH 中、酸素飽和条件下で測定した。

3. 結果および考察

Ca2Me₂O₂系酸化物触媒の合成では、PP 法により、Ca₂Fe₂O₅及び Ca₂Co₂O₅のブラウンミラライト型、 及び Ca₂Mn₂O₆ (CaMnO₃)のペロブスカイト型のほぼ単相の酸化物が得られた。また、Ca₂Fe₂O₅系は、ND、 PP 法いずれでも単相の酸化物が得られた。ただし、その他の系の ND では混相となった。まず、ND 法と PP 法で単相が得られた Ca₂Fe₂O₅を担持した電極で評価を行ったところ、ORR 電流値(+0.4 V vs. RHE) は、ND 法が PP 法より広い電位範囲で高く、ORR 活性が高いことが分かった。これは Koutecky-Levich プ ロットでの反応電子数が、ND 法が PP 法より高く、ほぼ四電子であったことからも分かった。一方、OER 電流(+1.65 V vs. RHE) は、PP 法が ND 法より活性が高いことが分かった。オンセット電位は同等であ ったことと、比表面積が PP 法の粉末が ND 法のものより大きいことから、OER 活性には触媒の表面積が より影響を与えるものと考えられる。

Table 1 に、検討した各酸化物触媒の酸素還元(ORR)、酸素発生(OER)への特性評価結果をまとめて示す。 Ca₂Me₂O₂系(Me: Mn, Fe, Co)のなかでは、ORR 活性は、CaMnO₃ (PP) >> Ca₂Co₂O₅ (PP) = Ca₂Fe₂O₅ (ND) > Ca₂Fe₂O₅ (PP)の順に高く、一方、OER 活性は、Ca₂Co₂O₅ (PP) >> Ca₂Fe₂O₅ (PP) >> Ca₂Fe₂O₅ (PP) >> Ca₂Fe₂O₅ (ND) > CaMnO₃ (PP)の順となり、ORR と OER の触媒活性は、この系列では一致しなかった。したがって、電気 化学的酸素還元と酸素発生反応に対する触媒の作用機構が、これらの酸化物系では異なるものと推察され る。なお、これらの中では Ca₂Co₂O₅ (PP)が、比較的高い二元機能触媒活性を有することが分かった。

	,,	, = • • • <i>)</i> / • •)	
Oxide	S.A. [m²/g]	$\frac{\text{ORR}}{[\mu \text{A} / \text{cm}^2]}$	$\frac{\text{OER}}{[\mu A / \text{cm}^2]}$
CaMnO ₃ (PP)	9.2	-257	+3
$Ca_2Fe_2O_5(PP)$	7.1	-118	+ 70
$Ca_2Fe_2O_5(ND)$	1.8	-141	+ 8
$Ca_2Co_2O_5(PP)$	7.6	-141	+ 424

Table 1 Ca₂Me₂O_z (Me = Mn, Fe, Co, z: 5~6)系複合酸化物の酸素電極触媒特性*

*S.A.: BET 表面積, ORR: at 0.4 V vs. RHE, 900 rpm、OER: at 1.65 V vs. RHE, 900 ppm

1) Y. Shimizu, et al., J. Electrochem. Soc., 137, 3430 (1990).

〇下条 慎, 高瀬聡子, 清水陽一(九工大院工)

Wet-Chemical Synthesis and Oxygen Electrocatalytic Properties of Metal Nitrides Shin Shimojo, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. Tech)

1. 目的

近年、クリーンエネルギーや分散型電源として金属空気電池が再注目されている。しかし、金属空気電池 の電極触媒である白金系貴金属触媒のコストや安定性に課題がある。本研究では白金代替触媒として、電気 伝導性、化学的耐久性に優れる遷移金属系複合窒化物に注目し、その湿式合成法の開発と、塩基性溶液中で の酸素還元、酸素発生反応特性の評価を行った.

2. 実験

複合金属窒化物(主に Co₃W₃N)の合成は、化学量論組成 の水溶液 1)に、EDTA(エチレンジアミン)、あるいは PEI(ポ リエチレンイミン)を加えたものを、蒸発乾固後、主に N₂ 中 750℃で焼成した。各遷移金属窒化物は XRD,BET 比表 面積,XPS,SEM 等によりキャラクタリゼーションを行っ た。さらに触媒を担持した PTFE 結着ガス拡散型カーボ ン電極(GDE)を用いて、純酸素、または合成空気を流し、 70℃の 5M KOH 中で分極測定を行った。なお、対極には 白金板、参照極には水素電極(RHE)を用いた.

3. 結果および考察

合成した Co₃W₃N の XRD パターンを Fig. 1 に示した。EDTA 単独添加, EDTA+PEI 混合添加系においては少量の WN 不純物がみられるもののほぼ単相の



Fig 1. XRD patterns of $\mathrm{Co_3W_3N}$ calcined at $750^\circ\!\mathrm{C}\,$.

Co₃W₃N、PEI 単独添加系ではほぼ単相の Co₃W₃N が得られた。また EDTA、PEI のいずれも加えずに合成し た場合 Co と W の複合酸化物が生成したため、EDTA や PEI は窒素源として働いていることが分かった。 Fe₃W₃N の合成も行ったが Co₃W₃N の方が高い酸素還元触媒活性を示した。Co₃W₃N の酸素還元測定の結果 を Fig. 2 に、酸素発生測定の結果を Fig. 3 に示した。いずれも比較的高い酸素還元・酸素発生を示したが、 なかでも EDTA のみ PEI のみで合成した Co₃W₃N がそれぞれ最も高い酸素還元・酸素発生活性を示した。な お、触媒比表面積の影響がなかったため、酸素電極触媒は、Co, W や N の電子状態の影響等が考えられるが、 詳細は検討中である。



1) T. Ando, S. Izhar, H. Tominaga, M. Nagai, Electrochem. Acta. 55, 2614 (2010)

Fig 2. ORR performance of Co_3W_3N in 5M KOH .

Fig 3. OER performance of $\text{Co}_3\text{W}_3\text{N}$ in 5M KOH .

コバルトフタロシアニン系触媒のアルカリ溶液中での酸素還元特性

〇藤田 隆亮, 高瀬 聡子, 清水 陽一 (九工大院工)

Oxygen Reduction Electrocatalytic Properties of Cobalt Phthalocyanines in Alkaline Solution <u>Ryusuke Fujita</u>, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 目的

近年、移動用電源、分散型電源として-空気電池、アルカリ形燃料電池が再注目されている。アルカリ形燃料電池は、電解質にアルカリ性溶液を使用しているため、触媒選択の幅が広いが、白金系電極触媒に匹敵するような活性を示す安価な触媒の開発は課題である。本研究では、非白金系材料で、酸素還元活性を有するコバルトフタロシアニン (CoPc) に注目し、CoPc 分子積層体にアクセプターを導入することによる触媒活性への影響と酸素還元反応機構について検討した。

2. 実験

CoPc は、特級試薬粉末を用いた。アクセプター導入 CoPc(CoPc-X (X = I, Br, ClO₄))粉末は、CoPc を CF₃COOH と CH₂Cl₂の混合溶媒に溶解させ、その溶液と各アクセプターの水溶液の界面で析出させることに より調製した¹⁾。得られた各触媒粉末は、XRD, UV-vis, XPS, SEM によりキャラクタリゼーションを行った。 酸素還元特性は、回転リング-ディスク電極法(RRDE)を用いて、市販の CoPc(β -form)、調製した CoPc-X、比 較のための元素分析用黒鉛(Carbon)をグラッシーカーボンディスク(GC)電極上に担持し、0.1M-KOH、25℃、 酸素飽和雰囲気中、5 mV/s でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行い、ディスク電流値、金リング電 流値より反応速度定数、及び Koutecky-Levich プロットから反応電子数(n)を求めた²⁾。対極には Pt 線、参照 極には飽和カロメル電極 (SCE) を用い、実測値から可逆水素電極(RHE)に換算した。GC 電極上への触媒担 持は、各触媒粉末を分散させた触媒インクを GC 電極上に滴下し、乾燥させ固定した。

3. 結果および考察

作製した CoPc-X 試料は XRD パターンより CoPc とアクセプターイオンの分離積層体に同 定できることが分かった $^{3)4)}$ 。

Fig. 1 に今回、RDE 測定を行った試料の分極 曲線を示した。これから、アクセプターを導入 するといずれも、限界電流値が市販の CoPc よ り高くなることが分かった。特に、ヨウ素を導 入した CoPc-I は、今回測定した試料の中で、 限界電流値、開始電位で最も良好な値を示すこ とが分かった。また、アクセプター導入系の反 応電子数、反応速度定数は非導入系より大きく なることが分かった。

XPS 測定結果より、中心金属のコバルトの価数の低下が観察されたことから、ヨウ素をアク セプターとして導入することによって、電荷移 動錯体となったことが活性向上の要因と考え られる。





これらの種々のアクセプターを導入した CoPc-X については、RRDE 測定による速度論的考察を加えた。

Disk current / µA

1) S. Takase, Y. Aoto, and Y. Shimizu, Chem. Lett. 45, (9), 1066, (2016).

2) 三浦則雄, 清水陽一, 山添 昇, 清山哲郎, 日化, 1985 (4) 644.

3) H. Yamakado, K. Yakushi, N. Kosugi, and H. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 2267 (1989).

4) J. Martinsen, J. L. Stanton, R. L. Greene, J. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 107, 6915 (1985).
リチウム空気電池のカソード極触媒の理論探索

〇添野壮大,西方聖真,高羽洋充(工学院大)

Materials Infomatics on Cathode Catalyst in Li-Air Battery Masato Soeno, Shouma Nishikata, and Hiromitsu Takaba (Kogakuin Univ.)

1. 目的

リチウム空気電池は高容量,高エネルギー密度の電池として近年研究が行われている. リチウム空気電池 のカソード極では酸素還元反応(以下 ORR)が起こる. この反応では,酸素が触媒表面に吸着し,さらにリチ ウムイオンと反応して Li₂O₂が生成される. 一般的にはカソード極に利用される炭素材料が ORR 触媒として 働くが,反応速度を向上させるために二酸化マンガンなどの酸化物を助触媒として利用することが検討され ている. そこで本研究では, ORR をより促進させる新規な触媒の探索を目的として,量子化学計算を利用 した材料探索を行った. 具体的には,ORR の初期段階に注目し,フェルミ準位と酸素分子の吸着性の関連性 を明らかにすることでリチウム空気電池の ORR 触媒に適した酸化物の理論評価を行った.

2. 実験

各種金属酸化物の結晶構造から表面モデルを作成し,密度汎関数法(DFT)を用いて構造最適化・エネルギー計算を行った.DFT計算には平面波基底で交換相関汎関数には一般化密度勾配近似,PBEを用いた.モデルの表面に酸素分子をブリッジサイトに置きO2吸着安定構造を求め,吸着特性を評価した.

3. 結果および考察

DFT 計算から得られた β -MnO₂表面モデルのフ ェルミ準位と O₂吸着構造における O-O 結合距離,酸 素分子の電荷を Table 1 に示す.また,Fig. 1 には β -MnO₂(100)モデルの構造最適化前後の構造を示した. この図に示されるように表面構造は結晶へき開面を 保持しており,O₂吸着による表面再構成はみられな かった.一方,(010)面モデルの検討では,Table 1 に 示されるように,吸着 O₂の結合距離が増長し,電荷 も負になった.同様の結果は 101 面でもみられた. これらの結果より,010 面および 101 面では,酸化物 から O₂に電荷移動が起こり O₂分子結合が開裂しや すく,ORR が迅速に起こると考えられる.

いくつかの金属酸化物表面モデルに対して同様の 検討を行った結果を Table 2 に示す. CdO(101), CrO₂(001)では,O₂結合距離があまり変化せず,電荷 変化量も小さかった.従って ORR は起こりにくい と考えられる.一方,IrO₂(010)は結合距離も大きく 変化し,電荷移動量も大きくなった.同様な結果が WO₂(111)でもみられ,酸素結合距離が変化し,電荷 変化量も大きくなった.

以上のことから ORR の初期段階において,酸素 原子間結合距離と電荷変化量から,WO₂(111)が有望 な触媒材料であることが示唆された.

Table 1. Calculate electronic properties of β -MnO₂ surface model.

Sunace model.							
	Fermi level	Bond (Å)	Charge				
	(eV)		(e)				
O2	-4.59	1.21					
100	-2.60	1.29	-0.120				
010	-0.746	1.42	-0.380				
101	-1.32	1.40	-0.370				
110	-0.341	1.24	-0.120				
111	-1.50	1.22	0.00				



Fig. 1. Initial and optimized structures for β -MnO₂ (100) model by DFT.

Table	2.	С	alculated	bon	d	lengths	and	atomic
charg	jes	of	adsorbed	O ₂	on	various	oxide	metal
surface	ces							

	Bond length(Å)	Charge (e)
CdO(101)	1.23	-0.100
CrO ₂ (001)	1.31	-0.150
FeO(111)	1.30	-0.310
IrO ₂ (010)	1.37	-1.190
WO ₂ (111)	1.47	-1.200

LiNO₃/DMSO 系高濃度電解液が Li-O₂ 二次電池用正極反応に及ぼす効果

〇成瀬 卓弥¹, 戸ヶ崎 徳大², 門間 聰之^{1,2}, 逢坂 哲彌² (早稲田大学大学院1,早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構2)

Effect of a highly concentrated LiNO₃/DMSO electrolyte on cathode reactions in Li-O₂ secondary batteries Takuya Naruse,¹ Norihiro Togasaki,² Toshiyuki Momma,^{1,2} and Tetsuya Osaka^{1,2} (Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University,¹ Research Organization for Nano and Life Innovation, Waseda University²)

1. 目的

リチウム空気二次電池は高い理論エネルギー密度(3505 Wh/kg)を有するためポストリチウムイオン電池と して期待されている.しかし、負極における低い充放電効率、正極における高い充電過電圧、これらに起因 する低いサイクル特性が課題である.現在,負極または正極のみに着目した検討が多くなされている中,両 者に立脚した解決案を提案している報告例は少ない.当研究室では,Lithium nitrate (LiNO3)/dimethyl sulfoxide (DMSO)系高濃度電解液を用いることで負極特性の改善を図ってきた. ¹リチウム塩に用いている LiNO₃はリ チウム空気電池においてレドックスメディエーターとして作用し正極側充電過電圧を低減させる報告もある. ²そこで本検討では、リチウム空気二次電池におけるサイクル効率の向上を目的として、LiNO₃/DMSO 系高濃 度電解液を用いた際の正極反応について検討を行った.

2. 実験

高濃度電解液として 4 M LiNO√DMSO を作製した.また、比較のため従来濃度の電解液として 1 M LiNO₃/DMSO, 1 M Lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide (LiTFSI)/DMSO を作製した. 正極はカーボンペ ーパー,負極は金属リチウム箔,セパレータはガラス繊維ろ紙を用いてコインセルを作製し,電気化学特性 評価を行った. 充放電試験は 2.0-4.2 V の電圧範囲を電流密度 2.5 μA cm⁻², 充放電容量を 0.05 mAh cm⁻²と規 定して行った.また,放電生成物の形態観察,組成分析には,SEM 測定, XPS 測定を用いた.

3. 結果および考察

Fig.1に1MLiNO₃/DMSO, 4MLiNO₃/DMSOを用いた際の放電生 成物の SEM 観察結果を示す. 1 M LiNO₃/DMSO を用いた場合, 析出 形態は Toroid 状である一方, 4 M LiNO₃/DMSO を用いた際は Film 状 であることが確認された. つまり, 電解液濃度が放電生成物の析出形 態に影響を及ぼすことが確認された. Film 状の析出形態は充電過電 Fig.1 SEM images of discharge products on the CP cathode デビントレー エーマル スーレジ 初生 さわ ていスー 3 比較 レー て評価 した 1 surface in (a) 1 M LiNO3/DMSO and (b) 4 M LiNO3/DMSO. 圧低減に有用であることが報告されている.³比較として評価した1 M LiTFSI/DMSO を用いた際は針状の析出物であった. 放電生成物の 組成分析を XPS 測定した結果, 4 M LiNO₃/DMSO は, 1 M LiTFSI/DMSO 及び1 M LiNO₃/DMSO に比べ副生成物が抑制されてい ることも確認されている.

次に、各電解液を用いて充放電試験を行った(Fig. 2). その結果、 LiNO3をリチウム塩に用いた電解液は LiTFSI を用いたときに比べ, 充電過電圧の低減が確認された.これは、LiNO₃が金属リチウム負極 との反応により、レドックスメディエーターとして作用する NO₂-を 生成したことによるものと推測される.更に,1MLiNO3/DMSOと比 較して4 M LiNO₃/DMSO において更なる充電過電圧の低減が確認さ れた. これは, 放電生成物が Film 状の析出形態を有するため, レドックスメディエーターによる放電生成物 の分解反応を効果的に生じたことが推測される.以上より、LiNO3 を高濃度に含む電解液による電池特性の 向上が示された.

(1) Norihiro Togasaki et al., J. Power Sources, 307 (2016), 98-104.

(2) Doron Aurbach et al., ACS. Appl. Mater. Interfaces, 7(2015), 16590-16600.

(3) Linda F. Nazar et al., *Energy Environ.Sci.*, 6(2013), 1772-1778.





Fig.2 Discharge-charge curves at the current density of 2.5 µA cm⁻² in 4 M LiNO₃/DMSO, 1 M LiNO₃/DMSO, and 1 M LiTFSI/DMSO. The Cut off capacity and voltage range are set to be 0.05 mAh cm⁻² and 2.0-4.2 V, respectively.

リチウム空気電池の放電特性への電解液の影響

O小森康寛¹, 神谷和秀^{1,2}, 志賀亨³, 長谷陽子³, 中西周次^{1,2} (阪大院・基礎エ¹, 阪大・太陽エネ², ㈱豊田中央研究所³)

The effects of solvents on the discharge property of aprotic lithium-air batteries <u>Yasuhiro Komori</u>¹, Kazuhide Kamiya^{1,2}, Tohru Shiga³, Yoko Hase³, and Shuji Nakanishi^{1,2} (Graduate School of Engineering Science, Osaka University¹, Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University², Toyota Central R&D Labs., Inc.³)

1. 目的

次世代の高容量二次電池として、現在普及しているリ チウムイオン電池に比べて非常に高い理論エネルギー 密度をもつ非水系リチウム空気電池が注目されている。 しかし、放電生成物として電子伝導性の低い Li₂O₂が正 極上に堆積することに起因し、期待される高容量が実現 されていない。我々は、使用する電解液が Li₂O₂の形成 過程、ひいてはリチウム空気電池の放電特性に与える影 響を検討するために、数種類のリチウム塩、溶媒を用い て、種々の電流密度条件で放電試験を実施した。

2. 実験

負極の金属リチウム箔、リチウム電導性セラミック電 解質(OHARA 製 LIC-GC)、カーボンペーパー(東レ製 TGP-H-060)からなる正極を積層して作製した評価セル に O_2 ガスを充填し、各種電気化学測定を実施した。正 極側の電解液としては、2種類のLi塩(LiTFSI (TFSI: bis(tetrafluoro methanesulfonyl)imide), LiClO₄)、および3種 類の溶媒(dimethylsolfoxide (DMSO), tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME), or acetonitrile (AN))を用意し、 それぞれ 0.5 M に調製したものを使用した。放電試験後 にグローブボックス内で正極を取り出し、洗浄・乾燥さ せた正極を用いて、放電生成物の走査電子顕微鏡(SEM) による解析をはじめとする各種分析を実施した。

3. 結果および考察

TEGDME あるいは DMSO を電解液溶媒とした場合に は、溶媒のルイス酸性度の指標であるドナーナンバー



Fig. 1. Discharge curves of the Li-O₂ batteries $(0.05 \text{ mA/cm}^2, 25 \text{ °C})$ obtained in the electrolytes of 0.5 M LiTFSI in TEGDME (a), DMSO (b), and AN (c). Carbon paper was applied as a cathode.



Fig. 2. SEM images of the carbon paper cathode obtained before (pristine) (a) and after discharging in AN (b).

(DN 値) 「に応じて放電容量が変化し、高い DN 値を示す DMSO 電解液中でより高い放電容量が得られた (Fig. 1)。これまでに報告されているとおり、DN 値の高い DMSO を電解液溶媒に用いた場合には、Li₂O₂生 成の反応中間体 LiO₂が電解液中に溶出することで正極表面の被覆が抑制され、高い放電容量が得られたと考 えられる²。一方、AN 電解液を用いた場合には、その DN 値の低さに関わらず、DMSO 電解液の約 10 倍の 放電容量が得られた。また、放電曲線には他の電解液中では見られない特徴的な振動挙動が観察された。放 電後の正極の SEM 画像からは、AN 電解液中で生成した放電生成物がカーボンペーパー電極上に高次構造を 形成して析出している様子が観察された(Fig. 2)。これらの結果は、AN 電解液中では既報とは異なる機構で 放電生成物の析出が進行し、結果として高い放電容量が得られたことを示唆している。

Laoire, C. O., Mukerjee, S., Abraham, K. M., et al., *J. Phys. Chem. C* 114, 9178-9186 (2010).
 Johnson, L., Li, C., Liu, Z., et al., *Nature Chemistry* 6, 1091-1099 (2014).

KOH-ZrO₂/PVDF 電解質シートを用いた全固体型金属/空気電池の作製と特性評価

〇和田優矢¹, TAN Wai Kian¹, 河村剛¹, 武藤浩行¹, 松田厚範¹, 坂本尚敏², 林和志² (豊橋技科大¹, 神戸製鋼所²)

Fabrication and characterization of all solid metal / air battery using KOH-ZrO₂/PVDF electrolyte sheet <u>Yuya Wada</u>,¹ TAN Wai Kian,¹ Go Kawamura¹, Hiroyuki Muto¹, Atsunori Matsuda¹, Hisatoshi Sakamoto², Kazushi Hayashi²(Toyohashi Univ. Technol.,¹ Kobe Steel, Ltd.²)

1. 目的

金属/空気電池は正極活物質として空気中の酸素を用いるため、電池内部に多くの負極活物質を充填するこ とができ、高エネルギー化および小型・軽量化が期待できる。資源的に豊富で安価な鉄および亜鉛を用いる 金属/空気電池において、前者は電気化学的可逆性が良好であるためデンドライトが形成されないこと、後者 は鉄/空気電池よりも高い電圧が得られ、水溶液系での放電容量が大きいなどの特徴が挙げられる。しかし、 それぞれ様々な課題が残されており、広範な用途が制限されている。本研究では、利用できる反応面積拡大 のため、静電吸着複合法を用いて負極活物質と集電体であるカーボンペーパーを複合化させた¹¹。また、水 酸化物イオン伝導性を有する KOH-ZrO₂ 固体電解質と PVDF を複合化させた電解質シート¹²¹を用いて全固体 型金属/空気電池を作製し、その充放電特性評価を行った。

2. 実験

エタノール中に酸化鉄粒子(Fe₃O₄ 粒径約 500 nm)および酸化亜鉛粒子(ZnO 粒径約 500 nm)をそれぞれ分 散・攪拌させ、それぞれのサスペンジョン中にカーボンペーパー(TGP-H-060:ケミックス)を浸漬させること により、酸化物ぼ粒子を静電吸着させたカーボン複合材料を作製した。負極に作製した複合材料、電解質に KOH-ZrO₂ / PVDF 電解質シート、正極に Pt 触媒付きカーボンペーパー(EC-10-05-7:ElectroChem,Inc.)を用いて セルを構築し、60℃ で 24 時間乾燥させることにより全固体型金属/空気電池を作製し、充放電特性評価を行 った。充電電流を 5 mA、放電電流を 0.2 mA に設定し測定を行った。

3. 結果および考察

作製した酸化鉄および酸化亜鉛担持カーボンペーパーの担持量はそれぞれ、4.1 mg/cm²、1.8 mg/cm²であった。また、KOH-ZrO₂/PVDF電解質シートの厚みは約 300 µm、セル全体の厚みは約 1 mm であった。Fig.1 に作製した鉄/空気電池、Fig.2 に亜鉛/空気電池の充放電曲線をそれぞれ示す。これまでの研究から、KOH 水溶液中において酸化鉄担持カーボンペーパーは、100 mAh/g (Fe)以上、酸化亜鉛担持カーボンペーパーは約 10 mAh/g (Zn)程度の放電容量が得られたが、サイクルに伴い放電容量が低下することが明らかとなっている。 一方、今回試作した全固体電池においては、それぞれ放電容量は小さいものの、サイクルに伴い容量が増加し、鉄/空気電池は 10 サイクル目で 3.4 mAh/g (Fe)、亜鉛/空気電池は 8 サイクル目で 17.8 mAh/g (Zn)に達することがわかる。今後、負極活物質と固体電解質の接触面積を増大させ、界面抵抗を低減することによって全固体型金属/空気電池の放電特性はさらに改善することができると期待される。



[1] 前田、坂本、林、鈴木、タン、河村、武藤、松田、第 56 回電池討論会、1G23 (2015).
 [2] 前田、坂本、林、鈴木、河村、武藤、松田、第 55 回電池討論会、2F24 (2014).
 謝辞 本研究は JSPS 科研費挑戦的研究 JP17K18985 の助成を受けたものです。

K 会 場

第 1 日 1K05-1K28

酸化チタン担持電極を用いたカルボン酸類縁体の電気化学的還元反応に関する研究

O貞清正彰¹,秦慎一¹,崔学東¹,山内美穂¹(九州大 WPI-I2CNER¹)

Study on electrochemical reduction of carboxylic acid derivatives using a titanium dioxide coated electrode <u>Masaaki Sadakiyo</u>,¹ Shinichi Hata,¹ Cui Xuedong,¹ and Miho Yamauchi¹ (WPI-I2CNER, Kyushu Univ,¹)

1. 目的

カルボン酸はバイオマス分解物に多く含まれる有機物であり、カルボン酸を基質とする触媒反応の開拓は、 バイオマスの有効利用のみならず環境負荷の少ない炭素源の確保という観点からも重要である。また、カル ボン酸はアルコールの酸化体であり、風力や太陽光などの再生可能エネルギー由来の電気エネルギーを用い てカルボン酸を温和な条件で効率良くアルコールへ電気化学的に還元することができれば、バイオマス由来 材料を使った電力貯蔵の実現が期待できる。我々はこれまでに、アナターゼ型酸化チタン担持チタン電極を カソードとして用いることにより、二価カルボン酸であるシュウ酸を電気化学的に還元して、一価アルコー ルであるグリコール酸を生成することに成功している¹.しかし、その他のカルボン酸類縁体に対する本触媒 電極の反応特性は不明であった。本研究では、酸化チタン担持電極を用いて、様々なカルボン酸類縁体に対 する電気化学的触媒反応試験を試み、反応の基質依存性について明らかすることを目的とした。

2. 実験

アナターゼ型酸化チタン担持チタン電極を,既報²に従い,二段階の水熱処理法により作製した.Nafion 膜で仕切った二室電解装置に 0.03 M の基質を含む Na₂SO₄ 水溶液を入れた後,参照極 (Ag/AgCl),対極 (Pt), および作製した触媒電極を作用極として取り付け,Ar バブリングを行った後,-0.7 V (vs. RHE)を作用極に 印加して定電位電解を行った.シュウ酸とは異なる反応基質として,ギ酸,酢酸,オキサミン酸,ピルビン 酸,グリオキシル酸,2-オキソペンタン酸を用いた.反応後の溶液を回収し,高速液体クロマトグラフ (HPLC) により,生成物の定量を行った.また,Gaussian03 を用いた密度汎関数法による第一原理計算により,各カ ルボン酸基質の基底電子状態について計算を行った.

3. 結果および考察

HPLCによる定電位電解後の生成物分析の結果, ギ酸, 酢酸,およびオキサミン酸の反応溶液からは,還元生 成物は観測されなかった.一方,ピルビン酸,グリオ キシル酸,2-オキソペンタン酸の反応溶液からは,原料 の転化と還元生成物が観測され,酸化チタン担持電極 による電気化学的還元反応が進行することがわかった. また,その転化率は2-オキソペンタン酸(53%),ピル ビン酸(68%),グリオキシル酸(95%)の順に低いこ とがわかった.同様の条件下でのシュウ酸の転化率 (~29%)と比較すると,電気化学的還元反応が起こる カルボン酸の中では,シュウ酸が最も反応性が低いこ とが明らかとなった.また,これらの結果より,オキ サミン酸を除き,酸化チタン担持電極により還元反応 が進行するカルボン酸基質は,□位にカルボニル基を有 する□-ケト酸の構造を有することがわかった.これら



図 1. 定電位電解での転化率と各基質のフロンティア軌道のエネルギー準位

の傾向について考察するために, Gaussian03 を用いた基質の構造最適化と基底電子状態の計算を行ったところ,図1に示すように,電気化学的還元反応が起こらないカルボン酸は比較的高い最低空軌道の準位を有し,反応が起こるカルボン酸はより低い最低空軌道の準位を有していることがわかった.これらの結果より,分子構造の違いによる電子状態の違いが触媒反応特性と関連していることが示唆された.

(1) R. Watanabe, M. Yamauchi, M. Sadakiyo, R. Abe, T. Takeguchi, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1456–1462 (2015). (2) W.-Q. Wu, H.-S. Rao, Y.-F. Xu, Y.-F. Wang, C.-Y. Su, D.-B. Kuang, *Sci. Rep.* **3**, 1892 (2013).

二光束干渉 UV 光を照射した二酸化チタン薄膜上の光触媒反応のその場追跡

〇真壁 翔太¹, 馬場 凉¹ (東京海洋大学¹)

In situ Observation of a Thin-Film TiO₂ Photocatalyst Under the Interfering Two-Beam UV Irradiation. <u>Syota Makabe¹</u>, Ryo Baba¹ (Tokyo University of Marine Science and Technology¹)

1. 目的

二酸化チタンなどを用いる光触媒反応のさらなる高効率化のためには、光触媒表面における反応基質の吸着、反応、脱離の各プロセスについて詳細な検討が重要である。本研究ではHe-Cd レーザーの二光束干渉 UV 光を利用し、光触媒表面の反応基質、反応生成物などの表面分布の時間変化をサブマイクロメートルスケー ルの光学定数の変化として捉え、これをプローブ光(He-Ne レーザー)の回折現象としてその場追跡を行っ た。吸着基質としてはプローブの波長(633nm)に光学吸収を持つメチレンブルー(MB)、および光学吸収の ないメタノール(MeOH)を用いた。回折光強度はミクロな回折格子の屈折率分布(差)および消衰係数分布 (差)に依存することが知られている¹。そこで回折光強度の時間変化から屈折率・消衰係数の時間変化を通 じて、光触媒反応の各表面プロセスについて新たな知見を得ることを研究の目的とした。

2. 実験

二酸化チタン試料にはスプレーパイロリシス法によりガラス基板上に作成した薄膜試料を用いた。一般的 な膜厚は約0.3µmである。常温にて反応基質を吸着させた薄膜光触媒試料を石英ガラス製の光学窓を持つ自 作セルにセットし、実験試料とした。光触媒反応の励起光にはHe-Cdレーザー(325nm、15mW)をビームスプ リッターで二分岐させ、その二光束を光触媒薄膜表面上で交差、干渉が起こるように照射した。プローブ光 にはHe-Neレーザー(633nm、5mW)を用い、その回折光をフォトダイオード(有効受光面;約3×3 mm)に て受光・検出した。プローブ光のロックイン検出に際しては、回転セクター型のチョッパで変調した。

3. 結果および考察

Fig.1 は、膜厚約 0.3 μm の二酸化チタン薄膜試料に MeOH を気相吸着させた試料について観測された回折 光強度の時間変化を記録したものの一例である。この図のように、回折光は複数の強度変化のピークを示し ながら時間推移することが観測された。MB の場合でも、MeOH の場合と同様に複数のピークが観測されたが、 Fig.1 とは異なるものであった。MB の2つ目以降のピークは形、出現時間互いに大きく異なりそれらの再現 性は低いものであった。反応基質の吸着量、実験温度および湿度、さらに二酸化チタン薄膜基板そのものの 光触媒活性などの基本的パラメータは現在までのところ十分に制御はできていないため、これらの挙動につ いて定量的な議論をするまでには至っていない。しかし、回折光の時間変化で複数のピークが出現するのは



Fig.1. A time course of the diffracted beam intensity at the MeOH adsorbed TiO2 film. \bigcirc , \bullet denote UV ON, and UV OFF, respectively.

我々のグループで以前報告²したものとは異な り新たに観測されたものである。この複数ピー クの出現あるいはその出現機構については現在 さまざまな角度から検討中であるが、二酸化チ タン薄膜の膜厚方向の構造および構造深部にお ける吸着基質の凝縮相の存在、薄膜内部に生じ る二光束干渉パターンの実効的ピッチ(つまり、 光触媒反応励起のミクロ回折格子のピッチ)が 光触媒薄膜最表面における光学系の幾何学配置 に基づく設定値からのズレ、などが影響してい る可能性がある。詳細な検討結果については発 表にて報告する予定である。

- (1) H. Kogelnik, Bell Syst. Tech. J., 48.9 (1969)
- (2) N. Kakimi, R. Baba, and A. Fujishima, *in Abstract Book of Electrochem. soc.***63**.131(1996)

難溶性銀塩析出を利用したアニオンのフロークーロメトリー定量

O長谷部万希¹, 福山真央², 吉田裕美¹, 前田耕治¹ (京工繊大¹, 東北大²)

Flow Coulometry Determination of Anions Utilizing Deposition of Insoluble Silver Salt <u>Maki Hasebe¹</u>, Mao Fukuyama², Yumi Yoshida¹, and Kohji Maeda¹ (Kyoto Inst. Tech.¹, Tohoku Univ.²)

1. 目的

ハロゲン化物イオンや硫化物イオンは、大気や水質の環境汚染や金属構造物の腐食の原因となっている。 そのため、これらのイオンの正確で迅速な定量法が必要である。そこで、アニオンの全電解に基づくクーロ メトリーが達成できれば、標準溶液を必要としない絶対定量法となる。特に硫化物イオンは、酸化されてチ オ硫酸イオンなどに変化しやすく、標準溶液の調整が困難であるため、クーロメトリーは有用な定量法だと 考えられる。これまでに、テフロン製チューブの中に銀電極、参照電極、対極を設置したフローセルを用い、 AgCl や Ag₂S の析出・溶出に基づく Cl と S² のクーロメトリーに適用した^[1]。しかし、Ag₂S の析出に基づ く S² のクーロメトリーでは、全電解を達成することはできなかった。本研究では、陽イオン交換膜製チュ ーブ内に銀線を設置したフローセルを利用し、これらのアニオンの定量法の確立を目指した。

2. 実験

電解セルとして、フローセルを用いた。フローセルは、陽イオン交換膜製チューブに銀線を挿入し、チューブ内外に満たす支持塩として1M(=moldm⁻³) NaClO4を用いた。サンプル溶液をチューブ内に満たし、静水状態でサイクリックボルタモグラムを測定し、AgCl、Ag₂Sの析出溶出電位を決定した。このセルを



用いて、Cl⁻と S²⁻のクーロメトリー定量を行った。Cl⁻の定量では、 支持塩を 0.01 ml/min で流しながら、上流に NaCl を含む水溶液を 20 μL 注入し、析出電位を印加している銀電極上に AgCl を析出させた。

Fig.1 フローセル (Cl⁻定量時)

しかし、AgCl 析出電気量は Ag の溶出電気量を含むため、AgCl 溶出電気量から Cl の定量を行った。一方、 S²⁻ は自発的に Ag₂S として析出するため、Ag₂S 溶出電気量から S²⁻ の定量を行った。Na₂S を含む水溶液を チューブ内に満たし、静水状態で作用電極と対極をつなぎ、O₂ 還元との電池反応を利用して Ag₂S を析出さ せた。S²⁻ の標準溶液は、酸性溶液を加え発生させた H₂S を NaOH に溶解させ、その溶液を硫酸アミドで滴 定し、S²⁻ 濃度を決定した。

3. 結果および考察

Cl⁻の定量においては、0.25 V で AgCl を析出させた後、Cl⁻が溶出する電位 0.05 V を印加し、溶出電気量 から Cl⁻の定量を行った。 10^4 M $\sim 10^3$ M の濃度範囲で電解効率は 98±23%となった。S²⁻の定量においては、 電池反応により Ag₂S を析出させた後、溶出電位-1.2 V を印加し、Ag₂S 溶出電気量を測定した。現段階では、 5×10⁻⁴ M $\sim 2 \times 10^3$ M の濃度範囲で、電解効率が 50% $\sim 80\%$ となり、再現性に乏しい。安定的な結果を得るた めに、銀電極の前処理や電解法について検討中である。また、このフローセルを用いて、両イオンを含んだ 混合溶液を用い、それぞれのイオンを分別定量する方法の開発を目指している。 [1] 澤田、福武、吉田、前田 *Rev. Polarogr.*, **59** (2013) 195.

ナノ粒子からなる金属酸化物粉体と共存する ZnSO4-H2O 系の 溶媒和と分子内相互作用の変化

〇国方伸亮,松井雅樹,牧 秀志,水畑 穣 (神戸大)

Changes of solvation and intramolecular interaction in ZnSO₄-H₂O system coexisting with metal oxide nanoparticle <u>Nobuaki Kunikata</u>, Masaki Matsui, Maki Hideshi, and Minoru Mizuhata (Kobe Univ.)

1. 目的

固液界面近傍において、液体物性は固体表面の影響を受けてバルクと異なる性質を示すことが知られている. 我々はこれまで種々の無機粉体と水和物溶融体などの水溶液の共存系について研究を行い、固相表面からの距離の減少に応じた溶液物性の変化を観察してきた¹. 固体表面近傍の微小空間において水和構造が顕著な影響を受けると考えられることから、本研究では発達した水和構造を有する ZnSO₄-H₂O 系に着目する. Zn²⁺は第一水和圏に 6 個、第二水和圏に 12 個の水分子を有することが報告されている². また、DSC 測定から得られた H₂O-ZnSO₄系相図は ZnSO₄のモル分率 0.050 に共融点を有しており、これは 1 つの ZnSO₄に対して

19 個の水分子が同時に相転移することを示す.そのため濃厚 ZnSO₄水溶液においては,系中のほとんどの水分子が水和構造に寄 与していると考えられる.またRudolph et al.は,Zn²⁺とSO₄²⁻が安定 な inner-sphere型イオン対を形成することを報告している³.イオン 対形成による脱水和挙動が固体表面の影響を受けてどのように変 化するのか非常に興味深い.そのような固相と共存する濃厚ZnSO₄ 水溶液系において,ラマン散乱を主とする分光物性,及び共存する 金属酸化物ナノ粒子固相が与える影響について知見を得ることを 目的に研究した.

2. 実験

市販の ZnSO₄·7H₂O を溶解させて得た ZnSO₄ aq. を,日本エアロ ジル社製 Funed silica (平均一次粒子径 12 nm,比表面積 200 m² g⁻¹) と所定の液相体積分率 (85 - 100 vol%) にて混合することで試料と した. Raman 分光分析は Horiba-Jobin-Yvon T64000 を用いた.¹H 核の スピン-格子緩和時間(*T*₁)およびスピン-スピン緩和時間(*T*₂)測定は ¹H 核磁気緩和観測用 Acorn Area を用いて実施した.

3. 結果および考察

イオン周囲の水分子は水素結合からなるネットワーク構造から イオンへの配向構造に変化するため、水分子の占有体積が減少する ことが知られている。ZnSO4水溶液を希釈しZnSO4分子1つあたり の水分子の個数比(見かけの水和数)に対する水分子1個あたり体積 増加、すなわち水分子の占有体積を Fig. 1 に示した. 図より, 見か けの水和数 40 以下において占有体積が減少しており、イオンによ る電縮の影響が確認された.このような状況におけるアニオンの 分子内相互作用を検討するため Fig. 2 には、Raman 測定における v1-SO4²⁻バンドの塩 1 個に対する水分子個数依存性を示した.水分 子数の減少に伴う高波数側に散乱バンドが認められた。これは ZnSO₄ 濃度増加に伴う inner-sphere 型イオン対の増加であり³, 特 に電縮が確認される濃度域においてイオン対の形成が顕著になり, 固相が共存する系ではより促進されることが確認された. Fig. 2 に 示した¹H 緩和測定の結果から,電縮により水分子の運動性が低下 し、また共存する固相の影響を強く受けていることが示唆される. これらより、固相近傍においてZn²⁺は十分な水和圏を形成すること ができず、イオン対の形成が促進されたと考えられる.

- (1) M. Mizuhata, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 1944 (2004).
- (2) W. W. Rudolph, et al., J. Sol. Chem., 28, 9 (1999).
- (3) W. W. Rudolph, et al., Z. Phys. Chem., 209, 181 (1999).



Fig. 1 Dependence of Raman band position on number of water molecules per one salt.



Fig. 2 Dependence of ¹H relaxation time on number of water molecules per one salt. (Filled circle: T_1 , Open circle: T_2)

電極反応で生成するイオン空孔による非粘性流動

〇青柿良一^{1,10}, 杉山敦史^{2,3,10},三浦 誠⁴, 押切剛伸⁵, 三浦美紀⁶, 森本良一⁷, 茂木 巖⁸, 高木智士⁹, 山内悠輔¹⁰ (職業大¹, 吉野電化工業², 早大ナノ・ライフ研究機構³, 北海道能開大⁴, 山形産技短大⁵, ポリテクセンター君津⁶,

埼玉県新三郷浄水場⁷,東北大金研⁸,テクノアカデミー郡山⁹,物材機構¹⁰)

Inviscid fluid flow by ionic vacancies created in electrode reaction <u>R. Aogaki</u>^{1,10}, A. Sugiyama ^{2,3,10}, M. Miura⁴, Y. Oshikiri ⁵, M. Miura ⁶, R. Morimoto ⁷, I. Mogi ⁸, S. Takagi ⁹, Y. Yamauchi ¹⁰ (Polytechnic Univ. ¹, Yoshino Denka Kogyo, Inc. ², Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation ³, Hokkaido Polytechnic College ⁴, Yamagata College of Industry and Technology ⁵, Polytechnic Center Kimitsu ⁶, Saitama Pref. Shinmisato Water Filtration Plant ⁷, Tohoku Univ. ⁸, Koriyama Technical Academy ⁹, National Institute for Materials Science¹⁰)

1.目的 電極反応で生成するイオン空孔は,銅デンドライトを生成させるという特異吸着イオンとしての化 学的性質を持っている.一方,イオン空孔の物理的特性としては溶液粘度を著しく低下させることが明らか になっている.ここではイオン空孔により生み出される非粘性流動機構について理論的に解説する.

2. 理論 近年, 垂直磁場の下で酸素・水素発生反応とは無関係に溶存気体入りのマイクロバブルが発生することが 見いだされ, 電極反応では運動量と電荷保存からイオン空孔が生じることが明らかになった¹. イオン空孔は 0.1 nm 程 度の分極した真空部分からなり, 周りをイオンの雲が取り囲む水和構造をとる. イオン空孔同士の衝突によりマイクロ バブルが形成され, 1 s から 10 ms までの寿命をとる². 化学的には特異吸着イオンとしてプロトン同様にデンドライト生 成を促す³. 物理的には周囲と相互作用をしないことから, イオン空孔は非粘性流を作り出す. 分子運動論的には, 粘性は分子間の運動量輸送により生みだされる. 固体壁では結晶原子との相互作用により溶液分子が静止する結果, 図 1a に示すように溶液バルクとの間に運動量勾配が生じる. したがって溶液分子の運動量は固体壁に向かって移動 し, 同時に粘性力を受ける. この仕事により生じるエントロピーは熱として環境に放出される. 一方, 相互作用しないイ

オン空孔は固体壁上を自由に動けるために,図 1b に 示すように溶液分子の運動量勾配を打ち消すように分 布できる.その結果,全体として液体の運動量勾配ゼロ の状態が現れ,粘性力が完全に消失する.図2におい て,サイクロトロン電極の測定データから非粘性流に必 要なイオン空孔の臨界濃度を求めると,溶液速度によら ず一定値を示す.これは非粘性流発生には 20 mol m⁻³以上の表面濃度が必要であること を示している.また図3に示すように,イオン空 孔は溶液のバルク速度に対応して,移動速度 100 を変えることで全体の運動量を調節しているこ とがわかる.

謝辞本研究の一部は,東北大学金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センター共同利用重点研 究課題(17H0052)および物質材料研究機構強磁 場共用ステーションの支援を受けた.

- (1) R. Aogaki et al, *Sci. Rep.*, **6**, 28927 (2016).
- (2) A. Sugiyama et al, *Sci. Rep.*, **6**, 19795 (2016).
- (3) M. Miura et al, Sci. Rep., 7, 45511 (2017).



Fig. 1 Momentum distribution at a solid wall. a, liquid particles; b, liquid particles + ionic vacancies.



Fig.2 Critical vacancy concentration vs. solution velocity.

Fig.3 Critical vacancy velocity vs. solution velocity.

MHD 電極における磁気デンドライト効果

O三浦 誠¹, 押切剛伸², 杉山敦史^{3,4,9}, 高木智士⁵, 森本良一⁶, 茂木 巖⁷, 三浦美紀⁸, 山内悠輔⁹, 青柿良一 ^{9,10} (北海道能開大¹, 山形産技短大², 吉野電化工業³, 早大ナノ・ライフ研究機構⁴, テクノアカデミー郡 山⁵, 埼玉県新三郷浄水場⁶, 東北大金研⁷, ポリテクセンター君津⁸, 物質・材料研究機構⁹, 職業大¹⁰)

Magneto-dendrite effect in MHD electrode

<u>M. Miura</u>¹, Y. Oshikiri², A. Sugiyama^{3,4,9}, S. Takagi⁵, R. Morimoto⁶, I. Mogi⁷, M. Miura⁸, Y. Yamauchi⁹, R. Aogaki ^{9,10} (Hokkaido Polytechnic College¹, Yamagata College of Industry and Technology², Yoshino Denka Kogyo, Inc.³ Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation⁴, Koriyama Technical Academy⁵, Saitama Pref. Shinmisato Water Filtration Plant⁶, Tohoku Univ.⁷, Polytechnic Center Kimitsu⁸, National Institute for Materials Science⁹, Polytechnic Univ.¹⁰)

1. 目的 電極反応で生成するイオン空孔は高磁場中で作動するサイクロトロン電極をもちいて検討される。 この電極ではローレンツ力による溶液の流れ(MHD 流れ)を用いて、同心円電極上で形成されるイオン空孔 層の濃度を磁場で制御するようになっている。同じように磁場中で作動する MHD 電極では両端が開放され た通路中を電解液が流れる。したがって電解で生成する MHD 流れとともに通路から順次排出されるために、 この電極上ではイオン空孔層は形成されない。ここでは新たな溶液循環機構の採用により、MHD 電極におい てもイオン空孔層形成が可能であることを銅磁気デンドライト効果を用いて明らかにする。

2. 理論 図1に示すように、新しいMHD電極は従来のMHD電極を極めて狭い容器に閉じ込めた構造をとる。 その結果、通路出口から排出された空孔は直ちに入り口から戻ることができるので電極上にイオン空孔層が 形成される。高濃度のイオン空孔が銅結晶核に吸着してできるナノバブルはデンドライト形成を促進させる。 これはイオン空孔とナノバブルがプロトンおよび水素分子同様の化学的性質を持っていることを意味する (磁気デンドライト効果)[1]。この場合、デンドライト生成は水素発生電位より数 100 mV もプラスの電位 で起こる。即ち、水素や酸素といった気体生成反応とは無関係にイオン空孔とナノバブルは作られる[2]。し たがって、銅のカソード電析の電位掃引における立ち上がり電流の電位シフトを測定することでイオン空孔 層の形成を知ることができる。

3. 実験 銅 MHD 電極は高さ 10 mm、幅 5 mm、奥行き 22 mm の通路の左右内壁に、縦 10 mm、横 20 mm、 厚さ 1 mm の銅板をはめ込んで使用した。照合極として直径 0.6 mm の銅線を用いた。内径 25 mm のアクリル 製円筒に 7.5 ml の溶液を加えて電解セルとした。溶液としては 500 molm⁻³ H₂SO₄ を支持塩とする 300 molm⁻³ CuSO₄溶液を用いた。また 1 mV s⁻¹ で電位掃引、0.2 mA s⁻¹ で電流掃引を行った。磁場印加には東北大金研強 磁場超伝導材料研究センターの 15T マグネット(15T-CSM)を用いた。

4. 結果および考察 図2に15Tと0Tでカソード電位掃引を行った場合の電流応答を示す。0Tの場合のデンドライト生成の電流立ち上がりは水素発生電位に一致するが、15Tの場合は生じる高速の MHD 流れにより イオン空孔が高速で循環することで電極上に高濃度の空孔層が形成されるために、150 mV ものプラス側への 電位シフトがみられる。図3には2Tと15Tでの電流掃引に対するセル電圧応答の結果を示す。2Tでは水 素ガス発生による過電圧ピークがみられるが、15Tでは高濃度空孔層がこのピークを抑制することがわかる。

謝辞 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題(17H0052)および物 質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた。

- (1) M. Miura, Y. Oshikiri, A. Sugiyama, R. Morimoto, I. Mogi, M. Miura, S. Takagi, Y. Yamauch, R. Aogak, *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017).
- (2) M. Miura, R. Aogaki, Y. Oshikiri, A. Sugiyama, R. Morimoto, M. Miura, I. Mogi, and Y. Yamauchi, *Electrochemistry*, **82**, 654 (2014).



Fig.1 MHD electrode with vacancy circulation.



Fig. 2 Sweep voltammetry in copper deposition. a, 0T; b, 15T.



Fig. 3 Sweep amperometry in MHD electrode cell. a, 2T; b, 15T.

イオン空孔層による磁気エッチング効果

〇押切剛伸¹, 高木智士², 三浦 誠³, 杉山敦史^{4,5,9}, 三浦美紀⁶, 森本良一⁷, 茂木 巖⁸,山内悠輔⁸, 青柿良一^{9,10}

(山形産技短大¹, 福島県立テクノアカデミー郡山², 北海道職業大³, 吉野電化工業(株)⁴, 早大ナノ・ライフ研究機構⁵, ポリテクセンター君津⁶, 埼玉県新三郷浄水場⁷, 東北大金研⁸, 物質材料研究機構⁹, 職業大¹⁰)

Magneto-etching effect by ionic vacancy layer

OY. Oshikiri ¹, S. Takagi ², M. Miura ³, A. Sugiyama ^{4,5,9}, M. Miura ⁶, R. Morimoto ⁷, I. Mogi ⁸, Y. Yamauchi ⁹, R. Aogaki ^{9,10} (Yamagata College of Industry and Technology ¹, Koriyama Technical Academy ², Hokkaido Polytechnic College ³, Yoshino Denka Kogyo, Inc. ⁴, Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation ⁵, Polytechnic Center Kimitsu ⁶, Saitama Pref. Shinmisato Water Filtration Plant ⁷, Tohoku Univ. ⁸, National Institute for Materials Science ⁹, Polytechnic Univ. ¹⁰)

1.目的 銅のカソード電析において,高磁場中でイオン空孔によりデンドライトが生成する現象は磁気デ ンドライト効果と呼ばれる¹.一方,銅のアノード溶解においても副生成物としてイオン空孔が作られ²,高 磁場中で形成されるイオン空孔層を通して直径数 µm 程度の高アスペクト比を持つピットが作られることが わかってきた(磁気ピット効果).不働体被膜上のピット形成とは異なり,この場合は下地金属の全面溶解と ともに生じる点が特徴である.ここではサイクロトロン電極(CMHDE)により作り出したイオン空孔層を通 して銅表面のアノードエッチングを行い,SEMを用いてその形成過程を検討することを目的とした.

2. 方法 CMHDE は垂直磁場中に置かれた一対の同軸円筒上の電極で構成され,電極反応により生成した イオン空孔は同時に生じるローレンツ力により溶液とともに円筒壁に沿って回転運動する.低磁場中では低 速度のためにイオン空孔は途中で消滅するが,高速度の周回が可能となる高磁場中では円筒面上に飽和濃度 を持ったイオン空孔層が形成される.この時,カソード電析では拡散電流と磁場の関係式によりイオン空孔 層の存在を確認できるが¹,反応支配のアノード溶解では別の方法が必要となる.飽和イオン空孔層ではイオ ン空孔から生成するナノバブルの吸着により電極反応が抑制されることがわかっている¹.この現象を応用し て,磁場中で反応電流が減少するかどうか調べることで,アノード溶解においてもイオン空孔層の存在を確 認できる.実際には磁場中での電位掃引に対する電流応答を調べればよい.実験では銅電析用の 100 molm⁻³ 硫酸を支持塩とする 50 molm⁻³硫酸銅溶液を用いた.また内側銅電極を作動極(内径 3 mm),外側銅電極(内 径 5.4 mm)を対極とした.磁場印加には東北大金研の 10 T 超伝導マグネットを使用した.

3. 結果と考察 図1に2Tと10Tにおけるゼロ磁場からの電流変化を過電圧に対して示す. 溶液流動により物質移動が促進されるにも関わらず,過電圧 50 mV以下では磁場とともに電流値が減少していることから,この過電圧領域でイオン空孔層が形成されていることがわかる. そこで,10 mV 毎に各過電圧の下で2000秒間アノード溶解を行った後で SEM による表面観察を行い,生じたピットの数密度を計測した. 図2に示すように,電流が小さい過電圧10 mV,20 mV の場合を除いて,電流減少がみられる過電圧 30 mV,40 mV,50 mV においてピットが生成されている. 一方,電流増加がみられる 60 mV 以上の過電圧ではピット発生は見られない. 図3に40 mV において生じる磁気ピットの SEM 像を示す.

謝辞 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題(17H0052)および物 質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた.

(1) M. Miura, et al., Sci. Rep., 7, 45511, 1-8, (2017).

(2) Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83** (7), 549-553 (2015).



Fig. 1 Current responses against applied magnetic fields. -: 2 T, -: 10 T.



Fig. 2 Pit numerical density vs. overpotential.

Fig. 3 Magneto-pits formed at 10 T after 2000 s anodic copper dissolution at 40 mV.

強磁場下での MHD 電極による水電解

〇杉山敦史^{1,2,3},森本良一⁴,逢坂哲彌²,茂木 巖⁵,浅沼美紀⁶,三浦 誠⁷,押切剛伸⁸,山内悠輔³, 青柿良一^{3,9}(吉野電化工業¹,早大ナノ・ライフ研究機構²,物材機構³,埼玉県新三郷浄水場⁴, 東北大金研⁵,ポリテクセンター君津⁶,北海道職業大⁷,山形産技短大⁸,職業大⁹)

Water electrolysis with MHD electrode under a high magnetic field Atsushi Sugiyama ^{1,2,3}, Ryoichi Morimoto ⁴, Tetsuya Osaka ², Iwao Mogi ⁵, Miki Asanuma ⁶, Makoto Miura ⁷, Yoshinobu Oshikiri ⁸, Yusuke Yamauchi ³, and Ryoichi Aogaki ^{3,9} (Yoshino Denka Kogyo, Inc. ¹, Waseda Univ. Research Organization for Nano & Life Innovation ², National Institute for Materials Science³, Saitama Pref. Shinmisato Water Filtration Plant ⁴, IMR, Tohoku Univ. ⁵, Polytechnic Center Kimitsu ⁶, Hokkaido Polytechnic College⁷, Yamagata College of Industry and Technology ⁸, Polytechnic Univ. ⁹)

1.目的 磁場中で作動する MHD 電極では, 両端が開放された矩形通路中に設置された電極間を電解液が流動する. そのため電解効率を著しく向上させるとともに, 反応で生成する気泡を速やかに取り除けるという利点を持つ. ここではこの MHD 電極を重要な電気化学工業プロセスである水電解に適用した結果について報告する.

2. 理論的検討 図1にMHD 電極の模式図を示す. 両端を開放した通路の内壁に向かい合わせて作動極と対極を埋め込んだ構造をとる. 磁場は電極面に平行に加えられるので, 電解電流が流れると, 生じたローレンツ力により溶液は通路内を流動する(MHD 流れ). この流れにより電極反応の物質移動が促進される. このときの限界拡散電流は I=H*C_s4/3B_z1/3 で与えられる. すなわち限界拡散電流 I は反応種の溶液濃度 C_sの 4/3 乗と磁束密度 B_zの 1/3 乗に比例して増加する. 気体発生反応では反応によって生成する気泡が電極反応を阻害することが大きな問題となるが, MHD 流れはこれらの気泡を迅速に取り除く働きをする. MHD 電極を水電解に適用するにあたっては, 対象の反応が拡散支配ではないことから, この式に従った電解効率の改善は難しいが, 反応と同時に生じるイオン空孔による効率 改善が可能である. イオン空孔は 0.1 nm 程度の分極した真空部分からなり 1 秒ほどの寿命を持つ¹. また特異吸着イオンとしてプロトン同様の働きをする. ここでは MHD 電極上に形成したイオン空孔層にたいする生成気泡への吸着と 輸送の効果について検討する.

3. 実験方法 MHD 電極として縦 10.5 mm, 横 5 mm, 長さ 22 mm の通路内に白金版を埋め込んだものを用い, 照合極には白金線を使用した. 電解液には 1 molm⁻³硫酸溶液を用いた. 電解槽には直径 25 mm のアクリル製容器に電 解液 7.5 ml を入れて使用した. 少量の溶液は生成したイオン空孔と共に MHD 電極通路内を短時間で巡回するので 電極上に高濃度の空孔層が形成される. 磁場印加は東北大金研の 15 T まで励磁可能な冷凍機冷却型超伝導磁石 (15T-CSM)により行った.

4. 結果 図 2 に 15 T の磁場におけるカソード反応(水素発生)とアノード反応(酸素発生)の場合の電位掃引(1 mVs⁻¹)による電流応答を示す.気泡吸着とともに鋭く立ち上がった水素電流は急激な気泡離脱により一旦減少したあと振動しながら増加する.図3には電流掃引(0.2 mAs⁻¹)による MHD 電極のセル電圧変化を示す.15 T では水素気泡吸着による抵抗によりセル電圧は電流とともに上昇し0.4 A 付近で大規模な気泡離脱による急激な電圧上昇と振動が生じる.これは空孔層の水素気泡保持輸送機能が一気に失われる結果と考えられる.

(1) A. Sugiyama, R. Morimoto, T. Osaka, I. Mogi, M. Asanuma, M. Miura, Y. Oshikiri, Y. Yamauchi, and R. Aogaki, "Lifetime of Ionic Vacancy Created in Redox Electrode Reaction Measured by Cyclotron MHD Electrode", *Sci. Rep.*, 6, 19795 (2016).

謝辞 本研究の一部は, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題(17H0052)および物 質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた.



Fig.1. MHD electrode.



Fig. 2. Current vs. potential plot at 15 T. a, Hydrogen-gas evolution; b, Oxygen-gas evolution. Potential was swept in 1 mV s⁻¹.



Fig. 3. Cell voltage vs. current plot at 15T. Current was swept in 0.2 mA s⁻¹.

ホログラフィック干渉計を用いた磁場中銅電析における Cu²⁺濃度分布

〇齊藤貴樹¹, 西川慶², 松島永佳¹, 上田幹人¹(北大院工¹, 物質・材料研究機構²)

In-situ observation of Cu²⁺ concentration distribution near electrode interface by holographic interferometric microscopy during Cu electrodeposition in magnetic field <u>Takaki Saitoh¹</u>, Kei Nishikawa², Hisayoshi Matsusima¹ and Mikito Ueda¹ (¹ Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ., ²National Institute for Materials Science)

1. 目的

近年、超小型・高速化を目指した AI チップ等のめっき微細配線技術に代表されるように、めっき膜の表面 形態の高精度な制御が求められている。めっき膜の表面粗さを誘発する要因として、電極近傍における金属 イオンの拡散層の不均一性が挙げられている[1]。さらに、めっきによるイオン消費速度が、拡散や対流のよ うな物質輸送による供給速度を上回りカソード近傍での金属イオンが枯渇することで、デンドライト成長に 発展し、非常に表面が荒れた析出形態となる。その解決策として、我々は磁場を用いた撹拌に着目している [2]。めっき中に磁場を印加することで、金属イオンにローレンツ力が働き磁気対流(MHD 対流)が発生す る。通常の強制対流とは異なり、MHD 対流では電極近傍にまで効果的に電解液を撹拌するので、均一なめっ き膜が得られると期待される。そこで本研究では MHD 対流の影響を調べるため、めっき中におけるカソー ド近傍の金属イオンの濃度変化を、ホログラフィックレーザー干渉顕微鏡を用いてその場観察した。

2. 実験

電解液は CuSO₄水溶液 (0.1~0.5 mol L⁻¹)を用いた。カソード及びアノードには厚さ 50 µm の銅箔を用い、 その断面を研磨後、酸洗浄し電極として用いた。めっき実験は、ポテンショスタット(北斗電工製、HSV-110) を用いて定電流電解(10 mA cm⁻²)で行い、実験温度は室温とした。磁場はドーナツ型のネオジム磁石(100~180 mT)を用い、カソードに対して垂直方向に磁場を印加し、電極面に平行に MHD 対流が流れるようにした。め っき中の Cu²⁺濃度測定には、ホログラフィックレーザー干渉顕微鏡(Lyncee Tec, DHM- T1000)を用いた。この 干渉顕微鏡を利用することで電極近傍における光学位相差を検知し、イオン濃度に応じた光路長の変化から Cu²⁺濃度を求めた。

3. 結果および考察

干渉顕微鏡により、前回報告した磁場無しの結果と同様に[3]、磁場中でもカソード表面付近の位相が時々 刻々と変化する様子が観察された。Fig. 1 は実験開始 40 s後に記録された、位相分布状態である。右側の溶 液から左側のカソード表面に向かって、Cu²⁺濃度が減少し厚さ 400 µm 程度の拡散層が形成されることが分か った。Fig.2 は磁場印加の有無による、カソード表面における Cu²⁺濃度の時間変化を示す。磁場無しでは、約 110 秒後に表面濃度は 0 になりデンドライト成長が見られた。一方、磁場を印加すると MHD 対流により Cu²⁺ の物質移動が促進され、表面濃度は約 0.06 mol L⁻¹で定常状態になり不均一なめっき成長は見られなかった。

参考文献

- [1] K. Nishikawa, Y. Fukunaka, E. Chassaing, M. Rosso, *Electrochim. Acta* 100 (2013) 342.
- [2] H. Takahashi, H. Matsushima, M. Ueda, J. Electrochem. Soc., 164 (2017) H5165.
- [3] 齊藤貴樹, 西川慶, 松島永佳, 上田幹人, 電気化学会第 84 回大会, (2017) 1 J26



Fig.1 Phase distribution interferometry near cathode surface after 40 s Cu electroplating in a magnetic field.



Fig. 2 Transient behavior of and Cu^{2+} concentration with (blue symbol) and without a magnetic field (black symbol).

CIO₂/CIO₂-系可逆電極反応

〇神崎 愷^{1,3}, 佐藤 生男¹, 鈴木 憲子²(神奈川工科大¹、昭和薬大², エイブル・バイオット³)

Reversible Electrode Reaction of ClO₂/ ClO₂⁻

Yasushi Kanzki,^{1,3} Ikuo Satoh,¹ Noriko Suzuki,² (Kanagawa Inst. Tech.,¹ Showa Pharm. Univ.,² Able-Biott Co. Ltd.³)

1. 目的

塩素は -1 価から+7 価までの原子価を取り+1 価以上の塩素化合物は全て準安定である。これらのうち塩素 +4 価の二酸化塩素 (ClO₂)の電気化学的な酸化・還元挙動は殆ど報告されていない。前報において AgClO₂/Ag 系の標準電極電位を決定した¹⁾。本研究では ClO₂ と ClO₂の間の電極反応の可逆性を調べた。

2. 実験

CIO₂ 源として亜塩素酸ナトリウム(NaClO₂: 関東化学)、CIO₂ 源として、CIO₂ 発生用錠剤(セルトーレ TG[®]: エイブル・バイオット)を用いた。これらの試薬を用いて電流-電位曲線、サイクリックボルタモグ ラム、電流効率などの電気化学的測定を行った。pH 調整には個々の pH に対応した緩衝液を使用した。

3. 結果および考察

NaCl を支持電解質とし、NaClO₂を含む水溶液中での白金電極の電流-電位曲線を Fig. 1 に示す。ClO₂ は水 溶液中で+3 価の ClO₂・の電解酸化により容易に生成させることができる(曲線 B \leftrightarrow A)。支持電解質のみの 溶液では D \leftrightarrow C の曲線が得られ、C は塩素発生、D は水素発生で、0 V 付近より卑の電位で観測される還元 電流は酸素分子の還元を表す。図から ClO₂・の酸化により得られる ClO₂ には殆ど Cl₂ は含まれず、純度の高 い ClO₂を得ることができることが分かる。一方、ClO₂・を電解還元した場合、水素はほとんど発生せず、ま た次亜塩素酸(ClO⁻)も発生せず、直接 Cl⁻が生成することが明らかになった。+3 価の ClO₂⁻ および +4 価 の ClO₂ はいずれも準安定物質で、ClO⁻ / ClO₂⁻ / ClO₃⁻ の 3 種とも状態図中ではほぼ同じ領域に存在し、また ClO₂ は超強酸性領域にごく僅かな範囲で準安定領域を持つ。しかし Fig.1 の結果は、ClO₂/ClO₂⁻ 系は 2 V 以 上の電位範囲で他の原子価を含まないことを示している。



Fig.1 (left) Over view of the current-potential curve of Pt in aqueous solution of $NaClO_2(\bigcirc)$ and $NaCl(\bigcirc)$ Fig.2 (right) Cyclic voltammograms of the reduction of ClO_2 to ClO_2^- on Pt in various buffer solutions

Fig. 2 はセルトーレ錠剤を溶かすことにより生成した ClO₂ の還元反応を種々の pH で測定したサイクリック ボルタモグラムを示す。反応式から予想されるようにこの反応は pH 依存性ないことが分かった。またこの 反応は 1 電子移動反応と考えられ、その半波電位 (≒標準電位)から、標準電極電位は+0.939 V vs. NHE で、 化学ポテンシャルから計算した値²⁾ 1.160 V とほぼ一致したが、やや卑であった。

一方、Fig.2の還元電流は約0Vの電位範囲まで他の原子価による還元反応を含まず、ほぼ平坦な限界拡散 電流を示した。この限界拡散電流の測定からClO2の分解速度を調べた。ClO2の分解を次式の不均化反応

 ClO_2 + OH \rightarrow 1/2ClO₂ + 1/2ClO₃ + H₂O · · · · · (1) と仮定し、分解反応の pH 依存性を調べた。その結果、ClO₂ の濃度の時間変化は一次反応の曲線に一致し、 また [OH] に対しても一次反応の曲線に一致、(1) 式が妥当であることを示した。

1) Y. Kanzaki, I. Satoh, Y. Kitazawa, and Y. Ishikawa, *Electrochemistry*, 85 (6), 2017.

2) M. Pourbaix, "Atlas D'Equilibres Electrochimiques", Gauthier- Villars (1963).

ビオロゲン濃厚溶液のボルタモグラムと自己電子交換反応の解析

〇田原 弘宣,池田 知弥,浦川 洸郁,相樂 隆正 (長崎大院工)

Voltammogram and electron self-exchange reaction analysis of concentrated viologen solution <u>Hironobu Tahara</u>, Tomoya Ikeda, Hirofumi Urakawa, Takamasa Sagara (Nagasaki Univ.)

1. 目的

高濃度のレドックス種からなる溶液系の電子やホールの輸送には、レドックス種そのものの物質輸送の他 に、レドックス種間の電子やホールのホッピングの寄与が現れる。1 M 以上のレドックス種濃厚溶液の場合 には、レドックス種自身が溶媒として振舞い、さらにレドックス種がイオン性の場合は電解質としても振舞 う。電気化学デバイスでは、そのようなレドックス種濃厚溶液のレドックス過程の解析は重要であるにもか かわらず、レドックス種間の電子移動反応や電極反応の理解は進んでいない。そこで本研究では、ビオロゲ ンをレドックス種とした濃厚溶液のレドックス応答を解析し、レドックス種の拡散や電子ホッピングについ て考察を行った。

2. 実験

メチルビオロゲンジクロリド(MV)をエチレングリコール(EG)とグリセリン(GL)に溶解させた。*iR* ドロップ を避けるために金マイクロ電極($r = 4.4 \mu m$)を用いた。参照極にはバイコールガラスで液絡した Ag/AgCl/sat'd KCl EG もしくは GL 溶液を、対極には金コイルを用いた。CV から得られる見かけの拡散係数(D_{app})は、限 界電流値から斉藤の式 $I_{lim} = 4rFCD_{app}$ を用いて算出した。また、電子ホッピングの速度を評価する目的で、 MV ラジカルカチオンの電子スピン共鳴(ESR)スペクトルも測定した。MV ラジカルカチオンは、ジチオナイ トを用いた化学還元によって発生させた。ESR スペクトルの解析は、Liouville 方程式に基づいたスペクトル シミュレーションによって行った。線幅解析から得られた 2 次の電子ホッピング速度定数 k_{ex} を見積もり、 Dahms-Ruff モデルを用いた電子ホッピング拡散係数($D_{ex} = \delta^2 k_{ex} c/6, \delta$ はビオロゲン間の距離, c は MV の酸化 体の濃度)と D_{app} を比較した。

3. 結果および考察

Fig. 1.に、典型的な CV と ESR スペクトルを示した。実験で得られた CV はシグモイド線形であることが確認できた。実験のシグモイド波形(Fig. 1a)は、Digisim ソフトウェアによるシミュレーション波形(Fig. 1b)に比べて、中点電位付近の勾配が急峻である。得られた CV 波形の中点電位付近について、見かけの反応電子数 n_a をパラメータとした以下の Nernst 型の関数:

$$\log \frac{i_{\lim} - i(E)}{i(E)} = \frac{n_a F(E - E^{\circ *})}{2.303 RT}$$

に当てはめたところ、Fig. la について $n_a = 1.55$ が得られた。 $n_a > 1$ であることは、MV の還元に伴って、還元がさらに起 こりやすくなるということを意味している。CV が対称な シグモイド形状であるため、電極表面で非平衡であるとは 考えにくい。現時点では、MV 還元体が増加するほど見か けの拡散係数が増加するためであると考察している。ESR スペクトルは、MV ラジカルカチオンの超微細構造が見ら れないシングレットスペクトルが得られ、電子ホッピング の寄与が認められた。 k_{ex} から D_{ex} を見積もったところ、1.7 ×10⁻⁸ cm²/s が得られた。CV から見積もられる拡散係数を 越えてしまったが、これは、電子ホッピングが物理拡散に



Fig. 1. a), b) Cyclic voltammogram of MV in GL (c = 1 M, 303 K, 0.5 mV/s). a) experimental CV, and b) digital simulation CV of microelectrode ($D = 3.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, k = 0.02 cm/s). c), d) ESR spectrum of MV in GL (c = 1 M, 298 K). a) experimental spectrum and d) simulated spectrum ($k_{\text{ex}} = 1.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).

よって2つの MV 同士が衝突する必要があり、物理拡散が律速しているため、矛盾するものではない。

酸素ナノバブル水の効果と作用メカニズムの検討

〇小浦 節子¹, 並木 琢磨¹, 上田 勝義², 杉山 暁史², 徳田 陽明³ (千葉工大¹, 京大², 滋賀大³)

The Study of the Effect and Mechanism of Oxigen Nano Bubble Water <u>Setsuko Koura</u>,¹ Takuma Namiki,¹ Yoshikatsu Ueda², Akishi Sugiyama², and Youmei Tokuda³ (Chiba Inst. Tech.,¹ Kyoto Univ.², Shiga Univ.³)

1. 目的

ナノバブル水は非常にユニークな特性を有し、医療分野や農業・漁業分野、環境分野において活用されつ つある。しかしながら、その作用メカニズムや構造に起因する基本特性などは明らかにされていない。 そこで本報告では、酸素ナノバブル水を作製し、植物に対する生理活性効果を確認するため、カイワレ大 根の生育状態の観察を行うとともに、基礎物性を調べることで、作用メカニズムの考察を試みた。

2. 実験

2.1 酸素ナノバブル水の作製方法

小型ナノバブル生成装置(サンスター(㈱製)を用いて、気液混合せん断方式により酸素ナノバブル水を作製した。酸素ナノバブルを導入する水には、超純水装置(日本ミリポア製)で作製した純水を用いた。純水1Lに対し、99.99995%酸素を0.45L/minで流しつつ回転数4000rpmで10min処理することで酸素ナノバブル水を調整した。

2.2 カイワレ大根の生育

カイワレ大根の種子をスプラウトポットに 50 粒並べ、酸素ナノバブル有無の純水および(純水+肥料)の 4 種類の水を使用して、種子の発芽状態の違いや生育状態の違いを調査した。種子を撒いた後、暗所に 3 日 間置き、発芽状態を調べた。また、発芽から 12 日後のカイワレ大根を地上部と毛根部に切り分け、それぞれ の新鮮重量と乾燥重量を測定することで、成長の差を確認した。

2.3 基礎物性の測定

酸素ナノバブル有無の純水について、溶存酸素量、pH, 電気伝導度、ゼータ電位等の基礎物性について経時変化を調べた。

3. 結果および考察

種まき3日後の発芽率を調べた結果、純水では68%であっ たが酸素ナノバブルを含有させることで76%と高い発芽率を 示した。また、発芽12日後の根の乾燥重量を測定した結果、 図1に示すように、肥料を入れた場合、入れない場合のどち らにおいても酸素ナノバブル水を用いた方が重量増となるこ とがわかった。外観観察では、酸素ナノバブル水を用いると 茎が倒れることなく高く成長していた。すなわち、カイワレ 大根の生育に酸素ナノバブルが大きく影響を及ぼし、生育ス ピードを増大と茎の強度の増大に効果を示すことが分かった。



そこで、酸素ナノバブル水のどのような特性がカイワレ大根の成長に影響を及ぼすのかを考えるため、溶 存酸素濃度、pH、電気伝導度、ゼータ電位などの測定を行った。溶存酸素量を測定した結果、純水に比べ酸 素ナノバブル水の溶存酸素量は著しく大きな値を示した。経過日数とともにその値は減少して純水の溶存酸 素量に近づくが、数日間、溶存酸素量が高い値を示し、微細な酸素がカイワレ大根の根から吸収され、成長 スピードの増大に繋がったものと考えられた。また、酸素ナノバブル水のゼータ電位は負の値を示すことが 分かった。カイワレ大根の肥料として液体肥料を用いたが、一般的に肥料は水中で正電荷を帯びたクラスタ ーとして存在していると考えられている。一つの考え方として、負に帯電した酸素ナノバブルが正電荷の肥 料のクラスターに作用し、微細化させるなどして肥料の吸収が促進された可能性もある。今後、酸素ナノバ ブルと肥料の作用メカニズムや根からの吸収メカニズムを明らかにしていきたい。

(1) Shu Liu, Yoshinori Kawagoe, 'Yoshio Makino Seiichi Oshita, Chemical Engineering Science, 93, 250 (2013)

環状構造を持つスルホニルアミドアニオンを構成要素とするプロトン性 有機イオン柔粘性結晶の合成とイオン伝導性の評価

加藤 昌杜¹, 〇守谷 誠¹, (静岡大¹)

Synthesis and ion conductivity of protic organic ionic plastic crystals with cyclic sulfonylamide anion Masato Kato,¹ and <u>Makoto Moriya</u>¹ (Shizuoka Univ.¹)

1. 目的

燃料電池のコスト低減と大規模普及に向け,中温無加湿条件下における電池作動を可能にする新規固体電 解質材料の開発が求められている.このような固体電解質の候補の一つとして,有機イオン柔粘性結晶への 関心が高まっている.柔粘性結晶とは,固体と液体の中間相であり,結晶格子中で構成要素が位置の秩序を 保ちながら,配向秩序は失った状態を指す.近年,我々は環状構造を持つスルホニルアミドアニオン [N(SO₂CF₂)₂CF₂]⁻ (CPFSA)をテトラアルキルアンモニウムイオンと組み合わせることにより,-30 ℃ から 250 ℃にわたる広範な温度域に柔粘性結晶相を有する試料を得ることに成功している¹.本研究ではこの知見 をもとに,構成要素にプロトンを有する新規有機イオン柔粘性結晶を合成し,結晶構造解析とイオン伝導性 の評価を行った。¹.

2. 実験



ジエチルエーテルに HCPFSA を溶解させ,等モル量のアミンを加え白色粉末を得た(eq 1). この白色粉末を トルエン/THF の混合溶媒を用いて再結晶することにより,生成物を無色透明の単結晶として得た. 生成物の 分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした. また示査走査型熱量測定(DSC)により相転移挙動を評 価した. イオン伝導性の測定には,結晶を粉砕し真空下で十分に乾燥させた後,円盤状に加圧成型した試料 を用いた. グローブボックス中で密閉型二極式セルに試料を導入し,金電極を用いて交流インピーダンス測 定を行うことによりイオン伝導度を算出した.

3. 結果および考察

アミンとしてピペリジンを用いた際,生成物としては[C₅H₁₀NH₂][CPFSA]が得られた.単結晶 X 線構造解析を -120 °C で行うことにより, [C₅H₁₀NH₂][CPFSA]がFig. 1 に示す分子構造を有していることを明らかにした. CPFSA とピペリジニウムカチオンはともに六員環構造をもつが,両者ともに椅子型配座をとっている. DSC 曲線からは,得られた試料が148 °Cから217 °Cという中温領域に相当する温度域に柔粘性結晶相を有することを示唆する結果を得た. この試料を密閉セル中にとることにより, 無加湿条件下でのイオン伝導性を評価したところ,柔粘性結晶への相転移点が起きていると思われる150 °C の領域で伝導性が確認され,200 °C ではその値が7×10⁻⁶ S cm⁻¹程度となることを確認した.



Fig. 1. [C₅H₁₀NH₂][CPFSA]の結晶構造 (C: gray, N: pale blue, O: red, F: pale green, S: yellow, Hydrogen atoms are omitted for clarity.)

(1) M. Moriya, T. Watanabe, W. Sakamoto and T. Yogo, RSC Adv. 2, 8502 (2012).

18-crown-6 を用いるヒドロニウム溶媒和イオン液体の基礎物性

O北田 敦¹, 竹岡 駿¹, 近都康平¹, 深見一弘¹, 才村正幸², 永田 崇², 片平正人², 邑瀬邦明¹ (京大 院工¹, 京大エネ研²)

Basic Properties of Hydronium Solvate Ionic Liquid Using 18-crown-6 <u>Atsushi Kitada</u>,¹ Shun Takeoka,¹ Kohei Kintsu,¹ Kazuhiro Fukami,¹ Masayuki Saimura,² Takashi Nagata,² Masato Katahira,² and Kuniaki Murase¹ (School of Eng., Kyoto Univ.,¹ Inst. of Adv. Energy, Kyoto Univ.²)

1. 目的

イオン液体の分類は、非プロトン性イオン液体、プロトン性イオン液体、 溶媒和イオン液体、無機イオン液体の4種類とされる¹. 我々はプロトン 性かつ溶媒和イオン液体である、ヒドロニウムイオン(H_3O^+)をクラウンエ ーテル18-crown-6(18C6)で溶媒和した、ヒドロニウム溶媒和イオン液体の 合成について報告してきた^{2,3}. 構造式は[H_3O^+ ·18C6]Tf₂N (Tf = CF₃SO₂)で ある (Fig. 1). また、酸性度を評価したところハメットの酸度関数で H_0 = -4.4 と強い酸性を示すことを明らかにした⁴. しかしその強酸性の起源は 自明でない、今回強酸性の発現機構について知見を得るために、パルス磁 場勾配 NMR 測定を行い自己拡散係数, 輸率およびイオン性を見積もった.



Fig. 1. Schematic structure of a hydronium solvate ionic liquid $[H_3O^+ \cdot 18C6]Tf_2N$.

2. 実験

測定装置は JNM-ECA600 FT NMR (JEOL)を用い,温度 75 °C の溶融[H₃O⁺·18C6]Tf₂N について測定した(融 点は 68-70 °C). 外部標準は重 DMSO (99.9at% D, Aldrich)とし,NMR チューブとして二重筒型(シゲミ,SC-002)を用いた. H₃O⁺, 18C6 の自己拡散係数測定を ¹H NMR, Tf₂N⁻のそれを ¹⁹F NMR を用いて行った.磁場 勾配パルス幅 δ = 8 ms,拡散時間 Δ = 0.1 s,磁場勾配パルス強度 g = 0.02–0.3 T m⁻¹ にて測定した.

3. 結果および考察

75 °CにおけるH₃O⁺, 18C6, およびTf₂N⁻の自己拡散係数 は、それぞれ3.6×10⁻⁷ cm² s⁻¹, 2.4×10⁻⁷ cm² s⁻¹, 2.6×10⁻⁷ cm²s⁻¹と見積もられた. プロトン輸率は0.58であり, プロ トン伝導度は1.37 mS cm⁻¹と見積もられた.また、イオン 性はNMR測定から $\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR} = 0.53$, Walden plotからは $\Lambda_{imp}/\Lambda_{ideal} = 0.44$ であり, good ionic liquidといえる. 上記の ように、リガンドである18C6よりも溶媒和されているヒ ドロニウム由来のプロトンの方が1.5倍速く移動するの で、ホッピング機構をもつことがわかった.これは、リガ ンドと中心金属イオンの自己拡散係数が同じでビークル 機構のみ発現する従来の溶媒和イオン液体とは異なる. また、NMRやラマン分光において中性分子に由来するピ ークが観測されていないことから, プロトン性イオン液 体におけるホッピング機構とも異なる. 中性分子は不在 であるが、18C6-H₃O⁺間に3つ水素結合があり水素結合ネ ットワークが発達していると考えられること、および配 位子交換が速いことが、ホッピング機構および強酸性の 発現に関与すると推察している.



Fig. 2. Plots of echo signal attenuation on the basis of the Stejskal equation for 18C6 (red circles), Tf_2N^- (blue circles), and H_3O^+ (black circles).

(1) C. A. Angel, Y. Ansari, and Z. Zhao, *Faraday Discuss.*, **154**, 9 (2012).
(2) 竹岡 駿,北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明, 電気化学会第 83 回大会, 1B29 (2015).
(3) S. Takeoka, A. Kitada, K. Fukami and K. Murase, *ECS Trans.*, **75**(15), 239 (2016).
(4) 北田 敦,竹岡 駿, 深見一弘, 邑瀬邦明, 第7回イオン液体討論会, 1012 (2016).

N-アルキルイミダゾール - アルキルカルボン酸系擬プロトン性イオン液体の 特異的プロトン伝導機構

〇渡辺日香里,荒井奈々,野崎永莉香,梅林泰宏(新潟大)

Specific proton conduction mechanism for *N*-alkylimidazole-alkylcalboxylic acid *pseudo*-protic ionic liquids <u>Hikari Watanabe</u>, Nana Arai, Erika Nozaki and Yasuhiro Umebayashi (Niigata Univ.)

1. 目的

われわれは、N-メチルイミダゾール C₁Im やイミダゾール hIm と酢酸 C₁COOH の等量混合液体がイオン 伝導性を示すにも関わらず、液体中には、ほぼ電気的中性分子だけしか存在しないことを明らかにし、この ような液体を擬プロトン性イオン液体 *p*PIL と呼んでいる。¹ *p*PIL は Arrhenius 電離説に基づく静的酸解離を 伴わないにもかかわらずプロトン伝導しており、水溶液中での Grötthuss 機構のような特異的なプロトン伝導 が示唆される。一方、比較的長いアルキル鎖を持つイオン液体は、ナノ相分離と呼ばれる極性部ドメインと 非極性ドメインからなる不均一な液体構造を持つことがよく知られている。^{2.3}本研究は、比較的長いアルキ ル鎖をもつ N-アルキルイミダゾール C_nIm やアルキルカルボン酸 C_mCOOH からなる *p*PIL のプロトン伝導機 構を明らかにするため、イオン導電率および粘性率、密度測定に加え、Raman 分光実験および磁場勾配 PFG NMR 実験を行ったので報告する。

2. 実験

[C_nIm][C₁COOH] (n = 4, 8, 12) および [C₁Im][C_nCOOH] (m = 3, 7) は、原料を脱水・蒸留後、Ar 雰囲気下で等 量混合して得た。イオン伝導率は交流インピーダンス法で測定した。粘性率測定にはAnton Paar 製の SVM3000 を用いた。Raman スペクトルは JASCO RMP510 を用いて測定した。PFG NMR 法は、シゲミ製二重試料管 DMS-005V を使用し、Agilent 社製 NMR system700 を用いて測定した。

3. 結果および考察

[C_nIm][C₁COOH] および [C₁Im][C_mCOOH] の Raman スペクトルは、それぞれ C_nIm 分子と C₁COOH 分子、 C₁Im 分子と C_mCOOH 分子の Raman バンドに 帰属でき、[C_nIm][C₁COOH] および [C₁Im][C_mCOOH] 中には電気的中性分子が大過剰存在することがわか った。これらはいずれも有意なイオン伝導性を示す擬 プロトン性イオン液体であり、イオン種濃度を考慮し た Walden plots を Figure 1 に示す。[C₄Im][C₁COOH] お よび [C₁Im][C₃COOH] は、特異的なプロトン伝導が示 唆される superionic 領域、つまり、理想 Walden 線 (図 中の対角線)の上部にプロットされた。一方、 [C_nIm][C₁COOH] (n = 8, 12) および [C₁Im][C_mCOOH] (m = 7) は理想 Walden 線よりも下にプロットされた。 [CnIm][C1COOH] および [C1Im][CmCOOH] の各水素 の自己拡散係数では、いずれもC_nIm の自己拡散係数 が C_mCOOH のそれよりも大きく、C_nIm が C_mCOOH より速く拡散することがわかった。さらに解離可能な 水素の自己拡散係数は CmCOOH と同程度かそれより 小さく、特異的なプロトン伝導機構が示唆された。



Figure 1. Temperature dependence of Walden plot for $[C_nIm][C_1COOH]$ and $[C_1Im][C_mCOOH]$

(1) H. Doi, X. Song, B. Minofar, R. Kanzaki, T. Takamuku and Y. Umebayashi, Chem. Eur. J. 19, 11522 (2013)

- (2) J. N. A. C. Lopes and A. A. H. Pádua, J. phys. chem. B 110, 3330 (2006).
- (3) A. Triolo, O. Russina, H-J. Bleif and E. D. Cola, J. phys. chem. B 111, 4641 (2007).

環状スルホニルアミドアニオンを持つリチウム塩を用いた分子結晶の合成と伝導性の評価

〇多湖裕輔, 守谷誠 (静岡大)

Synthesis and conductivity of novel molecular crystals using lithium salt with cyclic sulfonylamide anion Yusuke Tago, Makoto Moriya (Shizuoka Univ.)

1. 目的

一般に分子結晶は格子内に分子が密に充填されているため、イオンが拡散するための空隙が限られており、 イオン伝導体としては機能しないと考えられてきた¹。一方、我々は分子の自己集積化と結晶化により形成す る秩序構造を利用し、選択的にリチウムイオンが拡散するイオン伝導パスの構造を構築することにより、イ オン伝導性を示す分子結晶を得ることに成功している²。この分子結晶はリチウムイオン、対アニオン、有機 基質を構成要素としている。対アニオンにはスルホニルアミド基を有し高い解離度を持つ鎖状アニオン {N(SO₂CF₃)₂}-(TFSA)を用い、有機基質の種類を系統的に変化させることにより、伝導パスの構造を制御して きた。ただし、伝導パスの構造は有機基質の種類だけでなくアニオンの立体的特徴と電子的特徴にも影響を 受けると考えられる。そこで本研究では、アニオンの立体的構造が伝導パスの構造とイオン伝導性に及ぼす 影響について知見を収集するため、TFSA アニオンと類似の電子的特徴を有しながら分子運動が制限された 形を持つ環状アニオン {N(SO₂CF₂)₂CF₂}-(CPFSA)を用いて、ジアミンとの反応により新規分子結晶を合成し、 その構造を明らかにするとともに伝導性を評価した。

2. 実験

アルゴン雰囲気下、トルエン中において LiCPFSA とジアミンをモル比 1:1 で反応させることにより、目 的とする分子結晶を無色透明の単結晶として得た。ジアミンとしてテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA) を使用した際には、[Li(CPFSA)(TMEDA)]2が得られた。単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにする とともに、示差走査熱量分析(DSC)、交流インピーダンス測定により物性を評価した。

3. 結果および考察

合成した新規分子結晶[Li(CPFSA)(TMEDA)]₂(1)と、既報の[Li(TFSA)(TMEDA)]₂(2)³の結晶構造を Fig. 1 に 示す。化合物 1 は、二核構造を有しておりそれぞれのリチウムは四面体構造と三方両錐構造であった。一方、 化合物 2 は二核構造を有しているがいずれのリチウムも三方両錐構造であった。この構造の違いは、CPFSA アニオンが環状構造であり配座自由度が制限され cis 体に対応した構造しかとれないことに対して、TFSA ア ニオンは鎖状であるため trans 体と cis 体の両者をとることができる配座自由度の違いに起因していると考え られる。化合物 1 における四面体構造をとるリチウムの Li-N と Li-O の平均距離は 2.03 Å と 1.96 Å であり、 三方両錐構造をとるリチウムは 2.15 Å と 2.08 Å であった。なお化合物 2 の Li-N と Li-O の平均距離は 2.10 Å と 2.09 Å である。また、化合物 1 の融点は 74.0 ℃ であり、化合物 2 より約 50 ℃ 低くなっていた。Fig. 2 よ り化合物 1 は、55 ℃ において 2.67 × 10⁻⁵ S cm⁻¹ という伝導度を示していた。これより LiCPFSA を用いた分 子結晶でも結晶状態でイオン伝導性を発現することが確認された。またアレニウスプロットより化合物 1 の 活性化エネルギーは、77.0 kJ mol⁻¹ と算出された。



Fig. 1. 単結晶 X 線構造解析の結果 (a)[Li(CPFSA)(TMEDA)]2, (b)[Li(TFSA)Fig. 2. イオン伝導度測定の結果 (● [Li(CPFSA)
(TMEDA)]2, (Li: yellow, O: red, N: blue, S: orange, F: green, C: gray).(TMEDA)]2, (Li: Yellow, O: red, N: blue, S: orange, F: green, C: gray).

(1)「固体有機化学」 小林啓二·林直人著 化学同人 第11章

(2) Moriya, M., Nomura, K., Sakamoto, W., Yogo, T. CrystEngComm. 2014, 16, 10512.

(3) M. G. Davidson, P. R. Raithby, A. L. Johnson, P. D. Bolton. Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 3445.

不定比リチウムーグライム錯体系溶媒和イオン液体中の Li 局所構造と液体構造

O荒井 奈々¹, 渡辺 日香里¹, 関 志朗², 野崎永莉香¹, 上野和英³, 獨古薫³, 渡邊正義³, 亀田恭男⁴, 梅林 泰宏¹(新潟大¹, 工学院大², 横浜国大³, 山形大⁴)

Lithium ion local structure and liquid structure in non-equimolar lithium-glymes solvate ionic liquids <u>Nana Arai</u>, ¹Hikari Watanabe, ¹ Shiro Seki, ² Erika Nozaki, ¹ Kazuhide Ueno, ³ Kaoru Dokko, ³ Masayoshi Watanabe, ³ Yasuo Kameda⁴ and Yasuhiro Umebayashi ¹ (Niigata Univ., ¹ Kogakuin Univ, ² Yokohama National Univ, ³ Yamagata Univ⁴)

1. 目的

溶媒和イオン液体(SIL)は、溶媒和された陽イオンまたは陰イオンとその対イオンからなり、室温でイオン 液体に似た特性を持つ¹。Li塩とトリグライム G3 (CH₃O-(CH₂CH₂O)₃-CH₃)の等量混合物は、Li-Glymes 錯体 系溶媒和イオン液体(SIL)と呼ばれ、渡邉らによって典型的な SIL として提唱されている²。Li-Glymes 錯体 系 SIL は、Li-S 電池で問題となるポリスルフィドの溶解がなく、電解液としての応用が期待されている. 一 方、G3 過剰 SIL を電解液とする Liイオン電池では、Li⁺と G3 が黒鉛へ共挿入され、これは電解液中のグラ イム活量に依存する³。 実際、Li塩過剰 SIL を電解液とする Liイオン電池は、充放電サイクル増加に伴う 界面抵抗の増加が抑えられる⁴。しかし、このような不定比 SIL 中の Li⁺ の局所構造は、明らかではない。 本研究は、不定比 Li-Glymes 錯体系 SIL 中の Li⁺ 局所構造を明らかにしたので報告する。

2. 実験

[LiTFSA]_x[G3]_(1-x) (TFSA: ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)アミド; *x* = 0.444, 0.477, 0.500, 0.526, 0.556)について、SPring-8 BL04B2 に設置された 2 軸回折計で高エネルギーX 線全散乱実験(HEXTS)を行った。 MD シミュレーションの力場は、Li⁺に Sohtens らの力場、TFSA に CLaP 力場を用いた。G3 は OPLS-AA 力場の部分電荷を改良し用いた。

3. 結果および考察

HEXTS による X 線構造因子 S(Q)は、TFSA を含むイオン液体 に特有な 0.9 と 1.4 Å⁻¹付近のピークを与えた。x の増加に伴い、 0.9Å⁻¹のピーク強度は、一旦増加したが減少に転じ、極大を示し た。MD シミュレーションから得た S(Q)と差動径分布関数 $r^2{G(r)}$ - 1} は、実験のこの傾向を再現した。Li-O (G3) および Li-O (TFSA)の 2 体相間関数では、第 1 ピークのピーク位置は x に依ら ないものの、x の増加に伴いピーク強度は Li-O(G3)では増加し、 Li-O(TFSA)では減少した。それぞれの配位数を x に対してプロッ トすると、LiTFSA 過剰の x> 0.5 では x の増加に伴い全配位数が わずかに減少し、これは G3 酸素の配位数減少が TFSA 酸素の配 位数増加より大きいことによる。このことは TFSA 酸素 1 個が 1 っ Li⁺に配位する際、複数の G3 酸素原子が脱離することを示す。 また、x=0.56 について Li-N(TFSA)の 2 体相間関数 $g_{LiN}(r)$ をカー ブフィッティングした結果を Fig.1 に示す。 $g_{LiN}(r)$ は 3.6、4.0 お よび 4.4 Åの 3 本のピークで再現でき、それぞれ Li(TFSA)2、二



座配位 TFSA および単座配位 TFSA と帰属できる。x の増加に伴い 3.6 と 4.4 Åのピーク強度が増加した。これは LiTFSA 過剰系で Li(TFSA)2や Li が TFSA で架橋されたオリゴマーが生成することを示唆している。当日は、Raman 分光実験から Li 周辺の局所構造に関して詳細に議論する。

(1) Angell, C. A. et al., Faraday Discuss. 154, 9-27 (2012).

(2) Tamura, T. et al., Chem. Lett. 39, 753-755 (2010).

- (3) Ueno, K. et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 8248--8257 (2015).
- (4) Seki, S. et al., RSC Advances, 6, 33043-33047 (2016).

'water-in-salt'リチウム電池電解液中のリチウムイオン局所構造と液体構造

O野崎永莉香¹,渡辺日花里¹,上野和英²,藤井健太³,荒井奈々¹,関志郎⁴,獨古薫²,渡邉正義², 亀田恭男⁵,梅林泰宏¹(新潟大¹,横浜国立大²,山口大³,工学院大⁴,山形大⁵)

Lithium ion solvation structure and liquid structure in 'water-in-salt' lithium battery electrolyte <u>Erika Nozaki</u>,¹ Hikari Watanabe,¹ Kazuhide Ueno,² Kenta Fujii,³ Nana Arai,¹ Shiro Seki,⁴ Kaoru Dokko,² Masayoshi Watanabe,² Yasuo Kameda⁵ and Yasuhiro Umebayashi¹ (Niigata Univ.,¹ Yokohama National Univ.,² Yamaguchi Univ., ³Kogakuin Univ.,⁴ Yamagata Univ.⁵)

1.目的

持続可能な社会実現には、高いエネルギー密度と安全性を兼ね備えた燃料電池・電池が不可欠である。次 世代リチウム電池電解液として安価で入手のしやすく安全な水の利用が期待されている。最近、Liイオン二 次電池電解液として'water-in-salt'と呼ばれる超濃厚電解質水溶液が報告された。^{1,2} 超濃厚 Li 塩水溶液中の Li⁺の局所構造や液体構造は MD シミュレーションにより議論されたものの、実験的な報告はない。本研究は、 超濃厚 Li 塩水溶液中の Li⁺局所構造を明らかにすることを目的として、中性子・X線全散乱実験、分子動力 学(MD)シミュレーション、および Raman 分光実験により研究したので報告する。

2. 実験

⁶Li 同位体濃縮炭酸塩を HTFSA (TFSA: ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)アミド) で処理し ⁶LiTFSA を得た。LiTFSA・3H₂O について、J-PARC MLF BL21 NOVA 分光器を用いて ⁶⁷Li 同位体置換中性子全散乱(NTS) を測定した。LiTFSA・*n*H₂O (*n* = 2.5, 3 and 4) について、高エネルギー X 線全散乱(HEXTS)実験および Raman 分光実験を行なった。HEXTS は SPring-8 BL04B2 2 軸回折計、Raman スペクトルは JASCO RMP510 を用いて 測定した。

3. 結果および考察

LiTFSA・3H₂OのNTS実験により同位体比の異なる2つの試料の差としてLi⁺の局所構造を反映する部分構造因子を決定し、これをフーリエ変換し、部分動径分布関数を得た。部分構造因子は、Li⁺に水が2分子、二座配位TFSAが1分子配位した平均構造で説明できた。LiTFSA・nH₂OのX線構造因子S(Q)(Q: 散乱ベクトル)は、1.0および1.4Å⁻¹付近にピークを与えた。LiTFSA モル分率 x_{LiTFSA} が大きくなるにつれ、いずれのピークとも高Q側にシフトしつつ、強度が増加した。MDシミュレーションは、密度とS'(Q)の実験値をよく再現し、MDシミュレーションからLi-O(H₂O)およびLi-O(TFSA)の2体相関関数、それぞれ g_{Li} -O(H₂O)およびLi-O(TFSA)の全配位数は、 x_{LiTFSA} が



Figure 1. The snapshot of Li⁺ local structure in super-concentrated solution

大きくなるにつれ増加した。これはLi⁺に 2 座配位する TFSA が増加するものの、H₂O は 1 分子しか脱離しな いことを示している。また、Li-N(TFSA)の 2 体相関関数には 3.8 Å付近にショルダーを伴う 4.3 Å付近にピー クが現れ、全配位数は、n = 4 で 1.5、n = 2.5 では 2.3 であった。よって超濃厚 LiTFSA 水溶液中には Fig. 1 に 示すような TFSA が Li を架橋するオリゴマーの生成が考えられる。Raman 分光実験では、LiTFSA 濃度が高 くなるにつれ TFSA 由来の 740 cm⁻¹付近の Raman バンドが高波数シフトした。これらの Raman バンドは、744, 746 および 748 cm⁻¹にピークをもつ 3 本の Raman バンドで説明でき、それぞれ遊離、接触イオン対、架橋 TFSA に帰属できる。

L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M.Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, and K. Xu, *Science*. **350**, 938 (2015).
 J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, C. Chiang, Y. Tateyama, and A. Yamada, *Nature Commun.* **7**, 12032 (2016).

ルイス酸性クロロアルミネート・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド混合イオン 液体中における Al(III)/AI 電極反応

〇片山 靖, 若山拓巳, 立川直樹, 吉井一記, 芹澤信幸 (慶大)

Electrode Reaction of Al(III)/Al in Lewis Acidic Chloroaluminate bis(trifluoromethylsulfonyl)amide mixed ionic liquids Yasushi Katayama, Takumi Wakayama, Naoki Tachikawa, Kazuki Yoshii, and Nobuyuki Serizawa (Keio Univ.)

1.目的

ルイス酸性クロロアルミネートイオン液体からアルミニウム(Al)の電析が可能であることは従来からよ く知られている¹.一方,bis(trifluoromethylsulfonyl)amide(TFSA⁻)をアニオンとする非クロロアルミネート イオン液体に大量の AlCl₃を加えることで Al の電析が可能であることが報告されているが²,イオン液体が 二相に分相するなど不明な点も多い.本研究では 1-butyl-3-methylimidazolium(BMI⁺)をカチオンとするルイ ス酸性クロロアルミネートイオン液体に BMITFSA を添加した混合イオン液体中における Al(III)/Al 電極反応 について検討した.

2. 実験

BMICl(関東化学)および昇華精製した AlCl₃(和光純薬工業)を所定のモル比で混合して BMICl-AlCl₃を 調製し, BMITFSA(関東化学)を添加した.作用電極には Cu または Al, 対極には Pt または Al, 参照極には 0.1 M AgCF₃SO₃ / BMPTFSA (BMP⁺ = 1-butyl-1-methylpyrrolidinium) に浸漬した Ag を用いた. 電解液の評価 には Raman 分光装置を用いた.

3. 結果および考察

AlCl₃のモル比 X(AlCl₃)が 1.2 から 2.0 の BMICl-AlCl₃ に BMITFSA を添加していくと無色透明のイオン液体が得られた が、BMITFSA の添加量が BMICl-AlCl3 中の[Al₂Cl₃]で約半分の モル数を超えると白濁した. Fig. 1 に X(AlCl₃)が 2.0 の BMICl-AlCl₃/BMITFSA 混合イオン液体中における Cu 電極のサイクリ ックボルタモグラムを示す. いずれの組成においても Al の析 出および溶解に対応するカソードおよびアノード電流がそれ ぞれ観測された. BMICI-AICl3 に対する BMITFSA の添加量が 増加するに従って, Al(III)/Al の電位が負の方向に変化したこと から BMITFSA の添加によって Al(III)/Al の電位を決定する [Al₂Cl₇] および[AlCl₄] の濃度が変化していることが示唆され た. また, BMICI-AlCl₃/BMITFSA 混合イオン液体の Raman ス ペクトルには 752 cm⁻¹に金属イオンに配位した TFSA⁻の SNS 対称伸縮に対応するピークのみが観測されたことから³, 遊離 した TFSA⁻は存在せず, 添加した TFSA⁻は全て Al³⁺に配位して いると考えられる. 各組成の BMICI-AlCl₄/BMITFSA 混合イオ ン液体中において Al 電極の浸漬電位から推定される[Al₂Cl₇] および[AlCl₄]「のモル比を求め, TFSA「の添加によって Al(III)/Al



Fig. 1. Cyclic voltammograms of a Cu electrode in BMICl-AlCl₃/BMITFSA at different compositions. The composition is given by the molar ratio of BMITFSA to BMICl-AlCl₃ ($X(AlCl_3) = 2$).

の電極反応に関与しない Al(TFSA)_nCl_{3-n} または[Al(TFSA)_nCl_{4-n}]で示される化学種が生成すると仮定すると、 BMITFSA の添加によって Al(TFSA)Cl₂が生成している可能性が示唆された.その生成反応は、 2[Al₂Cl₇]⁻ + TFSA → Al(TFSA)Cl₂ + 3[AlCl₄]⁻ (1)

2[Al₂Cl₇]⁻ + TFSA → Al(TFSA)Cl₂ + 3[AlCl₄]⁻ (1) で示され, [Al₂Cl₇]⁻と TFSA⁻のモル比が 2:1 の時に[Al₂Cl₇]⁻が全て消費されることから,このモル比を越える と反応(1)とは異なる反応によって不溶性の化学種が生成しイオン液体が白濁したと考えられる. 参考文献

- (1) R. T. Carlin, W. Crawford, and M. Bersch, J. Electrochem. Soc., 139, 2720 (1992), and references therein.
- (2) S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, 7, 111 (2005).
- (3) N. M. Rocher, E. I. Izgorodina, T. Rüther, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, T. Rodopoulos, M. D. Horne, and A. M. Bond, *Chem. Eur. J.*, **15**, 3435 (2009).

イオン液体-スパッタリング法を用いたナノ粒子合成の動的観察およびその考察

〇佐々木友弥¹, 津田哲哉¹, 上松太郎¹, 鳥本 司², 桑畑 進¹(阪大院工¹, 名大院工²)

Dynamic observation of nanoparticles preparation using ionic liquid-sputtering method <u>Tomoya Sasaki</u>,¹ Tetsuya Tsuda,¹ Taro Uematsu,¹ Torimoto Tsukasa² and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.,¹ Nagoya Univ.²)

1. 目的

当研究グループが開発したイオン液体-スパッタリング法は、添加剤を用いることなく簡便に金属ナノ粒子 を単分散で得られる手法である.本手法で合成したナノ粒子の粒径を決める因子として、イオン液体の物性 やカチオンとアニオンの種類¹、印加電圧やアルゴンガスの圧力などのスパッタ条件²に視点を置いてきた. しかし、スパッタリング中、つまりナノ粒子が形成されている過程を in situ に観察する方法論が無かった。 Au ナノ粒子は、プラズモン吸収によって濃い色を示すことに注目し、イオン液体への Au スパッタの様子を ビデオカメラ撮影してみると、スパッタリングの様子を動的に観察可能であることを初めて見出した。本発 表では、それを紹介をするとともに、得られた画像から粒子合成メカニズムの解明を試みた。

2. 実験

イオン液体に、Auのマグネトロンスパッタリン グを5分間行い、金ナノ粒子を合成した. 高純度 アルゴンガスを用いて、圧力を5Pa、電流値を40 mAとした.動画撮影は、正面および斜め上と鏡を 用いて下方向から行った. 正面および斜め上方向 からの撮影では、異なる大きさのガラス容器にイ オン液体を摺り切りまで入れたものを用いた. 下 方向からの観察は、イオン液体400 μLを2.5×2.5 cm²のガラス板に垂らしそれをガラス製の台の上 に置き、45°に固定した鏡を用いて観察した.



Fig. 1. Observation during Au spattering into ionic liquid. (a) frontal view. (b) downward view.

3. 結果および考察

Fig. 1. a,b に、1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide に Au スパッタリング中の正面および斜め上の観察写真を示す. 色が ついている部分はAuクラスターの吸光もしくはAuナノ粒子の表面プラズ モン共鳴による吸光で色づいている. Fig. 1. より、スパッタリングを行う とイオン液体に対流が起こることが分かった.この流れは、温度変化によ る対流と密度変化による対流であると考えられ、それを Fig. 2. に示した. 橙と紫の矢印の流れは以下のように説明できる.スパッタリングによりイ オン液体表面が加熱され、中心ほど温度が上昇する.温度が高いところほ ど表面張力が減少するため、温度が低い端方向に引っ張られる対流が生じ る.また、金ナノ粒子を含んだイオン液体は密度が上昇し、下降する流れが 生じると考えられる.対流のナノ粒子へ及ぼす影響を調べるため、容器の 大きさを変えたところ、大きい容器のほうが粒径と粒度分布が大きくなっ た. 容器が大きいほど、粒径成長しやすい表面から沈むまでの時間が長く なるからと考えられる. また、Fig. 3. からスパッタリング中には対流だけ ではなく、Au クラスターと Au ナノ粒子由来の色の濃い部分と薄い部分の パターンができることが分かった.これは、イオン液体表面で分散してい る金原子の集合による相分離が起き、高濃度相と低濃度相に分かれたから と考えられる.

1. Y. Hatakeyama, K. Judai, K Onishi, S. Takahashi, S. Kiumura, K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 2339 (2016).

2. Y. Hatakeyama, K. Onishi, K. Nishikawa, RSC Advances, 1, 1815 (2011).

Convection by change of temperature
 Convection by change of density



Fig. 2. Schematic image of flow of ionic liquid during Au sputtering into ionic liquid in frontal view.



Fig. 3. Image of Au sputtered ionic liquid which was observed from underneath using mirror.

K 会 場

第 2 日 2K04-2K28

逆電気透析発電用放射線グラフト陽イオン交換膜の水・イオン輸送特性

〇澤田真一¹,安川政宏²,比嘉 充²,前川康成¹(量研機構¹,山口大²)

Water and ion transport properties of the radiation-grafted cation exchange membranes for reverse electrodialysis <u>Shin-ichi Sawada</u>,¹ Masahiro Yasukawa,² Mitsuru Higa,² and Yasunari Maekawa¹ (QST,¹ Yamaguchi Univ.²)

1.目的

逆電気透析(Reverse Electrodialysis, RED)発電では、カチオン交換膜(Cation Exchange Membrane, CEM)とアニ オン交換膜(Anion Exchange Membrane, AEM)が交互に配置されたセルに海水と淡水を供給し、塩濃度差を駆動 力として海水側のNa⁺をCEM、CIをAEMを通じて淡水側に移動させることで電気を産生する。高出力発電 のためには、膜の電気抵抗が低いこと(高イオン伝導性)が最も重要である。また、長時間の高出力発電を行う には、海水側の塩濃度を高く維持する必要があり、そのため淡水側から海水側への浸透圧による水の膜透過 を抑制しなければならない。従って、電気抵抗が低く、かつ水透過量も少ない膜がRED発電には好適である。

我々は放射線グラフト法を駆使し、RED 発電用 CEM と AEM の開発を進めている。この手法の特長は、用いる基材高分子が膜の機械的強度を保持するために薄膜化できること、イオン交換基の導入量を任意に調節できること、などである。今回は、さまざまな条件で CEM を作製し、その電気抵抗と水透過流束を測定した。

2. 実験

<u>CEM の作製</u> エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体基材膜への γ 線前照射(10 kGy)、スチレン単独の グラフトまたはスチレンとジビニルベンゼン(DVB)架橋剤の共グラフト、スチレンユニットのスルホン化、 という手順で CEM を作製した。CEM のイオン交換容量(Ion Exchange Capacity, IEC)は中和滴定法で求めた。 <u>電気抵抗の測定</u> CEM を 2 室型セルの中央に配置し、左右両室を 0.6 mol/L の食塩水で満たした。交流イン ピーダンス法(振幅 0.1 V)により、膜と食塩水の合計抵抗 R_{SUM}を測定した。次に CEM を取り除き、食塩水の みの抵抗 R_{SALT}を同様に測定した。CEM の電気抵抗 R_{CEM} は以下の式から算出した: R_{CEM} = R_{SUM} - R_{SALT}。 <u>水透過流束の測定</u> CEM を 2 室型セルの中央に配置し、左室に 0.6 mol/L の食塩水、右室に純水を満たした。 左室に設置された目盛り付きキャピラリーを用いて、浸透圧によって右室から左室に透過する水の流量 ΔV を 測定した。水透過流束 F_w は以下の式から算出した: F_w = $\Delta V / S \Delta t$ (S: 膜透過面積 Δt : 透過時間)。

3. 結果および考察

放射線グラフト CEM の電気抵抗を IEC に対してプロットしたのが図1である。IEC の上昇とともに電気抵抗は急激に低下し、2.1 mmol/g の未架橋グラフト CEM において最小値 0.43 Ω cm²に達した。これは代表的な市販 CEM である CMX((株)アストム)の電気抵抗 2.6 Ω cm²と比較して 6 分の 1 という低い値である。低い電気抵抗の原因として、膜厚を 75 µm と薄くできたこと(CMX の膜厚は 168 µm)と、IEC を増やせたことの 2 点が挙げられ、どちらにも放射線グラフト法の利点が活かされている。高 IEC のグラフト CEM は、市販膜よりも高出力の RED 発電を達成できる可能性が見出された。また、DVB 架橋グラフト CEM は、未架橋グラフト膜よりも含水率が低いため、同 IEC でも電気抵抗は高かった。

図2に水透過流束とIECの関係 を示す。同程度のIECで比較する と、未架橋グラフトCEMは、膜厚 の薄さのため、CMXよりも遥かに 水透過流束は高かった。また流束は IECと共に上昇するが、DVB架橋 によって、同IECでも水透過を抑 制できることがわかった。今後、 RED発電に最適な電気抵抗と水透 過流束のバランスを検討する。

本研究は科研費(基盤(C) 16K06839) の助成を受けて実施された。



濃縮海水と下水処理水を用いた逆電気透析システムにおける電気化学特性と 運転条件との関係

O比嘉 充¹, 櫻田 朋之¹, 久野 雅弥¹, 垣花 百合子¹, 安川 政宏¹ (山口大院¹)

Relationship between electrochemical properties and operating conditions of a reverse electrodialysis system using brine from seawater desalination plant and sewage treated water <u>Mitsuru Higa</u>,¹ Tomoyuki Sakurada,¹ Masaya Kuno¹, Yuriko Kakihana¹ and Masahiro Yasukawa¹ (Yamaguchi Univ.,¹)

1. 目的

現在、エネルギー問題が深刻になる中で再生可能エネルギーが 注目されている。その中の1つに塩分濃度差エネルギー(Salinity Gradient Power: SGP)をイオン交換膜を用いて電力に変換する技術 である逆電気透析(Reverse electrodialysis: RED)発電システムがあ る。RED 発電はラボレベルの研究は多いが、実機サイズ規模で、 実際の海水や排水等を用いた実液系についても報告例がほとんど 無い。

そこで本研究では、ベンチスケール(総膜面積:40 m²)の RED 発電装置を用いて、海水淡水化施設から得られる濃縮海水と下水 処理施設から得られる下水処理水を高塩分濃度溶液、低塩分濃度 溶液としてそれぞれ用い、RED による発電性能を評価した。

2. 実験

RED スタックは有効膜面積: 0.1 m²、膜間距離: 0.6 mm の市販電 気透析装置 (AC10-200(株)アストム) を改良して用いた。陽

気透析装置 (AC10-200 (株) アストム) を改良して用いた。陽 **Fig. 1.** Net power, *P*_{net}, as a function of イオン交換膜/陰イオン交換膜は CMX/AMX ((株) アストム) を electric current in the RED system at various 用い、これを1対として200 対重ねた。海水淡水化施設の排出濃縮 flow rates of the RO brine and the sewerage 海水 (電気伝導率: 75~95 mS/cm) と下水処理水 (1.0~2.4 mS/cm) treated water.

を、ろ過装置を通して用いた。RED スタック内の電流値(*I*) と電圧値(*V*)の測定値から RED の発電出力 (グロス出力=*IV*)を算出した。高濃度側と低濃度側の供給流量の割合を固定($Q_{\text{brine}}/Q_{\text{sewage}} = 1$)し、供給流 量を変更して試験を行った。さらにポンプ効率は85%として、ポンプエネルギー(E_{pump})から、正味発電出 力($P_{\text{net}}=IV-E_{\text{pump}}$)を算出した。グロス出力と RED 正味出力と SGP の値から RED 発電効率を求めた。

3. 結果と考察

RED の発電時にはイオン透過で電流が生じるため RED スタック内の塩濃度は濃縮海水側で減少し、下水処 理水側で増加する。そのため RED 内の濃度差減少を抑えて出力を高めるためには高い供給流量が好ましい。 今回供給流量が最も高い 8 L/min、電流値が 1.5 A において最大グロス出力 21.9 W が得られた。

一方、高供給流量条件ではポンプエネルギーが増加するため、Fig. 1.にグロス出力からポンプエネルギー を差し引いた正味発電出力 (*P*_{net}) と供給流量との関係を示す。供給流量および電流値には最適条件が存在し、 濃縮海水と下水処理水の供給流量がそれぞれ 4 L/min、電流値が 1.5 A の運転条件において、最大の正味発電 出力 18.2 W (出力密度: 0.45 W/m²) が得られることが明らかとなった。これは海水淡水化施設及び下水処理 水場の最大排水量 (それぞれ約 50,000 m³/day) を、すべて今回と同条件の RED 電力に用いた場合、約 158 kWh の発電量に相当する。



疎水性アニオンを含む濃厚水溶液からの HCP 金属電析

〇井口翔太, 北田 敦, 安達 謙, 深見一弘, 邑瀬邦明 (京大院工)

Electrodeposition of HCP metal from concentrated aqueous solution containing hydrophobic anion Shota Inoguchi, Atsushi Kitada, Ken Adachi, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

1. 目的

めっき膜の表面形態や配向性は電析条件や浴条件、添加剤などで制御されている。めっき膜の構造制御の 基礎的な研究として、Pangarovらは配向性を核発生仕事量と結晶面に関係づけて論じ¹、鷺山らはめっき条件 の影響を過電圧の変化として整理している²。本研究では、水溶液の濃度調整による Cd²⁺および Zn²⁺カチオ ンの環境変化に伴う電析挙動、および電解液特性の調査を目的とした。Cd, Zn は HCP 金属であり、c 軸配向 により表面粗さの低減・耐食性の増加が報告されている³⁴。また、親水性・疎水性アニオンを用いて濃度変 化に伴う電析挙動と溶液特性の変化を調査した。

2. 実験

実験はすべて室温で行った。電気化学測定前に N₂ バブリングを 30 分行い、測定中も継続して行った。 親水性アニオンとして SO₄²⁻を、疎水性アニオンとし て bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (Tf₂N⁻; Tf = CF₃SO₂)を用いて濃厚水溶液を作製した。作用極は Cu 板、対極および擬参照極には対象の金属板 (Cd, Zn) を用いて、-0.2 V vs. metal で定電位電析を行い、濃 度をパラメータ (0.1–3.5 mol kg⁻¹)にして電析物の外 観、及び X 線回折測定により配向性を比較した。ま た、作用極に対象の金属板 (Cd, Zn)、参照極に Ag / AgCl 電極 (in 3 mol dm⁻³ NaCl)を用いて自然浸漬電 位(Open circuit potentials, OCPs)を測定した。それに加 えて、フーリエ変換型赤外分光により水分子の挙動 を、Raman 分光測定により疎水性アニオンの状態を 調べた。



Fig. 1 (a) Morphologies of electrodeposits obtained from $Cd(Tf_2N)_2$ aqueous solutions at each concentration and (b) their X-ray diffraction profiles.

3. 結果および考察

Figure 1に疎水性アニオンを用いた濃厚水溶液からのCd電析の実体 写真およびX線回折パターンを示す。親水性および疎水性アニオンを 用いた水溶液では濃厚化に伴い平滑な析出物が得られた。疎水性アニ オンの場合、電析物のc軸配向性(00l相対強度)がより大きいことが分 かった。これらの結果はZn電析の場合も同様であった。また、疎水 性アニオンの場合のみ、濃厚水溶液中の水分子が疎水性アニオンと相 互作用することで束縛されている環境にあることと、金属カチオンは アコイオンの状態であり疎水性アニオンとの相互作用は弱く、アニオ ンとは錯形成していないことが示唆された。自然浸漬電位は、親水性 アニオンにおいてはNernst式から予想される通り電解液中のイオンの 活量の増大に従って貴に移動した。一方で、疎水性アニオンを用いた 場合、Figure 2に示すように塩の濃度変化から予想される以上に自然 浸漬電位が貴に移動した。(Cd²⁺ + 2e = Cd E° = -0.63 V vs. Ag / AgCl in 3 mol dm⁻³ NaCl) すなわち、自由水の減少に伴う水の活量低下によ り金属カチオンの活量係数が1より増大していることを示唆している。



Fig. 2 OCPs of $Cd(Tf_2N)_2$ aqueous solutions at each concentration.

(1) N. A. Pangarov *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 70 (1966). (2) M. Sagiyama *et al.*, *Tetsu to Hagane*, 76, 1301 (1990).
(3) H. Nakano *et al.*, *Tetsu to Hagane*, 88, 8 (2002). (4) D. Abayarathna *et al.*, *Corros. Sci.*, 32, 755 (1991).

二酸化炭素の電解還元へ向けた n 型リンドープナノダイヤモンド電極の作製

〇楢木野 宏,斎藤 佑,大友 慎平,岡藤 圭吾,本多 謙介(山口大)

Fabrication of n-Type Phosphorus-doped Nanocrystalline Diamond Electrodes for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide

Hiroshi Naragino, Yu Saitoh, Shimpei Otomo, Keigo Okafuji, and Kensuke Honda (Yamaguchi Univ.)

1. 目的

近年,温室効果ガスの一つである二酸化炭素(CO2)の排出量 の削減のため、太陽電池や電気自動車など環境低負荷な技術の 開発・普及が行われている.しかし,現代社会のエネルギー源 における化石燃料の占める割合は8割以上と高く, CO2排出量 の早急かつ大幅な削減は困難である.そのため、地球温暖化の 防止には、CO2の排出量の抑制技術に加え、排出後のCO2を固 定化する技術の開発が必要である.水溶液中の溶存 CO2 からメ タン、メタノール、ギ酸等への電気化学的還元は、CO2の固定 化に有効であり, 生成物は燃料や工業原料として有用な物質で ある 1. ダイヤモンド薄膜にホウ素をドーピングした導電性ホ ウ素ドープダイヤモンド電極は,高い化学的安定性や導電性を 有するため、電気化学センサーとしての応用が広く研究されて いる². しかし、ホウ素ドープダイヤモンド電極は、水素発生 反応の触媒として働くホウ素原子を含むため水素発生反応に 対する過電圧が小さく³,水溶液中に溶存した CO₂の電気化学 的還元を行う際に水素発生反応が優先的に生じる. そのため, 本研究では,水素発生反応の触媒として機能しないリン原子を ドーパントとして使用し,水素発生反応に阻害されずに水溶液 中の溶存 CO2 の電気化学的還元反応が可能なリンドープダイ ヤモンド電極の創製を目的とした.

2. 実験

リンドープダイヤモンド薄膜は、マイクロ波プラズマ化学気 相成長装置(ASTeX Corp.)を用いて導電性 Si 基板上に成膜を行 った.炭素源およびリン源として、アセトン、メタノールおよ び五酸化二リン(P₂O₅)から成る液体原料を使用した.液体原料 は、水素を用いてバブリングしチャンバー内に導入した. CO₂ 還元特性の評価は、CO₂をバブリングさせた 0.2 M Na₂SO₄ 水溶 液中におけるリニアスイープボルタンメトリー(Hokuto Denko Corp., HZ-3000)を用いて行った.

3. 結果および考察

Fig. 1 にリンドープおよびホウ素ドープダイヤモンド電極の 0.1 M H₂SO₄中におけるボルタモグラムを示す. 両電極の酸素



Fig. 1. Cyclic voltammograms of P- and B-doped diamond electrodes in 0.1 M H₂SO₄ (scan rate: 100 mV/s).



Fig. 2 Linear sweep voltammograms of P-doped diamond electrode in 0.2 M Na₂SO₄ under Ar and CO₂ bubbling (scan rate: 50 mV/s).

発生電位に大きな差は観測されなかったのに対して、リンドープダイヤモンド電極の水素発生電位は、ホウ 素ドープダイヤモンド電極と比較して約1V卑電位側であった.これは、ドーパントに水素発生反応の触媒 として機能しないリン原子を使用したことにより、水の電解による水素発生反応が生じにくいことを示して いる.Fig.2にリンドープダイヤモンド電極のArおよびCO2バブリング下におけるリニアスイープボルタモ グラムを示す.Arバブリング下と比較して、CO2バブリング下では-1.4V付近で大きな還元電流が観測され た.この還元電流の増加は、溶存CO2が電気化学的に還元されたこと意味している.これらの結果は、リン ドープダイヤモンド薄膜が、水溶媒中の溶存CO2固定化に対して有用な材料であることを示す.今後、電解 生成物の同定・定量を行うとともに、電解生成物の種類の選択性の向上を図る予定である.

⁽¹⁾ Y. Hori *et al., Electrochem. Acta* **39**, 1833 (1994), ⁽²⁾ G. M. Swain *et al., Anal. Chem.* **65**, 345 (1993), ⁽³⁾ K. Honda, H. Naragino *et al., J. Electrochem. Soc.* **161**, B207 (2014).

Na イオン二次電池における Ag-Sn 複合負極の評価

〇清本 雅貴, 岡本尚樹, 齋藤丈靖(阪府大)

Evaluation of the Ag-Sn Anode for Na-ion Rechargeable Batteries Masaki Kiyomoto, Naoki Okamoto, Takeyasu Saito (Osaka Pref. Univ.)

1. 緒言

Na イオン二次電池は原料が安価でありコストの面で優れているが、現状では Na イオン二次電池の容量は低い¹。 そこで、Na イオン二次電池の負極材に着目し、理論容量が高い Sn を用いて容量を向上することを検討されている²。 しかし、Sn を負極材として用いる際の問題として充放電時の体積変化を原因とする負極材の脱離により、容量が低 下することが報告されており³、この問題を改善する手法の1つとして、Sn と活性が低い金属との合金化が挙げられ ている⁴。本研究ではこの手法に則り、Ag-Sn 複合合金負極を用いることを検討した。作製方法として大量生産に適 した電析法を用いて Ag-Sn 複合負極を作製し、その時の浴組成比や電流密度を変化させた時の電極を評価することに よりサイクル特性の向上に取り組んだ。

2. 実験方法

電析浴の組成は Sn と Ag の金属塩として SnCl₂ と AgI を合計で 0.20 mol/L とし、その比率を 1:9、1:3、1:1、3:1、9:1 と変化させたものに、K₄P₂O₇を 0.54 mol/L、KI を 2.0 mol/L を加えたものを用いた。電析時は陰極に 2 cm×2 cmの大きさの銅箔、陽極に炭素板を使用し、電析時間は膜厚が 2 μ m となるように調整し、電流密度を 10~100 mA/cm² と変化させて電析を行った。作製した Ag-Sn 合金電極を負極、金属 Na を正極、1 M NaPF₆ (EC: DMC = 1:2)を電解 液としてセルを組み立て、電流を 100 μ A、電位を 0.001~1 V として充放電試験を行った。また、作製した電極の評価方法は、構造解析を XRD、表面形態を FE-SEM、組成分析を EDS で実施した。

3. 結果および考察

電流密度 50 mA/cm²として Ag と Sn の浴組成比を変化させて作製した電極の充放電試験を行った結果、Ag:Sn=1: 3 と 1:9 で作製した電極が 15 サイクル目まで容量を維持していたことが分かった。これより、浴組成比 Ag:Sn=1: 3 と 1:9 に注目しサイクル特性の評価を行った。

Ag: Sn = 1:3の浴組成で電流密度を変化させて作製した電極の充放電結果より、50 mA/cm²以下で作製した電極 は2サイクル目以降で容量が100 mAh/g 以下となったが、75 mA/cm²以上で作製した電極は10サイクル目まで250 mAh/g を維持しており、サイクル特性に違いが見られた。各電極のXRD 測定結果より、作製した電極の回折パター ンは類似していた。そこで、これらの電極の表面形態を比較した所、50 mA/cm²の電極では樹状結晶と球状結晶が混 在しており、75 mA/cm²の電極では均一な球状結晶が析出していたため、表面形態がサイクル特性に関与することが 考えられる。

また、Ag: Sn = 1:9の浴組成で作製した電極の充放電試験結果を Fig. 1 に 示す。これより、50 mA/cm²で作製した電極は 10 サイクル目まで 100 mAh/g を、25 mA/cm²の電極は 25 サイクル目まで 150 mAh/g を維持していた。これら の電極において XRD 解析を行った結果、25 mA/cm² で作製した電極のみ Ag₃Sn(211)のピーク強度が Sn、Ag の各結晶面の回折ピーク強度に対して相対 的に大きく、Ag₃Sn の形成がサイクル特性の改善に寄与することが考えられる。

(1) S. Komaba et al., Adv. Funct. Mater., 21, 3859 (2011).

- (2) L. D. Ellis at al., Journal of The Electrochemical Society, 159 (11), A1801 (2012)
- (3) Y. Kawabe et al., Electrochem Coms 13, 1225 (2011).

(4) S. You Hong et al. , Energy Environ. Sci., 6, 2071 (2013).



疎水性イオン液体/ゲル電解質間の液膜界面を利用したハイブリッドキャパシタ

〇坂田日和¹,牧野 翔¹,望月 大^{1,2},巽 広輔¹,杉本 渉^{1,2} (信州大学¹,信州大学 環境・エネルギ 一材料科学研究所²)

Hybrid Supercapacitor Using Liquid-Membrane Interface of Hydrophobic Ionic Liquid / Hydrogel Electrolyte. <u>Hiyori Sakata</u>,¹ Sho Makino,¹ Dai Mochizuki,^{1,2} Hirosuke Tatsumi,¹ and Wataru Sugimoto^{1,2} (Shinshu University¹, Center for Energy and Environmental Science²)

1. 目的

水系電解質中で大きなキャパシタンスが得られる金属酸化物正極と、水に安定なLi複合負極を組み合わせたAdvanced Hybrid Capacitor(Li | PEO | LTAP(オハラ社製のLiイオン伝導性ガラスセラミック) | Li₂SO₄ | RuO₂·xH₂O)は、高いセル電圧(3.8 V)と高いエネルギー密度(544 Wh kg⁻¹)が得られる¹. このハイブリッドキャパシタは水系電解質、高分子電解質(PEO)、固体電解質(LTAP)の三種類の電解質を用いており、固体電解質と高分子電解質間に形成する固体–-固体界面により、高抵抗で複雑な系となっている. 演者らは、液液界面を形成する疎水性イオン液体(*N*-メチル-*N*-プロピルピペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(PP13TFSI))と水系電解質を用いて、界面数を減らしたシンプルなハイブリッドキャパシタの開発を試みた(Li | 0.5M LiTFSI/PP13TFSI | 0.5 M Li₂SO₄ | RuO₂·xH₂O). しかし長時間の充放電により、イオン液体相/水系電解質界面が安定性を失い、イオン液体と水系電解質の混相を形成する. そこで本研究では、液液界面の安定化のため水系電解質をゲル化し、疎水性イオン液体/ゲル電解質間の液膜界面を利用したハイブリッドキャパシタを考案した. PVA ゲル電解質を成膜した RuO₂·xH₂O 正極と Li 負極を組み合わせ、PP13TFSI/PVA ゲル電解質界面を利用したハイブリッドキャパシタの性能を評価した.

2. 実験

正極材料として使用した水和酸化ルテニウム(RuO₂·xH₂O)は既報を参考にして調製した². 鏡面研磨した グラッシカーボン(GC)電極上にRuO₂·xH₂Oを堆積した. その上に1.0 M H₂SO₄で溶解したポリビニルアル コール(PVA)ゲル溶液を滴下し,液体窒素を用いて急冷した後,室温で3時間静置したものを正極として 用いた. 負極には,Ni 箔の先端に 5 mm 四方の Li 箔を接着した電極を使用した. 電解液として 0.5 M

LiTFSI/PP13TFSI を用いた. 参照極として Ag/AgCl(飽和 KCl) 電極を挿入し, 2.6-3.6 V のカットオフ電位で充放電測定を 25°C にて行った.

3. 結果および考察

Figure 1 に Li | 0.5M LiTFSI/PP13TFSI | PVA gel | RuO₂·xH₂O の充放電試験の結果を示す. 充放電中の RuO₂·xH₂O 正極の電位は,直線的に変化しており,キャパシ タ的な充放電特性を示した. 負極の充放電挙動は安定してお り,電池的な挙動を示した. 放電時の比容量は 34.1 mAh (g-RuO₂)⁻¹であり,比静電容量は 232 F (g-RuO₂)⁻¹であった. PP13TFSI/PVA ゲル電解質中において, RuO₂·xH₂O は高い比 静電容量を示した. イオン液体/ゲル電解質界面を利用するこ とにより高いセル電圧及び高比静電容量が得られるハイブ リッドキャパシタとして作動した.

(1)S. Makino, Y. Shinohara, T. Ban, W. Shimizu, K, Takahashi, N. Imanishi, and W. Sugimoto, *RSC Adv.*, 2, 12144 (2012).
(2)J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Elctrochem. Soc.*, 142, 2 (1995).



Fig. 1 Charge/discharge curves of Li \mid 0.5M LiTFSI/PP13TFSI \mid PVA gel \mid RuO₂·*x*H₂O at 0.708 mA cm⁻².

アークプラズマ蒸着源を用いて形成されたサブナノ粒子からナノ粒子の観察

○阿川義昭,田中浩之 鳥巣重光(アドバンス理工㈱)

Observation of nano and sub-nano paricles prepared by arc plasma source <u>Yoshiaki Agawa</u>, Hiroyuki Tanaka, and Shigemitsu Torisu (ADVANCE RIKO, Inc.)

1. 目的

このAPD法は(Coaxial Arc Plasma Deposition Source:以下CAPDと呼称)¹⁾は、金属プラズマを形成し 担体に照射しナノ粒子を担体上に均一に形成させて触媒を調製する。このCAPDのナノ粒子の特徴は、粒度分 散が狭い、1~5nm程度まで粒径制御が可能である。このCAPDからの粒子は単原子イオン、原子であることは プラズマ分光で確認した。担体上に原子とクラスタ状態で観察され基板上の原子、クラスタやナノ粒子にな る機構は解明されていない。今回、CAPDのショット数を変えて基板上の原子の挙動を観察した。

2. 実験

このCAPDの形成法は、触媒となる金属に大電流を通電し金属プラズマを形成する¹⁾。この原子イオンを担体に照射し担体上で原子がマイグレーションし原子が結合し核成長しナノ粒子を形成すると仮定している。 今回、白金を用いて上に白金原子とクラスタ(1nm以下)を形成した。白金原子とクラスタはHAADF-STEMを 用いて観察を行なった。また電気化学特性評価についてはCV法の測定を行ったが、白金量が少なすぎ水素の 吸脱着や酸素還元反応等のデータは得られなかった。

2-1.Pt/C触媒の作り方

図1に CAPD とマイクログリッドのレイアウトを示す。カーボンブラック(Ketjenblack : EC600JD)を用いた。試料は TEM 用 Cu グリッドメッシュ(日新 EM, 200mesh Cu)に対して、プロパノール/水かメタノールに 懸濁させたカーボンをキャストした。グリッド上のカーボンに白金を以下の条件で担持した。 1) 蒸着条件:放電電圧:70 V, コンデンサ容量:360 μ F, アノード→サンプル間の距離:75 mm 白金をターゲットとして、上記の条件でそれぞれ 1,3,5,10 回の放電を行ったサンプル 4 種を作成した。 2)観察条件:HAADF-STEM による観察を行った。JEM-2100F (200 kV 収差補正なし)

3. 実験結果

図2においてa)300万倍で粒子が観察できる。(b) 1000万倍の像で原子像が確認できる。多くは孤立原子として存在し凝集してクラスターも形成している。(c) 1500万倍かなり多くの原子が孤立を確認できる。

図3では(a)300万倍、全体的に粒子の数が少ない(b、c)1000万倍では原子が確認できる。大部分は孤立 原子で存在している一部はクラスターを形成している。数原子からなる微小クラスターは殆ど存在せず、 孤立原子か、十数原子のクラスターである。

4. 結論

CAPD への投入電力を現時点で最低の電力(360µF,70V:1.8J)を投入し放電電回数を変えて原子やクラス タを観察した。その結果、パルス数を変えても、1つの原子と約10個程度のクラスターを観察した。 Y. Agawa, M. Kunimatsu, T. Ito, Y. Kuwahara, H. Yamashita, ECS Electrochem. Lett., **4**, F57 (2015). 謝辞 この STEM 測定に協力頂いた東京工業大学 山元研究室 今岡享稔准教授に感謝いたします。



Fig. 1 Schematic diagram of the CAPD and micro grid for TEM

Fig. 2 STEM images of Pt NPs by 5 shots deposition on Ketjenblack powders

Fig. 3 STEM images of Pt NPs by 3 shots deposition on Ketjenblack powders

Synthesis of nanoporous carbons from melamine resin and ORR activity

Yexin Zhu, Nao Yoshida, Wen Hu, Yuichiro Hirota, Yoshiaki Uchida, Norikazu Nishiyama (Osaka Univ.)

1. Purpose

Electro-catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) with low cost, high activity and durability have been a focal research for fuel cells. Platinum (Pt) is the most commonly used electro-catalyst. Nevertheless, due to the high cost and limited availability of Pt, it is of great interest to find comparable alternatives. Recently, the significant function of N-containing nano-carbons to the electro-catalytic performance have received great attention. Many investigations indicate that pyridinic and graphitic N may act as active sites of catalysts for ORR. In particular, pyridinic N possesses one long pair of electrons and one electron donated to the conjugated π bond, which facilitates the reduction oxygen adsorption. Furthermore, apart from various N functionalities, many other factors like surface structural defects, specific surface area (SSA), mass transport can strongly impact the ORR performances. For maintaining the swift oxygen reduction reaction, high surface area and porous structure will facilitate the mass transfer and possess more exposed active sites. Therefore, developing a N-containing nanoporous carbons have been studied to meet the satisfaction.

2. Experimental

The N-containing nanoprous carbons were prepared using different precursor mixtures with the M/R mass ratio of (1) 0g/0.66g, (2) 0.2g/0.66g and (3) 0.5g/0.66g, which are named as R-1, MR-1 and MR-2, respectively. Then the M/R mixtures are mixed with hexamethylenetetramine (HMT) and Pluronic F127. After a heat treatment at 800°C in N₂ atmosphere (carbonization), KOH activation was performed at 800°C for 1h with the heating rate of 4°C/min under nitrogen flow (60cc/min). The mass ratio of KOH and obtained carbon was fixed in 4:1 (g/g). The activated products were washed using HCl acid, filtered and then dried at 90°C.

3. Results and Discussions

Fig.1 shows LSV curves of the carbons prepared with different amount of melamine and commercial Pt/C as a reference. The MR-2 carbon prepared from the precursor with the highest M/R ratio exhibits the best desirable catalytic activity with relatively high onset potential (0.87V vs. RHE), half-wave potential (0.77V), and comparable polarization current density to that of commercial Pt/C. It was observed that the onset potential of the melamine modified carbons (MR-1 and MR-2) shift positively by about 0.04V(RHE) compared to the R-1 carbon. The current density in the LSV curves for the MR-2 carbon was larger than the MR-1 carbon, indicating that the catalytic activity for oxygen reduction increases when the content of melamine in the precursor is high. The resultant MR-2 possesses SSA of 1017m²/g and abundant key N for ORR catalysis which can afford abundant catalytic sites.



1) W. Hu, N. Yoshida, Y. Hirota, S. Tanaka, N. Nishiyama., Electrochemistry Communications, 75 (2017) 9-12.

2) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, Chem. Commun., (2005) 2125-2127.

Acknowledgement

We thank Mr. K. Miyake (Osaka Univ.), Mr. A. Gabe and Prof. D. Cazorla-Amorós (Univ. of Alicante) for the measurements of the ORR activity.

The Synthesis of N-doped Porous Carbon for Efficient ORR Electrocatalysis

Wen Hu,¹ Yexin Zhu,¹ Nao Yoshida,¹ Yuichiro Hirota,¹ Shunsuke Tanaka,² and Norikazu Nishiyama¹ (Osaka Univ.,¹ Kansai Univ.²)

1. Introduction

The ORR is one of the key processes in many energy storage and conversion devices. However, its sluggish kinetics significantly reduces the chemical-electrical energy conversion efficiency. Although Pt-based electrocatalysts still exhibit the best overall performance for ORR so far, the scarcity, high price, low anti-poison capability, and poor durability make them not suitable for large scale commercialization. Metal-free heteroatom doped carbon materials are generally considered as one of the most promising alternatives to Pt-based catalysts for ORR.

For N-doping, active catalytic sites for ORR should meet three conditions: (1) the carbon atoms next to key N species, i.e. pyridinic/graphitic N; (2) exposed on the surface; (3) readily accessed by the electrolyte considering ORR requires fast mass exchanges. Generally, micropores and small mesopores are incapable of providing facilitated mass transfer to maintain the swift electrochemical ORR. Macropores suffer from very limited number of exposed active catalytic sites due to the low surface area. Therefore, developing 3D bicontinuous macro/mesoporous carbons with suitable pore sizes and morphology is an effective strategy to tackle both issues of high surface area and high accessibility^{1,2}.

2. Experimental

0.5 g melamine, 0.66 g resorcinol, 0.84 g hexamethylenetetramine, and 9 g colloidal silica were added into 18 mL acetic acid. The resulting homogeneous milky suspension in 30 mL Teflon-linked autoclave was heated at 120°C for 8 h. The obtained wet gel was dried, then pyrolyzed under N_2 flow at 600°C for 4 h and 900°C for 2 h. Finally silica template was etched out by 4 M NaOH.

The catalyst ink was prepared by homogeneously dispersing 4.7 mg samples in 1 mL solution containing 0.1 mL Nafion, 0.1 mL isopropanol, and 0.8 mL water. 3.8 μ L ink was pipetted on a glassy carbon rotating disk electrode with a catalyst loading of 0.25 mg cm⁻². Pt coil and Ag/AgCl electrode were used as the counter and reference electrodes, respectively. Cyclic voltammetry (CV) experiments were performed in N₂/O₂ saturated 0.1 M KOH at 50 mV s⁻¹. Linear sweep voltammetry (LSV) were performed in O₂ saturated 0.1 M KOH at 10 mV s⁻¹. The methanol tolerance was carried out in O₂ saturated 0.1 M KOH with 1 M methanol by CV and LSV techniques. In order to evaluate the catalyst stability, accelerated durability test (ADT) was performed for 4000 potential cycles between 0.6-1.0 V at 100 mV s⁻¹, then CV and LSV curves were obtained.

3. Results

We rationally designed and successfully synthesized N-doped 3D open macro/mesoporous carbon by a facile wherein solvothermal method, an in-situ polymerization-induced, N-containing resin-colloidal silica nanospheres self-assembled gelation (PIAG) methodology is adopted. This metal-free catalyst catalyzes ORR via 4epathway, manifesting desirable catalytic activity with relatively high onset potential (0.91 V vs. RHE), half-wave potential (0.785 V), and comparable polarization current density at 0.2 V (5 mA cm⁻²) to that of commercial Pt/C. This can be attributed to cooperative contributions by satisfactory graphitization for conductivity enhancement, key N species to



Fig 1. Graphical abstract of this research work.

supply abundant catalytic sites, favorable surface area ($845 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) enabling more catalytic sites being exposed, and fast mass transport through smooth open pore channels (interconnected macropores with mesopores ca. 16 nm, pore volume of 4.1 cc g⁻¹) promising those exposed catalytic sites to be fully utilized. Moreover, this catalyst is much more stable than Pt/C and free from fuel crossover poisoning.

J. Tang, J. Liu, C. Li, Y. Li, M.O. Tade, S. Dai, and Y. Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 588 (2015).
 G. Tao, L. Zhang, L. Chen, X. Cui, Z. Hua, M. Wang, J. Wang, Y. Chen, and J. Shi, *Carbon* 86, 108 (2015).

アニオン交換膜水電解による重水素分離係数の測定

〇松島永佳 佐藤華子 小河亮太 上田幹人 (北大院工)

The measurement of separation factor of deuterium isotope by anion exchange membrane water electrolysis <u>Hisayoshi Matsushima</u>, Hanako Sato, Ryouta Ogawa , Mikito Ueda (Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ.)

1. 目的

福島原発事故で発生した汚染水には多量のトリチウムが含まれている。トリチウムは水素の放射性同位体 であり分離・回収が必要とされているが、軽水素と似た性質を有するため分離は困難である。水電解は質量 数の差に基づく同位体効果を利用した分離方法であり、他の方法と比べて各段に高い分離効率を有する。

近年、水電解ではアニオン交換膜を使用した新しい固体高分子形水電解が注目されている。高分子膜を使用することで、電解液が漏れる恐れがなく装置の小型化が可能となるなど、様々な利点がある。水素同位体分離研究では、アルカリ水溶液を用いた水電解が多く研究されているが、一方、アニオン交換膜を使用した水素同位体分離の研究例は殆どない。そこで本研究では、重水(D₂O)を添加した水溶液を用いてアニオン交換膜水電解を行い、電解条件と重水素同位体分離係数との関係を調べた。

2. 実験

水電解は、アノードおよびカソードにメッシュ状のニッケル電極を使用 し、電解質膜にアニオン交換膜(株式会社トクヤマ製)を使用した。カソー ド側は、重水素濃度を10at%に調整した水酸化カリウム水溶液(5M KOH)、 または純水で満たし、アノード側は電解液を用いず大気開放とした。実験 は、室温にて定電流電解(10 mA~5000 mA)で行い、得られる電解電圧お よびカソード電位を測定した。

水素同位体の分離効果は、カソードから発生する水素ガス中のH/D比を 質量分析装置にてリアルタイムで測定し、重水素分離係数αを求めた[1]。

3. 結果および考察

種々の電解電流で水電解を行ったときの電圧変化を、Fig. 1 に示す。 純水では低い導電率のため、電圧値が KOH 水溶液よりも大きかったが、ア ニオン交換膜を使用することで 500 mA まで電解電流を大きくする事がで きた。100 mA 以上の電流で行った純粋中の電解では、大きな水素気泡の 発生により、電圧が急上昇した。

重水素分離係数に関しては、KOH 水溶液を用いたときα=4~6となり、 今まで報告されているニッケル電極を使った結果と同程度であった[2]。 このことから、アルカリ交換膜を電解質に用いても、分離係数には影響が ないことが分かった。一方、純水の場合でもイオン交換膜を用いることで、 重水素同位体分離ができた。しかし、分離係数がα=2~4となり、KOH 溶 液の結果と比較して分離効率が低下した。これは Fig.1の結果を考察した ように、純水での導電率の低さからの大きな電圧に伴う電極間でのジュー ル熱により、電極近傍の温度が上昇し、分離係数に影響を与えたと思われ る。



Fig.1 Current voltage plots in anion exchange membrane electrolysis; pure water (\times) and KOH solution (\circ).





参考文献

1. R. Ogawa, H. Matsushima, M. Ueda, Electrochem. Commun., 70, 5 (2016).

2. D. Stojic, S. Miljanic, T. Grozdic, N. Bibic, M. Jaksic, Int.J. Hydrogen Energy, 16, 469 (1991).
トルエン直接電解水素化カソード流路での間接水素化触媒の効果

○長澤兼作 1, 澤口裕喜 2, 森田直人 2, 加藤昭博 3, 錦善則 3, 光島重徳 1,2 (横浜国大 IAS¹, 横浜国大院エ², デノラ・ペルメレック(株)³)

Indirect-hydrogenation catalyst in cathode flow-field for toluene direct-hydrogenation electrolyzer Kensaku Nagasawa,¹ Yuki Sawaguchi,² Naoto Morita,² Akihiro Kato,³ Yoshinori Nishiki,³ and Shigenori Mitsushima,^{1, 2} (IAS Yokohama Nat. Univ.,¹Eng. Yokohama Nat. Univ.,² De Nora Permelec Ltd.³)

1. 目的

近年、地球環境保護とエネルギー需要の観点から再生可能エネルギーの有効利用が期待されている。そこ で再生可能エネルギーを二次エネルギーである水素に変換して大規模輸送、貯蔵するエネルギーキャリア技 術の確立が求められている。本研究室ではこれまで、効率性、実用性の観点で有望なトルエン-メチルシク ロヘキサン系有機ハイドライドを水分解と同時に直接水素化合成する電解合成技術の開発に取り組んできた ^{1.2}。本研究では、電解槽性能の中でも重要な電気化学特性の一つである電流効率を向上することを目的とし て、カソード多孔質流路に白金粒子を担持し、触媒層へのトルエン供給不足により発生する副生水素とトル エンを反応させる間接水素化触媒の効果を評価する為、電解槽を用いた電気化学測定及び解析を行った。

2. 実験

電解槽はアノードに酸素発生用 DSE®(デノラ・ペルメレック(株))、イオン交換膜に Nafion®(117, DuPont)を 用いた。カソード多孔質体流路として、カーボンペーパ(10BC, SGL carbon ltd.)を塩化白金(IV)酸六水和物の 1-プロパノール溶液に含浸、乾燥後、水素化ホウ素ナトリウム水溶液で還元し、白金粒子を間接水素化触媒 として担持したものを用いた。白金担持量は 0~0.5 mg-pt cm⁻²とした。カソードは、白金担持カーボンペーパ に触媒インク(Pt-Ru/C, TEC61E54, TKK)を担持量 0.5 mg-PtRu cm⁻²となるようバーコータを用いて塗布して調製 した。このカソードをイオン交換膜に 120℃、1 MPa で1 分間ホットプレスしてカソード-膜電極接合体と した。電解槽実験はアノードに1M(=mol dm⁻³)硫酸、カソードにトルエンをそれぞれ 0.5-10 mL min⁻¹で循環し、 運転温度を 60℃ とした。トルエン濃度は 100 及び 10%(メチルシクロヘキサン希釈)とした。電気化学測定と して、リニアスイープボルタンメトリ(LSV)、インピーダンス(EIS)測定、定セル電圧電流および電流効率測 定、及びガスクロマトグラフィーを用いた転化率測定を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に、各セルに 100% および 10% トルエンを供給した時の電 流効率とセル電圧の電流密度依存性を示す。セル電圧の線は LSV 測 定、プロットは電流効率測定時の結果である。0.5 mg-pt cm⁻²が 0.4 A cm⁻²で約 1.92 V と最も低いセル電圧を示した。また、各担持量共ト ルエン濃度に対するセル電圧依存性は見られなかった。10%トルエン において全ての白金担持流路は、非担持流路と比較して大幅に電流効 率が向上し、かつ担持量による効果の差は見られなかった。更に白金 担持量は少なくとも 0.02 mg.rt cm⁻²まで下げても効果は保持されるこ とが分かった。EIS 測定では内部抵抗及びカソード反応抵抗がセル電 圧に影響を与えていることが分かった。白金担持した多孔質流路に対 する 0.4 A cm⁻²印加、100% トルエン単流条件の転化率測定では、電流 効率100%として求まる設定転化率に対し測定転化率が近い値を示し、 設定転化率100%となる0.5 mL min⁻¹では測定転化率92-96%を示した。



する電流効率とセル電圧の電流密度依存性

4. 謝辞

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議の SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)「エネルギー キャリア」(管理法人 : JST)によって実施された。横浜国立大学先端科学高等研究院(IAS)は文部科学省国立大 学改革強化推進事業の支援を受けている。関係各位に感謝する。

(1) S. Mitsushima, Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato, and Y. Nishiki, Electrocatalysis, 7, 127, (2016).

(2) K. Nagasawa, A. Kato, Y. Nishiki, Y. Matsumura, M. Atobe and S. Mitsushima, *Electrochim. Acta*, in press, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.06.081

2K19

Ni-Fe 系層状複水酸化物の酸素発生触媒活性における金属カチオン組成比の影響

〇赤根幹太, 宮崎晃平, 宮原雄人, 福塚友和, 安部武志 (京大院工)

Catalytic Activities for Oxygen Evolution Reaction of Ni-Fe Layered Double Hydroxides with Different Cation Ratios Kanta Akane, Kohei Miyazaki, Yuto Miyahara, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

1. 目的

近年、様々な再生可能エネルギーから製造可能で輸送・貯蔵の利便性が高い水素がエネルギーキャリアとして期待されている。そこで、身近に存在する水を水素に変換する水電解技術が改めて注目を集めている。

水電解のアノード反応として酸素発生反応(OER)が進行するが、この過電圧は非常に大きく、高活性な OER 触媒が必要とされる。現在は反応性、耐久性等の観点から貴金属酸化物触媒が使用されているが、貴金属は 高コストかつ資源量に限りがあるため、非貴金属触媒の開発が盛んに行われている。なかでも、Ni-Fe 系層状 複水酸化物はアルカリ溶液中で高い OER 活性を示すと報告されている。これまでの研究により、Ni-Fe のカ チオン組成比が触媒活性に大きく影響を与えることは明らかになっているものの、アルカリ溶液中に微量に 含まれる Fe の影響を考慮した、より正確な触媒活性評価が必要である[1]。

そこで本研究では、異なる金属カチオン組成比を有する Ni-Fe 系層状複水酸化物の OER 触媒活性に関して、 Fe を除去したアルカリ溶液内において評価し、カチオン組成比が触媒活性に与える影響について調べること を目的とした。

2. 実験

Ni-Fe 系層状複水酸化物の金属カチオン組成比は共沈法を用いて制御しながら合成した。得られた粉末をグ ラッシーカーボンディスク電極上に Nafion 分散液とともに塗布し、作用極を作製した。対極に白金線、参照 極に可逆水素電極(RHE)を用いて三電極式セルを構築した。電解液には高純度 1 M KOH (Fe 除去処理を行 ったもの)を用い、サイクリックボルタンメトリー (CV)を 1.0~1.7 V (vs. RHE)の範囲で行い、OER 触媒活 性の評価を行った。高純度 1 M KOH は、硝酸ニッケル六水和物 (99.999%)を用いて作製した高純度 Ni(OH)2 に KOH 中の Fe を十分に吸収させることで得た。触媒活性の比較として共沈法で作製した Ni(OH)2を、電解 液の比較として 1 M KOH (Fe 除去未処理)をそれぞれ用い、OER 活性の評価を行った。

3. 結果および考察

従来の1 M KOH 中での Ni(OH)2の CV はサイクルを重ねる につれて Ni の酸化ピークが正方向にシフトし、電流値も安定 せず、触媒活性を比較するのが困難であった。これは KOH 内 に微量に含まれる Fe による影響だと考えられる[2]。 続いて、 Fe を十分に除去した高純度 1 M KOH を作製し、その電解液中 での Ni(OH)2の CV 測定を行った。その結果を Fig. 1 に示す。 Fe の除去処理を行った高純度 1 M KOH 中では 10 サイクルま で電流値が非常に安定し、Fe の複合化による酸化ピークシフ トもほとんど確認されなかった。このことから、OER 触媒活 性をより正しく評価するためには KOH 内に含まれる微量の Fe の影響を考慮する必要があると考えられる。そこで Ni-Fe 系層状複水酸化物の OER 触媒活性を高純度 KOH 中で調べた。

金属カチオンの組成を変化させた層状複水酸化物の OER 活 性評価については、水電解の生成物分析の結果と併せて議論 する予定である。



Fig. 1 CV of Ni(OH)₂ on GC electrode in an aqueous solution of purified 1 M KOH.

(1) L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6744 (2014).

(2) L. J. Enman, M. S. Burke, A. S. Batchellor, S. W. Boettcher, ACS Catal., 6, 2416 (2016).

2K20

固体電解質へ直接水供給を行う水電解セルの電解特性

O曽根理嗣^{1,2}, Omar Mendoza¹, 佐藤元彦³, 寺山友規⁴, 西原正道⁴, 松本広重⁴

(宇宙機構¹, 総研大², ㈱ケミックス³, 九州大学⁴)

Water electrolysis by the direct supply of water to the solid electrolyte

Yoshitsugu Sone,^{1,2} Omar Mendoza,¹ Motohiko Sato,³ Yuki Terayama,⁴ Masamichi Nishihara,⁴ Hiroshige Matsumoto⁴ (JAXA¹, SOKENDAI², Chemix³, Kyushu Univ.⁴)

1. 目的

今日、再生可能エネルギーからのエネルギーキャリア創出が期 待されている。エネルギーキャリアの候補としては、シクロメチ ルヘキサン、アンモニア、メタン等が想定されるが、いずれも自 然エネルギーをベースとして供給される電力から水を電気分解 し、いったん水素を生成させて、これを移送しやすい状態とする ことを前提に検討が進められている。一方、宇宙航空研究開発機 構では、宇宙ステーション等での生命維持技術への適用を前提と して、水電解による水素/酸素製造や、炭酸ガスを水素還元しつ つ水(副産物としてメタン)を入手する技術の検討を進めていた。 現在では、これらの技術のスピンオフとしてエネルギーキャリア 創出を目指した研究を展開している。

特に水電解技術としては、九州大学らと連携して水電解セルの 研究開発を進めている。この方式は水を固体電解質に直接供給し つつ電解反応を行う方式^{III}である。ここでは、研究を進めている セル構造および電解性能について紹介をする。

2. 実験

Fig. 1 には内部水供給方式による水電解セルの概念図を示す¹⁾。 ここではスタック化を可能とするセルの構造検討を進め、構造妥 当性の検証としての電解試験を実施した。

固体電解質として NAFION 115[®]を使用し、酸素発生極には IrO2 を、水素発生極には Pt/C を用い、膜電極接合体(MEA)を作成し た。なおカーボンペーパー上に撥水処理を施し、固体電解質への 水供給と、発生したガスと供給する水の分離を同時に可能にする 機能を付与した。水供給、ガス排出を行う流路形成を施したセパ レータには Pt 鍍金を施した Ti 系材料を使用した。

3. 結果および考察

通常の水電解では、水は、少なくとも酸素発生極に循環水とし



Fig. 1 Concept design of the Water electolyzer.



injection of water to the electrolyte.

て供給されて電解に供され、拡散領域を経て電解質に接することが多い。一方、我々が研究開発中の電解セ ルでは、外部から供給される水は触媒層や拡散層を介さずに固体電解質に直接接することができる。固体電 解質に浸透した水は、電極の触媒担持部位にて電気化学反応に供される。重要な点は電極が撥水処理されて いることであり、原理的には水素/酸素発生時に液体の水は電極を透過できず、飽和水蒸気圧に相当する量 を超える水を含まないガスのみが収集されることである。

Fig. 2 には、80℃にて水の電気分解試験を行った際の電流-電位曲線を示した。Fig. 2 は 300 mA/cm² 程度の 通電を行った例であるが、水の不足等を示すような電流-電位カーブの立ち上がりは見られておらず、良好 な電解が可能であることが確認された。

【参考文献】[1] 松本広重、「水電解セル」、特許第 5759687 号.

【謝辞】本研究は JST CREST の採択を受け「再生可能エネルギー利用による水素製造とエネルギーキャリア としてのメタン製造技術の研究」にて実施されております。関係各位に深く感謝申し上げます。

PEFC 用導電性酸化物担体に向けたメソポーラス Nb ドープ TiO2の合成

〇黒田義之¹, 島崎佑太², 北原真樹², 梶間博敬¹, 松澤幸一¹, 石原顕光¹, 和田宏明², 下嶋敦², 黒田一幸², 光島重徳¹(横国大¹, 早大²)

Synthesis of Mesoporous Nb-doped TiO₂ toward Conductive Oxide Supports for PEFC <u>Yoshiyuki Kuroda</u>,¹ Yuta Shimasaki², Masaki Kitahara², Hirotaka Kajima¹, Koichi Matsuzawa¹, Akimitsu Ishihara¹, Hiroaki Wada², Atsushi Shimojima², Kazuyuki Kuroda², Shigenori Mitsushima¹ (Yokohama Nat. Univ.,¹ Waseda Univ.²)

1. 目的

PEFCの実用化に伴い低コスト化と同時に、高温作動、高耐久性への要求が益々高まっている。PEFCの耐久性を向上させる上で、炭素担体やPt触媒自体を高耐久性の期待される導電性酸化物で置き換えることが望まれる。酸化チタンは酸や酸化に対する耐久性が高く、NbのドーピングやTiの還元により導電性を付与することができ、PEFC用導電性酸化物担体として有望な材料の一つである^{1,2}。導電性担体には高比表面積、大細孔容積(高い基質拡散性)、高結晶性(高導電性)を両立させる必要がある。例えば、我々は規則的ナノ構造を有するメソポーラスTi4O₇を報告しているが³、高温での還元熱処理が必要であり、ナノ構造の精密な制御には課題がある。本報告では還元によらず温和な条件で合成できる水熱法により、NbドープTiO₂からなるメソポーラス担体の調製について報告する。

2. 実験

メソポーラス Nb ドープ TiO₂はコロイドテンプレート法により調製した。Nb を含まないメソポーラス TiO₂ を調製した既報 ⁴を元に合成条件を改良し、高規則性のメソポーラス構造を制御した。TiCl₄を含む前駆溶液 中で粒径 30 nm のシリカナノ粒子からなるコロイド結晶を加熱し、コロイド結晶中に種結晶となる Ti 種を導 入した。これをテトラブトキシチタン(TBOT)と塩化ニオブを含む前駆溶液中で水熱合成し、鋳型中に Nb ドープ TiO₂を成長させた。Nb を導入するための仕込み量は 0、0.5、1.0、2.0 mol%とした。最後に NaOH 水 溶液中で鋳型を除去し、多孔体を得た。

3. 結果および考察

XRD より結晶性の TiO₂及び Nb ドープ TiO₂に帰 属できるピークが観測された。アモルファスや Nb₂O₅ といった不純物は観測されなかった。ICP に よる Nb の導入量は仕込み量 0、0.5、1.0、2.0 に対 し、それぞれ 0、1.6、4.4、7.4 mol%であり、Nb 種の優先析出が見られた。生成物は主にルチル相 とアナターゼ相であり、それぞれの格子定数は Nb ドープ量と共に増大しており、Ti サイトの Nb に よる置換が示された。XPS より、Nb の導入に伴い Ti 環境が変化し、Ti³⁺種の形成が示唆された。

SEM、TEMにより Nb ドープ TiO₂からなる多孔 質構造を確認した(Fig. 1)。生成物には規則的に 並んだ球状細孔を有する三次元多孔体と、表面に



Fig. 1. TEM image and (inset) the corresponding ED patterns of mesoporous Nb-doped TiO₂; (a) 3D porous material obtained at Nb = 0 mol% and (b) 2D dimpled material obtained at Nb = 2.0 mol%.

半球状のくぼみを有する二次元凹凸構造体が見られた。Nbを導入しない場合、単結晶のルチル骨格からなる 三次元多孔体が得られ、僅かにブルカイトも形成した。Nb導入量が増大するにつれ、生成物の骨格はルチル からアナターゼに変化し、それに伴って二次元凹凸構造体の形成割合も増加した。EDパターンの解析から、 三次元多孔体は主にルチル構造を、二次元凹凸構造体は主にアナターゼ構造を有しており、結晶相の変化が ナノ構造の変化をもたらしていると推測された。アナターゼの核発生、核成長がルチルよりも早く、鋳型を 劈開させつつ二次元凹凸構造体を形成したと考えられる⁵。いずれの試料も多数のスポットからなる EDパタ ーンを示し、Nb ドープ TiO2 骨格が高い結晶性を有することを示している。特にルチルからなる三次元多孔 体は、数 µm のフレークーつーつが単結晶であり、電子伝導に有利な構造と考えられる。

以上より、水熱合成法により結晶性とナノ構造規則性の高いNbドープTiO₂を合成できることが示された。 この様な多孔体はPEFC用導電性担体としての有効性が期待される。

本研究の一部は科研費(JP26248060, JP17K06803)により助成を受けなされた。ここに謝辞を示す。

Y. Furubayashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 86, 2521001 (2005). (2) T. Ioroi *et al.*, *Electrochem. Commun.* 7, 183 (2005).
 五十嵐ら, 電気化学会第 84 回大会, PFC17 (2017). (4) E. W. Crossland *et al.*, *Nature* 495, 215 (2013). (5) Y. Kuroda and K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 6993 (2010).

酸化物担体触媒を用いた低貴金属化 PEM 型水電解セルの特性

〇五百蔵 勉, 永井 つかさ, 朝日 将史, 山崎 眞一, 城間 純, 藤原 直子 (産総研)

PEM Water Electrolyzer with Low Iridium Loadings using Conductive Oxide-Supported Catalysts <u>Tsutomu Ioroi</u>, Tsukasa Nagai, Masafumi Asahi, Shin-ichi Yamazaki, Zyun Siroma, and Naoko Fujiwara (AIST)

1. 目的

不安定な再生可能エネルギーを有効利用する手段として、近年水電解による水素の製造・貯蔵(Power to Gas)が再び注目されている。プロトン交換樹脂膜を電解質として用いる PEM 型水電解は純水の供給のみで 動作できることに加えて、高効率で1 A/cm²以上の高電流密度運転が可能、加圧電解が比較的容易など多く のメリットを有している。一方で、高価なイオン交換膜や貴金属系触媒、チタン等耐蝕性材料が必要など初 期コストが高くなる点がデメリットとされている。特に MW 級の大規模な電解槽では貴金属触媒のコストは 無視できないだけでなく、資源制約の問題も生じる。そこで本研究では、高電位での耐酸化性が高く導電性 に優れた酸化チタン系担体を用いて貴金属触媒の分散性の改善を試み、水電解セルの低貴金属化を検討した。

2. 実験

導電性酸化物として、Magneli 相チタン酸化物(Ti₄O₇)を用いた。アセトニトリル中に分散した TiO₂ ナノ粒子に Nd:YAG パルスレーザー光(λ = 355 nm, 10 Hz, 150-160 mJ/pulse)を照射することによって TiO₂を還元し、酸素欠損型チタン酸化物を得た¹⁾。Ir 触媒のナノ粒子は還流/還元法により酸化チタン担体上に 20~30 wt.%となるように調製した。作製した Ir/Ti₄O₇ 触媒の水電解特性は、水素極をカーボン担持白金触媒、酸素極を Ir/Ti₄O₇ 触媒とした MEA(有効電極面積 10 cm²)を作製し、初期活性や連続電解試験、電位サイクル試験等を実施した。

3. 結果および考察

作製したIr/Ti₄O7触媒のSEM/TEM及びXRD、XPS測定 から、Ti₄O7粒子の表面に金属Irのナノ粒子(~10 nm程度) が分散担持されていることがわかった(図1)。図2に市 販Ir黒 (44 m²/g-BET) およびIr/Ti₄O7触媒をアノード (共 に触媒担持量0.2 mg-Ir/cm²)を用いた電解セルの分極曲線 (iRフリー)を示す。Ir/Ti₄O7触媒を用いることによって セル電圧が低下しており、低担持量アノードでの触媒利用 率が向上(2倍@1.59V)したと考えられる。Irの酸化還元 を伴う電位変動の影響を検討するため、電位サイクル試験 (下限電位0.5 V、上限電位1.8 V、500 mV/s)を行った。 サイクルに伴って不可逆なIr酸化が進行するが、担体の有 無で10,000サイクル後のセル電圧変化に大きな差は見ら れず、Ti4O7担体の影響は明確ではなかった。一方、8A/cm² の高電流密度(=高電位)条件での運転を行うと、無担体 のIr黒触媒では約10時間後にセル電圧が300 mV以上上昇 したのに対して、Ti₄O7担持触媒では70mV程度の電圧上 昇にとどまった。Ti₄O7に担持することで、高電位でのIr 酸化物への変化が促進され、溶解等による劣化が抑制され たと考えている。

(1) T. Ioroi, H. Kageyama, T. Akita, and K. Yasuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7529 (2010).



Fig. 1 A typical TEM image of Ir/Ti_4O_7 catalyst.



Fig. 2 Polarization curves of water electrolysis cells with Ir/Ti_4O_7 and Ir black anodes.

マイクロ波炭素熱還元により調整した T4O7 ナノ粒子の電気化学特性

〇望月大¹·福島潤²·大西智弘¹·滝本大裕¹·滝澤博胤²·杉本渉¹(信州大¹,東北大²)

Electrochemical Properties of Ti₄O₇ Nanoparticles Prepared by Microwave Carbothermal Reductions <u>Dai Mochizuki</u>,¹ Jun Fukushima,² Tomohiro Ohnishi,¹ Daisuke Takimoto,¹ Hirotsugu Takizawa,² and Wataru Sugimoto¹, (Shinshu Univ.¹, Tohoku Univ.²)

1. 目的

燃料電池触媒や電解合成などの応用に向け,電位窓の広い材料の高表面積化が必要である.例えば,PEFC 触媒の典型的な担体材料として,カーボンがその大きな表面積かつ高い導電率のために使用されてきたが, 炭素担体の腐食により触媒性能が劣化してしまう.還元型酸化チタン(TiOx)は,電気伝導性が良好かつ高 電位安定性も高いことから,よく知られた電極材料であり,ナノサイズ化による高表面積化は,近年,電解 および燃料電池などの電気化学応用に向けて注目されている.¹³ナノ粒径で高い表面積を有する Ti4O₇が求め られているが,酸化チタンの高温での還元処理過程において,粒子が焼結し粒子サイズが増大してしまう問 題がある.急速昇降温可能なマイクロ波加熱を用いることで、前記問題を解決し,ナノサイズの Ti4O₇が合成 可能となった.⁴本研究では,マイクロ波加熱により合成した Ti4O₇ナノ粒子を電極材料として用い,燃料電 池担体としての利用について検討する.

2. 実験

ポリビニルピロリドンを被覆したルチル型 TiO₂ ナノ粒子を原料 とし、2.45 GHzマイクロ波照射装置を用い、Ar 流通下、950 ℃、30 min で加熱保持をすることで試料を作製した. 電気化学測定は、回転デ ィスク電極を用いて 0.1 M HClO₄ (25 ℃) で行った. Ti₄O₇ナノ粒 子コロイドを鏡面研磨されたガラス状カーボン(GC)電極(直径 6mm)上に堆積させることによって電極を調製した.

3. 結果および考察

Figure 1 にマイクロ波加熱により得られた Ti₄O₇ナノ粒子の SEM 像を示す.得られた試料は,およそ 30 nm の直径を有する板状粒子であり,出発物質である 30 nm の酸化チタンナノ粒子が粒子成長することなく還元されていることが示された.また,出発物質の粒子を 50 nm の酸化チタンに変更した際にも出発物質の粒子形態を維持していることが分かった.30 nm の Ti₄O₇ナノ粒子の窒素吸着測定より,比表面積は 32 m² g⁻¹ と算出され,ナノサイズ化による比表面積の増加が示された.

Ti₄O₇ナノ粒子を分散させた溶液を電極に塗布し,電気化学測定した.サイクリックボルタモグラム(Figure 2)において,電位の走査速度を変化させても,形状は大きく変化せず,キャパシタのような挙動が観測された.その電荷蓄積量 18.9 F g⁻¹を,金属酸化物の単位面積あたりの蓄積量(60 μ F cm⁻²)で割り付けたところ,31 m² g⁻¹と算出された.電気化学的に求めた表面積は,窒素吸着測定から求めた表面積と良く一致し,Ti₄O₇ナノ粒子が電極塗布後にも電気化学的に利用可能な大きな表面積を有することを示している.

- (1) C. Yao, F. Li, X. Li, D. Xia, J. Mater. Chem. 2012, 22, 16560.
- (2) Q. Pang, D. Kundu, M. Cuisinier, L. F. Nazar, Nat Commun 2014, 5, 4759.
- (3) T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Yasuda, *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 183.
- (4) T. Takeuchi, J. Fukushima, Y. Hayashi, H. Takizawa, Catalysts 2017, 7, 65.



Figure 1. SEM image of Ti₄O₇ nanoparticles



 Ti_4O_7 nanoparticles

Pechini 型ゾルゲル法によって合成した ZnTiO3 と天然植物色素を用いた色素増感型太陽 雷池の作製

○小松真治 ¹, 新熊 誠 ², 岡庭悠人 ¹ (東海大 ¹, 東海大院 ²)

Fabrication of Dye Sensitized Solar Cell Using ZnTiO₃ Electrode Prepared by Pechini-Type Sol-gel Method and Modified with Natural Plant Pigment Masaharu Komatsu, Sei Shinkuma, and Yuto Okaniwa (Tokai Univ.)

1. 目的

現在,低炭素社会の実現のため、クリーンなエネルギー供給源として太陽電池の研究が行なわれている. その中でも色素増感型太陽電池 (DSSC) は低コストで簡単に作製できることから, 注目されている. しかし, 増感色素には希少で高価なルテニウム(Ru)を中心金属に持つ錯体が使用されている. そこで、本研究では コスト改善および環境資源の有効活用のため、天然に存在する植物から色素を抽出し、それを増感色素に用 いる.本研究で使用する天然植物のヨウシュヤマゴボウは毒を有するため染料以外に用途がないが色素が可 視領域に吸収を持つため、Ru 錯体に替わる色素として期待できる. 一方, 天然植物色素を用いて作製した DSSC は、変換効率が低いことが欠点である.本研究では、変換効率の向上のため、一般的に DSSC の酸化 物半導体として使用される TiO2と ZnO を複合化する. ZnO は開放電圧およびバルク中の電子拡散係数が大 きく優れていると言われている^{1,2}.しかし,ZnOは、自身のバンド間励起によって光溶解するだけでなく、 酸溶解するという欠点がある.そこで,両者の性質を持つ電極材料の作製のために ZnOと TiO2を複合化した ZnTiO₃を用いて, DSSC として組み立て特性評価を行なう.本講演では, Pechini 型ゾルゲル法によって合成 した ZnTiO₃を電極材料として用いた DSSC の電池性能について報告する.

2. 実験

ヨウシュヤマゴボウの実を酸性化メタノール中で粉砕し、ろ過および遠心分離によって不純物を除去した 3. 得られた溶液をヨウシュヤマゴボウ色素抽出溶液とした. ゾルゲル法では、チタンと亜鉛を物質量比1:1 で含むゾルゲル分散液を450℃で一晩仮焼し,前駆体を得た.この前駆体を粉砕し,800℃で1時間焼成した. 固相法では、ZnO 粉末および TiO2粉末をボールミルで1日間混合した.この混合粉末を 800℃,10時間で焼 成した. それぞれの合成方法で得られた粉末からペーストを作製し、スキージ法で ITO 基板導電面上に塗布 し、500℃で1時間焼成した. ITO 基板上に得られた薄膜を ZnTiO3 膜とした. 増感色素には、マーキュロク ムまたはヨウシュヤマゴボウ色素を用いた. ZnTiO3 膜被覆 ITO 基板をマーキュロクム液中またはヨウシュヤ マゴボウ色素抽出溶液中に暗所下かつ室温下にて浸漬した. 色素修飾 ZnTiO3 膜被覆 ITO 基板を作用極とし, Pt スパッタを施した ITO 基板を対極とし, DSSC として組み立てた. 電解液には 0.05 M I₂ + 0.1 M KI in 炭酸 プロピレン溶液を用いた.ZnTiO₃は XRD 測定および FE-SEM 観察にて,また,組み立てた DSSC は *i-V* 測定 および電気化学交流インピーダンス測定にて評価した.

3. 結果および考察

Pechini 型ゾルゲル法で合成した ZnTiO₃の *i-V* 曲線は, 固相法で合成したものよりも高い開放電圧および短

絡光電流密度を示した.ZnTiO3の粒径は,FE-SEM 観察によると,固相法 で合成したものでは 70 - 600 nm であり, ゾルゲル法のものでは 40 - 300 nm であった. 粒径の大きさに幅があるが, ゾルゲル法で合成した ZnTiO3の方 がより粒径が小さかったため、電極の表面積が増大し、色素の吸着量が上 昇したことが予想される.また,Fig.1の*i-V*曲線から,天然植物色素によ って発電していることを確認した. 天然植物色素を用いた DSSC では、マ ーキュロクロム液を用いた DSSC よりも、変換効率が低かった.一方、フ ィルファクターには、大きな差はなかった.このことから、基板もしくは セル組みによる抵抗成分によって、フィルファクターの低下を引き起こし ていると予想される.そのため,現在,セル組みの改善を行なっている.

- (1) P. P. Das, S. Mukhopadhyay, S. A. Agarkar, A. Jana, and P. S. Devi, Solid State Sci., 48, 237 (2015).
- (2) A. Hagfeldt and M. Graetzel, Chem. Rev., 95, 49 (1995).
- (2) A. Hagretat and W. Graetzer, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995). (3) T. B. Zou, M. Wang, R. Y. Gan, and W. H. Ling, *Int. J. Mol. Sci.*, **12**, 3006 prepared with ZnTiO₃ film modified with and without Pokeweed pigment. (2011).





2K25

高効率タンデム型太陽電池の実現に向けた光学ギャップ可変 n 型 Si 添加 a-C 半導体薄膜 ヘテロ接合太陽電池の作製及び化学結合状態の最適化による太陽電池の出力特性の向上 〇清水 優太, 楢木野 宏, 本多 謙介 (山口大)

Fabrication of Optical Gap Tunable n-Type Si-added Amorphous Carbon Heterojunction for High-efficiency Multijunction Solar Cells and Improvement of Output Characteristics by Optimization of Chemical Bonding Structure

1. 目的 CO2 排出量を削減可能な発電方法として太陽光発電が注目されている。CO2 削減のためには火力発電の年間発電量(5 kWh の太陽 電池 1 億 6 千万個分)を太陽光発電で代替する必要があり、日本 の全家庭への太陽電池の普及が不可欠である。しかし、現在主流の Si 系太陽電池の発電コストは 21 円/kWh と火力発電のコスト(7 円 いて家庭への太陽電池の普及が不可欠である。しかし、現在主流の Si 系太陽電池の発電コストは 21 円/kWh と火力発電のコスト(7 円 kWh)の 3 倍高い。そのため、低コストかつ高効率な太陽電池が必 要である。太陽電池の高効率化の手法として、光学ギャップ(E。)が 異なるセルを積層し広い範囲の波長を吸収することで変換効率を 高めるタンデム化が挙げられる。タンデム化可能な材料としてプ ラズマ化学気相成長(PECVD)法により作製可能な Si 添加アトルフ ァスカーボン(a-C)薄膜がある。Si 添加 a-C 薄膜は Si と C からなる アモルファスな材料であり Si/(Si+C)比を変えることで E。を制御可 能である。また、アモルファスな材料のため格子不整合がなく積層 が容易である。しかし既報の太陽電池に使用された Si-rich Si 添加 a-C 薄膜は E。の制御範囲が 1.4-2.4 eV と狭い¹。そのため、本研究 では C-rich Si 添加 a-C 薄膜に着目した。C-rich Si 添加 a-C 薄膜は Si-rich Si 添加 a-C 薄膜を使用した太陽電池の変換効率は Si-rich Si 添加 a-C 薄膜を使用した太陽電池の変換効率なる (かし、既報 の C-rich Si 添加 a-C 薄膜を使用したな陽電池の変換効率は Si-rich Si 添加 a-C 薄膜を作用したな陽電池の変換効率な (Si-rich Si 添加 a-C 薄膜を使用したなる sp² クラスターが再結合中心と なり太陽電池の直列抵抗 Rsを増加させ出力特性が低下するためと 考えられる⁴。本研究では、成膜時のプラズマ出力を制御して一薄膜 を用いて p型 Si 基板とのヘテロ接合太陽電池を作製し出力特性の 向上を図った。 2. 実験

実験 n型Si添加a-C 膜は原料としてテトラメチルシラン (Si,C源)と ヘキサメチルジシラザン(N源)を混合した液体を使用しPECVD法 (13.56 MHz, Samco Co., Ltd, BPD-1)により作製した。成膜したn型 Si添加a-C 膜の構造は Raman 散乱分光測定(JASCO Co., RMP-310) より調査した。作製したn型Si添加a-C膜とp型Si基板から成る ヘテロ接合太陽電池の出力特性は AM 1.5 の擬似太陽光(ASAHI SPECTRA Co., Ltd, HAL-320) 照射下での電流-電圧(I-V)特性 (KeySight Technologies Inc., B2901A)により評価した。

3. 結果および考察

GreenGreenGreenGreenGreenGreen3. 結果および考察Fig. 1 に r.f.出力 10-150 W で作製した C-rich Si 添加 a-C 膜の
Raman 測定により得られた G-peak と Si-C peak の相対強度比 Ig/(IgFig. 2 I-V characteristics of n-type Si-added a-
CP-type Si heterojunction solar cells under
irradiation of pseudo sunlight (AM 1.5).+ Isi-c)と n 型 C-rich Si 添加 a-C 膜と p 型基板から成るへテロ接合の I-V 特性より算出された直列抵抗 Rs を示
す。Fig.1 より、成膜出力の低下につれて Ig/(Ig+Isi-c)比は低下し、出力 10 W において最小となった。この結
来は、出力低下に伴い C-rich Si 添加 a-C 膜中に含まれる sp² クラスター領域が縮小することを示唆している。
また、rf.出力低下に伴い直列抵抗 Rs も低減し出力 10 W で最低となった。これは、rf.出力低下により C-rich Si 添加 a-C 膜中の sp² クラスター量が低減されたことで再結合中心が減少し光生成したキャリアが再結合す
る割合が減少したことに起因すると推測される。Fig.2 に rf 出力 10-150 W で作製したヘテロ接合太陽電池の短絡電流密
度は増加し出力 10 W で-0.450 µA/cm² と最大値を示し、この結果は rf.出力低下により Fie.2 より、rf.出力 10-150 W で作製したへテロ接合太陽電池の短絡電流密
度は増加し出力 10 W で-0.450 µA/cm² と最大値を示し、この
ることに起因している。また、開放電圧は rf.出力低下に伴い増加し rf.10 W において 199 mV と最大値となった。
の減少車
なるとなった。この減しこ起していると推測される。本報告の作製したヘテロ接合太陽電池の変換効率は
rf 10 W において 2.12×10⁵ % と最大となった。この値は前述した C-rich Si 添加 a-C ヘテロ接合太陽電池の変換効率は
取り なる向前における再結合中心の低下により増加すると報告されている⁵。開放電圧の増大
s o-2 のig
なることに表出していると推測される。本報告の作製したヘテロ接合太陽電池の変換効率は
tr 10 W において 2.12×10⁵ % と最大となった。この値は前述した C-rich Si 添加 a-C ヘテロ接合太陽電池の変換効率は
でf 10 W において 2.12×10⁵ % と最大となった。この値は前述した C-rich Si 添加 a-C ヘテロ接合太陽電池の変換効率は
tr 10 W において 2.12×10⁵ % と最大となった。この値は前述した C-rich Si 添加 a-C ヘテロ接合太陽電池の変換効率に比べると依然として低い値にとど
まっている。今後は、低 rf.出力に加えキャリア密度の増大を図ることで変換効率の更なる向上を試みる(1) C.
H. Cheng et al., J. Royal Soc. of Chem 4,18397 (2014), (2) K. Honda et al., ECS J. Solid State Sci Technol. 5, P1 (2016), (3) H. Naragino
et al., ECS Trans. 75, 153 (2016), (4) I.Martin et al., Appl. Phy. Lett. 79, 2199 (2001). (5) H. Fujiwara et al., Appl. Phys. Lett. 90,
012602 (2002) et al., ECS Trsns. 75, 153 (2016), (4) I.Martin et al., Appl. Phy. Lett. 79, 2199 (2001). (5) H. Fujiwara et al., Appl. Phys. Lett. 90, 013503 (2007).



Fig. 1. Raman relative intensity of G-peak of Siadded a-C films and series resistance of heterojunction solar cells fabricated at r.f. power of 10 and 150 W.



Fig. 2 I-V characteristics of n-type Si-added a-C/p-type Si heterojunction solar cells under

メタロ超分子ポリマーのエレクトロクロミック特性と表示デバイス応用

〇樋口昌芳,清野雄基(物材機構)

Electrochromic Properties of Metallo-Supramolecular Polymers and the Display Device Application <u>Masayoshi Higuchi</u>, Yuki Seino (NIMS)

1. 目的

エレクトロクロミック材料はこれまで40年以上研究されてきており、酸化タングステンなどの無機物質や、 ビオロゲンなどの有機物質が知られている。一般に無機物質はエレクトロクロミック変化の繰り返し耐久性 に優れるが、カラーバリエーションに乏しい。一方、有機物質は分子構造の違いにより様々な色を示すが繰 り返し駆動耐久性に劣る。また、無機物質は蒸着により製膜され、形成した膜は固く柔軟性に乏しい。我々 はこれまでに、メタロ超分子ポリマーのエレクトロクロミック特性を見出している¹。本ポリマーにおいては、 金属イオンの酸化還元で色が変わるため繰り返し駆動安定性に優れる。更にスプレイコートなどにより製膜 可能で、得られた膜はアモルファスであり、柔軟性を有する。そこで今回、本ポリマーの長所を生かすデバ イスとして、フレキシブルなエレクトロクロミックデバイスの作製を行った。

2. 実験

プラスチック製のフレキシブル基板上に ITO が製膜された電極を2枚準備し、一方には鉄を含むメタロ超 分子ポリマー(polyFe)をメタノールに溶かした溶液をスプレイコートにより製膜した。他方には、リチウ ム塩を含む固体電解質を塗布した。その後、両者を貼り合わせることでデバイスを完成させた。

3. 結果および考察

得られたデバイスの2枚の電極間 に(ポリマーが塗られている ITO を +側にして) 3V の電圧を印加したと ころ、デバイス内のポリマー層の色 が青から無色に変化した(Fig. 1)。 これは、ポリマー中の鉄イオンが2 価から3価に酸化されることで、電 荷移動吸収が消失し、色が消えたと 考えられる。今回、固体の電解質を 使用したことで、本デバイスをハサ ミで切っても、電解質がはみ出すこ



Fig. 1. Electrochromic devices cuttable with scissors.

とがなかった。デバイスを作製する際、図柄を切り抜いた透明な絶縁シートをポリマー層と電解質層の間に 挟むことで、デバイスに図柄を表示させることができた。これは、金属イオンの酸化還元に伴うポリマー層 と電解質層の間のアニオンの移動が絶縁シートによって妨げられ、切り抜いた図柄の部分だけ色が変わるた めだと考えられる。本デバイスは柔らかく、ハサミで切ることが可能であった。ハサミで切った後に 3V の電 圧をデバイスに印加したところ、切る前と同様に色が変化した。この結果から、polyFe は、デバイスを封止 しなくても、空気中の水分や酸素による影響を受けずに、安定して酸化還元することが確認された。

本研究は、JST-CREST (Grant No. JPMJCR1533)の支援を受けて行った。

M. Higuchi, D. G. Kurth, *Chem. Rec.*, **7**, 203 (2007); F. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *Adv. Mater.*, **19**, 3928 (2007);
 F. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2073 (2008); C.-W. Hu, S. Moriyama, M. Higuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 3408 (2013); C.-W. Hu, T. Sato, S. Moriyama, M. Higuchi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 9118 (2014); M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9331 (2014) (Feature article); C.-Y. Hsu, S. Moriyama, M. Higuchi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 18266 (2015); B.-H. Chen, M. Higuchi, K.-C. Ho, Y.-C. Liao *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 25069 (2015); C. Chakraborty, S. Moriyama, M. Higuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 9428 (2016).

L 会 場

第 1 日 1L01-1L32

二座配位子の添加によるニッケル酸素生成触媒の活性向上効果の解明

〇大西翔¹, 吉田真明¹, 近藤寛¹(慶大理工¹)

Revealing the activity improvement effect of bidentate ligand addition to nickel oxygen-evolution catalyst Sho Onishi,¹ Masaaki Yoshida,¹ and Hiroshi Kondoh¹ (Keio Univ.¹)

1. はじめに

水素は最も多く存在する元素でありながらエネルギーを取り出す際に水以外に排出しないため、環境低負 荷なエネルギー担体として利用が進められている。一方最も理想的な水素製造法である水の電気分解におい て,酸素生成過程に大きな過電圧が必要であるため高効率な酸素生成触媒の開発が求められている.その中 で J. P. Allen らはアミノ酸¹, A. Singh らはジアミン²を添加したリン酸ニッケル触媒が, それぞれより大きな 触媒活性を示すことを報告した.これについて私たちのグループでは、電気化学条件下における硬X線を用

いた Ni-K 端 X 線吸収微細構造(XAFS)測定や紫外可視吸収分光 (UV/vis)測定などを用いて分析することで、適切な有機分子は系中で ニッケル触媒を集積化する作用を持ち、反応活性サイトを増加する ことで酸素生成活性を向上させることを見出した³.本研究では、添 加する有機分子の官能基や炭素鎖を系統的に変化させることで(fig. 1), 触媒集積化効果を起こすために求められる構造について検討し た. また XAFS 法など種々の分光法を用いて触媒の局所構造を比較 し、電気化学活性向上について構造的な要因を調べた.



2. 実験方法

Ni-Add 触媒は、Ni²⁺イオンを含むリン酸緩衝液にアミノ酸など二座配位子を添加した触媒前駆溶液を用い、 作用極を ITO:スズドープ酸化インジウム (硬 XAFS のみ Au フィルム),対極を Pt,参照極を Ag/AgCl とし た電気化学系において、1.0 Vの電位を印加して作製した.まず触媒前駆溶液について、系統的に選択した二 座配位子を用いた場合の溶液 UV/vis 測定を行い,電気化学活性試験などと比較することで有機分子の要件を 調べた.また酸素生成過程について UV/vis 測定及び硬 X 線 XAFS 測定(PF)を行い触媒の局所構造を分析した.

3. 結果および考察

エチレンジアミン(EDA)様分子 fig. 1 について前駆溶液の UV/vis 測定を行った結果,アミノ基をメチル化 させた時と炭素鎖を伸長した時の両方において, UV/vis スペクトルのピークシフトから, 有機配位子との十 分な錯形成が活性向上に必要な条件であることが示された.

続いて Ni-K 端 XAFS から得た EXAFS スペクトルを示す(fig. 3). ピーク位置から活性種はいずれも NiO。 構造であることが示された。また Ni-EDA におけるピーク強度が他より小さいことから,EDA の添加は触媒 構造を歪ませたと考えられ、この歪みが活性向上の一因である可能性が示唆された。



⁽¹⁾ J. P. Allen et al., J. Am. Chem. Soc. 136, 10198, (2014).

(3) M. Yoshida and S. Onishi et al., J. Phys. Chem. C 121, 255, (2017).

⁽²⁾ A. Singh et al., Energy Environ. Sci. 6, 579, (2013).

有機分子添加による酸化コバルト酸素生成触媒の活性向上と機能解明

〇樋上智貴, 吉田真明, 近藤寛 (慶應義塾大学)

Enhancement of the activity and the interpretation of the function about the cobalt oxide electrocatalyst for oxygen evolution added organic molecular <u>Tomoki Hiue</u>, Masaaki Yoshida, and Hiroshi Kondoh (Keio Univ.)

1. 目的

再生可能エネルギーを利用した水の電気分解による水素製造は、持続可能な水素社会を構築できるものと 期待されている。水の電気分解では、酸素生成反応側の効率が悪いために水分解反応全体の効率が落ちてお り、高い酸素生成活性を持つ触媒の開発が非常に重要である。そのような中で近年、Nocera らによってリン 酸コバルト(Co-P_i)が開発され、優れた酸素生成触媒として注目を集めている[1]。また、当研究室ではニッケ

ル触媒に有機分子を添加すると触媒が集積化して水分解活性 が劇的に向上することを見出している[2]。そこで本研究では、 Co-Pi 触媒に有機分子を加えることで水分解活性が向上する かを調べ、電気化学制御下での紫外可視吸収分光(*in-situ* UV-vis)、X線吸収微細構造(*in-situ* XAFS)、全反射型赤外吸収 分光(*in-situ* ATR-IR)によってその機能解明を行った。

2. 実験

電気化学測定は、白金線を対極に、Ag/AgCl 電極を参照極 に、ITO 電極を作用極に用いて行った。有機分子と Co²⁺イオ ンを加えたリン酸緩衝溶液中で電析して触媒調製を行った後、 リン酸溶液中に移して活性試験を行った。続いて、*in-situ* UV-vis 、*in-situ* XAFS、*in-situ* ATR-IR 測定を行い、水分解反 応下における触媒の動的な変化を追跡した。

3. 結果および考察

まず、様々な有機分子を添加したコバルト触媒の電気化学 測定を行うと、グリシンを添加したときに酸素生成電流の増 大が観測され、グリシンが Co-Pi 触媒の活性を向上させるこ とが分かった。次に、各触媒の in-situ UV-vis スペクトルを測 定したところ、グリシン添加コバルト(Co-Gly)触媒の吸収強 度が劇的に増加しており、グリシンがコバルト触媒の電析を 促進していることが明らかになった。続いて、in-situ Co-K端 XAFS 測定によって触媒内のコバルトの局所構造を調べると、 数nmのCoOOH(CoO₆)クラスターが集積して触媒が形成され ていることが示唆された。さらに、Co-Gly 触媒の in-situ ATR-IR 測定を行うと、-NH2基と-COOH 基に相当する吸収が 観測され(図2)、触媒内にグリシン分子が吸着していることが 分かった。以上の結果より、多数の CoO₆ ナノクラスターか ら成る Co-Gly 触媒は、グリシンを介することで触媒の電析が 促進されて触媒膜が厚くなり、反応サイトが増加することで 酸素生成活性が向上していることが示された(図3)。



[2] M. Yoshida*, S. Onishi et al., J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 255.





図 3 Co-Gly 触媒の水分解反応モデル

太陽光による水素製造を指向した白金担持 CuNb₂O₆ 光触媒の開発

〇安部俊吾¹, 横野照尚^{1,2}, 上村直^{1,3} (九工大院工¹, JST ACT-C², JST-PREST³)

Development of CuNb₂O₆ photocatalyst for solar-driven water splitting Shungo Abe,¹ Teruhisa Ohno,^{1,2} and Sunao Kamimura^{1,3} (Kyushu Inst. of Tech.,¹ JST ACT-C², JST-PREST³)

1. 目的

近年,地球温暖化やエネルギー問題が大きな社会問題となっており,太陽光や風力,地熱などの再生可能 エネルギーに注目が集まっている.その中でも,無限に降り注ぐ太陽光を利用して半導体光触媒と水から水 素と酸素を製造する技術は究極の低環境負荷技術として学際分野のみならず産業界からも大きな関心と期待 がある.太陽光エネルギーのうち約 50%は可視光領域に分布していることから,光触媒の材料開発研究はこ こ十数年,可視光応答型光触媒に注力されている.しかし,安定性と効率の観点から未だ実用化には至って いない.

本研究では可視光応答型光触媒である CuNb₂O₆に注目し,固相法による粉末合成と擬似太陽光照射下での 水分解活性を評価した.その結果,メタノール犠牲剤存在下で CuNb₂O₆が水素生成光触媒として機能するこ とを本研究ではじめて明らかにした.さらなる水素生成活性の向上を目指し,光析出法による CuNb₂O₆粉末 表面への白金助触媒担持効果も検討した。

2. 実験

CuO, Nb₂O₅粉末を量論比で混合し, 大気中任意温度で 24 時間焼成を行い, CuNb₂O₆粉末を合成した.次に CuNb₂O₆粉末を塩化白金酸水溶液中に分散させ,メタノールを酸化犠牲剤として用いた.窒素脱気後に紫外 透過可視吸収フィルターを搭載した Hg ランプで光照射を行い,白金粒子を CuNb₂O₆粉末表面上に光析出させた.水素生成活性の評価はメタノール水溶液中に合成した試料粉末を分散させ,窒素脱気後に擬似太陽光を 光源として光照射を行い,反応容器中の気相成分をガスクロマトグラフィーで分析することによって評価した.

3. 結果および考察

固相合成によって得られた CuNb₂O₆粉末は焼成温度によって結晶系が異なり,単斜晶系と斜方晶系のそれ ぞれ純相が得られることが確認された.それぞれの粉末を用いて水素生成活性を評価した結果,いずれの粉 末においても水素生成活性があることを発見した.特に比表面積のより大きな単斜晶系の CuNb₂O₆粉末では 斜方晶系の CuNb₂O₆粉末と比較して,より高い活性を示すことを確認した.この結果から,水素生成活性の 向上を目指し,高活性を示した単斜晶系 CuNb₂O₆粉末を用いて Pt-CuNb₂O₆を合成した.担持された白金粒子 は約4 nm 程度であり,CuNb₂O₆粉末表面に無数に存在することを確認した.合成した Pt-CuNb₂O₆の水素生成 活性を評価した結果,白金を担持していない CuNb₂O₆粉末と比較して水素生成速度は最大で約8倍向上する ことが確認された.その時の白金担持量は0.5 wt%であった.詳細については講演にて議論する.

Table	1	Chara	cteristic	data	of	the	synthesized
monoc	lini	c and	orthorho	mbic	CuN	Vb ₂ O	6 particle

	Monoclinic	Orthorhombic
Specific surface area (m ² /g)	70.49	12.39
Band gap (eV)	2.68	2.65
H ₂ evolution rate (nmol/h)	4.78	2.75



Fig. 1 H_2 evolution when the Pt nanoparticle loaded monoclinic CuNb₂O₆ powder was irradiated under simulated solar light.

混合原子価スズ酸化物を用いた純水及び犠牲剤水溶液からの可視光照射下水素発生の検討

○田邉 豊和¹,中森 勝俊¹,金子 信悟², 大坂 武男¹,松本 太¹ (神奈川大学¹, 神奈川大学工学研究所²)

Hydrogen evolution from pure water and aqueous solution in the presence of various sacrifice agents over mixed-valence tin oxide Sn₃O₄ photocatalyst <u>Toyokazu Tanabe¹</u>, Katsutoshi Nakamori¹, Shingo Kaneko², Takeo Ohsaka¹, Futoshi Matsumoto¹ (Kanagawa Univ.,¹Research Institute of Engineering for Kanagawa Univ.,²)

1. 目的

太陽光を用いて水を水素に分解し、有害汚染物質を無害物質へと変換できる可視光応答型光触媒が注目されている.従来の可視光応答型光触媒の多くは、バンドギャップの広い紫外光吸収型の半導体酸化物に異種元素イオンをドープすることにより可視光応答性を発現させているものが多い.異種元素のドーピングは欠陥サイトも同時に導入し電荷の再結合を誘発することから光触媒反応の阻害要因となっている.我々研究グループは非ドーピング系の可視光応答型光触媒として Sn₃O₄を水熱合成法により開発した^{1,2}.ドープ系光触媒に比べ当該材料は欠陥濃度が低く励起キャリアの再結合を抑制でき、高い光触媒活性が期待できる.しかしながら、合成時に不活性な SnO₂が同時に析出することから光触媒反応が阻害され、これまで十分な光触媒活性は得られていない.そこで本研究は水熱反応による Sn₃O₄の高純度合成条件を確立し、各種犠牲剤水溶液及び純水からの水素生成反応を検討した.

2. 実験

Sn₃O₄の合成は水熱反応により行った.前駆体として塩化スズ二水和物(SnCl₂・2H₂O), 錯化剤としてクエン酸三ナトリウム(Na₃(C6H₅O₇))を溶解させた水溶液に, NaOH 水溶液を加えることで pH を調整し, オートクレーブ中 180℃で反応を行った.物性評価として XRD, TEM, SEM, 硬 X 線光電子分光法(HAXPES), UV-Vis 吸収スペクトル測定, Mössbauer 分光法を用いた.純水及び各種犠牲剤水溶液からの水素生成反応は閉鎖循環装置を用い,可視光(光源 300 W Xe ランプ, Hoya L-42 λ > 420nm) 照射下で行い,水素生成量及び量子効率を評価した.生成ガスは GC-TCD で分析した.また助触媒として Pt(0.5wt%)を光析出により担持した試料についても同様に活性評価を行った.

3. 結果および考察

最適な水熱合成条件(pH5.5, (C₆H₅O₇)³⁻/Sn²⁺=2.5)を用いて 作製した高純度 Sn₃O₄ 試料について各種物性評価を行った. TEM 観察により Sn₃O₄は欠陥の少ない高結晶性のナノシー ト結晶の集合体であることが分かった(Fig.挿入図). UV-Vis 吸収スペクトル測定よりバンドギャップが可視光吸収可能 な 2.8eV であり,硬 X 線光電子分光による価電子帯領域の 測定結果から価電子帯の上端位置が+1.6eV と算出でき,可 視光水分解に適したバンド構造であることが分かった.ま た, Mössbauer 分光法により Sn₃O₄は Sn²⁺と Sn⁴⁺が共存して いる混合価数の酸化物であると評価することが出来た. 高 純度 Sn₃O₄ 試料において助触媒無しでメタノール水溶液か ら水素ガスの生成を確認した(Figl). また、純水からの水素 ガス発生も確認した.しかしながら、現在のところ純水か らの酸素発生は確認されておらず、完全水分解には水の酸 化に有効な助触媒の担持が必要と考えられる.見かけの量 子効率(QE)の評価では、Sn₃O₄のみでは QE=0.2%であり、 Pt 修飾 Sn₃O₄においては QE =1.3%まで向上した.本講演で は水熱反応時における構造規定剤の及ぼす影響や、Sn₃O₄を 過酸化物分解反応に検討した結果についても報告する.



Fig. 混合原子価スズ酸化物による犠牲剤水溶液 及び純水からの水素生成反応: 触媒量 200mg, 10 vol%メタノール水溶液 300mL,可視光照射条件 λ>420nm (挿入図:Sn₃O₄ SEM,TEM 像)

(1) M. Manikandan, T. Tanabe et. al, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6, 3790, (2014).

(2) T. Tanabe et. al., J Nanosci. Nanotechnol. 17(5), 3454, (2017).

気相水蒸気の光電解反応のための酸化タングステンナノ粒子電極の開発

〇天野史章,新谷文望(北九州市大)

Development of Tungsten Oxide Nanoparticulate Electrodes for Photoelectrolysis of Water Vapor <u>Fumiaki Amano</u>, and Shintani Ayami (Univ. of Kitakyushu)

1. 目的

太陽エネルギーによる低コスト水素製造の可能性を有するため、半導体電極による光電気化学的な水分解 反応が広く研究されてきた.近年、固体高分子形燃料電池から着想された新しいタイプの光電解セルが研究 されている.このデバイス構造では、半導体電極がプロトン交換膜と接合した膜電極接合体(MEA)が採用 されている.光電極材料としてはTiO2の研究が主であり、導電性基材としては、燃料電池のガス拡散層や集 電体として利用される多孔性の炭素繊維が使われている.炭素繊維の問題点の一つは、空気中での熱安定性 が低いことであり、酸化物電極の調製によく用いられる高温での熱処理を適用しにくい¹.

そこで、本研究では、熱的に安定な多孔性の導電性基材として Ti 繊維 (マイクロファイバー) に着目した. ディップコーティング法、および 650℃での高温焼成を組み合わせて、Ti 繊維の表面上に酸化タングステン (WO₃)ナノ粒子を被覆させた².マイクロファイバーは、高比表面積の多孔性の構造であるため、多くのナ ノ粒子を担持することができる.また、広い界面は光励起電子の効率的な注入に有利であると期待される.

2. 実験

WO₃ 源としてメタタングステン酸アンモニウム六水和物を前駆体に用いた². 前駆体の水溶液にポリエチ レングリコール(PEG20,000)を20 wt%溶解させ、ディップコーティング後、空気中にて650℃で2時間焼 成した. 得られた試料をWO₃/Ti-fiberと表記する.

光電気化学特性の評価には、Ag/AgCl 参照電極および Pt 対極を有する3 電極セルを使用し、pH = 2.2(リン酸塩緩衝液)の0.2 mol/L Na₂SO₄ 水溶液を電解液に用いた.発光ダイオード(ピーク波長385 nm,半値幅~12 nm)を用いて光照射を行い、照度は40 mW/cm² であった.

3. 結果および考察

Ti 繊維(気孔率 67%, 厚さ 0.1 mm, 密度 14 mg/cm²) は銀色の 紙状の外観をしており, 650℃で 2 時間空気中焼成すると薄い酸化 層が形成して灰色に変化した. WO₃ で被覆された箇所は黄色を呈 していた. 単位面積当たりの WO₃の担持量は,約 13 mg/cm²であ った. この高い担持量は, Ti 繊維が三次元の多孔質網目構造を有 していることと共に, PEG 20,000 を含有する前駆体水溶液の高い 粘性によって達成されている.

Ti 繊維および WO₃/Ti-fiber の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を Fig. 1 に示す. Ti 繊維の直径は約 20 μ m であった. WO₃/Ti-fiber では, Ti 繊維の表面を厚い WO₃層が被覆しており, Ti 繊維の多孔質網目 構造のうち,ナノ粒子の凝集によって空隙が充填されている部分 も観察された. WO₃層は,直径 100~300 nm のナノ粒子から構成 されていた.炭素繊維を用いた場合,PEG 300 の利用によって, WO₃ナノ粒子を均一に担持できることが報告されている¹.これに 対して,本研究では WO₃の担持量がかなり多いため,ナノ粒子が 凝集体を形成したと考えられる.光電気化学測定の結果,調製し た WO₃/Ti-fiber 電極が水の光電解反応に有効であることが確認さ れた.

- (1) H. Homura, B. Ohtani, R. Abe, Chem. Lett. 43, 1195-1197 (2014).
- (2) F. Amano, A. Shintani, K. Tsurui, Y.M. Hwang, *Mater. Lett.* **199**, 68-71, (2017).



Fig. 1. SEM images

遷移金属をドープしたβ-FeOOH(CI)ナノロッド粒子の合成と電気化学的な水の酸化反応

〇鈴木登美子,野中敬正,須田明彦,鈴木教友,松岡世里子,荒井健男,佐藤俊介,森川健志(豊田中研)

Facile synthesis of colloidal β-FeOOH(Cl) nanorod catalysts doped with transition metals for efficient water oxidation <u>Tomiko M. Suzuki</u>, Takamasa Nonaka, Akihiko Suda, Noritomo Suzuki, Yoriko Matsuoka, Takeo Arai, Shunsuke Sato, and Takeshi Morikawa (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

1. 目的

水を電子源かつプロトン源に用いる人工光合成型の CO_2 還元反応を実現するには、水分子を酸化する触媒 も必須である. 電気化学的に水を酸化する高活性な触媒としては、 IrO_x や Co-Pi 等が幅広く知られている. 我々は、資源量豊富な Fe を主成分に用いた高活性な水の酸化触媒の実現を目指し、遷移金属をドープした β -FeOOH(Cl)ナノ粒子(以下 β -FeOOH と略記)の合成を試みたので報告する.

2. 実験

FeCl₃・6H₂O と異種金属源(Fe³⁺に対して 4 at%)を混合した 水溶液とアミンを含む水溶液とを室温で pH 2.1~2.5 の範囲 になるように混合・撹拌することにより, Fe 化合物のコロ イド溶液を得た.検討した異種金属は以下の通りである: Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺.比較としての IrO_x ナノ粒子 は既報¹⁾に従って合成した.電気化学特性評価は作用極にサ ンプル(1×1 cm),対極に Pt-wire,参照極に Ag/AgCl を用い た 3 極式で 0.1 M KOH 水溶液中で測定を行った.サンプル はカーボンペーパー(CP)上にコロイド溶液を滴下し,乾燥・ 洗浄したものを使用した.

3. 結果および考察

合成法の最適化により, 平均粒子径約 13 nm の無沈降コロ イド溶液が得られた(Fig. 1a). STEM 観察の結果, これら のコロイド粒子は短軸が約 3 nm, 長軸が約 15 nm サイズの ナノロッド形状であった. 異種金属の添加の有無や種類によ る形態の違いは見られなかった(Fig. 1b). また XRD, TEM diffraction と Mössbauer 分光により, 合成した全ての粒子は β-FeOOH 単相であることを確認した(Fig. 1c).

各種コロイド粒子を CP に担持したサンプルの電気化学特性 を Fig. 2 に示す.未添加の β -FeOOH の場合,水の酸化に伴うア ノード電流は引加電圧が 1.56 V (vs.NHE)付近で急激に立ち上が った.異種金属添加サンプルの中において,Ni²⁺または Co²⁺添 加サンプルは未添加の場合に閾値電位の低下が見られた.特に, Ni²⁺ドープサンプルは未添加サンプルに比べて閾値電位を大幅 に(約 110 mV)低下させ,IrO_xとほぼ同等の活性を有することが 明らかになった.また,この生成電流のほぼ 100%が水の酸化反 応による酸素生成に利用されていることを確認した.

このように常温・酸性条件での簡便な 1 ポッド合成により,優れた水の酸化活性を有する Ni ドープ β -FeOOH ナノロッド触媒の作製に成功した²⁾.





Fig. 1. (a) Size distribution of the β -FeOOH:Ni colloidal solution (1.2 at% Ni), and (b) STEM image and (c) TEM diffraction image of these same particles.



Fig. 2. Current-potential characteristics by various metal-doped FeOOH/CP samples, measured in a 0.1 M aqueous KOH solution.

【参考文献】

(1) T. E. Mallouk, et al., J. Phys. Chem. Lett., 2, 402 (2011).; T. Arai, et al., Energy Environ. Sci., 8, 1998 (2015).
(2) T. M. Suzuki, T. Morikawa, et al., Sustainable Energy Fules, 1, 636 (2017).

アンダーポテンシャル光析出による酸化チタン電極に担持した金ナノ粒子表面への 鉛超薄膜形成と水の光電気化学的酸化反応の高活性化

〇納谷真一¹, 根岸 凌¹, 小林久芳², 多田弘明¹ (近畿大¹, 京都工芸繊維大²)

Underpotential photodeposition for formation of lead ultrathin film on the surface of gold nanoparticles loaded on titanium(IV) oxide electrode and highly activation of photoelectrochemical water oxidation Shin-ichi Naya,¹ Ryo Negishi,¹ Hisayoshi Kobayashi,² and Hiroaki Tada¹ (Kindai Univ.,¹ Kyoto Inst. Tech.²)

1. 目的

顕在化しつつある地球温暖化やエネルギー問題を解決するため、人工 光合成系の構築に注目が集まっており、その鍵段階が水の4電子酸化反応 である. 最近, 金や銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴により駆動され る光触媒が大きな注目を集めている.この"プラズモニック光触媒"は, 可視光領域に強い吸収を持ち,太陽光の有効利用が期待できる.我々は、 金ナノ粒子担持酸化チタン(Au/TiO2)プラズモニック光アノードを用いた 光電気化学セルによる水の4電子酸化において、その活性がAuナノ粒子の サイズに強く依存することを報告している¹.一方,以前我々が開発した 光析出法により、Au/TiO2プラズモニック光触媒のAu表面にCuシェルを 形成すると、アミン類の選択的酸化反応の可視光活性が大きく向上する ことを見出している².本研究では,Au/TiO₂をベースとして各種金属シェ ルを検討した結果, Pb シェルの形成により水の酸化に対する Au/TiO,の可



Fig. 1. HR-TEM image of Au@Pb/TiO2.

視光活性が顕著に増大することを見出すと共に、その原因についての検討を行った.

2. 実験

析出沈殿法により酸化チタン微粒子(粒子径 80 nm, テイカ㈱, MT-700B)表面に Au ナノ粒子を担持させた (Au/TiO₂). この Au/TiO₂を用いてペーストを調製し、フッ素ドープ酸化スズ薄膜(FTO) 電極上に塗布,焼 成することで Au ナノ粒子担持多孔質酸化チタン薄膜(Au/mp-TiO₂/FTO)電極を作製した. Au/mp-TiO₂/FTO を pH 2 に調整した 5 mM 硝酸鉛水溶液に浸し, アルゴン脱気後, 紫外光を 2 時間照射することにより, Au@Pb/-mpTiO₂/FTO を合成した(光析出法). 光電気化学測定では,作用極に Au@Pb/mp-TiO₂/FTO,対極にグラ ッシーカーボン,参照電極にAg/AgCl,電解質として0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液を用いた3電極系セルを 用いた.アルゴン脱気後,作用極に可視光(λ > 430 nm)を照射したときの光電流をポテンシオ・ガルバノスタ ット(北斗電工㈱製,HZ-7000)を用いて測定した.

3. 結果および考察

TEM 観察により Au/TiO, 微粒子では、平均サイズ 5.6 nm の Au ナノ粒子が高分散状態で TiO, 表面に担持さ れていることがわかった.光析出法により調製した Au@Pb/TiO2 では TiO2 上に新たな析出物は認められず, 担持粒子の平均粒径が 0.7 nm 増大した. Au@Pb/TiO2の HR-TEM 像を Fig. 1 に示す. 担持粒子表面の面間隔 (0.257, 0.263 nm) は、内部の Au の面間隔 0.235 nm より大きく、バルクの Pb の 0.2855 nm よりも小さいこと から、圧縮された Pb シェルが Au ナノ粒子上に選択的に形成されたものと考えられる. Au/mp-TiO₂/FTO およ び Au@Pb/mp-TiO₂/FTO 電極を用いて電流-電位曲線を測定した. Au/TiO₂/FTO 電極系では暗所および可視光照 射下における水の酸化電流は、それぞれ約+1.6 V および+1.4 V から立ち上がる. 一方、Au@Pb/mp-TiO₂/FTO 電 極系の電流の立ち上がり電位は、暗所では+1.2 Vに、可視光照射下では+1.0 Vにまでシフトした.従って、Pb シェル層が Au/TiO2プラズモニック光電極による水の酸化反応を著しく促進することが明らかである³.

- (1) M. Teranishi, M. Wada, S. Naya, and H. Tada, ChemPhysChem 17, 2813 (2016).
- (2) Y. Sato, S. Naya, and H. Tada, APL Mater. 3, 104502/1 (2015).
- (3) R. Negishi, S. Naya, H. Kobayashi, and H. Tada, Angew. Chem. Int. Ed. DOI: 10.1002/anie.201703093.

光照射によって生じる光触媒電極/電解液界面における ナノスケール電位分布変化の直接観察

〇平田 海斗¹,北川 拓弥¹,上村 直²,横野 照尚^{2,3},福間 剛士^{1,3} (金沢大学¹,九州工業大学², ACT-C/JST³)

Direct Imaging of Variations in Nanoscale Potential Distribution at Photocatalytic Electrode/ Electrolyte Interfaces Induced by Photo-Irradiation <u>Kaito Hirata¹</u>, Takuya Kitagawa¹, Sunao Kamimura², Ohno Teruhisa^{2, 3} and Takeshi Fukuma^{1, 3} (Kanazawa Univ.¹, Kyutech.², ACT-C/JST³)

1. 目的

環境・エネルギー問題への関心の高まりに呼応して、現在、光触媒 等のクリーンエネルギーに関連する技術開発は世界中で活発に行われ ている。その中で、水の分解反応などに代表される重要な光触媒反応 の多くは、固液界面で生じるため、液中における光触媒反応のメカニ ズムについては特に高い関心が持たれている。しかし、液中では反応 サイトのナノスケール分布を直接計測することができなかった

ために、未解明の点も多く残されている。 当研究室では、これまでに原子間力顕微鏡 (AFM)をベースとして、電解液中でナノスケールの局所電位分 布を計測できるオープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM)を開発してきた^{1,2}。また、この技術を腐食解析へと応 用し、腐食反応に伴う局部電池のナノスケール分布の変化を直接計測できることを実証してきた³。本研究 では、この技術を光触媒反応の解析へと応用する。具体的には、バナジン酸ビスマス (BiVO4) 微粒子を担持 した電極と電解液の界面において、光照射に伴って生じる電位分布変化をナノスケールで直接観察し、光触 媒反応機構の理解に役立つ新たな知見の獲得を目指した。

2. 実験

FTO/ガラス基板上に、直径 100-200 nm 程度の BiVO4 微粒子から成る厚さ約 200 nm の薄膜を形成した。この光触媒電極を、エタノール 10%を含む 1 mM KCl 溶液中 に浸漬し、その電極電位を Ag/AgCl 参照電極に対して 0.6 V に制御した。その状態 で液中 OL-EPM により、UV 光 (365 nm, 2 mW)の照射に伴う表面形状と電位分布 の変化を測定した。

3. 結果および考察

Fig.2に、同じ場所で連続的に取得した BiVO4 電極の表面形状像と電位像を示 す。各画像は探針を図の上部から下部に向かって走査して取得したため、この図で は下に行くほど時間が経過している。この実験では、電極に UV 光を41 分間照射し た状態から観察を開始し、22 分後に UV 光を消した。さらに、その後 19 分間測定 を継続した。明状態では、全体的に暗状態に比べて高い電位を示しており、ま た、局所的に低い電位を示す箇所も減少している。過去の研究から、電位の高い 箇所で、より活発に酸化反応が生じていることが分かっている。従って、この測 定結果は、光照射により不活性なサイトが活性化され、酸化反応が促進されたこ とを示唆している。また、明状態でも局所的に酸化反応の活性な箇所(赤矢印)

や、不活性な箇所(黒矢印)が存在していることが分かる。これらは、概ね粒界付近に位置しており、粒界 が特異な反応場となっている可能性を示唆している。一方、光照射の有無に関わらず低電位を示す箇所(紫 矢印)も存在し、これは欠陥箇所と考えられる。これらの結果は、液中OL-EPMにより固液界面における 触媒反応の活性サイト分布をナノスケールで直接観察できることを初めて示す画期的な成果であり、今後、 本技術により触媒調製の最適化等に関する極めて有用な情報が得られるものと期待される。

- (1) N. Kobayashi, H. Asakawa, T. Fukuma, J. Appl. Phys., 110 (2011) 044315
- (2) N. Kobayashi, H. Asakawa, T. Fukuma, Rev. Sci. Instrum., 81 (2010) 123705
- (3) K. Honbo et al., ACS Nano, 10 (2016) 2575.



Fig.1. Experimental setup of OL-EPM in liquid



Fig. 2 Photo-induced changes in the topographic and potential images of $BiVO_4$ electrode measured in 1 mM KCl solution

光触媒 BiVO₄における光励起キャリア減衰機構の理論的解析:電子、正孔減衰の相関

O鈴木洋一¹, Dharmapura, Murthy¹, 松崎弘幸¹, 古部昭広², Wang, Qian³, 久富隆史³, 堂免一成³, 関和彦¹ (産総研¹, 徳島大学², 東京大学³)

Theoretical Study for Charge Carrier Dynamics in BiVO₄: Correlated Kinetics of Electron and Hole Decay <u>Yohichi Suzuki</u>,¹ Murthy Dharmapura¹, Hiroyuki Matsuzaki¹, Akihiro Furube², Qian Wang³, Takashi Hisatomi³, Kazunari Domen³, and Kazuhiko Seki¹ (AIST¹, Tokushima Univ.², Tokyo Univ.³)

1. 目的

光触媒を用いて高効率な水分解を実現するには、光触媒の合理 的なバンド構造設計や、光励起キャリアダイナミクスの理解が重 要である.我々は、光触媒 BiVO4に関する過渡吸収分光実験結果 の解析を行った.従来、BiVO4に関する過渡吸収分光実験では正 孔に帰属される吸収についての報告が多く、電子に帰属される吸 収について積極的に議論されることは少なかった.本研究では、 電子に帰属される吸収を見出し、正孔減衰との関連性を分析する ことで、光触媒内部のキャリアダイナミクスの支配因子を明らか にすることを目的とした.

2. 解析方法

プローブ波長を広範囲に変化させ、電子、正孔に帰属される過 渡吸収を見出した. Fig. 1 に BiVO₄粉末のピコ秒時間領域における過渡 吸収分光実験結果を示す.実験では、400 nm の励起光を用いた.正孔捕 捉剤を用いた実験等をもとに、プローブ光 580 nm が正孔(Fig. 1△)、3435 nm(Fig. 1 ○)が電子に帰属された.

正孔,電子の異なる減衰傾向は,電子-正孔の対消滅のみを考えた場合, 説明が困難である.そこで,下記のような解析モデルに導入した.この モデルでは,光励起による電子-正孔の生成(Fig.2-i),電子のトラップ準 位への捕捉/トラップ準位からの離脱(Fig.2-ii),電子-正孔の直接再結合 (Fig.2-iii)を考慮している.正孔に比べ早い電子の減衰が,トラップ準位 への捕捉に関連すると考え,捕捉された電子は観測にかからない(プロ ーブされない)ものとした.

モデル解析の過程で,電子と正孔の減衰が満たす関係性(式)を見 出した.この関係式は,正孔の減衰が電子との直接再結合のみで 起こる場合(電子の減衰機構は任意),一般に成立する関係式で ある.この関係式に基づき,実験データをフィットし(Fig.1 実線,破 線),種々の物性定数を抽出した.



Fig. 1 Transient absorption profiles of BiVO₄. The electron (circle) and hole (triangle) decays are fitted by theory.





3. 結果および考察

単一指数関数に従わない電子の減衰は、異なるエネルギー準位を有する電子トラップの存在を示唆している.実際、フェルミレベルの上下にトラップ準位を導入した場合、実験結果をよく説明できることが明らかになった.光触媒活性の観点から考えた場合、電子トラップは正孔との再結合を抑制し、ホールの長寿命化に寄与するものと考えられる.本解析で示唆された電子トラップは、先行研究において指摘される BiVO4の低いキャリア易動度とも整合していると考えられる.

謝辞:本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)による人工光合成プロジェクトの助成を受け て行われました.

金ナノ粒子ーチタン酸ストロンチウムー酸化銅クラスター三元ヘテロナノ構造体の合成と プラズモニック光触媒への応用

O明石 陵¹, 納谷 真一¹, 藤島 武蔵¹, 多田 弘明¹(近畿大¹)

Synthesis of Gold Nanoparticle-Strontium Titanate-Copper Oxide Cluster Three Component System and Its Application to Plasmonic Photocatalyst <u>Ryo Akashi</u>,¹ Shin-ichi Naya,¹ Musashi Fujishima,¹ and Hiroaki Tada¹ (Kindai Univ.¹)

1. 目的

チタン酸ストロンチウム(STO)は、光照射下での高い安定性や還元力をもち、単体で水の分解が可能な数少 ない光触媒材料である.しかし、バンドギャップが 3.2 eV と広いため、紫外光にしか応答せず、太陽光を有効 に利用した物質変換プロセスに応用することはできない.金ナノ粒子を担持した金属酸化物光触媒は、金ナ ノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を利用した可視光応答型光触媒として大きな注目を集めている.金 ナノ粒子担持チタン酸ストロンチウム(Au/STO)は可視光応答型光触媒として働くが、活性が非常に低く、研 究例も少ない.活性が低い原因の一つとして、酸素還元能力の低さが挙げられる.活性向上のために、金属助 触媒の担持や大表面積化が試みられているが、白金などの高価な貴金属の使用や、合成法が複雑といった問 題点がある.一方、我々は、オリジナルな化学吸着一熱処理サイクル法(CCC 法)を用いて酸化チタン表面に担 持した分子スケールの酸化銅クラスターが、酸素還元反応の電極触媒作用を示すことを報告している¹.最近、 これを金ナノ粒子担持酸化チタンに応用することにより可視光活性が大きく向上することを明らかにした². 本研究では、CCC 法を用いて Au/STO の STO 表面を酸化銅クラスターで表面修飾する(Au/STO-CuO)ことで、 可視光照射下でのシクロへキシルアミンの酸化活性が劇的に向上することを見出した.さらに、この Au/STO-CuO 三元系光触媒の作用メカニズムを、光電気化学測定を用いて検討した.

2. 実験

pH 6 に調整した 4.86 mM 塩化金(III)酸水溶液にチタン酸ストロンチウムを分散させ, 303 K の湯浴中で 1 時間加熱した.洗浄・乾燥後,焼成することで Au/STO を調製した(析出沈殿法). 銅(II)アセチルアセトナートの アセトニトリル溶液中に Au/STO または STO を分散させ, 24 時間吸着後, 773 K で 1 時間焼成し, Au/STO-CuO, STO-CuO を得た. これらのサンプルを 298 K に保ったシクロヘキシルアミンのアセトニトリル溶液に加え, 15 分暗所で吸着させた. その後,白色 LED(400 nm < λ < 750 nm, $I_{400-750}$ = 3.3 mW cm²)を用いて可視光を照射 し生成したシクロヘキサノンを,ガスクロマトグラフィーを用いて定量した.

3. 結果および考察

Au/STO の TEM 像から,金ナノ粒子が STO 表面に高分散状態 で担持されていることが確認された. Au/STO-CuO の高分解能 TEM 像では,STO表面に金ナノ粒子以外の新たな担持物は確認さ れなかった. これらと X 線光電子分光スペクトル測定の結果と 合わせて,分子スケールの酸化銅クラスターが担持されたと結論 づけられた.可視光照射下,シクロヘキシルアミンの酸化により 生成したシクロヘキサノン濃度の経時変化を Fig 1 に示す.暗所 では,ほとんど反応が進行しない. Au/STO に光を照射すると,シ クロヘキシルアミンからシクロヘキサノンへの酸化が進行する が,その反応は遅く,また,活性が徐々に低下している.一方,酸 化銅クラスターで表面修飾した Au/STO-CuO 系では,活性が飛躍 的に増大すると共に,光照射時間に比例してシクロヘキサノン生 成量が増加している.



Fig. 1 Photocatalytic generation of cyclohexanone from cyclohexylamine by Au/STO or Au/STO-CuO.

Q. Jin, M. Fujishima, A. Iwaszuk, M. Nolan, H. Tada, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 23848.
 R. Akashi, S. Naya, R. Negishi, H. Tada, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 27989.

多孔質酸化チタン光アノードを用いた過酸化水素燃料電池の開発

O藤原啓伍¹,秋田敦宣¹,藤島武蔵¹,多田弘明¹(近畿大学¹)

Development One-Compartment Hydrogen Peroxide-Photofuel Cell Using Mesoporous Titanium(IV) Oxide Nanocrystalline Film as the Photoanode

Keigo Fujiwara,¹ Atsunobu Akita,¹ Musashi Fujishima¹, and Hiroaki Tada¹ (Kindai Univ.¹)

1. 目的

近年、エネルギー・環境問題が深刻化する状況下において、環境に優しいエネルギー源の1つとして水素 /酸素-燃料電池の開発が急速に進展している。しかしながら,電極触媒として白金などの貴金属を多量に 使用していることに加えて、水素貯蔵には低温・高圧条件が必要である。我々は、最近、光触媒を用いた酸 素の二電子還元による過酸化水素合成の研究を進めている。1,2一方,強い酸化力と温和な還元力を併せ持つ 過酸化水素を単一燃料とする燃料電池が報告された³。この過酸化水素-燃料電池の主要課題の一つは,過酸 化水素から酸素へのアノード酸化プロセスの過電圧を下げることである。

本研究では、光アノードとして多孔質酸化チタン(mp-TiO₃)薄膜電極を、対極にグラッシーカーボンを用い た過酸化水素-光燃料電池を作製し、UV 光照射下における性能評価を行った。さらに、電池性能に対する 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)による mp-TiO2 電極表面修飾効果について検討した。

2. 実験

フッ素ドープ酸化スズ薄膜電極(FTO)基板上に酸化チタンナノ結晶ペーストを塗布し,500℃で焼成する ことにより mp-TiO₂薄膜電極を作製した。さらに,化学気相成長法(CVD)を用いて, mp-TiO₂薄膜表面に TMCTS の単分子層を形成させた(TMCTS / mp-TiO₂)。⁴次に,未修飾およびTMCTS 表面修飾 mp-TiO₂薄膜をアノード, グラッシーカーボンをカソード、さらに電解質として 0.1 M 過酸化水素を含む 0.1 M 過塩素酸ナトリウム水 溶液(pH 3)を用いて2 電極系光電気化学(PEC)セルを作製し,暗所および UV 光照射(365 nm, 0.527 W cm⁻²)下 における電流-電位曲線を測定した。

3. 結果および考察

2 電極 PEC セルの電流 - 電位曲線を Fig. 1 に示す。暗所で は電流は殆ど流れなかった。一方, mp-TiO, アノード PEC セ ルにUV光を照射することにより、短絡電流(Jsc)およびセル 電圧(V_{cell}) として, それぞれ 0.24 mA cm⁻²および 0.72 V なる 値が得られている。従って、本 PEC セルが光燃料電池とし て働いていることが明らかである。さらに興味深いことに、 mp-TiO2 表面を TMCTS で修飾することにより, J_{sc} が約 2.5 倍に増大すると共に、V_{cell}も 0.76 V に増加している。

この顕著な TMCTS 表面修飾効果の原因を明らかにするた めに、光電気化学測定および密度汎関数理論計算を行った。

(1) M. Teranishi, S. Naya, H. Tada, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 7850-7851.

(2) M. Teranishi, R. Hoshino, S. Naya, H. Tada, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 12773.

(3) S. Yamazaki, Z. Siroma, H. Senoh, T. Iori, N. Fujiwara, K. Yasuda, J. Power Sources . 2008, 178, 20-25.

(4) H. Tada, O. Nishio, N. Kubo, H. Matsui, M. Yoshihara, T. Kawahara, H. Fukui, S. Ito, J. Colloid Interface Sci. 2007, 306, 274.



Fig. 1. Surface modification effect of the mp-TiO₂/FTO photoanode by TMCTS monolayer on the two-electrode cell performance.

謝辞

密度汎関数理論計算を行って頂いた京都工芸繊維大学名誉教授 小林久芳先生に深謝致します。

助触媒を共担持した SrTiO₃薄膜による水を電子源とした CO₂光還元

〇庄司州作,山口晃,坂井悦郎,宮内雅浩(東京工業大学)

Photocatalytic CO₂ Reduction using Water as an Electron Donor by Free Standing SrTiO₃ Thin Film Loaded with Oxidation and Reduction Cocatalysts

Shusaku Shoji, Akira Yamaguchi, Etsuo Sakai and Masahiro Miyauchi (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

光触媒による二酸化炭素(CO₂)の燃料への変換、すなわち人工光合成は、次世代の再生可能エネルギーとし て期待されているが、植物と同様に地球上の豊富な水分子を電子源として駆動させることが求められる。こ のため、適切なバンド構造を有した光吸収相と酸化・還元助触媒を複合化することが不可欠である。近年、 我々はチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃:STO)ナノロッド薄膜が光吸収相として機能し、Cu_xO ナノクラスター 助触媒を複合化させることで CO₂ 還元が促進されることを報告した¹。本研究では、水を効率的に酸化して 量論比通りの生成物を得るため、更に酸化助触媒となるリン酸コバルト(CoPi)助触媒を電気化学法で Cu_xO-STO 薄膜の表面に複合化した。すなわち、Cu_xO 還元助触媒と CoPi 酸化助触媒を STO 上に共担持し (Cu_xO/CoPi-STO 薄膜)、植物と同様に水を電子源とした CO₂ 光還元システムの構築を図った²。

2. 実験

金属 Ti 基板を水熱処理、イオン交換、アニールすることにより STO 薄膜を作製した。STO 薄膜に浸漬法 を用いて Cu_xO 助触媒を担持した後、CoPi 助触媒を光電気化学法にて担持した²。表面構造、組成、電子移動 過程を SEM、TEM、XPS、ESR 等を用いて解析した。反応容器内に KHCO₃ 水溶液とサンプルを入れ、CO₂ で容器内を満たした後密閉し、紫外光照射下での生成物をガスクロマトグラフ(BID)にて分析した。

3. 結果および考察

合成したサンプルの TEM 像を Fig. 1 に示す。STO ナノロッド上に 2~3nm の Cu_xO 助触媒と、2~5nm 程度 の CoPi 助触媒が高分散で担持されていた。ESR 測定より、光励起した STO の電子が Cu_xO 助触媒へ注入され ていることも明らかとなった。Cu_xO 助触媒と CoPi 助触媒の共担持により紫外線照射下での CO 生成量が大 幅に増加し、無担持の STO 薄膜に比べ 2 倍の生成量となった。共担持条件を最適化したサンプルの紫外線照 射下での生成物を Fig. 2 に示したが、還元生成物として水素よりも CO が優先して生成し、酸化生成物であ る酸素の生成量が全還元反応生成物の 1/2 となり、反応に必要な電子数を考慮した量論比通りの結果となっ た。また、同位体分析から、生成した CO と酸素は CO₂ と水由来であり、Cu_xO/CoPi-STO 薄膜は、植物と同 様に水を電子源として CO₂を還元することができた。



S. Shoji, G. Yin, M. Nishikawa, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, *Chem. Phys. Lett.* 658, 309, 2016.
 S. Shoji, A. Yamaguchi, E. Sakai, M. Miyauchi, *ACS Appl. Mater.Interfaces* 9, 20613, 2017.

第一周期遷移金属元素の不均化特性制御に基づく多電子酸化反応触媒の設計

O山口 晃^{1,2}, 濵口 陽介¹, 柿崎 宏昂³, 橋本 和仁^{3,4}, 中村 龍平^{1,2}, 宮内 雅浩¹ (東工大¹, 理研 CSRS², 東大³, NIMS⁴)

1. 目的

複数の電子が同時に反応基質へと移動する多電子移動反応は、電子が逐次的に移動する反応と比較して熱 力学的に有利に進行させることが可能であり、効率的なエネルギー変換系の構築に関して中核を担っている ものの、その制御は大きな課題となっている。特に、自然界に豊富な第一周期遷移金属元素を用いた多電子 移動触媒の開発が強く求められている。近年、我々は元素の酸化還元特性という観点から材料開発を行い、 如何にして金属イオンの不均化特性を制御し、不安定な活性種を安定化させるか、が鍵となることを見出し た^{1,2}。実際に酸化マンガンを用いた酸素発生(2H₂O \rightarrow O₂ + 4H⁺ + 4e⁻)触媒を取り上げ、プロトン移動や配位 子を制御することで通常は不安定な活性種である Mn³⁺を安定化させ、活性の向上に成功してきた^{2,3}。本研 究では、Mn³⁺を安定化させる新たな戦略の一つである結晶面の制御と、プロトン移動の制御がどのように相 関するかを検討した結果に関して報告する。実験としては、結晶面を制御した酸化マンガンを合成し、プロ トン移動誘起剤であるピリジンの存在下で電気化学的酸素発生能の検討を行った。

2. 実験

既報に従い⁴、水熱合成法を用いて(101)面ならびに(110)面を優先的に露出させたルチル型酸化マンガンの 作成を行った。作製したサンプルをドロップキャスト法により FTO 電極上に塗布し、0.5 M Na₂SO₄ aq.(pH = 6) 中でリニアスイープボルタンメトリ(LSV)測定を行うことで中性 pH での酸素発生能を評価した。電気化学測 定においては Pt 線と Ag/AgCl 飽和 KCl 電極を対極・参照極としてそれぞれ用いた。

3. 結果および考察

各結晶面を優先的に露出させたルチル型酸 化マンガンの 50 mM ピリジン存在下におけ る酸素発生能を検討した結果を図1に示す。 ピリジンを添加することにより、両試料にお いて活性の向上が観測された。一方で、その 活性向上の度合いはサンプルにより異なって おり、(101)面が露出しているサンプルでは約 100 mV、(110)面が露出しているサンプルでは 約 150 mV の過電圧の低下が観測された。こ の度合いの違いは、各結晶面上における Mn³⁺ の生成しやすさと関連していると考えられ、 実際に DFT 計算により(101)面上においては Mn³⁺が安定的に存在することが予想されて いる⁵。さらに、*in situ* 紫外可視分光吸収測定 では、ピリジンの添加により反応活性種であ る Mn³⁺の吸収が観測されなくなった。このこ



図 1. 50 mM ピリジン存在下における(左)(101)面ならびに (右)(110)面を優先的に露出させたルチル型酸化マンガンの 酸素発生特性(pH = 6)。Inset は各試料の模式図ならびに SEM 画像。電流値は BET 比表面積により規格化。

とから、ピリジンの添加により各結晶面上での Mn³⁺の挙動が変化し、それに伴い活性が変化したものと考え られる。これは、電荷不均化特性を有する Mn³⁺の制御に関して、またそれが反応活性種として働く酸化マン ガン系酸素発生触媒の開発に関しても新たな知見を与えるものである。さらには、酸化マンガンを用いた酸 素発生反応触媒に限らず、例えば鉄系酸化物を用いたメタンの酸化反応など、第一周期遷移金属元素を用い た様々な多電子移動反応触媒においても適用、展開が可能であると期待される。

参考文献

(1) T. Takashima et al., J. Am. Chem. Soc. 134, 1519 (2012). (2) A. Yamaguchi et al., Nat. Commun. 5, 4256 (2014).
(3) T. Takashima et al., J. Am. Chem. Soc. 134, 18153 (2012). (4) (a) Y. Bai et al., J. Phys. Chem. C 112, 18984 (2008).
(b) W. Chen et al., Appl. Mater. Interfaces 4, 3047 (2012). (5) G. A. E. Oxford et al., J. Phys. Chem. C 115, 16992 (2011).

多電子移動触媒の元素戦略: Mn,Fe,Ir 酸素発生触媒の オペランド分光法に基づく 3d 金属触媒と 5d 貴金属触媒の相違

O大岡英史(D3)^{1,2},橋本和仁³,中村龍平^{2,4}(東大院工¹,理研 CSRS²,NIMS³,東工大 ELSI⁴)

Element Strategy of Multi-electron Catalysis: Mechanistic Differences between 3d Metal (Mn, Fe) and 5d Metal (Ir) Oxygen Evolution Catalysts Based on Operando Spectroscopy <u>Hideshi Ooka</u>,^{1,2} Kazuhito Hashimoto,³ and Ryuhei Nakamura^{2,4} (Univ. Tokyo,¹ RIKEN², NIMS³, Tokyo Tech.⁴)

1. 目的

酸素発生反応 $(2H_2O \rightarrow O_2 + 4e^{-} + 4H^{+})$ によって水から電子とプロトンを獲得し、得られた還元力を用いて 水の還元による水素製造や二酸化炭素還元による有用物質生産ができれば、地球上に遍在する水の活用によ って再生可能エネルギーの時間変動性を補うことが可能となる。一方、海水や雨水など、自然界に豊富に存 在する中性 pH の水から効率的に電子を獲得するためにはアモルファス型酸化イリジウム (IrO_x) などの 5d 貴金属触媒が現在必要となるため、地球上に遍在する 3d 金属元素 (マンガン: Mn や鉄: Fe) 由来の触媒開発 が強く求められている。そこで本研究では、オペランド分光測定に基づき IrO_x と MnO₂や Fe₂O₃の相違を明 らかにすることで、より高活性な 3d 金属触媒の設計指針を獲得することを目的とした。

2. 実験

MnO₂および Fe₂O₃ 電極は、FTO(フッ素ドープ酸化スズ)基盤に酸化物ナノ粒子をスプレーすることで 作成し、オペランド紫外可視吸収分光法から中間体を追跡した。^{1,2} また、IrO_x 電極は既報に基づき ITO(酸 化インジウムスズ)基盤に電析することで作成した。^{3,4} IrO_x においても紫外可視吸収スペクトルから中間体 の追跡を行ったが、膜厚が薄かったため、オペランド光導波路分光法を用いた。

3. 結果および考察

 MnO_2 及び Fe_2O_3 の酸素発生機構を紫外可視吸収分光法で 追跡したところ、いずれも酸素発生の開始電位付近で金属イオ ンの価数変化 (MnO_2 では $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ 、 Fe_2O_3 では $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$)が起きていることが分かった。^{1,2} pH や電解液組 成などの実験条件を変えた場合でも、酸化数の変化が起きる電 位と酸素発生の開始電位に強い相関があることから、これらの 3d 金属由来の酸素発生触媒は価数変化が律速となっているこ とが分かった。一方、 IrO_x では酸素発生電流の立ち上がり電 位よりも負電位に価数変化のレドックス波 ($Ir^{3+} \rightarrow Ir^{4+} \rightarrow$ Ir^{5+})が観測された。酸素発生の開始電位は、 Ir^{5+} の吸収極大



(410 nm) が 450 nm にシフトする電位と相関を示し、計算化

図1.3d 金属触媒と5d 金属触媒の相違。

学によりこのレッドシフトは隣接する Ir⁵⁺に配位した酸素原子のスピン反転による O-O 結合生成に帰属された。ここで、IrO_xの O-O 結合生成能は MnO₂のそれと同程度である、という計算化学の報告を踏まえると、MnO₂や Fe₂O₃と比べて IrO_xの活性が高いのは、IrO_xの価数変化が有利であるため、と考えられる

この価数変化の容易さの差は、金属中心のスピン配置に依存すると考えられる。3d 金属触媒で律速となった Mn²⁺ → Mn³⁺及び Fe²⁺→Fe³⁺はいずれも高スピン d⁴ の電子配置の金属イオンを生成する過程であるが、 このような eg 軌道に奇数個の電子が入った電子配置は不安定であることが知られており、このことが価数変 化を阻害していると考えられる(図1 左)。一方、IrO_xは低スピン電子配置のため、価数変化に eg 軌道が関 与しないため、不安定な電子配置による阻害は発生しない(図 1 右)。酸素発生反応に限らず水素発生や酸 素還元など、複数の電子とプロトンが移動する反応は概して 3d 金属触媒(Mn, Fe, Ni, Co) よりも 4d/5d 貴 金属触媒(Ru, Ir, Pt, Au, Ag)の方が高い活性を示すが、これは、貴金属が低スピン電子配置により価数変 化が潜在的に有利であるためと考えられ、従ってより高活性な 3d 金属触媒を設計する上では中心金属の酸化 数変化を制御することが重要であると考えられる。

¹Takashima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012** (134) 1519. ²Takashima et al., J. Phys. Chem. C 2016 (120) 24827. ³Ooka *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016** (18) 15199. ⁴Ooka *et al.*, *Chem. Commun.* (53) 7149.

Selective CO₂ Photoreduction into HCOOH under Visible Light Irradiation Using Water as Electron Donor Based on Cu-Zn CaFe₂O₄/WO₃ system

O股 鴿(D3, yin.g.aa@m.titech.ac.jp)¹, 佐古 弘志¹, 山口 晃¹, 阿部 英樹², 宮内 雅浩¹ (東工大¹, NIMS²)

1. Introduction

Using economic and robust catalyst to achieve effective and selective carbon dioxide reduction has been a challenging topic in the area of artificial photosynthesis. The light harvester should provide high conduction band position and deep valence band position to catalyze both the CO_2 reduction and water oxidation reactions. Also, it is required to be visible light responsive to expend the range of absorbed solar energy. However, these two requirements are very hard to be satisfied simultaneously because of the trade-off relationship between the high band position and narrow bandgap value. To solve this problem, a Z-scheme system, which is constructed by visible-light-sensitive $CaFe_2O_4$ (CFO) photocathode and WO₃ nanotree photoanode, has been developed in the present research.

To selectively reduce CO_2 , surface modification of the photocathode using a co-catalyst material with high selectivity is also needed. Noble metal-complexes were previously used as co-catalyst to selectively convert CO_2 into CO or HCOOH, but they are expensive and need complicated synthesis process. In this research, Cu-Zn alloy nanoparticles was developed and behaved high selectivity for HCOOH generation.¹

Besides, this co-catalyst is very cheap, and it can be easily prepared and applied to many kinds of light harvester material.

2. Experimental

CFO powder was prepared by solid state reaction.² Highly crystallized CFO electrode was prepared by screen printing and high temperature annealing.

The WO_3 nanotree electrode was prepared by hydrothermal synthesis.³

The Cu-Zn NPs were synthesized by chemical co-reduction method. A well-dispersed Cu-Zn NPs ink was then prepared and dropped onto CFO surface to load Cu-Zn NPs. The Cu-Zn NPs loaded CFO photocathode and WO_3 photoanode were combined in a photoelectrochemical Z-scheme cell (Figure 1).

3. Results and discussion

The alloy composition of Cu-Zn NPs was optimized according to their electrochemical performance, then the Cu_5Zn_8 NPs was proved to be able to selectively catalyze HCOOH generation in both electro- and photo-catalytic CO₂ reduction.

The prepared CFO photocathode and WO_3 nanotree photoanode were characterized by UV-visible spectra and their bandgap were calculated to be 2.5 eV and 2.6 eV, respectively. The photocurrent-potential curves were measured, as shown in Figure. 2. According to the bandgap value and current threshold of the photocurrent, the band structure of the whole Z-schemes system was roughly calculated, and proved to be able to catalyze CO_2 photoreduction as shown in Figure 1.

In the photoelectrochemical cell, after decorating the surface of CFO by Cu-Zn NPs, HCOOH was mainly generated under visible light irradiation. The Faradic efficiency for HCOOH generation was over 50 %. The generated O_2 amount roughly equals to half of the sum amount of reduction products, indicating that water was used as electron donor during the reaction. The light-to-energy conversion efficiency was as high as 0.028%.



Figure.1 the construction of the photoelectrochemical cell and the band structure of the Z-scheme light harvester system.



Figure.2 the photocurrent-potential curves of CFO photocathode and WO_3 photoanode.

G.Yin, H. Abe, M. Miyauchi, et al, *J. Mater. Chem A*, **5**, 12113-12119 (2017).
 Ida, K. Yamada and T. Ishihara, et al, *J. Am. Chem. Soc*, **132**, 49, 17343-17345 (2010).

(3) Y. Nukui, N. Srinivasan and M. Miyauchi, et al, Chem Phys Lett, 635, 306-311 (2015).

光子密度依存性にもとづく光触媒反応における多電子移動機構の解明

O竹内脩悟¹, 吉原駿¹, 高島舞¹, 高瀬舞², 大谷文章¹ (北海道大学¹, 室蘭工業大学²) Multielectron transfer mechanism in heterogeneous photocatalysis based on incident photon-density dependence <u>Shugo Takeuchi¹</u>, Shun Yoshihara¹, Mai Takashima¹, Mai Takase², Bunsho Ohtani¹ (Hokkaido Univ.¹, Muroran Inst. Tech.²)

1. 緒言

半導体材料をもちいる不均一系光触媒反応では、水分解反応や二酸化炭素の還元反応などの実用化が期待 されている.これらの反応では、1分子の目的物の生成に複数の励起電子または正孔を必要とする多電子移動 反応が進行することが知られている.たとえば、水の酸化による酸素生成反応の場合、一般的に熱力学的に 必要なエネルギーがもっとも小さい、1分子の酸素にたいして4つの正孔による多電子移動機構が進行すると 考えられてきた(2H₂0 + 4h⁺ → 4H⁺ + 0₂(+1.23 V)).このような多電子移動反応が進行するためには、光 子が吸収されて生成した励起電子および正孔の寿命内に複数の光子吸収が必要であるため、反応効率が入射 光子密度に依存すると考えられるが、詳細な反応機構は不明である.本研究では、集光の度合がことなる2 種のUV-LEDを光源とする単色光照射条件下における光触媒酸素生成反応について、その反応速度の入射光子 密度依存性にもとづく速度論解析より、光触媒多電子移動機構の解明をめざした.

2. 実験

ヨウ素酸ナトリウム水溶液中に市販アナタース型酸化チタン(ST-01, 粒径:4.4 nm)を懸濁させてアルゴン雰囲気下で磁気撹拌した.酸化チタン懸濁液にUV-LEDランプ(照射波長:365 nm, 集光光源(NSL):約300 mW, 非集光光源(HMP):約500 mW)の光を照射(照射面積:1 cm²)した.生成した酸素はTCDガスクロマトグラフをもちいて定量し,その経時変化より得られる反応速度について照射光強度依存性を解析した.1 cm²の照射面積内におけるNSLおよびHMP光源の照射光強度の変化より面積内の光子密度分布を算出し,得られた分布をもとに照射光強度を入射光子密度に変換した.

3. 結果と考察

小粒径のアナタース型酸化チタンを光触媒,ヨウ素酸イオンを電子受容体とする酸素生成反応における入 射光子密度にたいする反応速度の変化について検討した.光子密度が比較的低い場合は,NSL,HMPのいずれ の光源の場合でも,光子密度にたいして反応速度が二次の依存性をしめした.これは,低密度条件では2電子 移動による過酸化水素生成($2H_20 + 2h^+ \rightarrow H_2O_2 + 2H^+$ (+1.77 V))を経た酸素生成が進行することを示唆す る.低密度条件では,光触媒粒子中に4つの正孔を同時に生成させることがむずかしいことと,酸化チタンの 価電子帯上端が比較的アノード側で2電子移動反応を進行させるための十分な酸化力があるためと考えられ

る.一方,NSL光源による高光子密度条件下では,反 応速度が四次の依存性を観測したことから,4電子移 動反応により酸素が生成することが示唆された.光 触媒粒子あたりの入射光子数が大きい条件下では,1 粒子中に4つの正孔が同時に生成することが担保さ れるため、2電子移動反応ではなく、より必要なエネ ルギーが低い4電子移動反応が進行すると考えられ る.これらの結果より、これまで光触媒反応におけ る多電子移動反応の機構は,熱力学にもとづく酸化 還元電位により決定されると考えられてきたが、反 応速度の光子密度依存性解析より、反応系中への入 射光子密度といった速度論的パラメータが新たな因 子として影響することを明らかにした. また, 光子 密度依存性の次数の変化は図1にしめす反応モデル をつかって説明できる.正孔を保持する酸化チタン 粒子について定常状態近似を適用することにより導 出した反応速度式によって,実際の光子密度依存性 の変化の挙動を再現することができた.



図1 小粒径アナタース(4.4 nm)型酸化チタン /103⁻系酸素生成反応における光子密度依存性 の変化にもとづく酸素生成反応モデル

光触媒酸素生成速度の光強度依存性にもとづく担持助触媒の作用機構解析

〇吉原駿¹, 竹内脩悟¹, 高島舞¹, 大谷文章¹(北海道大学¹)

Mechanistic studies on catalytic action of supported cocatalysts based on light intensity dependence of photocatalytic oxygen-production rate

Shun Yoshihara¹, Shugo Takeuchi¹, Mai Takashima¹, Bunsho Ohtani¹ (Hokkaido Univ.¹)

1. 緒言

光触媒による水分解反応を高効率に進行させることをめざして、貴金属微粒子などの助触媒を担持させた光触 媒に関する研究が数多く報告されている.これらの報告では、助触媒担持の効果として、光触媒粒子中に生成し た励起電子や正孔のプールとしてはたらき、結果として電子-正孔の電荷分離の促進が主張されることが多い. しかし、直接的な証拠にとぼしく、また、助触媒担持による速度変化の定量的な議論がほとんどないため、助触 媒による反応効率の向上の本質的なメカニズムは未解明といってよい.本研究では、助触媒の役割とその反応効 率の向上のメカニズムを、酸素生成反応速度における光強度依存性の速度論解析の結果にもとづいて検討した.

2. 実験

光析出法によりリン酸コバルト(II)(CoPi),酸化マンガン(IV)(MnO₂)あるいは酸化イリジウム(IV)(IrO₂)を0.1 重量%担持させた小粒径の市販ルチル型酸化チタンをヨウ素酸イオン(IO³)を含む水溶液に懸濁させ,UV-LED (照射波長:365 nm)の光を照射(照射面積:1 cm²)し,酸素の生成反応速度の光強度依存性を検討した.

3. 結果と考察

酸素生成反応速度の光強度依存性を図1に示す.無担持酸化チタン (bare) とCoPiを担持した場合の光強度依存性は、低強度領域で二次、高強度領域で一次であり、そのしきい値 (I_{thr}) はいずれも約70 mWであった. MnO₂とIrO₂を担持した場合には全強度領域でほぼ一次であり、二次の依存性は観測されなかった.低強度側で二次の依存性が観測されることがあることから、酸素生成反応が2電子移動反応であると仮定し、酸化チタン粒子が光子を一つ吸収してひとつの正孔が生じた状態 (TiO₂(h⁺)) で、その正孔の寿命 (τ)内に別の光子を吸収して2つの正孔が

生成した場合に, 過酸化水素を経由して酸素が生成する (速度定数k)と仮定して反応速度式(式1)を導出した. 高強度,低強度の極限では,反応速度はそれぞれ光強度 の二次および一次に比例し(式2,式3)、両者のしきい 値Ithrは式4となった.助触媒担持により酸素発生速度が 向上して光強度依存性が一次となる高強度領域の速度 は、無担持の場合とくらべて、CoPiとMnO2の担持では約 3倍, Ir02では約8倍となった. この光強度領域(式3) では、速度はひとつめの正孔生成の効率(*φ*)と光吸収 効率(ω)にそれぞれ比例する.0.1重量%の担持では助 触媒による光の遮蔽が無視できると考え,光吸収効率 ∉ がほとんど変化しないと仮定すると, 速度が向上したの は、φが向上したためと考えられる(速度は εには依存 しないのでそれが変化しているかどうかは不明). Ithr について, 単純化のため第二項が無視でき, ふたつめの 正孔の生成効率(ϕ') が ϕ と同様に変化すると仮定す ると、CoPi担持の場合に*I*thrがほとんど変化しなかった ことは, φ'が増加するのとは逆にτがむしろ減少した ことになる.一方, MnO2とIrO2ではIthrをほぼゼロとみな すことができることは、 τの増大、 すなわちひとつめの 正孔の寿命がのびたことを示唆している. これらの結果 から, 助触媒の種類によってその作用機構が異なる可能 性がしめされた.

$$r = kl^{2}\psi\psi'\phi\phi'/\{(1/\tau)(k+1/\tau')+(kl\psi'\phi')\}$$
(1)

$$r = kl^{2}\psi\psi'\phi\phi'\tau/(k+1/\tau')$$
(2)

$$r = l\psi\phi$$
(3)

$$I_{thr} = (1/\psi' \phi' \tau) (1 + (1/k\tau))$$
(4)



図1 各種助触媒担持および無担持ルチル型酸 化チタンのIO₃存在下における酸素生成反応速 度の光強度依存性

単結晶 TiO2 電極表面の原子~ナノスケール構造化が 光生成ホールの反応分岐に与える影響

石川英樹 1,門野 慎 1,福井賢一 1,〇今西哲士 1(大阪大 1)

Effect of Atomic-Nano leveled structures on single crystal TiO₂ electrode surface on competitive reaction of photo-generated hole Hideki Ishikawa,¹ Makoto Kadono,¹ Ken-ichi Fukui,¹ and <u>Akihito Imanishi</u>¹ (Osaka Univ.¹)

1. 目的

TiO₂表面上の水の光分解は、古くから知られている 光触媒反応の一つだが、未だその反応プロセスには不 明な点が多い。過去に我々のグループでは、水溶液中 におけるルチル型 TiO₂ 電極表面上において、光生成し たホールには4つの反応過程(水の光酸化反応、無輻射 失活、再結合発光、TiO₂の光酸化溶出)が競争的に起 こり、それらの反応比が表面構造に大きく依存するこ とが予想される。1,2) そこで、我々は、原子レベルか らナノレベルの表面の構造によって、反応場や競争的



図 1. ナノ構造化を行った(左)(110),(右)(100)ルチ ル型 TiO₂ 電極表面の SEM 像

反応の反応比がどのように変化するかを詳しく調べてきた。今回は人工的に表面ステップテラス構造を制御 したルチル型 TiO₂単結晶電極や、周期的なナノ細溝構造を形成させたルチル型 TiO₂単結晶電極を準備し、こ れらを電極とした際の水の光酸化反応と3つの副反応がそれぞれどのように影響を受けるかについて調べた。

2. 実験

水素雰囲気下アニール、または 0.05 wt%の Nb をドープすることで n 型としたルチル型 TiO₂(110), (100)単結 晶を基板として用いた。電極表面上のステップテラス構造の制御(原子レベルでの表面構造制御)は、単結 晶の切り出し角度を精密に制御することによって行った。表面のナノ構造化は、光エッチング技術(0.05 M H₂SO₄中、2.5 V vs. Ag/AgCl/sat.KCl 印加下、50 mW/cm²の紫外光を一定時間照射する)により行った。こう して得られたルチル型 TiO2 電極を作用極とし、参照極には Ag/AgCl/sat.KCl、対極に Pt 線、電解液には 0.1 M の HCIO₄(pH1.1)を用いた。高圧水銀灯とバンドパスフィルタにより 365 nm, 3 mW/cm²の紫外光を基板に照 射し、その際の C-V カーブ、発光強度、波長および発生する酸素量(溶存酸素濃度計)を測定した。電極表 面構造の評価は SEM を用いた。

3. 結果および考察

ステップテラス構造を制御した TiO₂(110)単結晶電極を用いて、酸素発生反応を含む4つの競争反応比を調 べたところ、その反応比がステップの方位や密度に大きく依存することが分かった。さらに、水の光酸化が 反応が進むに伴い、原子レベルでの構造が変化し、反応比も大きく変化することが分かった。これらの結果 から、酸素発生反応の変換効率は、それと直接的に競争する原子レベルでの表面エッチング反応効率に大き く左右されることが分かった。つづいて、光エッチング技術を用いて表面のナノ構造化を行った TiO₂(110),(100)基板を用いて、さまざまなナノレベルでの構造が、4つの競争反応に与える影響を調べた。図 1にはその一例を示す。この手法で作成した表面は、ミクロスコピックには、(100)面で構成されていること が我々の過去の研究において分かっている。まず、このナノ構造化電極と原子レベルで平坦な(100)電極の C-V カーブ(光電流電圧特性)を比較すると、ナノ構造化電極においては平坦基板に対して光電流密度の上昇、 また立ち上がり電圧(過電圧)の低下が観察された。これは、露出面指数が同じであってもナノ構造がそれ らの性質に大きな影響を与えていることを示唆している。さらに、様々な形のナノ構造化電極を用いて、光 電流に対する酸素発生効率を調べたところ、ナノ構造化した TiO₂表面における酸素発生効率を決定する要因 として、従来から言われている①ナノ構造を構成するファセット面の結晶方位、に加え、②酸素発生と競争 的な光エッチング反応サイトの有無、③空乏層の構造に影響を与えるエッジの幅、の3つが挙げることがわ かった。

1) A. Imanishi, K. Fukui, J. Phys. Chem. Lett., 5, 2108 (2014)

2) A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, J. Am. Chem. Soc., 129, 11569 (2007)

酸化チタンナノチューブの二段加熱処理により作製したルチル型酸化チタン光電極

〇向原彪亮, 天野史章(北九州市立大学)

Rutile Titania Particulate Photoelectrodes Fabricated by Two-step Annealing of Titania Nanotube Arrays <u>Hyosuke Mukohara</u>, and Fumiaki Amano (University of Kitakyusyu)

1. 目的

光電気化学的(PEC)水分解は、太陽光エネルギーを用いた有望な水素製造法であり、高効率な光電極の 開発はPEC性能の向上に不可欠である。陽極酸化により作製された酸化チタン(TiO₂)ナノチューブ構造は、 広い表面積を持ち、高い光吸収と基板方向への高い配列性による優れた電荷輸送特性を持つことから、PEC 水分解のための n型半導体として広く研究されてきた。TiO₂ナノチューブ膜の高温焼成は、アナタース相の ルチル相への転換と、ナノチューブ構造の崩壊により、PEC性能は低下する。そのため、ルチル相は不活性 でありナノチューブ構造はPEC性能に重要であると考えられている。本研究では、ルチル相のPEC性能を向 上させることを目的として、TIO₂ナノチューブ膜の加熱処理条件の影響を調査した。

2. 実験

0.25 wt%NH₄F グリコール水溶液中にチタン板を浸し、50 V の電圧を 3 時間印加して陽極酸化を行った。得られた TiO₂ ナノチューブ膜に対して、空気中のみ、窒素中のみ、650 ℃ の空気中焼成後に窒素中で二段階目の加熱を行う 3 パターンの加熱処理を検討した。PEC 水分解性能の評価は 3 極式のセルを用い、365 nm の単 色光を 40 mW/cm² の光量で照射し、0.2 M の Na₂SO₄(pH=6.7)水溶液中での水の酸化電流を測定した。

3. 結果および考察

Figure 1 に、電極の加熱処理温度と光電流密度との関係、Figure 2 に XRD パターンから算出した各加熱温 度におけるルチル化率、Figure 3 に電極の破断面の SEM 像を示す。空気中のみで焼成した場合、650 ℃ より 高温では PEC 性能の低下とルチル化率の増加が確認でき、空気中 850 ℃ ではナノチューブ構造の崩壊も確認 できた。これは、ルチルが不活性であることとナノチューブ構造が重要である知見と一致する。しかしなが ら、窒素中のみで加熱処理をおこなった場合は、空気中のみと同様にルチル化率が増加しナノチューブ構造 が崩壊していたのにも関わらず、高温での加熱処理の方が高い性能を示した。そこで、空気中で最も性能が 良かった 650 ℃ 焼成の電極に対して、2 段階目の加熱処理を窒素中でおこなった。2 段階目の窒素中での加 熱処理温度を 850 ℃ にしたところ、6 mA/cm² 前後の高い光電流が観測され、空気中のみで焼成した場合と比 ベ 2 倍ほどの大幅な性能向上が確認できた。二段加熱処理においても、850 ℃ 以上の加熱処理でほぼ 100% ルチルとなり、ナノチューブ構造も崩壊していた。したがって、活性とされるアナタース相が消失し、ナノ チューブ構造が壊れているのにも関わらず、高い PEC 性能を示す TiO₂ 電極が存在することが分かった。



Figure 1. Effect of annealing temperature on the photocurrent density at 1.0 V vs. Ag/AgCl of TiO_2 electrodes.



Figure 2. Effect of annealing temperatures on the rutile fraction in TiO_2 electrodes.



Figure3. SEM images of TiO₂ nanotube arrays annealed in different conditions.

ゾルゲル電気泳動電着法による TiO2/CNTs 複合体の薄膜化と添加剤の影響

〇高橋憲成,松永真理子(中央大)

Fabrication of TiO₂/CNTs Composite Thin Films by Sol-gel Electrophoresis Deposition with Benzyl Alcohol Kensei Takahashi, Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

1. 目的

酸化チタンや酸化銅を代表とする光触媒材料は、色素増感太陽電池や水の光分解など様々な応用ができる ことが知られている.クリーンな社会を目指す今日、これらの光触媒材料の性能向上や有効利用が広く注目 を集めている.これを踏まえ、我々は光触媒材料と Carbon NanoTube (CNT)を複合化することで比表面積を拡 大し電子正孔対の再結合を抑制することで性能向上を目指している.我々の過去の研究において、酸化銅と CNT の複合化に成功しており^{1a, 1b}、酸化銅と CNT の複合形態が光触媒性能に影響を与えることを確認してい る.酸化銅との複合化においては、CNT と覆うように酸化銅を堆積させることで光触媒性能が向上すること を確認した.この構造は酸化チタンにも適用できると考え、CNT を覆うように酸化チタンを堆積させること を目的とした.本検討では TiO₂ ゾル溶液と CNT 分散溶液を混合し電気泳動法を用いて TiO₂/CNTs 複合体を 成膜しているが、多くの水を含む TiO₂ ゾルと疎水性の CNT は複合化しづらいため、TiO₂ ゾルと CNT の相互 作用を高める目的でベンジルアルコール²を添加した.

2. 実験

初めにアセトンに CNT を分散させた溶液と, TiO₂ ゾルを調製する. これら の二つの溶液を混合した溶液を TiO₂/CNTs 溶液とした. 混合に先立って, CNT 分散溶液と TiO₂ ゾル溶液のどちらかに添加剤としてベンジルアルコールを添 加した. また, CNT と TiO₂ の混合比による堆積形態の変化を観察するために, CNT と TiO₂ ゾルの重量比を CNT: TiO₂ ゾル=1:1, 1:1/2, 1:1/3, 1:1/4, 1:1/5 に調 整した. これらの条件で作製した TiO₂/CNT 溶液を用いて電気泳動法によって TiO₂/CNTs 複合体を薄膜化した. このとき陽極には Ti/Pt 基板, 陰極には ITO 基板を用い, 10 V の電圧を 20 min 印加した. 以上の条件で作製した TiO₂/CNTs の複合形態と構成元素をそれぞれ走査型電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散 型 X線分析(EDS)を用いて観察した. また,本実験では CNT は全て Multi-Walled Carbon Nanotube を用いた.

3. 結果および考察

ベンジルアルコールを CNT 分散溶液に混合した場合, TiO₂ ゾル溶液にベン ジルアルコールを混合した場合よりも均一に複合化した.これを踏まえて, ベンジルアルコールを CNT 分散溶液に混合して作製したサンプルのうち代表 的なものの SEM 画像を Fig.1 に示す.CNT: TiO₂ ゾル=1:1 の場合は CNT と TiO₂ ゾルはほぼ複合化しておらず, TiO₂ ゾルが凝集して堆積し,CNT: TiO₂ ゾル=1:1/3 の場合には,部分的に CNT 周囲に TiO₂ ゾルが堆積していることが 分かった.また,CNT: TiO₂ ゾル=1:1/5 の場合には CNT と TiO₂が複合化した 堆積物が確認できなかった.これらの結果は,TiO₂ ゾル濃度が増大すると TiO₂ ゾルの凝集が優先的に起こり,一方で TiO₂ ゾル濃度が減少すると TiO₂ ゾルと CNT の複合化が起こりづらくなるため,TiO₂/CNTs 複合体の電気泳動による堆 積が起こりづらくなったためであると考えた.

(1) (a)齊藤裕樹,高橋憲成,松永真理子,電気化学会第83回大会 講演要旨集, PS30,大阪, Mar. 2016., (b) Mariko Matsunaga, Kensei Takahashi, Yuki Saito, PRiME 講演要旨集, # L04-3649, Hawaii (USA), Oct. 2016.

(2) Dominik Eder, Alan H. Windle, Journal of Materials Chemistry, **18**, pp.2036-2043, 2008.



Fig.1 SEM images of TiO₂/CNTs composite (a)CNT:TiO₂ sol = 1:1 (b)CNT:TiO₂ sol = 1:1/3 (c)CNT:TiO₂ sol = 1:1/5

ヘテロ接合した酸化チタンナノシート表面における色素の光触媒分解

〇坂井伸行,鎌仲 渓,海老名保男,佐々木高義(物材機構)

Photocatalytic Decomposition of Dyes on Titania Nanosheets Hetero-Assembled with Other Nanosheets <u>Nobuyuki Sakai</u>, Kei Kamanaka, Yasuo Ebina, and Takayoshi Sasaki (NIMS)

1. 目的

酸化チタンナノシートは、層状チタン酸化物を単層剥離することにより得られ、厚みが1nm程度であるの に対し、横方向にはµmオーダーの広がりを持つ2次元ナノ物質である.我々はこれまでに、酸化チタンナノ シートがバルクの酸化チタンと同様に、光触媒分解活性や光誘起超親水性を示すことを明らかにしてきた¹. また、異なるナノシートを積層したヘテロ膜は2次元的な大きな界面を持ち、ナノシート間での効率的な電 荷移動が期待できる.我々は、酸化チタンナノシートの光誘起親水化特性が異種ナノシートとのヘテロ接合 により向上することをこれまでに見出している².酸化ニオブナノシート(Ca₂Nb₃O₁₀)や還元型酸化グラフェ ン(rGO)など、酸化チタンナノシート(Ti_{0.87}O₂^{0.52})の電子アクセプターとして働くナノシートとの接合により、 光生成した正孔をより効率的に親水化に利用できたためと考えられる.本研究では、このような異種ナノシ ートとのヘテロ接合による効果が光触媒分解反応においても得られるのか調べるため、色素の光触媒分解に ついて検討を行った.

2. 実験

層状化合物の剥離により各種ナノシートの懸濁液を得た.pH と濃度を調整したナノシート懸濁液とポリ塩 化ジアリルジメチルアンモニウム水溶液(PDDA)に基板を交互に浸漬させることにより基板上に異種ナノシ ートのヘテロ膜を作製した. 膜に UV 照射(1 mW/cm²,48 h)を行い,ナノシートの光触媒作用により PDDA を 分解した.酸化グラフェン(GO)を含むヘテロ膜では,ナノシートの光触媒作用により GO が rGO に還元され た.これにメチレンブルー(MB)水溶液をキャストし,水洗・乾燥によりナノシート表面に MB を吸着させた. 空気中で UV 照射を行い,暗所に一定時間保持した後,UV-vis 吸収スペクトルを測定し,吸光度変化を調べ ることにより MB の光触媒酸化分解を評価した.

3. 結果および考察

Ti_{0.87}O₂^{0.52-}/Ca₂Nb₃O₁₀⁻ヘテロ膜, Ti_{0.87}O₂^{0.52-}/rGO ヘテロ膜, Ti_{0.87}O₂^{0.52-}単独膜にそれぞれ MB を吸着させ UV 照射を行ったところ,いずれも MB の光触媒分解が確認された. MB の分解速度は、Ti_{0.87}O₂^{0.52-}/Ca₂Nb₃O₁₀⁻ヘテロ膜 < Ti_{0.87}O₂^{0.52-}/rGO ヘテロ膜 < Ti_{0.87}O₂^{0.52-}/rGO ヘテロ膜 < Ti_{0.87}O₂^{0.52-} 単独膜の順に大きかった(Fig. 1). この結果は、光誘起親水化 活性の大小関係と逆の傾向であった. Ca₂Nb₃O₁₀⁻や rGO は Ti_{0.87}O₂^{0.52-}の励起電子のアクセプターとして働き, 親水化反応では正孔をより効率的に利用できるために活性が向上したと考えられる. 一方, MB の酸化分解 では、正孔のほか、OH ラジカルなどの活性酸素種が反応に関与していると考えられる. 特に、励起電子を捕

捉した酸素に由来して生成する活性酸素種 による寄与が大きいことが示唆され、ヘテ ロ膜では $Ti_{0.87}O_2^{0.52-}$ の励起電子が他のナノ シートに移動することにより $Ti_{0.87}O_2^{0.52-}$ に 吸着する MB の分解活性が低下したと考え られる.

発表では **Ca₂Nb₃O₁₀** 表面に吸着させた **MB** の光触媒分解におけるヘテロ接合の効 果や光誘起親水化活性との相関についても 報告する.

(1) L. Z. Wang and T. Sasaki, *Chem. Rev.* **114**, 9455 (2014).

(2) N. Sakai, K. Kamanaka, and T. Sasaki, J. Phys. Chem. C 120, 23944 (2016).



Fig. 1. Comparison of activity for various types of nanosheet films.

Photoelectrochemical properties of heterometallic Zn-Ga oxynitrides and Cu-Ga oxides derived from metal salen

(岐阜大院工) 〇Amelia Amira, Kazuhiro Mansekia and Takashi Sugiuraa

^aGraduate School of Engineering, Environmental and Renewable Energy Systems (ERES) Division, Gifu University, 1-1, Yanagido, Gifu 501-1193, Japan

 $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$, have attracted much attention Gallium zinc oxynitrides. as photocatalysts for visible light water splitting. These semiconductors often require nitridation of the mixture of ZnO and Ga₂O₃ at temperature of at least 1073 K under NH₃ flow [1,2]. In our work, ZnGa₂O₄ was used as an oxide precursor, which was reacted with Li₃N as a solid nitrogen source at 823 K. By thermolysis of gallium salen and anhydrous zinc acetate, the 2D plate-like ZnGa₂O₄ was synthesized at 973 K for 2 h (Figure 1a) [3]. The ratio of gallium salen and zinc acetate were 1:2 (GZ1-2) and 2:1 (GZ2-1). It was found that only ZnO-rich GZ1-2 produced an oxynitride compound after the reaction with Li₃N at 823 K. In the case of GZ2-1, a mixture of the orthorombic LiGaO₂ and wurtzite GaN was observed. The obtained oxynitride had a cauliflower-like morphology (Figure 1b) after the reshape of 2D plate-like oxide samples during nitridation. Photoelectrochemical properties of paste electrodes prepared by obtained oxynitrides were also studied. The anodic photocurrent was observed for GZ1-2 electrode, indicating that the GZ1-2 powder is a n-type semiconductor.

Copper gallium oxide was also synthesized by using the similar synthesis method with ZnGa₂O₄ [3]. Photoelectrochemical property of this oxide will also be discussed.



Figure 1 SEM images of (a) ZnGa₂O₄ and (b) (Ga_{1-x}N_x)(Zn_{1-x}O_x) obtained using GZ1-2.

[1] K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, and K. Domen, J. Am. Chem. Soc., 2005, **127**, 8286-8287.

[2] H. Chen, W. Wen, Q. Wang, J. C. Hanson, J. T. Muckerman, E. Fujita, A. I. Frenkel, and J. A. Rodriguez, J. Phys. Chem. C., 2009, 113, 3650-3659.

[3] A.Amir, K. Manseki, and T.Sugiura, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 2017, 42, 89-92.

太陽光照射下において水素生成可能な Si 添加 a-C ナノ粒子光触媒の設計と合成

〇岡藤 圭吾, 大友 慎平, 楢木野 宏, 本多 謙介 (山口大)

Design and Synthesis of Si-added Amorphous Carbon Nanoparticle Photocatalysts for Hydrogen Generation under Sunlight Keigo Okafuji, Shimpei Otomo, Hiroshi Naragino, and Kensuke Honda (Yamaguchi Univ.)

1. 目的

光触媒は水の分解による水素生成への応用が期待されている。水を分解する光触媒の要件は以下の 2 つで ある:(i)水の酸化準位よりも光触媒の価電子帯上端がエネルギー的に低く、還元準位よりも伝導帯下端が高 いこと、(ii)水に対して高い吸着性を示すこと。しかし、TiO2 はバンドギャップが 3.2 eV と広く、太陽光に 52%含まれる可視光を吸収しないため太陽光照射下での水素生成の量子効率10%を達成していない。高い量 子効率実現には可視光吸収により、水を還元可能な光学ギャップ(Eog)1.9-2.4 eV の光触媒の開発が必要である 1。この水素生成光触媒の候補として Si 添加アモルファスカーボン(a-C)ナノ粒子が挙げられる²。細孔 Al 板 を使用した高周波プラズマ化学気相成長(r.f. PeCVD)によって、原料の構造をある程度維持して Si 添加 a-C ナ ノ粒子は合成される。また、この材料は高貴電圧印加下でも自己溶解(酸化)せず、Si 導入量を変化させるこ とで Eog を 1.8-2.8 eV に制御可能である。Si 添加 a-C ナノ 粒子は大の還元に必要な水吸着サイトがないため、 表面に水吸着サイトの導入が必要である。グラフィティックカーボンナイトライド(g-C₃N₄)の tri-s-triazine 構 造は窒素のローンペアが水と水素結合を形成するために水吸着性が高い³。そのため、E_{og}が 1.9-2.4 eV とな るように Si/(Si+C)比を 0.2-0.3 に制御した Si 添加 a-C 半導体ナノ粒子表面に g-C₃N₄を水吸着サイト源として tri-s-triazine 構造を導入することによって、太陽光照射下において量子効率 10%で水素生成可能な光触媒を創 製することを本研究での目的とする。

2. 実験

カソード、アノード電極間に直径 5 mm の細孔を持つ Al 板を挿入した r.f. PeCVD 装置(SAMCO Co., Ltd, BPD-1)により Si 添加 a-C ナノ粒子を合成した。tetramethylsilane (Si, C 源)および 1,1,3,3-tetramethyldisilazane (N 源)を原料として使用した。g-C₃N₄を Al 板上に配置し、加温ガス化することにより水吸着サイト源として用 いた。得られた粒子の形状は原子間力顕微鏡(AFM) (Seiko Instrumental Inc., SPA-400-DFM)により観察した。粒 子の化学組成や化学結合状態は X 線光電子分光(XPS)(Thermo Fisher Scientific Inc., K-Alpha)により測定した。 UV-vis-NIR 分光光度計(JASCO Corporation, V-670)を用いて粒子の透過スペクトルを測定し、Tauc's Plot を用い て粒子の Eog を算出した。リニアスイープボルタンメトリー(LSV)はポテンショスタット/ガルバノスタット (Hokuto Denko Corporation, HZ-3000)を用いて測定した。犠牲試薬であるメタノールと水の混合液中に Si 添加 a-C ナノ粒子を浸漬させ、外部から疑似太陽光を照射することで水素の合成を行った。光生成した水素が還 元するメチレンブルーの量を UV-vis-NIR 分光光度計により測定し、光生成水素量及び量子効率を算出した。

3. 結果および考察

Si 添加 a-C ナノ粒子の AFM 測定結果より、平均粒子径は 12.6 nm であることが確認できた。また、XPS の測定結果から粒子中の Si/(Si + C)比が 0.43-0.50 に変化すると Eog が 1.43-1.92 eV に変化することが確認でき た。得られた粒子の Eog とイオン化ポテンシャルの文献値より Eog 1.92 eV の粒子の伝導帯下端は水の還元準位よりエネルギー的に高いと推測される⁴。この粒子表面に水吸着サイトの導入を試みた。g-C₃N₄を原料に加 えた粒子の XPS N 1s ピークの波形分離を行った結果、399 eV に tri-s-triazine 構造の一部である pyridinic-N に 帰属されるピークが確認された。また、LSVより、Si添加 a-Cの水素発生電位は g-C₃N₄を表面に加えること

で貴電位側にシフトした。この2つの結果は、粒子表面の水吸着特 性の向上を示している。表面修飾した粒子を用いて水素生成の評価 を行った(Fig. 1)。Tri-s-triazine 構造を修飾した Eog 1.43 eV の粒子は 水素の生成は確認されず、また Eog 1.92 eV で吸着サイトを修飾して いない粒子でも水素の生成は確認されなかった。それに対し、バン ドの位置と吸着サイトの両方を水素生成が可能になるように制御し た Eog 1.92 eV の粒子では、疑似太陽光照射下において 0.43 µmol/L h の速度(量子効率 2.4×10-4%)で水素の生成が確認された。この結果 は、Si 添加 a-C ナノ粒子においても電子準位構造と水吸着サイトを 制御することにより水素生成が可能であることを示すものである。

(1)C. Acar et al., Int. J. Energy Res., 40, 1449 (2016).

- (2) R. Kobayashi et al., ECS Trans. 75, 139 (2016).
- (3) X. Wang et al., Nat. Mater. 8, 76 (2009).

(4) X. Xixiang et al., J. Non. Cryst. Solids 90, 295 (1987).



Fig. 1. Si添加a-Cナノ粒子光触媒の疑似太陽光照射 時間に対する溶存水素濃度変化

(ZnSe)0.85(Culn0.7Ga0.3Se2)0.15 光カソードと BiVO4 光アノードからなる 光電気化学セルを用いた水の全分解反応

O東 智弘¹, 兼古 寛之¹, 嶺岸 耕^{1,2}, 小林 宏之³, 鐘 苗¹, 久富 隆正¹, 片山 正士¹, 西山 洋¹, 山田 太郎¹, 堂免 一成¹ (東大院工¹, さきがけ², ARPChem³)

Overall Water Splitting Reaction by the Photoelectrochemical Cell Composed of a (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} Photocathode and a BiVO₄ Photoanode <u>Tomohiro Higashi</u>,¹ Hiroyuki Kaneko,¹ Tsutomu Minegishi,^{1,2} Hiroyuki Kobayashi,³ Miao Zhong,¹ Takashi Hisatomi,¹ Masao Katayama,¹ Hiroshi Nishiyama,¹ Taro Yamada,¹ Kazunari Domen¹ (Univ. of Tokyo,¹ JST-PREST,² ARPChem³)

1.目的 (ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂)_{0.15} (ZnSe-CIGS) 光カソードとBiVO₄ (BVO) 光アノードの組み合せか らなる光電気化学 (PEC) セルは、可視光の照射下で外部バイアス電圧の印加無しに水の全分解反応を進行 する¹。水の全分解反応を効率よく進行させるためには、表面修飾による光電流値の向上や、両電極の組み合 せに適した支持電解質水溶液の探索、および水分解反応中に生じる化学的バイアスの緩和が望まれる。

本研究では PEC セルの水分解効率の向上を目的とし、両電極の表面および裏面修飾の効果を精査した。また、物質輸送や溶液抵抗などに由来する損失を低減するため、約 1 mm 幅の ZnSe-CIGS 光カソード部位と約 2.5 mm 幅の BVO 光アノード部位を持つストライプ型 PEC セルを検討した結果を報告する。

2.実験 ソーダライムガラス層と Mo 層で修飾した 20 μm 厚の Ti 箔を基板に用い、共蒸着法によって ZnSe-CIGS 光カソードを作製した。ZnSe-CIGS 光カソード表面に化学浴析出法によって CdS と In₂S₃を析出さ せた後 ^{2,3}、電子メディエーターとして Mo/Ti 層を修飾した ²。さらに水素発生を促進する助触媒として Pt を 蒸着した。ITO 基板上の炭酸ビスマス薄膜へバナジウム塩溶液を滴下した後、大気中で焼成することで BVO 光アノードを得た ⁴。酸素発生を促進する助触媒として CoO_x と NiO を BVO 光アノード表面に修飾した ⁴。 Ag/AgCl/sat'd KCl 電極を参照極、Pt 線を対極に用い、Ar ガス雰囲気下で光電気化学測定を室温 (23±2°C) で行った。水の全分解反応には、両電極を並列に配置したパラレルセルと約 1 mm 幅に加工して交互に配列 させたストライプセルをそれぞれ用いた。光電流値と合計電極面積から PEC セルの光電流密度を計算し、太 陽光-水素エネルギー変換効率 (STH)を算出した。ソーラーシミュレーター (AM 1.5G)を光源に用い、水 分解反応によって生じた水素と酸素は、ガスクロマトグラフを用いて定量した。

3. 結果および考察 図1に0.5 M ホウ酸バッファ(pH=9.5) 水溶 液中における ZnSe-CIGS 光カソードと BVO 光アノードの電流-電位 (*i-E*)曲線を示す。0.45 V vs. 可逆水素電極(RHE)付近で各電極の *i-E*曲線は交差するため、PEC セルは 1.35 mA の光電流を生成すると期 待できる。反応初期におけるパラレルセルの光電流密度は 0.91 mA cm⁻² であり、この光電流密度から算出される STH は 1.1%であった。パラレ ルセルの光電流密度は、光照射時間の経過とともに減少し、光照射開 始から 4 分後の STH は 0.85% であった。また水溶液の撹拌によって、 パラレルセルの STH は 0.85% から 0.93% へと増加した。水溶液の撹拌 が、反応物の物質輸送を促進したことを示す。光照射開始から 17 時間 を経過しても、0.7%以上の STH を維持した。

ZnSe-CIGS 光カソード部位と BVO 光アノード部位を持つストライ プセルは、外部バイアス電圧の印加無しに水素と酸素を化学量論的に 生成した。光照射開始から 30 分後の STH は 1.0%であり、同条件のパ ラレルセルよりも1 割程の高い STH を示した。ストライプセルの光カ ソード部位と光アノード部位はパラレルセルよりも近接しているため、





電解液の撹拌無しでも、面内方向における物質輸送の促進によって高い水分解活性を示したと解釈した。

(1) H. Kaneko *et al.*, *Adv. Func. Mater.* **2016**, *26*, 4570.
 (2) H. Kumagai *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *2*, 8300.
 (3) F. Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13691.
 (4) M. Zhong *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 9858.

Franz-Keldysh 効果を用いた窒化ガリウムの光電気化学反応制御

○渡久地 政周,佐藤 威友(北大)

Control of Phoro-Electrochemical Reactions of Gallium Nitride using Franz-Keldysh Effect <u>Masachika Toguchi</u>, Taketomo Sato (Hokkaido Univ.)

1. 目的

窒化ガリウム(以下 GaN)は、半導体光触媒電極として有望な材料の1つである.これまでに我々のグル ープは、GaN表面に多孔質構造を形成することで比表面積と光吸収効率が増大し、光電気化学的特性が向上 することを報告した¹.本研究では、多孔質構造の寸法および形状制御を目的とし、従来のバンド端吸収(hv > Eg: 3.4eV)を利用した光支援電気化学エッチング法に加え、通常は透過する長波長光の利用を検討した.

2. 実験

裏面に TiAu オーミック電極を形成した n 型自立 GaN 基板(N_D = 5×10^{16} cm³)を初期基板とし、光支援電気化 学エッチングにより多孔質構造の形成を行った.3電極式セルの作用電極に試料を固定し、電解液として1 mol/L 硫酸 + 1 mol/L リン酸の混合液を用いた.はじめに、バンド端吸収を狙った波長: λ = 350 nm (hv = 3.54 eV)の紫外光を照射し、印加電圧: V = 1 Vの条件下で多孔質構造を形成した.次に、作製した多孔質構造に 対し、吸収端より長波長: λ = 380 nm (hv = 3.26 eV)の光照射下で観測される反応電流を評価し、照射光波長 の違いにより得られた多孔質構造の形状を評価した.

3. 結果および考察

波長: λ = 350 nm, 形成時間: t = 600 s の条件のもと, GaN 表面に孔径 40~70 nm, 深さ約 250 nm の孔が高 密度に形成された (Fig.1). しかしながら,形成時間 (通過電荷量)を増やしても,期待されるほど孔は深く ならなかった (Fig.2). これは,バンド端吸収により生成した正孔が表面近傍に一様に分布するため,上面か らのエッチングが段階的に進行したためである. 一方, λ = 350 nm で形成した多孔質構造に対して,途中か ら λ = 380 nmに波長を切り替えてエッチングを続けると,孔の深さは大幅に増大した. プレーナ電極および 多孔質電極に対して, λ = 380 nm, V= 10 Vの条件下で観測された陽極電流を Fig.3 に比較する. 通常 GaN 基 板を透過する波長の光に対しても、多孔質電極ではプレーナ電極より大きな光電流を観測した. この一連の 結果は,Franz-Keldysh (FK)効果により説明可能である. 多孔質構造では,印加した外部電圧が孔の先端に 集中しやすい.孔の先端部では高電界が発生するため基礎吸収端が長波長側へシフトし(FK 効果), λ = 380 nm ($hv < E_g$)の光吸収係数が増大したと考えられる. λ = 380 nmの光照射で孔の深さが増大したのも,表面を 透過した光が FK 効果により孔の先端部にのみ吸収されエッチングに寄与したと説明できる.

【謝辞】 本研究は, JSPS 科研費 JP15K13937, JP16H06421, JP17H03224の支援を受けて行われた.

(1) Y.Kumazaki, A.Watanabe, Z. yatabe, and T.Sato, J.Electrochem. Soc. 161, H705 (2014).





Fig.2. Correlation between pore depth and porous-formation time.



Fig.3. Photo-current density measured under light illumination with wavelength of 380 nm and voltage of 10 V.

窒化物半導体電極上に形成した NiO 薄膜の光電流特性への効果

〇小野陽子¹, 渦巻裕也¹, 熊倉一英², 小松武志¹ (日本電信電話株式会社 NTT 先端集積デバイス研究所¹, NTT 物性科学基礎研究所²)

Effect of NiO Protective Layer on Photocurrent Properties of GaN-based Photoanode <u>Yoko Ono</u>,¹ Yuya Uzumaki,¹ Kazuhide Kumakura², and Takeshi Komatsu¹ (NTT Device Technology Labs, NTT Corporation¹, NTT Basic Research Labs, NTT Corporation²)

1. 目的

窒化ガリウム(GaN)は、水の酸化還元電位をまたぐ約 3.4eV の禁制帯幅を有するため、電圧を印加する ことなく光電気化学反応による水素生成が可能である¹。GaN を陽極に用いた場合、光照射により GaN で生 成した正孔が GaN のエッチング反応を起こし、GaN 電極と金属陰極間の光電流が時間に伴い減少する。この 問題に対し、GaN の表面に Ni 化合物のスピンコートを行い島状 NiO 触媒を担持することで、エッチングに 起因する光電流低下が抑制されることが示されている²⁴。近年、我々は、AlGaN/n-GaN 電極表面に保護層と して膜厚 3 nm の Ni 薄膜をスパッタ法により成膜後 500 度で熱処理し、層状 NiO 薄膜(膜厚 6.7 nm)を形成 するとことで光電流低下が抑制されることを報告した⁵。しかしながら、熱処理後の時点で NiO/AlGaN 界面 の一部に剥離が生じていることがわかった。この界面の剥離は、スパッタ成膜プロセスによる Ni 薄膜の内部 応力や、Ni の酸化過程での体積膨張による応力が原因であると考えられる。本研究では、膜厚を薄くした Ni 薄膜を真空蒸着法により成膜し低温で熱処理を行うことで、応力の影響を緩和した密着性の良い NiO/AlGaN 界面を形成し、光電流の維持性を改善したので報告する。

2. 実験

サファイア基板上に有機金属気相成長法により Al_{0.1}Ga_{0.9}N(AlGaN)/n-GaN 層を成長させた。その後、電子ビーム蒸着法により AlGaN 表面に膜厚 1 nm の Ni を成膜し、290 度で 60 分間大気中で熱処理を行った。得られたサンプルを H 型光電気化学反応セルの陽極に用いた。陽極室および陰極室の電解液はそれぞれ 1M NaOH および 0.5M KHCO₃ とし、陰極には白金線を用いた。光源には、波長 365 nm 以下の積算強度を 2.2 mW/cm² に調整したキセノンランプ(朝日分光 MAX-303 UV-VIS タイプ、400 nm 以上カットフィルター使用)を用い、光照射下における陽極と陰極間の電流を測定した。

3. 結果および考察

前回(Ni 3 nm をスパッタ法で成膜後 500 度で熱処理)は NiO/AlGaN 界面に剥離が見られたのに対し(Fig. 1a)、今回作製した NiO 薄膜(Ni 1 nm を真空蒸着法で成膜後 290 度で熱処理)は AlGaN 表面と一様に密着していることを確認した(Fig. 1b)。また、NiO の 膜厚は 1.6 nm であった。NiO(1.6 nm)/AlGaN/n-GaN 電極を陽極に用 いて 100 時間連続して光照射試験を行った結果、試験後も初期の 50%以上の光電流密度が維持された(Fig. 2)。また、試験後の電極 表面のエッチピットが前回と比較して顕著に減少したことから、エ ッチングが抑制されたことで光電流の維持性が向上したと考えられ る(Fig. 2, inset)。この結果から、Ni の成膜法や膜厚および熱処理温 度の違いが NiO/AlGaN 界面の密着性に影響を与えることが示唆さ れ、AlGaN 表面と良好な界面を有する NiO 保護層は、エッチングに よる光電流の低下を抑制する効果があることがわかった。

- (1) K. Fujii, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 44, L543 (2005).
- (2) S. Yotsuhashi, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 51, 02BP07 (2012)
- (3) S.H. Kim, et al., Appl. Surf. Sci., 305, 638 (2014)
- (4) K. Koike, et al., J. Electrochem. Soc., 163 (13), H1091 (2016).
- (5) Y. Ono, et al., Book of Abstracts (ICARP), P4-17 (2017).

a) NiO NiO 10 nm AlGaN ↓ 10 nm AlGaN ↓

Fig. 1. Cross-section STEM images of NiO/AlGaN/n-GaN photoanodes. (a: previous study b: this study)



Fig. 2. Photocurrent density with irradiation time. Inset: SEM images of samples after irradiation.
NiO 薄膜を形成した窒化物半導体電極における水の酸化反応のインピーダンス解析

〇渦巻裕也¹,小野陽子¹,熊倉一英²,小松武志¹ (日本電信電話株式会社 NTT 先端集積デバイス研究所¹,NTT 物性科学基礎研究所²)

Impedance Analysis of Water Oxidation Reaction with NiO Thin Film/GaN-based Photoanode <u>Yuya Uzumaki</u>,¹ Yoko Ono,¹ Kazuhide Kumakura², and Takeshi Komatsu¹ (NTT Device Technology Labs, NTT Corporation¹, NTT Basic Research Labs, NTT Corporation²)

1. 目的

窒化ガリウム(GaN)は水の分解反応により酸素と水素を生成する半導体電極として期待されている。GaN 表面に Ni の有機金属酸塩の熱分解法(MOD 法)により担持した NiO は、太陽光エネルギー変換効率の向上や 電極表面の劣化抑制に効果があることが報告されている¹。我々は MOD 法で NiO を担持した GaN 系半導体 電極を酸化電極として用いた H型セルにおいて内部抵抗を定量的に評価し、酸化電極における正孔輸送由来 の反応抵抗がセル全体の支配的な抵抗成分であることを明らかにした²。また、成膜した Ni の熱処理により 形成した NiO 薄膜においても、光電流の経時劣化を抑制することを確認した³。本研究では、この NiO 薄膜 /GaN 系半導体電極における水の酸化反応の支配的な抵抗成分の同定を目的として、交流インピーダンス法に より反応抵抗の光強度および NiO 薄膜の膜厚依存性を評価した。

2. 実験

Al_{0.1}Ga_{0.9}N(AlGaN)/n-GaN ヘテロ構造を有機金属気相成長法により作製した。その後、金属 Ni(厚さ:1,2,3 nm)を AlGaN 表面に蒸着し、電気炉を用いて酸素雰囲気下で 500 度 15 分間熱処理を行い、NiO 薄膜 /AlGaN/n-GaN 電極を作製した。また、比較用試料として、MOD 法によって NiO を担持した NiO(MOD)/AlGaN/n-GaN 電極を作製した。これら電極を酸化電極として 1M NaOH 中に浸し、Pt 線を還元電 極として、0.5M KHCO₃ 中に浸した。参照極(Pt 線)を NaOH 中に設置し、プロトン交換膜として Nafion[®]117 を使用した。360 nm 以上の波長をカットしたキセノンランプ光源(朝日分光社製 MAX-303)を用いて異なる強 度(1.1, 2.2, 3.3, 4.4 mW/cm²)の光を電極に照射した。電極の光照射面積は 1cm² とし、ポテンショ-ガルバノス タット(Solartron 社製 1287A)と FRA(Solartron 社製 1260A)を用いて NiO 薄膜/AlGaN/n-GaN 電極の光照射下に おける電気化学特性を評価した。

3. 結果および考察

Figure 1 に NiO 薄膜(Ni 蒸着時の厚さ 1 nm)/AlGaN/n-GaN 電極および NiO(MOD)/AlGaN/n-GaN 電極の Cole-Cole プロットを示す。どちらのプロット からもひとつの円弧を確認した。頂点周波数が数 kHz であることから、これら の円弧は電荷輸送に関連する抵抗成分であると考えられる。R-C 等価回路を用 いてフィッティングを行い、抵抗成分 R_{ct} を算出し、界面導電率 $\sigma(= 1/R_{ct})$ を求 めた。NiO 薄膜の透過率は膜厚の増加に従い低下する。この透過率から、実際 に AlGaN に照射された光強度 L_{AlGaN} を求めた。Figure 2 に σ の L_{AlGaN} 依存性を 示す。 σ は光強度 L_{AlGaN} に対して線形的に変化し、NiO 薄膜の膜厚に依存しな いことがわかった。光照射による AlGaN 中の電子-正孔対の生成量は、光強度 の増加に伴い増加する。従って、 σ は AlGaN 中における電子-正孔対の生成量 に依存すると考えられる。以上の結果は、NiO 薄膜/AlGaN/n-GaN 電極におい ても NiO(MOD)//AlGaN/n-GaN 電極と同様に、正孔輸送に伴う反応抵抗が支配 的な抵抗成分であることを示唆している。また、今回評価した NiO 薄膜は、膜 厚によって光透過性が変化するものの、NiO 薄膜中の正孔輸送への影響は小さ いと考えられる。

(1) K. Ohkawa, et al., Japanese Journal of Applied Physics 52, 08JH04 (2013).

(2) Y. Uzumaki et al., Book of Abstract, International Conference on Artificial Photosynthesis, P4-16 (2017).

(3) Y. Ono et al., Book of Abstract, International Conference on Artificial Photosynthesis, P4-17 (2017).



Fig. 1. Impedance spectra of NiO thin film (vapor depo.) /GaN-based photoanode and NiO (MOD) /GaN-based photoanode.



Fig. 2. L_{AlGaN} dependence of the area specific conductivities σ at each Ni thickness.

場 L 会

第 2 日 2L02-2L24

電気化学的に生成した Ru(bpy)₃²⁺励起種からのエネルギー移動による青色発光の発現 〇市川拓也¹,常安翔太¹,中村一希^{1,2},小林範久^{1,2}(千葉大院融合¹,千葉大院エ²)

Observation of blue emission induced by energy transfer from electrochemically-generated excited state of Ru(bpy)₃²⁺ Takuya Ichikawa,¹ Shota Tsuneyasu,¹ Kazuki Nakamura,^{1,2} and Norihisa Kobayashi^{1, 2} (Grad. Sch. Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.¹, Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.²)

1. 目的

電気化学発光(ECL)は、発光性化合物の電気化学的な励起状態形成に伴う発光現象であり、自発光デバイス 等への応用が期待されている。一方で、励起光よりも高エネルギーな発光を取り出すことが出来る三重項-三 重項エネルギー移動(TTET) および三重項-三重項対消滅アップコンバージョン(TTA-UC)が近年注目を集めて いる。本研究ではこれらの現象に着目し、エネルギーギャップの異なる橙色 ECL 材料と青色 ECL 材料を電 解質中に溶解させた ECL 素子において、TTET および TTA-UC により、バンドギャップの大きい青色 ECL の 低電圧発現を目指した。

2. 実験

発光材料として 9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)を 0,1,5 or 10 mM、Ru(bpy)₃²⁺を 1 or 10 mM、支持電解 質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム(TBAP)を 100 mM の濃度で PC/toluene に溶解させることで電 解液を調製した。これらの溶液に対し励起光(λ= 375 nm)を照射した際の、波長 610 nm における蛍光寿命を測 定した。また、それぞれの電解液を、作用極及び対極に ITO 電極を用い 300 µm のシリコーンスペーサーを 介して間に挟み込むことで、素子面積 1.0×1.0 cm²の 2 極型 ECL 素子を作製した。これらの素子に対して±2.5 Vもしくは±3.3 V, 50 Hzの矩形波交流電圧を印加し、発光スペクトルを測定した。

3.結果および考察

それぞれの電解液の Ru(bpy)₃²⁺の光励起における三重項 MLCT 発光 (610 nm)の時間減衰測定(Fig. 1)から、Ru(bpy)3²⁺の三重項励起寿命(7)を 算出したところ、Ru(bpy)32+単体溶液では、寿命約 490 ns の1 成分のみ 観測された。それに対し、DPA を添加することで短寿命成分が現れ、 DPA の濃度増加によってさらに短寿命化した。DPA の濃度変化に対す る Ru(bpv)₃²⁺の τ の変化から、Stern-Volmer の式を用いて消光定数を求 めた。

 $\tau / \tau_0 - 1 = K_{\rm SV} [A]$

Ksv は消光効率を表す Stern-Volmer 定数であり[A]は消光剤となる DPA の濃度である。 K_{SV} は 482 M^{-1} となり文献値と一致したことから、 混合電解液中において DPA が Ru(bpy)₃²⁺励起種の消光剤として働き、 Ru(bpy)₃²⁺励起種と DPA 間で TTET および電子移動が起こることが示 唆された。

また、DPA および Ru(bpy)3²⁺混合電解液のサイクリックボルタンメ トリー測定を行った結果、それぞれの材料に起因する酸化還元電流が 観測された。このことから、混合電解液においても 2 極型素子に対し 交流電圧を印加することにより ECL が発現する可能性が示唆された。

次に、2極 ECL 素子を用いた ECL 測定を行った。まず、橙色 ECL を示す Ru(bpy)₃²⁺単体電解液の ECL 発現電位は±2.2 V、青色 ECL を示 すDPA単体電解液の青色 ECL 発現電位は±2.9 V であった。一方、DPA、 Ru(bpy)32+混合電解液に±3.3 V, 50 Hz 矩形波交流電圧を印加した際には、 Ru(bpy)₃²⁺、DPA の両方の酸化還元反応に基づいた Ru(bpy)₃²⁺の橙色発 2 0.4 光および DPA の青色発光の混合色である紫色発光が観測された。さら に混合電解液に±2.5 V 交流電圧印加によっても同様の紫色発光が得ら れた。±2.5 V 印加時においては、Ru(bpy)3²⁺の励起子は生成可能だが、 DPA の励起子は生成できない。したがって、この青色発光は、Ru(bpy)₃²⁺ の三重項励起状態から DPA への TTET とそれに引き続く DPA の三重 項励起状態同士の TTA-UC に起因する発光であることが考えられる。 1) Fangfang Zhong, Jianzhang Zhao, Dyes and Pigments, 18, 909 (2017).



Fig. 1 The emission decay of $Ru(bpy)_3^{2+}$ excited at 375 nm in the solution containing various concentration ratio of $DPA/Ru(bpy)_3^{2+}$.



Fig. 2 ECL spectra of the ECL devices under the application of ± 2.5 V or ± 3.3 V, 50 Hz AC voltage.

2L03

近赤外光を光源としたプラズモン誘起電荷分離に基づく光エネルギー変換システムの検討

〇髙橋幸奈¹, 曽田祐輔¹, 藤久義幸¹, 石田拓也^{1,2}, 山田 淳¹ (九大¹, 現所属: 東大²)

Development of Photoenergy Conversion Systems utilizing Near-infrared Light Based on Plasmon Induced Charge Separation

<u>Yukina Takahashi</u>,¹ Yusuke Sota,¹ Yoshiyuki Fujihisa,¹ Takuya Ishida,^{1,2} and Sunao Yamada¹ (Kyushu Univ.,¹ Present address: the Univ. of Tokyo.²)

1. 目的

金や銀などの金属ナノ粒子は、可視〜近赤外域の光照射で局在表面プラズモン共鳴(LSPR)という現象を起 こす。これによりナノ粒子表面近傍のナノ空間に光のエネルギーを局在化することができる。また、酸化チ タンのような n型半導体と組み合わせた系において、金属ナノ粒子に共鳴波長の光を照射すると、金属ナノ 粒子から半導体への電子移動により電荷分離状態が発生する。この現象をプラズモン誘起電荷分離(PICS)と 呼び、金属ナノ粒子には正の電荷が生じるため、酸化反応に利用することができる¹。PICS は、金属ナノ粒 子表面の、LSPR の強い箇所で空間選択的に進行することがわかっている。これを利用することにより、光の 回折限界を超えたナノ空間で空間選択的に酸化重合反応を起こすことができる²。本研究では、この反応の光 源として近赤外光活用の可能性について検討した。

2. 実験

耐熱ガラスまたは導電性ガラス基板上に TiO₂ 膜を、titanium di-isopropoxide bis(acetylacetonate)/2-propanol 溶 液を用いたスプレーパイロリシス法によって製膜した。2 mM HAuCl₄/水エタノール(v/v=1:1)混合溶液中で、 作製した TiO₂ 膜に UV を照射し、TiO₂ 光触媒還元反応により TiO₂ 膜上に金ナノ粒子(AuNP)を担持して、 TiO₂/AuNP 基板を得た。作製した TiO₂/AuNP 基板を 10 mM フェノール水溶液または 10 mM 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)/CH₂Cl₂溶液に浸漬し、モノクロメータを装着した Xe ランプを光源とする 単色光の照射による酸化重合を試みた。

3. 結果および考察

プラズモン共鳴波長は、金属ナノ粒子の粒径や形状、周囲 媒体の誘電率等によって異なることが知られているが、光触 媒析出法では、さまざまな形状および粒径の AuNP が得られ るため、作製した TiO₂/AuNP 基板は可視〜近赤外域にブロー ドな吸収を示す。そのため、近赤外域においても PICS が進行 することが期待される。そこでモノマーとして、フェノール および EDOT を用いた際の、光照射前後での基板の吸収ピー クの増加量を酸化重合による反応量としてアクションスペク トルを測定した(Fig. 1)。その結果、いずれのモノマーを用い た場合も、反応量のピーク波長が金ナノ粒子の吸収ピーク波 長と一致し、酸化重合反応が PICS に起因したものであること が確認できた。また、ポリマーの生成については、Raman ス ペクトル測定より確認している。このとき、近赤外域での反 応に着目してみると、フェノールの酸化重合反応が 1100 nm でも進行しているのに対し、EDOTの酸化重合反応は900 nm 程度までしか確認されなかった。反応溶媒の違いによる金ー 酸化チタン間の障壁高さの違いを考慮しても、両者では PICS による酸化重合反応の進行に最低限必要な光エネルギーが異 なることがわかった。

^{0.10} 1.2 Extinction of AuNPs 0.08 1.0 Normalized 0.8 0.06 0.6 0.04 F 0.4 0.02 0.2 0.00 0.0 1000 400 600 800 Wavelength / nm

Fig. 1. UV-vis spectrum of the AuNPs deposited on the TiO₂ substrate and action spectra of the increment of extinction peak intensities (ΔE_{max}) after monochromatic light irradiation of the AuNP-deposited TiO₂ substrate in the solutions containing phenol (•) or EDOT (\Box).

⁽¹⁾ Y. Tian and T. Tatsuma, J. Am. Chem. Soc. 127, 7632 (2005).

⁽²⁾ Y. Takahashi, Y. Furukawa, T. Ishida, and S. Yamada, Nanoscale 8, 8520 (2016).

Visible-Light-Driven Multi-Electron Oxidation and Hydrogen Evolution through Plasmon-Induced Charge Separation

〇高 琨哲(PD), 黒岩 善德, 西 弘泰, 立間 徹 (東大生研)

Kun-Che Kao, Yoshinori Kuroiwa, Hiroyasu Nishi, and Tetsu Tatsuma (IIS, Univ. of Tokyo)

1. Introduction

Here, we demonstrate visible-light-driven multi-electron oxidation of ethanol at a Au nanoparticle $(NP)/TiO_2$ photoanode based on plasmon-induced charge separation $(PICS)^{1,2}$ and carry out hydrogen evolution from water at a Pt counter electrode. A layer of Ni(OH)₂ was coated on the Au NPs to accumulate the positive charges³ generated as a result of PICS and to facilitate the multi-electron oxidation reactions⁴ including ethanol oxidation and water oxidation.⁵

2. Experimental

A sub-monolayer of Au NPs was grown on an FTO/TiO₂ substrate through a seed-mediated photocatalytic reduction method. Then, a Ni(OH)₂ layer was deposited on the Au NPs in a mixed aqueous solution of Ni(NO₃)₂ (25–0.25 mM) and hexamethylenetetramine (75 mM) at 80 °C for 4 h.⁵ The photoelectrodes were denoted as TiO₂/AuNP and TiO₂/AuNP/Ni(OH)₂. Photocurrent responses of the electrode were measured by using a potentiostat with a standard three-electrode system using Ag/AgCl (sat. KCl) and a Pt wire as reference electrode and counter electrode, respectively. Charge accumulation in Ni(OH)₂ through PICS was studied in aqueous KOH (0.1 M) under visible light illumination ($\lambda > 460$ nm). For ethanol oxidation, measurements were conducted in the aqueous KOH with 3% (v/v) of ethanol.

3. Results and Discussion

Figure 1a shows the absorption spectra of the photoelectrodes. The spectrum of TiO₂/AuNP/Ni(OH)₂ after visible light irradiation is also shown. The increased absorption and the corresponding color change (Figure 1a, inset) could be ascribed to oxidation of Ni(OH)₂ to an oxidized species such as NiOOH.³ Figure 1b exhibits the action spectra of incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) for ethanol by the Ni(OH)₂-coated AuNPs, which show enhanced PICS efficiency. In linear sweep voltammetry (LSV) under broad-band visible light irradiation ($\lambda > 460$ nm) for ethanol oxidation (Figure 2), TiO₂/AuNP/Ni(OH)₂ shows much higher photocurrent responses than those of TiO₂/AuNP by a factor of 1.9 at 0.2 V. The lower enhancement factor for IPCE than that in LSV measurements could be due to difference in the dependence on the light intensity. The efficiencies of TiO₂/AuNP/Ni(OH)₂ were much higher than those of TiO₂/AuNP/NiO/Pt, which we have reported previously.⁶

- (1) Y. Tian, T. Tatsuma, J. Am. Chem. Soc. 127, 7632 (2005).
- (2) T. Tatsuma, H. Nishi, T. Ishida, Chem. Sci. 8, 3325 (2017).
- (3) Y. Takahashi, T. Tatsuma, Langmuir 21, 12357 (2005).
- (4) Y. Kuroiwa, S. Park, N. Sakai, T. Tatsuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 31441 (2016).
- (5) Q. Liu, F. Cao, F. Wu, H. Lu, L. Li, Adv. Mater. Interfaces 3, 1600256 (2016).
- (6) K.-C. Kao, Y. Kuroiwa, H. Nishi, T. Tatsuma, submitted.



Figure 1. (a) Absorption spectra of $TiO_2/AuNP$ and $TiO_2/AuNP/Ni(OH)_2$ photoelectrodes before (solid) and after (dotted) charge accumulation. Inset: Images of charge accumulation on $TiO_2/AuNP/Ni(OH)_2$. (b) IPCE action spectra of the electrodes.



Figure 2. Linear sweep voltammograms of the photoelectrodes for visible-light-driven ethanol oxidation (λ >460 nm, 80 mW cm⁻²).

プラズモニック光電変換系におけるキャリア移動過程の解明

O安田健介,李 笑瑋,南本大穂,周 睿風,保田 諭,村越 敬 (北大)

Investigation of the Carrier Transfer Process in the Plasmonic Photoelectric Conversion System Kensuke Yasuda, Xiaowei Li, Hiro Minamimoto, Ruifeng Zhou, Satoshi Yasuda, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

酸化チタン(TiO₂)電極を利用した光電変換プロセスは、光エネルギーを外部エネルギーとして変換すること が可能であるため、1970年代初頭より盛んに研究が行われて来た。本システムの実用化に向けては、バンド ギャップエネルギーの大きさに由来する紫外光領域に限定された光電変換特性を、いかに広範な波長領域へ 拡大するかが課題となっている。それに向けた取り組みの例として、貴金属ナノ構造が特定波長の入射光と カップリングして自由電子の集団振動を誘起する局在表面プラズモン共鳴の利用が提案されている¹。プラズ モニック光電変換系を用いた高変換効率デバイスの構築に向けては、系中におけるキャリア移動過程の詳細 を明らかにすることが必須の課題であると言える。そこで本研究では、電子状態に依存してフォノンエネル ギーが大きく変化する特性を有する炭素単原子層材料であるグラフェン²に注目することで、本系における キャリア移動過程の解明を目指した。TiO₂上の貴金属ナノ構造と接触するグラフェンは、その電荷密度が貴 金属ナノ構造の電子状態を反映することが知られており、その電子状態はラマン分光法を介したフォノンエ ネルギー評価によって決定することが可能となる。この事実を基に、種々の条件下における貴金属ナノ構造 の電子状態評価を行い、絶対電気化学電位情報を含めたキャリア移動過程モデルの解明を目指した。

2. 実験

Nb ドープ n 型 TiO₂に対して、電子線蒸着によって Au 層を 形成した後、500 °C でのアニール処理により、Au ナノ構造担 持 TiO₂ 電極(Au / TiO₂)を作製した。その後、化学気相成長法に よって銅板上に合成したグラフェンを Au / TiO₂に転写するこ とで Graphene / Au / TiO₂ を作製した。同時に、同様の手法によ り Graphene / TiO₂ も作製した。各電極を作用極、Pt 板を対極、 Ag / AgCl を参照極とし、Fig. 1 に示す電気化学セルを用いて、 0.5 M Na₂SO₄ aq. 中で励起光波長 785 nm として *in-situ* 電気化 学ラマン分光測定、及び光電流測定を行った。

3. 結果および考察

電極電位に依存したフォノンエネルギーの変化を Fig. 2 に 示す。グラフェンの G バンドの波数は、ディラックポイント の絶対電位(0.2 V)を中心に対称的に上昇することが知られて いる。しかしながら、Graphene / TiO₂においては、フォノンエ ネルギーは正の電位領域で電位依存性を示さずに一定値を維 持していた。これは、半導体表面近傍に存在するショットキー 障壁により TiO₂ への電荷移動が抑制されたためと考えられる。 一方で、Graphene / Au / TiO₂の場合、フォノンエネルギーが正 方向の電位掃引に伴い上昇する様子が確認された。これは、プ ラズモンの緩和によって Au ナノ構造中で生成した励起電子が 半導体 – Au 界面で電荷分離作用に伴い Au 中に正孔が蓄積す ることでポテンシャルが上昇したためと考えられる。このこと







Fig. 2. G band wavenumber of graphene composed of each plasmonic photoelectrodes under electrochemical potential control.

はつまり、プラズモン励起に起因する電子正孔対により光電変換が駆動していることを示している。以上の 結果に加えて本研究では、フォノンエネルギーの光強度依存性の取得、及びフォノンエネルギーから見積も られる絶対電位の推定を行い、更なる詳細なキャリア移動過程の検討を行った。

(1) T. Tatsuma et al., Chem. Sci., 8, 3325 (2017).

(2) S. Yasuda et al., J. Phys. Chem. Lett., 6, 3403 (2015).

2L06

Ag 系固溶体半導体ナノ結晶を用いる量子ドット増感太陽電池の作製と高効率化

O熊澤栄作¹, 亀山達矢¹, 桑畑進², 鳥本司¹(名大院工¹, 阪大院工²)

Improving the Conversion Efficiency of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Fabricated with Ag-based Solid Solution Semiconductor Nanocrystals

Eisaku Kumazawa,¹ Tatsuya Kameyama,¹ Susumu Kuwabata,² and Tsukasa Torimoto¹ (Nagoya Univ.,¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

粒子サイズや化学組成により、多元的に電子エネルギー構造を制御可能な固溶体半導体量子ドットが、太 陽光の高効率光吸収層として注目されている。我々はこれまでに、低環境負荷な元素から構成される ZnS-AgInS2固溶体量子ドット((AgIn)_xZn_{2(1-x}S₂: ZAIS QDs)が、可視光域において固溶体組成に依存した光吸 収特性を示し¹、増感太陽電池の増感剤として利用できることを報告した²。しかし量子ドット表面には欠陥 準位が存在して電荷再結合中心として働くため、変換効率は最大でも0.7%と低いものであった。本研究では、 ZAIS 量子ドット増感太陽電池特性のさらなる向上を目指し、量子ドット担持酸化チタン電極の表面を SILAR 法により ZnS で被覆し、その効果を交流インピーダンス法により解析した。

2. 実験

ZAIS 量子ドットは、各金属酢酸塩を 200℃のオレイルアミン(OLA)中で溶解させ、ここに硫黄溶液をホ ットインジェクションすることで合成した。得られた ZAIS 量子ドット溶液と 3-メルカプトプロピオン酸 (MPA)を混合し、塩基性条件下において 70℃で加熱することによって、表面配位子を OLA から MPA へと 置換した。これを多孔質 TiO₂ 電極上に滴下することで、MPA を架橋剤として ZAIS 量子ドットを担持させた (TiO₂/ZAIS)。さらに、この電極を ZnS 前駆体溶液中に繰り返し浸漬させることで(SILAR 法)、電極表面 を ZnS 層で被覆した(TiO₂/ZAIS/ZnS)。得られた光アノード電極を用いて、増感型太陽電池(電解質溶液:

S²⁻/Sn²⁻を含む水溶液、対極:Cu₂S)を作製し、擬似太陽光(AM1.5G、1 sun) 照射下での太陽電池特性、および暗時のインピーダンス特性を評価した。

3. 結果および考察

粒子組成 x = 1.0 の ZAIS 量子ドットを担持した多孔質酸化チタン電極 を SILAR 法により ZnS で被覆して光電極とした。これを用いてサンドイ ッチ型セルを作製し、暗所でのアノード電極/電解液界面での逆電子移 動抵抗値 (R_{rec})を交流インピーダンス法により評価した (Fig. 1a)。 R_{rec} は ZnS 被覆操作4回まで増加し、それよりも ZnS 被覆回数が増加すると 逆に減少した。ZAIS 量子ドット担持 TiO₂電極表面を ZnS により被覆す ると、粒子表面の欠陥準位が減少して電荷の再結合が抑制されるために、 R_{rec} が増加する。しかし過剰に ZnS 層を析出させると、電荷の再結合サ イトとなる欠陥準位が ZnS 層内部に新たに生成するために、逆に R_{rec} が 減少したと予想される。セルの光電変換効率 (η) は R_{rec} の大きさに対応 して変化し、4 サイクルのときに最高 $\eta = 2.6$ %が得られた (Fig. 1b)。

組成 x の異なる ZAIS 量子ドットを TiO2 電極表面に担持し、同様に ZnS を 4 サイクル被覆して太陽電池を作製した。Fig. 2 に短絡時の作用スペクトルを示す。作用スペクトルの応答波長は、ZAIS 量子ドットの固溶体組成 x の減少とともに短波長シフトし、ZAIS QDs が増感剤として機能していることが分かった。また、組成 x が小さな ZAIS 量子ドットを用いると、セルの短絡電流密度が減少して光電変換効率がより低くなった。これは、ZAIS 量子ドットの光吸収特性の変化による吸収光子数の減少のためである。

(1) T. Torimoto, et al., J. Am. Chem. Soc. 129, 12388 (2007).

(2) T. Torimoto, et al., RSC Adv. 2, 552 (2012).



Fig. 1 Plots of R_{rec} (a) and conversion efficiency (η) (b) of ZAIS (x = 1.0) QD-sensitized solar cells as a function of the number of ZnS deposition cycles.



Fig. 2 Action spectra of sensitized solar cells fabricated with ZAIS QDs having various chemical composition, *x*.

高発光性(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂/ZnSコアシェル量子ドットの作製と発光型集光器への応用

〇亀山達矢¹, 桒山裕紀¹, 桑畑進², 鳥本司¹(名大院工¹, 阪大院工²)

Preparation of Highly Luminescent (AgIn)xZn_{2(1-x)}S₂/ZnS Core-Shell Quantum Dot for Luminescent Solar Concentrators

Tatsuya Kameyama,¹ Hironori Kuwayama,¹ Susumu Kuwabata,² and Tsukasa Torimoto¹ (Nagoya Univ.,¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

太陽光の効率的な集光と波長変換を実現するため、発光型集光器(LSCs:Luminescent Solar Concentrators) の研究が盛んに行われている。LSC_sは発光団を透明なマトリックスに取り込ませた構造をしており、発光団 に太陽光を吸収させ、波長変換した光をLSCs 末端に結合させた太陽電池セルへと内部反射により集光させ るものである。しかし、内部反射の際に、発光体自身が光を再吸収するために効率が低下する問題があり、 LSCsの実用化を制限している。一方、我々は低毒性元素からなるZnS-AgInS2固溶体((AgIn)_xZn_{2(1-x})S2,ZAIS) 量子ドット(QDs)を開発し、バンド間に位置する欠陥準位由来の強い発光を示すことを報告した^[1]。従って、 ZAIS QDsによる発光の再吸収による損失は少なく、LSCsに応用すると高効率化が期待できる。そこで本研 究では、ZAIS QDsにZnSシェルを形成させることで発光量子収率(QY)と耐久性の向上を行い、LSCsへの 応用を目指した。

2. 実験

前駆体として金属酢酸塩とチオ尿素を用い、オレイルアミン(OLA)とドデカンチオールの混合溶媒(3 cm³) とともに試験管中に加えて、窒素雰囲気下 250℃で 10 分間加熱、精製することにより、ZAIS QDs を合成し た。得られた ZAIS 粒子を、酢酸亜鉛およびチオ尿素とともに OLA 溶媒中において 10 分間 250℃で加熱する ことで、粒子表面を ZnS で被覆し、コア・シェル構造をもつ ZAIS@ZnS QDs を得た。ZnS シェル厚みの制御 は、コアである ZAIS 粒子に対する ZnS シェル前駆体の比により制御した。

3. 結果および考察

膜厚 1.0 nm の ZAIS@ZnS コア・シェル QDs の HAADF-STEM 像で は、個々の粒子の中心部分と周辺部分でコントラスト差が見られ、コ ア・シェル構造を形成していることが分かる。各部分で組成分析を行 うと、コア部分は Zn:Ag:In=20:13:17、シェル部分は Zn:Ag:In=38:8:4 とシェル部分に亜鉛が多く含まれていた。この結果より、ZAIS QDs に ZnS シェルが形成されていることが分かった。ZAIS QDs と ZAIS @ZnS コア・シェル QDs の吸収・発光スペクトルを Fig. 1 に示す。吸 収スペクトルの吸収端はいずれも約 540 nm と良く一致していた。一 方、発光ピーク波長は吸収端から 50-70 nm 長波側に位置しており、 大きなストークスシフトを示した。このことは、ナノ粒子自身による 再吸収の損失が少ないことを意味する。QYは、ZAIS QDsでは 39% であったが、ZAIS@ZnS コア・シェル QDs では 61 %へと増大した。 これは、ZAIS 粒子コア表面の無輻射失活サイトが ZnS シェル被覆に より除去されたためである。Fig. 2 には 460 nm 単色光を照射した時 の発光ピーク強度の経時変化を示す。ZnS シェルを形成させることに より、ZAIS ODs の耐光性は向上し、さらに ZnS シェル厚が厚いほど より長時間発光を維持した。以上の結果より、ZAIS QDs を ZnS で被 覆しコア・シェル構造にすることで、QY と耐光性をともに大きく向 上させることに成功した。



Fig. 1 Absorption and photoluminescent spectra of ZAIS QDs (dotted line) and ZAIS@ZnS QDs (solid line).



Fig. 2 Stability of the PL peak intensity for ZAIS@ZnS QDs with different ZnS shell thickness under photoirradiation at 460 nm.

⁽¹⁾ T. Torimoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12388 (2007) (2) T. Torimoto, et al., *RSC Adv.*, **2**, 552 (2012).

ナノ粒子を前駆体とする近赤外光応答 ZnTe-AgInTe2半導体薄膜の作製

〇小林裕¹, 杉浦航太¹, 亀山達矢¹,桑畑進²,鳥本司¹(名大院工¹, 阪大院工²)

Fabrication of Thin Film Photoelectrodes Using Colloidal Nanoparticles of ZnTe-AgInTe₂ Solid Solution as a Precursor <u>Yutaka Kobayashi</u>,¹ Kouta Sugiura,¹ Tatsuya Kameyama,¹ Susumu Kuwabata,² and Tsukasa Torimoto¹ (Nagoya Univ.,¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

近赤外光領域にエネルギーギャップ(Eg)をもつ半導体ナノ粒子は、太陽光を幅広い波長域で吸収するこ とが可能であり、太陽電池の光吸収層としての利用が期待されている。また、液相中で合成される半導体ナ ノ粒子を基板上に製膜して焼結させることで、高真空プロセスを用いることなく、安価に半導体薄膜を作製 できる。このため、太陽電池や光電極に応用可能な低コスト製膜プロセスとして、半導体ナノ粒子の利用が 注目されている。我々はこれまでに、Pb や Cd などの高毒性重金属を含まず、可視から近赤外領域までの広 い吸収帯(Eg = 1.1 eV)をもつ AgInTe₂ナノ粒子を液相合成することに成功した¹。さらに、AgInTe₂などの I-III-VI₂族半導体は、結晶構造のよく似た II-VI 族と固溶体を形成し、その固溶体組成比を制御することで、 Eg を連続的に変化させることが可能である。そこで本研究では、近赤外光領域において、組成に応じて Eg の制御が可能な ZnTe-AgInTe₂ 固溶体((AgIn)_xZn_{2(1-x}Te₂, ZAITe)ナノ粒子を用いて半導体薄膜を積層してヘテロ 接合界面を形成させ、光電流取り出しの高効率化を目指した。

2. 実験

ZAITe ナノ粒子は、対応する金属酢酸塩とトリ-n-オクチルホスフィンに溶解させたテルルを 1-ドデカンチ オールに加え、180 °Cで熱分解することにより作製した。得られた粒子は、単離・精製したのち 1-ヘキサン チールに分散させた。得られた溶液を ITO 基板上にスピンコートしたのち窒素雰囲気下で加熱することで、 ナノ粒子を基板に固定させた。この操作を任意の回数繰り返し、所望の膜厚の ZAITe 薄膜を作製した。得ら れた ZAITe 薄膜を作用極とし、Pt を対極、Ag/AgCl 電極を参照極として、0.2 mol dm⁻³の Eu(NO₃)₃水溶液に 浸漬させて三極セルを組み、Xe ランプ光(λ > 350 nm)照射下で光電気化学特性を評価した。また、ヘテ ロ接合界面形成のため、In₂S₃層を ZAITe 薄膜上へ化学浴析出法により形成し、同様に評価した。

3. 結果および考察

組成を変化させて合成した ZAITe ナノ粒子は x の値によらず、およそ長軸 が16 nm、短軸が4 nmのロッド形状を有していた。ナノ粒子の吸収スペク トルは、Zn含有率の増加とともに短波長側にシフトし、粒子組成により Eg が制御可能であった。ZAITe ナノ粒子を ITO 上に塗布して焼結させることで 緻密な半導体薄膜が得られ、その膜厚はおよそ 200 nm と求まった。ZAITe 薄膜の吸収スペクトルの立ち上がり波長は、xによらず、前駆体として用い た ZAITe ナノ粒子よりも約 50 nm 長波長シフトした。これは、ナノ粒子が 焼結されることによって結晶子径が増大し、量子サイズ効果が消失したため である。電子捕捉剤として Eu(NO3)3を含む溶液に ZAITe 薄膜を浸漬して断 続的に光照射すると、薄膜の組成によらずカソード光電流が得られ、p 型半 導体に類似した光応答を示した。カソード光電流の作用スペクトル (Fig. 1) の立ち上がり波長が薄膜の吸収スペクトルの吸収端とよく一致したことか ら、用いるナノ粒子の固溶体組成比を変化させることにより、ZAITe 薄膜の 光応答を近赤外から可視光の広い範囲で制御可能であることがわかった。さ らに、p型半導体として作用する ZAITe 薄膜の上に n型 In2S3 半導体層を積 層したところ、ヘテロ接合界面が形成されることによって IPCE 値が向上し た。その増強効果は x が大きい薄膜でより顕著であった。 (1) T. Kameyama, et al., Nanoscale, 8, 5435-5440 (2016).



Fig. 1 Action spectra of thin film photoelectrodes prepared with ZAITe nanoparticles of (a) x = 0.5 and (b) 1.0 with and without an In₂S₃ layer. Photocurrent was measured at -0.4 V vs. Ag/AgCl.

An effect of domain interface for the photoelectrochemistry of organic semiconductor heterojunction

OMohdFairusbin Ahmad(D3)¹, 阿部 敏之², 長井 圭治¹ (東京工業大学¹, 弘前大学²)

1. Introduction

Organic semiconductors (OSM) p/n junction such as 3,4,9,10-perylenetertacarboxylic-bisbenzimidazole (PTCBI) or fullerene (C₆₀) of n-type semiconductor and phthalocyanine (H₂Pc) of p-type semiconductor exhibited as photocatalyst in the water phase, wherein the evolution of O₂ from water oxidation¹ and evolution of H₂ from water reduction² occurred under wide visible light region. Heterojunction domain interface can be utilized as efficient site for photocatalysis because electron-hole separation is efficient at the heterojunction. Scanning Kelvin probe microscopy (SKPM) technique can measure the surface potential (Vsp) value at the heterojunction domain interface in bilayer p/n junction-based photocatalyst electrode. In this work, the PTCBI and H₂Pc-based photocatalyst were fabricated in terraced bilayer (TB) structure (Figure 1) on indium tin oxide (ITO). The surface potential (Vsp) in the TB was measured in the boundary region (BDR) that contain the heterojunction domain interface. Furthermore, the effect of heterojunction domain interface was investigated by photoelectrochemical study for the decomposition of thiol compound (organic donor).

2. Experiment

SKPM. The TB-ITO/PTCBI (50 nm)/H₂Pc (50 nm) and TB-ITO/H₂Pc (50 nm)/PTCBI (50 nm) were prepared by vapor deposition. The Vsp was measured by SKPM technique with an ASYLUM CYPHER S atomic force (AFM) from ASYLUMRESEARCH. microscopy Electrochemistry. PTCBI and H2Pc were fabricated into three types of bilayer ITO/PTCBI (50 nm)/H₂Pc (150 nm) electrode. Each of them contain a different boundary length of H₂Pc on PTCBI such as: 0 mm, 3 mm and 40 mm. Electrolyte: 10mM 2-mercaptoethanol (pH 11). Light irradiation was from ITO side using halogen light source (70mW/cm^2) .

3. Result and Discussion

The Vsp value in the TB sample would be correlated with the summation of at the ITO/OSM interface and OSM/OSM interface. BDR In the of TB-ITO/PTCBI/H₂Pc (Figure 1a), there was a peak (more positive value) in the lateral Vsp. The Vsp peak (more positive) would be originating from localization of positive charge in the edge of space charge region (SCR). In the case of BDR of TB-ITO/H2Pc/PTCBI (Figure 1b), there was no peak in the lateral Vsp was observed. No peak would be related to that the delocalization of negative charge.

The electrochemistry experiment demonstrated that the

PTCBI (40 r TB-ITO/PTCBI/H2Pc TB-ITO/H2PC/PTCBI (n-type on p-type) (p-type on n-type) (a) (b) 200 -100 BDR 300 0 Dark 400 100 110 mV 500 200 10 15 20 25 30µm 5 10 15 20 25 5 30 um SLR BLR SLR BLR

PTCB



photoanodic current density for thiol oxidation was proportional to the boundary length. Since the boundary region contain the localization of holes, then the localization of holes at the heterojunction domain interface would promote the oxidation rate of thiol.

- (1) Abe, T.; Nagai, K.; et. al. J. Electroanalytical Chem. 2006, 587, 127–132.
- (2) Abe, T.; Nagai, K.; et. al. J. Phys. Chem. C 2011, 115, 7701-7705.

金属アルコキシドによるバルクヘテロ有機無機ハイブリッド太陽電池の相分離構造制御

O大塚 宗親¹, 生沼 千広¹, 黒川 侑暉¹, 塚田 賢一¹, 加藤 岳仁¹ (小山高専¹)

Morphology Control for Organic-Inorganic Bulk-heterojunction Solar Cells Based on a Ti-alkoxide and Semiconducting Polymer

Munechika Otsuka,¹ Chihiro Oinuma,¹ Yuki Kurokawa,¹ Kenichi Tsukada¹ and Takehito Kato¹ (National Inst. Tech., Oyama College)

1. 目的

近年、ペロブスカイト太陽電池に代表される有機無機ハイブリッド太陽電池の報告が多く行われている. 数年の間で変換効率が飛躍的に向上し、有機無機ハイブリッド材料の利用による高機能な電子デバイスの創 生の可能性を示している⁽¹⁾. 一方、我々は有機無機ハイブリッド材料によるバルクヘテロ構造を発電層とす る有機無機ハイブリッド薄膜太陽電池について報告している. 安価で安全な材料を用いること、塗布による 作製が可能である等のメリットを有しているが、発電効率が低い. この原因の一つには励起子の生成と拡散、 電荷分離、電荷輸送を担う電荷マネージメント層としての発電層の相分離構造制御が十分でないことが挙げ られる. 既に発電層中の電子アクセプターとして用いるチタンアルコキシドの分子の立体障害を利用し、相 分離構造制御による高効率化の可能性を示しているが、必ずしも十分ではない⁽²⁾. そこで本報告では電子ア クセプターとしての p 型半導体高分子化合物と電子アクセプターとしてのチタンアルコキシドから形成され る従来の 2 成分系バルクヘテロ構造にそれ自体が電荷分離と電荷輸送を担うことができるフラーレン誘導体 を相分離制御アシスト剤として複合させることにより、3 成分系バルクヘテロ構造による電荷マネージメン ト層の相分離構造制御を目指した.

2. 実験

有機無機ハイブリッド薄膜太陽電池は従来の有機薄膜太陽電池と同様の ITO (インジウムドープ酸化錫透 明導電膜) 付ガラス基板/発電層 (p型半導体高分子化合物-フラーレン誘導体-チタンアルコキシド)/有機 電極の構造で作製した.発電層形成材料をクロロベンゼンに溶解させ,発電層形成用インクを作製し,スピ ンコート法により,発電層を形成した.太陽電池特性測定は分光計器株式会社製 CEP-2000RS を用いて 100mW/cm²の擬似太陽光照射下にて行った.また,相分離構造の検証には走査型電子顕微鏡 (SEM:日本電子株 式会社製 JSM-7800F)を用いた.

3. 結果および考察

図1にフラーレン誘導体とチタンアルコキシ ド及びそれらの混合物を電子アクセプターとし て用いた場合の I-V 特性を示す.フラーレン誘 導体とチタンアルコキシドの混合物を電子アク セプターとして用いることにより,フラーレン 誘導体及びチタンアルコキシドのみを電子アク セプターとして用いた場合に比べ,高い太陽電 池特性を得た.SEM により発電層の観察を行っ た結果,電荷分離及び電荷輸送に適した微細且 つ共連続な相分離構造の形成が示唆された.



【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 JP17K14924 の助成を受けた ものです.

(1) M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith, *Science*, **338**, 643-647 (2012) (2) T. Kato, C. Oinuma, M. Otsuka, N. Hagiwara, *J. Vis. Exp.*, **119**, e54923 (2017)

低分子有機薄膜太陽電池向け新規マグネシウムポルフィリン誘導体

〇小汲 佳祐¹, 中川 貴文², 岡田 洋史², 松尾 豊^{2,3} (都産技研¹, 東大院工², 中国科学技術大³)

Novel Magnesium Porphyrin Derivatives for Small Molecule Organic Solar Cells Keisuke Ogumi,¹ Takafumi Nakagawa,² Hiroshi Okada,² Yutaka Matsuo^{2,3} (TIRI,¹ The Univ. of Tokyo,² USTC³)

1. 目的

低分子材料を用いたバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池において、ポルフィリン誘導体は化学的修飾の多様 性や高い耐光性、優れた吸光係数等の理由からドナー材料としての応用が進められている.本研究ではポル フィリン骨格の両端にアクセプターユニットとして DPP(ジケトピロロピロール)をエチニル架橋により導 入した新規化合物の合成を試みた.その後、得られたポルフィリン誘導体を用いてデバイスの作製及び性能 評価を行った.

2. 実験

前駆体として、当研究室でこれまでに合成しているト リイソプロピルシリル(TIPS)基を有するテトラエチニ ルポルフィリン誘導体(Mg-TIPSTEP)を用いて、DPPユ ニットを導入した4種類の新規ポルフィリン誘導体 2a-d を合成した.(Scheme 1).さらにUV-visスペクトル測定 や電気化学測定により素子応用に関連する特性を評価した.

加えて、ポルフィリン誘導体をドナー材料、PC₆₁BM を アクセプター材料としたバルクヘテロ型デバイス作製を 行った.作製したデバイスは AFM 測定にて成膜表面の観 察を行った.



3. 結果および考察

UV 測定の結果から, 2a-d では DPP ユニットを持たないものに比べ, ポルフィリン骨格由来の Q バンドが 長波長シフトしていることわかった.これは, DPP ユニットを導入したことによるπ共役系の拡張に由来する と考えられる.特に電子供与基であるジメチルアミノを導入した 2d では, Q バンドの吸収端が 1000 nm 付近 までシフトしていた (Figure 1).

デバイス作製時の最適条件は、溶媒に 1%ピリジンを添加した PhCl,濃度は混合物に対して 20 mg/mL,ド ナーとアクセプターの比率は 1:1.5 である.最高効率は溶解性を高めるために *n*-ヘキシルを導入した 2b を用 いた場合であり、変換効率は 5.73%であった.また、電子求引基であるトリフルオロメチルを導入した 2c を 用いたデバイスでは高い開放電圧が観測された(Table 1).AFM 画像により溶解性の低い 2c 及び 2d では凝 集体が観測され、粗さが大きいことが示唆されており、この結果がデバイス効率の低さに起因しているもの と推測される.





Table 1. Photovoltaic performance of devices under 100 mW /

cm².						
Donor	V _{OC} [V]	$J_{\rm SC}$ [mA/cm ²]	FF	PCE [%]	$R_{\rm S}$ [$\Omega \cdot {\rm cm}^2$]	$R_{\rm Sh}$ [$\Omega \cdot {\rm cm}^2$]
2a	0.74	13.27	0.49	4.85	3.02	2.47x10 ²
2b	0.69	14.80	0.56	5.73	3.33	2.60×10^2
2c	0.79	4.61	0.45	1.65	2.95	4.00×10^2
2d	0.52	9.19	0.48	2.33	2.20	2.05×10^2

光アップコンバージョン色素系含有ハイパーブランチコポリマーの 上方エネルギー変換

O山根大和¹, 浦田恭聖¹, 堀 直人¹, 高時元汰¹, 山﨑康寛², 長村利彦¹ (北九州高専¹, オリヱント化学工業(株)²)

Energy Upconversion Emission Characteristics of Hyperbranched Copolymer with Photon Upconversion Dyes System <u>Hirokazu Yamane</u>,¹ Yasutaka Urata,¹ Naoto Hori,¹ Genta Takatoki,¹ Yasuhiro Yamasaki,² and Toshihiko Nagamura¹ (National Institute of Technology, Kitakyushu College,¹ Orient Chemical Industries Co., Ltd.²)

1. 目的

アップコンバージョン(UC)とは長波長光を短波長光に変換する技術である。UC 蛍光は、長波長の光を吸 収し三重項を生成する増感剤(Sensitizer)と増感剤から三重項間エネルギー移動(TTET)で励起三重項を生じ、 さらにその励起三重項間衝突(消滅:TTA)によって励起一重項を生成して蛍光を発する発光体(Emitter)を役割 分担させた 2 種類の色素を組み合わせている。本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化を目的として、 Emitter モノマーと第2成分モノマーと開始剤モノマー(Initiator)を共重合化し、これに Sensitizer を導入して色 素系を構築することによって、光 UC 色素を濃縮・固定化して固体膜化することを検討した。

2. 実験

Emitter モノマーのアントラセン誘導体色素 BIOC-ANT-AE (BAA)に第 2 成分モノマーの Divinylbenzene (DVB) と開始剤モノマーの Dimethyl 2,2'-Azobis(isobutyrate) (MAIB)を加え、(BAA/DVB/MAIB)の mol 比を 50/10/5, 50/30/5, 50/50/5 として、これに脱水ベンゼンを加えて、353K, 4h 還流することで多分岐共重合体を合成した。また、第 2 成分モノマーを脂環ジビニルエーテルモノマーONB-DVE に変えて、上記と同様の操作 を行い、mol 比が 50/10/5, 50/30/5, 50/50/5 の多分岐共重合体を合成した。Sensitizer としてポルフィリン誘導体 色素 Palladium(II)Protoporphyrin-IX (Pd(II)PPIX)を使用した(Sensitizer モノマー/Emitter モノマー)光 UC 色素系の光学特性評価として、紫外-可視(UV-Vis)吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 は濃度比 0.05mM/2.50mM で調製したモノマー光 UC 色素系[Pd(II)PPIX/BAA]の Anisole 溶液、および Sensitizer Pd(II)PPIX 1mol に対して(BAA/DVB/MAIB)混合比 50/10/5, 50/30/5, 50/50/5 mol/mol/mol で合成した Emitter 含有多分岐共重合体を混合した光 UC 色素系 Anisole 溶液と Sensitizer Pd(II)PPIX 1mol に対して(BAA/DVB/ONB-DVE)混合比 50/10/5, 50/30/5, 50/50/5 mol/mol/mol で合成した Emitter 含有多分岐共重合体を混合した光 UC 色素系 Anisole 溶液と Sensitizer Pd(II)PPIX 1mol に対して(BAA/DVB/ONB-DVE)混合比 50/10/5, 50/30/5, 50/50/5 mol/mol/mol で合成した Emitter 含有多分岐共重合体を混合した光 UC 色素系 Anisole 溶液の窒素置換溶存酸素脱気処理後、励起波長 λ_{exc} = 548nm の蛍光スペクトル測定結果である。結果より、モノマー混合光 UC 色素系の(1/50)(曲線 1)と DVB 含有共重合体混合光 UC 色素系の(1/50/10/5)(曲線 2)と(1/50/30/5)(曲線 3)と(1/50/50/5)(曲線 4)と ONB-DVE 含有共重合体混合光 UC 色素系の(1/50/10/5)(曲線 5)と(1/50/30/5)(曲線 6)と(1/50/50/5)(曲線 7)の7つ全ての系において、400~500nm 波長域で BAA の蛍光である光 UC を確認した。上述の結果から、励起波長 λ_{exc} = 548nm の場合は 6 つの Emitter

含有共重合体混合系が Emitter の単量体の系よりも強い 蛍光強度を示した。紫外-可視吸収スペクトル測定の結 果から、全ての系で 300~400nm の BAA の吸収波長領 域において吸収強度はほぼ同程度であったので、BAA の再吸収の影響はないと考えられた。以上の結果から、 励起波長 λ_{exc} = 548nm の場合、Emitter 含有共重合体混合 光UC 色素は Emitter 単量体混合光UC 色素系よりも変換 効率が良いことが確認された。また、DVB 含有 Emitter 共重合体混合光 UC 色素系と ONB-DVE 含有 Emitter 共 重合体混合光 UC 色素系を比較した場合、DVB 含有 Emitter 共重合体混合光 UC 色素系の方が ONB-DVE 含有 Emitter共重合体混合光UC色素系よりも変換効率が良い ことが確認された。また、各薄膜とした各光 UC 色素系 において、励起波長である 549nm 前後に発光ピークを確 認した。これはフィルム系にしたことで色素系の原子分 子の空間密度が高くなり、エキシマを形成したためのも のであると考えられた。





ペロブスカイト太陽電池における低温製膜金属酸化物層による高電圧・高効率化

O宮坂 カ¹, 池上和志¹, 古郷敦史², 沼田陽平³, 王 暁峰⁴ (桐蔭横浜大¹, 産総研², 東大先端研³, 中国・吉林大⁴)

Efficiency and voltage enhancement of perovskite solar cells with low temperature-prepared metal oxides <u>Tsutomu Miyasaka</u>,¹ Masashi Ikegami,¹ Atsushi Kogo², Youhei Numata³, and XiaoFeng Wang⁴ (Toin Univ. Yokohama,¹ AIST², Univ. Tokyo RCAST³, Jilin Univ. China⁴)

1. 目 的

ペロブスカイト太陽電池^{1,2}の優位点は、高い電圧出力に支えられた優れた発電性能(変換効率>20%)を安価 な材料を使い、かつ焼成を必要としない低温の印刷製膜法によって作製できる点である。既存の高効率太陽 電池(Si, CIGS, GaAs等)を超える産業優位性を実現するには、低温製膜プロセスを用いて生産速度を高め て更なる低コスト化を図りながら、高効率太陽電池としての優れた性能を維持していく技術が必要である。 本研究ではこの目的のために、金属酸化物(TiO₂, ZnO, SnO₂)の電荷輸送層を非焼成で製膜する方法にもと づいた高効率ペロブスカイト太陽電池の作製技術を報告する。

2. 実験

TiO₂、ZnO、SnO₂ はペロブスカイト光発電層の電子輸送層としてはたらく。低温製膜においては、(1) 市販の金属酸化物ナノ粒子の水系分散物をスピン塗布し乾燥する方法、(2) 金属酸化物の前駆体である TiCl₄等(TiO₂の製膜)の溶液をスピン塗布し 150℃以下で乾燥ずる方法、のいずれかを採用した。いずれの方法においても金属の水酸化物の脱水縮合反応を介して目的酸化物の薄膜が電極基板上に合成される。(1)の薄膜は、メソポーラス膜であり、(2)の薄膜は空隙なく高密度に詰まったコンパクト層となる。電極には ITO を透明導電膜とするガラス基板を用いた。ITO への製膜は ITO プラスチック基板を使ったフレキシブル太陽電池の製作につながる³。低温製膜した金属酸化物層に、有機カチオン CH₃NH₃(MA)と HC(NH₂)₂(FA)から成る MAPbI₃ あるいは FAPbI₃を製膜し、正孔輸送層に spiro-OMeTAD、対極に金を被覆して薄膜太陽電池を作製した。

3. 結果および考察

低温製膜した TiO₂、ZnO、SnO₂は、太陽電池の開回路電圧(V_{0c})においていずれも1Vを超える高い値を与え、色素増感太陽電池の場合に見られるように V_{0c} がこれらの半導体の伝導帯レベルに大きく影響されることがない。これらの薄膜(<100 nm)は正孔ブロッキング層として再結合を抑制する効果にはたらき V_{0c} を高めている。ZnO は MAPbI₃ との接合では不安定であり MA と反応して PbI₂が生じるため、この分解を抑制する方法として FAPbI₃を用いることが有効であることがわかった。さらに3カチオン複合からなるCs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{1-x}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃もZnO との接合で安定であり、この太陽電池では19%に近いエネルギー変換

効率(PCE)と V_{0c} =1.11Vが得られた⁴。ちなみに3カチオン複合ペロ ブスカイトは、我々の製膜条件によって焼成TiO₂上では安定的に20% を超えるPCEと V_{0c} >1.1Vを与える⁵。TiO₂を用いる構造では、低温乾 燥処理における粒子間結合が強いことを特徴とするブルッカイト TiO₂が高効率化に有効であることがわかった。低温成膜のTiO_xコン パクト層とブルッカイトTiO₂メソポーラス層の積層から成るペロブ スカイト太陽電池では、 V_{0c} が1.16Vを超える値まで高まり、効率は 21%を超えるレベルに届いた⁶。この効率は、MAPbI₃ペロブスカイト としては最高効率に位置する。低温製膜によって作製した電荷輸送層 はペロブスカイトとの接合界面を良化し、電荷再結合を抑制すること で高効率化にはたらいたと考える。講演では、低温製膜で作る各種の ペロブスカイト太陽電池の特性を示すとともに、今後の課題を述べる。



Fig. 1 Low temperature-prepared ZnO and tripe cation perovskite-based solar cell capable of 18.9% efficiency.

- (1) T. Miyasaka, Chem. Lett., 2015, 44, 720-729.
- (2) N. -G. Park, M. Gratzel, T. Miyasaka, K. Zhu, and K. Emery, Nat. Energy, 2016, 1, 16152.
- (3) A. Kogo, Y. Sanehira, M. Ikegami, and T. Miyasaka, J. Mater. Chem. A., 2015, 3, 20952-20957.
- (4) J. Song, L. Liu, X.-F. Wang, G. Chen, W. Tian and T. Miyasaka, J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 13439-13447
- (5) T. Singh and T. Miyasaka, Adv. Energy Materials, 2017, in press.
- (6) A. Kogo, Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, to be submitted.

2L18

ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層とペロブスカイト層界面の電気化学手法による評価

〇村上拓郎¹, 舩木 敬¹, 近松真之¹, 瀬川浩司² (産総研¹, 東大²)

Study for Interface between Electron-transport-layer and Perovskite-layer in Perovskite Solar Cells with Electrochemical Methods

<u>Takurou N. Murakami</u>,¹ Takashi Funaki,¹ Masayuki Chikamatsu,¹ Hiroshi Segawa² (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)¹, The University of Tokyo²)

1. 目的

ペロブスカイト太陽電池ではペロブスカイト層で電荷分離して生じた電子および正孔をそれぞれ電子輸送層 および正孔輸送層に移動させ集電させる。したがって高効率化では電子輸送層であるチタニアとペロブスカ イトの界面、および正孔輸送層である Spiro-OMeTAD とペロブスカイトの界面でエネルギー損失を低減させ る技術が必要である。本研究では、電子輸送層である酸化チタンとペロブスカイト界面の電荷移動効率向上 を目的とし、酸化チタン伝導帯準位(CBE)を電荷抽出法¹および電気化学インピーダンス法を用いた電気化 学手法にて評価し、四塩化チタン処理²に伴う酸化チタン伝導帯準位の変化とペロブスカイト太陽電池性能 との比較を行った。

2. 実験

電子輸送層側の電極基板は透明導電ガラスとしてフッ素ドープ酸化スズ(FTO) コートガラスを用いた。チ タンテトライソプロポキシドのアセチルアセトン錯体を原料としてスプレー熱分解法(スプレーパイロリシ ス)により、FTO表面に電子輸送層としてチタニア緻密層を製膜させた。さらにチタニア緻密層付きFTOガ ラスを、四塩化チタン水溶液へ浸漬処理(四塩化チタン処理)をした。チタニア緻密層付き電極は、白金触 媒付き FTO ガラス電極を対極として貼り合わせ、I/I3系レドックス電解液を注入し電気化学セルを作製し、 各種電気化学測定を行った。ペロブスカイト太陽電池はヨウ化メチルアンモニウムと塩化鉛(II)をペロブスカ イト層の原料とし、有機ホール輸送剤として Spiro-OMeTAD を用いてスピンコート法で製膜し各種電極上に 積層させた。ホール輸送剤上に金を真空蒸着させ裏面電極とした。

3. 結果および考察

チタニア緻密層に蓄積された電荷量と電気化学セルの開放電圧の 関係を図1に示す。同一電子密度における開放電圧を比較した結果、 チタニア緻密層に対して四塩化チタン処理を行うことで CBE ポテ ンシャルが上昇することがわかった。さらに、処理後の緻密層を加 熱することで加熱温度により上昇した CBE ポテンシャルが低下す ることがわかった(図1)。したがって、これらの現象を利用する ことで電子輸送層の最適な CBE ポテンシャルを探索することが可 能となる。四塩化チタン処理を施したチタニア緻密層を 150℃、 300℃、450℃にそれぞれ加熱し、ペロブスカイト太陽電池を作製し、 IV 特性を調べた。その結果、開放電圧は 150℃ > 300℃ > 450℃四 塩化チタン処理無しの順で高く、変換効率は平均では 300℃に加熱 したものが最も高くなる傾向が得られた。各条件で最も高い性能を 示したセルの比較では 300℃で処理したものから最も高い変換効率 が得られた。

(1) K. Sunahara, J. Ogawa, S. Mori, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1420–1422, 2011.

(2) L. Cojocaru, S. Uchida, Y. Sanehira, J. Nakazaki, T. Kubo, H. Segawa, *Chem. Lett.*, **44**, 674 – 676, 2015



図1. チタニア緻密層の電子密度と開放 電圧の関係 Spray:未処理チタニア緻 密層 Spray+TiCI:四塩化チタン処理し たチタニア緻密層 Spray_TiCI+Heat: 四塩化チタン処理し 450℃で加熱したチ タニア緻密層

ヨウ化鉛ペロブスカイト太陽電池特性に与える NiOx 正孔輸送層の影響

O柳田真利^{1,2}, Md. Bodiul Islam², Namrata Pant², 白井康裕¹, 宮野健次郎¹(物材研¹, 山梨大²)

Effect of NiOx Hole Transport Layer on the Photovoltaic Properties of PbI Perovskite Solar Cell M. Yanagida,¹ Md B. Islam,² N. Pant,² Y. Shirai,¹ and K. Miyano¹ (NIMS,¹ Yamanashi Univ.²)

1. 目的

ヨウ化鉛ペロブスカイト半導体は可視光領域における 大きな吸光係数(~10⁵ cm⁻¹)と長い電荷拡散長(~500 nm)の特性を有していることから、ヨウ化鉛ペロブスカ イト太陽電池は非常に高い光電変換特性を示している. 当研究グループではヨウ化鉛ペロブスカイト半導体薄膜 の特性をより良く理解するために、Fig.1に示すような、 正孔輸送層(HTL)、ペロブスカイト層、電子輸送層を積 層した p-i-n 単純構造の太陽電池を作製し, デバイス特性 の検討を行っている¹⁻³. 本研究では NiO_x(0<x≦1)をヨ ウ化鉛ペロブスカイト太陽電池のHTLとして用い,NiOx 中の Ni³⁺/Ni²⁺の比率, NiO_x膜厚などの電池特性への影響 について検討を行ったので報告する 4.5.



Fig.1 ヨウ化鉛ペロブスカイト太陽電池の断面(走 查型電子顕微鏡)

time for a sum to see the

2. 実験

NiO_x薄膜は ITO 基板上に RF マグネトロンスパッタ装置で作製した.スパッタ装置チャンバー中の Ar ガス の圧力を変化させてスパッタすることにより、NiOx薄膜特性を変化させた. 膜厚は段差膜厚計により計測を 行い,表面状態は走査型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いて評価した.Ni³⁺/Ni²⁺の比率はX線光電子分光法 (XPS)から Ni_{2p3/2}のピーク積分から算出した.ペロブスカイト層は文献2に用いた方法で積層した.ペロブス カイト層からは AZO 層まではスピンコートで積層し,全てグローブボックスの中で行った. Ag は蒸着で積層 した. 電池評価は AM1.5G の疑似太陽光照射下で行い, 黒マスクで光照射面積を規定して行った.

3. 結果および考察

NiO_x薄膜はスパッタ時の Ar 圧力で透過率が変化し、低圧力では目視において灰色となる可視光領域の透 過率が 55%(膜厚 55nm)となった.また高圧力にするほど、うす緑色となり、透過率は 80%(膜厚 70nm)とな った.NiOx薄膜表面はAr圧力に依存せず,20nmの凹凸が観測された.Ni³⁺/Ni²⁺の比率が低圧力側へ行くほど大 きくなったことから, NiO_x薄膜透過率の低下の要因として, Ni³⁺(酸化物として Ni₂O₃)が増加したことに由 来することが考えられる.NiOx薄膜の透過率が高くなる高圧力側でNiOx薄膜をデバイスのHTLとして作製し た.NiOx薄膜の膜厚はスパッタ時間にほぼ比例し、スパッタ時間を変えて膜厚を制御した。PEDOT:PSSをHTL としたデバイスと比較して、形状因子(FF)は低いが、開放電圧(Voc)が向上した。NiO、薄膜の膜厚増大に伴い、 透過率が減少し、短絡電流(Jsc)

が低下した。一方で、NiO_x薄膜 の膜厚増大に伴っても、FF や Vocが大きく変化せず、35nm か ら120nmの範囲ではNiO_x薄膜の 電荷輸送がデバイスに与える影 響が少ないことがわかった。 参考文献

時 厚依 <u>友</u> 性)	Table 1 ヨウ化釺	合ペロブスカイ	卜太陽電池	1の疑似太陽	お形射ト	の電池特性	(NiO)
	膜厚依存性)						

HTM	Thickness	$J_{ m SC}$	$V_{\rm OC}$ (V)	FF	Efficiency (%)
	(nm)	(mAcm ⁻²)			
	35	19.3	1.05	0.63	12.8
NiO _x	60	18.8	1.02	0.66	12.7
	120	18.4	1.03	0.63	11.9
PEDOT: PSS	30	19.2	0.958	0.74	13.6

(1) K. Miyano, M. Yanagida, N. Tripathi, and Y. Shirai, Appl. Phys. Lett., 106, 093903 (2015)

- (2) N. Tripathi, M. Yanagida, Y. Shirai, Takuya Masuda, L. Han, and K. Miyano, J. Mat. Chem. A, 3, 12081 (2015).
- (3) K. Miyano, N. Tripathi, M. Yanagida, and Y. Shirai, Acc. Chem. Res., 49, 303 (2016).
- (4) M. Yanagida, L. Shimomoto, Y. Shirai, and K. Miyano, *Electrochemstry* 85, 231 (2017).
- (5) Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, and K. Miyano, ACS Omega 2, 2291 (2017).

スプレー熱分解法を用いた NiOx 層の作製とそれを用いたペロブスカイト太陽電池

〇柴山直之¹, 福本翔太¹, 神田広之¹, Ajay Baranwal¹, 春山雄一¹, 瀬川浩司², 宮坂力³, 伊藤省吾¹ (兵庫県立大¹, 東京大学², 桐蔭横浜大学³)

Fabrication of NiOx layer by spray pyrolysis method and its application to perovskite solar cells <u>Naoyuki Shibayama</u>,¹ Shota Fukumoto,¹ Hiroyuki Kanda,¹ Ajay Baranwal,¹ Yuichi Haruyama,¹ Hiroshi Segawa², Tsutomu Miyasaka³, and Seigo Ito¹ (Univ. Hyogo,¹ Univ. Tokyo², Univ. Toin³)

1. 目的

インバースド型ペロブスカイト太陽電池のホール輸送層には、NiOx 層が盛んに用いられている。しかし、NiOx 層がペロブスカイト太陽電池の性能に与える影響は、未だ良くわかっていない。本発表では、シンクロトロン等を用いて、NiOx 層の詳細な解析を行うと共に、NiOx 層がペロブスカイト太陽電池の電池特性に与える影響について調査した。

2. 実験

NiOx 層は、Ni(acac)₂を出発原料として、スプレー熱分解法を用いて、 熱分解させることで作製した【図 1】。次に、作製した NiOx 層上に、スピ ンコート法を用いて、ペロブスカイト層と電子輸送層(PCBM 層)を順次積 層した。最後に、取出電極として、Ag 層を用いることで、ペロブスカイ ト太陽電池を作製した。NiOx 層の解析には、XRD, XPS, UPS 等を用いて、 各物性を調査した。



図1NiOx 層の作製方法

3. 結果および考察

異なる作製温度で NiOx 層を作製し、ペロブスカイト太陽電池の変換効率に与える影響を検証した結果、 NiOx 層を構成する粒子径が大きく、さらに価電子帯とフェルミ準位の差が小さいほど、ペロブスカイト太陽 電池の変換効率が高いことが分かった。そのため、NiOx 層のホール輸送機能に与える因子としては、2つの 要因(粒子径とバンド構造)が寄与していることが分かった。¹⁾

一方で、600℃で作製した NiOx 層を用いた場合は、550℃で作製した NiOx 層を用いた場合よりも、変換効率が低下した。これは、NiOx 層の組成が関与しているためであり、上記の2つ以外にもホール輸送機能に与える因子が存在していることが分かった。

Table 1	1.	Parameters	of the	perovskite	solar	cells	with	NiOx	films	for	various	deposition	temperatures	and
NiOx e	ne	rgy levels. ^{[a}	l]	1								1	I	

SPD fabrication temperatures	J_{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (-)	η (%)	Valence band edge (eV)	Fermi level (eV)	Conduction band edge (eV)	Energy density level ^[b] (eV)	NiOx sizes (nm)
300 °C	15.1	0.921	0.653	9.06	-5.30	-4.72	-1.71	0.58	2.5
350 °C	17.5	0.959	0.655	11.0	-5.33	-4.82	-1.74	0.51	7.2
500 °C	18.0	0.975	0.646	11.4	-5.55	-5.17	-1.92	0.38	16
550 °C	18.2	1.01	0.706	12.9	-5.55	-5.25	-1.85	0.30	16
600 °C	17.5	0.983	0.687	11.8	-5.50	-5.24	-1.84	0.26	17

[a] All values are averaged values forward scan and reverse scan of 3 devices as fabricated.

[b] Gap between valence band edge and Fermi level.

【謝辞】本研究は NEDO の助成を受けて行われた。また、測定に関して様々なご支援をいただいた NewSubaru (兵庫県立大高度研)のスタッフの皆様に感謝いたします。

(1) N. Shibayama, and S. Ito, et al., submitted.

酸化チタン薄膜がスズ・鉛複合型ペロブスカイト太陽電池に与える影響

O濱田健吾¹, 沈青², 豊田太郎², 尾込裕平¹, 早瀬修二¹(九州工業大学¹, 電気通信大学²) Effect of TiO₂-Perovsite interface on mixed metal Sn/Pb perovskite solar cells <u>Kengo HAMADA¹</u>, Qing SHEN², Taro TOYODA², Yuhei OGOMI¹, Shuzi HAYASE¹ (Kyushu Institute of Tecnology¹, University of Electro-Communications²)

1. 目的

酸化チタンを用いたスズ・鉛複合型ペロブスカイト太陽電池は吸収波長の拡大による高効率化が期待される¹。しかし、酸化チタンを電子輸送層に用いた Sn 系 Perovskite 太陽電池は高い開放電圧ロスが原因で高効率化には至っておらず、さらなる改善が求められる。これまでの研究で、TiO₂-Perovskite 界面には Sn 原子が多く存在し、TiO₂に Sn が結合するとその界面のトラップ密度が増加することが確認されている。また、トラップ密度の増加による太陽電池特性の低下が確認された。そこで、Ti-O-Sn 結合が電化トラップ化するメカニズムにおいて酸化チタンの紫外光吸収による電子の光励起がスズの酸化(Sn²⁺→Sn⁴⁺)を助長する可能性が示唆された。よって、本研究では SnI₂で表面修飾した酸化チタン薄膜を構造に有した Perovskite 太陽電池を作製し、素子の紫外光受光が太陽電池特性へ与える影響について調査した。

2. 実験

Fig.1 に作製した太陽電池の構造を示した。透明導電膜付きガ ラス基板(FTO)上に緻密 TiO₂をスプレー法により、多孔質 TiO₂ をスピンコート法により順に成膜し、電気炉を用いて焼成した。 その後、基板を SnI₂溶液に一定時間浸漬させ、 N,N-dimethylformamide 溶液でリンスした(SnI₂ パッシベーショ ン)。基板の乾燥後、CH₃NH₃PbI₃溶液をアンチソルベント法²で 成膜しアニールして結晶を成長させた。ホール輸送材として Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)をスピンコートで成膜し、その上 部に電極として Au を蒸着法で成膜した。TiO₂焼成後のプロセス は全て N₂雰囲気下のグローブボックス内で実施した。作製した 素子に対して電流電圧測定を実施した。電流電圧測定は擬似太 陽光(AM1.5G)とバントパスフィルターを用いて短波長光を排除 した擬似太陽光を用いた。



Fig.1 Structure of PVK solar cell

3. 結果および考察

Fig.2 に電流電圧特性の結果を示した。SnI₂ パッシベーション処理をしていないサンプルにおいて、開放電圧の変化はない。 また、短絡電流は短波長光を排除することで減少した。また、 SnI₂ パッシベーション処理を実施したサンプルにおいても同様の結果が生じた。よって、TiO₂の紫外光吸収による電子の光励起が電圧ロスに関与していないことが分かる。また、表面修飾後のTiO₂界面においてX線光電子分光測定(XPS)を実施した。 詳細は本学会にて議論する。

- Y. Ogmoi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma, S. Hayase, J. *Phys. Chem. Lett.*, 5(6), 1004-1011, (2014).
- (2) H. Denka, I. Denka, and M. Denka, J. Electrochem. Soc. 11, 111 (2014).



フラーレン誘導体を活用する新しいペロブスカイト太陽電池の創製

O松尾 豊^{1,2}, Ⅱ Jeon¹ (東大院工¹, 中国科学技術大²)

Use of Fullerene Derivatives for Creation of New Perovskite Solar Cells <u>Yutaka Matsuo</u>,^{1,2} and Il Jeon¹ (The Univ. of Tokyo,¹ USTC²)

In this presentation, we discuss the use of C_{60} and fullerene derivatives for improvement of performance in perovskite solar cells (PVSCs). C_{60} and a fullerene derivative, PCBM are generally used as electron transport layers (ETLs) in inverted PVSCs. In our research, we used C_{60} as an ELT in normal structure PVSCs, where a perovskite layer was sandwiched by an electron-collecting C_{60} ELT and a hole-collecting single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) electrode. The SWCNTs electrode was modified with small molecule organic semiconductors or semiconductive polymers to enhance hole-transporting ability and barrier property. These carbon-sandwiched PVSCs showed 17% PCE, when P3HT was applied to SWCNTs films. On the other hand, when we used spiro-MeOTAD instead, long-lived PVSCs were realized.

Methano-indene-fullerene (MIF, $C_{60}(CH_2)$ Ind) was used as an ELT in inverted PVSCs.^[1] The planar p–i–n device with a NiO-diethanolamine/CH₃NH₃PbI₃/MIF structure showed 18.1% PCE with high open-circuit voltage (V_{OC}) of 1.13 V and fill factor (FF) of 0.80. This high performance is attributed to high-lying LUMO level and small volume of the indeno group that can provide short fullerene–fullerene contact distance for high electron mobility.

A fullerene derivatives, PCBM was interpenetrated into SWCNTs film network to create a SWCNTs cathode. This is contrast to the fact that SWCNTs are usually hole-collecting anode with p-doping. We fabricated both-carbon PVSCs with a structure of substrate/CNT:P3HT/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/CNT:PCBM by using both P3HT-wrapping SWCNTs and PCBM-penetrating SWCNTs films as anode and cathode, respectively (Figure 1). The both-carbon PVSCs are flexible and can be used entirely without vacuum process, which is advantageous cost-effective production.

Finally, we utilized lithium-ion-containing [60]fullerene, $Li^+@C_{60}$ TFSI (NTf₂; bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) salt as a dopant to spiro-MeOTAD in PVSCs. We demonstrated 10 times higher stability than the conventional devices with commonly used LiTFSI. We ascribe this improvement to hydrophobicity of the fullerene cage and oxygen-capture ability of the neutral Li@C₆₀ that forms electron transfer from spiro-MeOTAD to [Li⁺@C₆₀]TFSI⁻ in the doping process.



Figure 1. Perovskite solar cells using carbon nanotubes both as cathode and as anodes

References

1. Q. Xue, Y. Bai, M. Liu, R. Xia, Z. Hu, Z. Chen, X.-F. Jiang, F. Huang, S. Yang, Y. Matsuo, H.-L. Yip, Y. Cao, Adv. Energy Mater. 2017, 1602333.

2L23

Free-standing flexible multi-walled carbon nanotube networks as an effective electrode for hole-conductor-free perovskite solar cell

OBo Gong¹, Keiko Waki¹(東工大¹)

1. Purpose

The organometal halide perovskite materials brings new hope within the photovoltaics industry to manufacture a new type of low cost high efficiency solar cell. Perovskite solar cells show amazing power conversion efficiency increasing rate which up to 22.1% over the last seven years. The efficiency of PSCs exceeds multi-crystalline Si solar cell, and approaching the monocrystalline Si solar cell's laboratory efficiency record at present.

However, this new promising solar cell is suffering stability and reproducibility issues. To achieve better performance, hole-transport-materials and a precious metal electrode are applied in the solar cell. Since these two components are blamed as source of degradation and high cost,^{1,2} in this study we focus on develop a new fabrication approach to remove hole-transport-materials and noble metal, in order to simplify the manufacture process and reduce the cost.

Carbon nanotubes with its excellent properties and chemical stability are able to protect perovskite material from degradation and maintain a reasonable performance. In this study, we apply a free-standing flexible multi-walled carbon nanotube as electrode in perovskite solar cell to replace both hole-transport-material and precious metal, therefore, a relative low cost and high stable perovskite solar cell could be made.

2. Experiment

In this work, the perovskite active layer was prepared by a low vacuum vapor assisted solution processing, by applying this method a uniform and dens perovskite film could be obtained. The formation and characterization of perovskite active layer was carried out by XRD, UV-vis, SEM and Impedance etc. To achieve a better performance, the work function of carbon nanotubes has been modified to fit the energy alignment better. In order to tuning carbon nanotube's work function, oxygen-containing functional groups implantation and solid chemically drilling methods have been conducted.

3. Result

The work function of carbon nanotube was modified from -4.62 eV to -5.31 eV which is a better candidate to act as electrode than the pristine material. The optimization of perovskite is still undergoing.



(1) L. Ono et. al., J. Phys Chem, 8, 5 (2014).

(2) Z. Hawash et. al., *Chem Mater.* **2**, 27 (2015)

ヨウ化銅および炭素系ホール輸送材料を用いるペロブスカイト太陽電池の高効率化

〇昆野昭則, 酒井正樹, 山中菜緒(静岡大院工)

Improvement of perovskite solar cells using copper iodide or carbon materials as a hole transport material <u>Akinori Konno,</u> Masaki Sakai, Nao Yamanaka (Shizuoka Univ.)

1. 目的

ペロブスカイト太陽電池(PSC)は高い光吸収係数や高いキャリア移動度を有しており、安価で製作できるこ とから次世代太陽電池として注目されている。現在、ホール輸送材料(HTM)には、spiro-OMeTAD が主に使 用されているが、高価で導電性が低く、安定性に問題があると言われている。当研究室では、PSC の HTM として安価で、比較的導電性が高いヨウ化銅(CuI)をはじめとする HTM の探索を行ってきた。さらに、いく つかの炭素材料が Cul に代わる HTM として使用できることを見出した。Cul および炭素系材料を HTM に 用いたペロブスカイト太陽電池のそれぞれの太陽電池特性について比較して議論する。

2. 実験

FTO 基板上にチタンテトライソプロポキシド(600 µL)、アセチルアセトン(400 µL)、エタノール(9 mL)か らなる溶液を 2.5 mL スプレーで吹き付け、550℃で 10 min 加熱した。この基板に酸化チタンペースト(18NR) を 20 µL 滴下し、スピンコートを行った。これを 125℃に加熱したホットプレート上で 5 min 仮焼成を行っ た。さらに 550℃、30 min の条件で焼成を行った。この多孔質層の上にペロブスカイト前駆体溶液(PbI₂:92.4 mg, CH₃NH₃I:32.4 mg, DMF:200 µL)をスピンコートした(4500 rpm 20 s)。これを 80℃に加熱したホットプ レート上で 30 min 乾燥させた。完成したペロブスカイト層の上に各種 HTM を粉末あるいはシートをそのま ま積層させた。I-V 測定の際には対極に Pt 対極を用いて、さらにマスクを用いて感光面積を 0.237 cm²とし た。AM1.5、100 mW/cm²の擬似太陽光照射条件下で電池特性を評価した。

3. 結果および考察

HTM に CuI、粉末 CNT および一方向配向 CNT シートを用いてペロブスカイト太陽電池を作製した。各 太陽電池の諸性能を Table 1 に示した。全体に CuI よりも CNT の方が高い効率を示したが、個々のパラメ ーターでは、それぞれ異なった傾向が見られた。開回路電圧(Voc)は、CuI の方が CNT よりも高かった。こ れば、Cul は p 型半導体としてホール選択性が高く電子ブロック層として有効であるのに対して、CNT では 電子伝導性も有するためホール選択性が Cul よりも低いためであると考えられる。短絡電流密度(Jsc)につい ては、CuI (15.5-15.6 mA/cm²)よりも CNT を積層させた場合(19.5‐22.4 mA/cm²)の方が高い値を示した。こ れは CNT 自身の高い導電性および粒子サイズによるものと考えられる。粒子サイズについて、CNT は CuI よりも小さいため、ペロブスカイト層との界面における電気的接触が Cul よりも良好であると考えられる。 このことは、形状因子(FF)にも反映されており、CuI(0.42, 0.47)よりも CNT(0.58)の方が高いことが説明で きる。さらに一方向配向 CNT シートでは、粉末のものよりも電流値の改善がみられる。これはペロブスカ イト層で生じた電荷が対極に移動するときにチューブ間の移動を必要としないため、電荷移動抵抗が低減し ているためと考えられる。

HTM	$V_{\rm OC}$ [V]	$J_{\rm SC} [{\rm mA/cm}^2]$	FF [-]	Conversion Efficiency[%]
CuI (~5 μm <i>φ</i>)	0.83	15.6	0.42	5.49
CuI (~0.5 µm <i>ø</i>)	0.97	15.5	0.47	7.07
CNT(Powder)	0.77	19.5	0.58	8.73
CNT(Aligned)	0.81	22.4	0.58	10.4

... . .

複写をされる方に

本要旨に掲載された著作物を複写したい方は、(公社)日本複写 権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業の従業員 以外は、著作権者から複写権等の行使の委託をうけている次の団 体から許諾を受けてください。著作権の転載・翻訳のような複写以 外の許諾は、直接本会へご連絡ください。

一般社団法人 学術著作権協会 〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル (Tel. 03-3475-5618 FAX 03-3475-5619)

アメリカ合衆国における複写については,下記へ。 Copyright Clearance Center, Inc. 222 Rosewood Drive Danvers, MA 01923, USA Phone: 1-978-750-8400 FAX: 1-978-750-4744 www.copyright.com

Notice About Photocopying

If you wish to photocopy any work of this publication, you have to get permission from the following organization which has licensing of copyright clearance is delegated for by the copyright owner.

All users except those in USA Japan Academic Association for Copyright Clearance Inc. (JAACC) 6-41 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan Phone : 81-3-3475-5618 FAX : 81-3-3475-5619

E-mail : <u>info@jaacc.jp</u> User in USA Copyright Clearance Center, Inc. 222 Rosewood Drive Danvers, MA 01923, USA Phone : 1-978-750-8400 FAX : 1-978-750-4744

