2018年9月25日(火)

A会場

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション1（一般講演1）

10:00 ～ 11:00 A会場 (101教室)

[1A01] フローマイクロリアクターを利用したテトラヒドロピランの陽極シアノ化反応

○日山 将希[1]、曲 陽[1]、跡部 真人[1]（1. 横浜国立大学大学院）

10:00 ～ 10:15

[1A02] 陽極酸化を用いたアザヌクレオシドの合成

○岡本 一央[1]、小路 貴生[1]、千葉 一裕[1]（1. 東京農工大学）

10:15 ～ 10:30

[1A03] 酸化された白金アノードによるオレフィン部分酸化反応

○星野 良輔[1]、片岡 賢志[1]、橋本 康嗣[2]、小堀 良浩[2]、佐藤 康司[2]、山中 一郎[1]（1. 東京工業大学、2. JXTGエネルギー(株)）

10:30 ～ 10:45

[1A04] 電解誘起型 Gomberg-Bachmann反応

秦 大[1]、鳶巣 守[1]、○雨夜 徹[1]（1. 大阪大学大学院工学研究科）

10:45 ～ 11:00

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション2（招待講演1）

11:00 ～ 11:30 A会場 (101教室)

[1A05] ホウ素ドープダイヤモンド電極を活用した有機電解合成

○山本 崇史[1]（1. 慶應義塾大学）

11:00 ～ 11:30

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション3（一般講演2）

13:00 ～ 14:00 A会場 (101教室)

[1A06] 有機ラジカルカチオン種に共存するアニオンの効果とフルオロアルコールを用いた反応性の向上

○信田 尚毅[1]、今田 泰史[1]、岡田 洋平[2]、千葉 一裕[1]（1. 農工大院農、2. 農工大院工）

13:00 ～ 13:15

[1A07] 電気泳動と電極反応のシナジー効果を活かしたテンプレート電解合成

○稲木 信介[1]、小泉 裕貴[1]、遠藤 馨[1]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1]（1. 東京工業大学）

13:15 ～ 13:30

[1A08] 電気化学的脱水素環化反応によるπ拡張チエノアセンの合成

○光藤 耕一[1]、松尾 恋[1]、米澤 時希[1]、菅 誠治[1]（1. 岡山大学）

13:30 ～ 13:45

[1A09] LCST型相転移挙動を示すイオン液体/水二成分系を利用した混合エントロピー電池の構築

○佐藤 梨沙[1]、柴田 大貴[1]、大野 弘幸[1]、中村 暢文[1]（1. 東京農工大院工）

13:45 ～ 14:00

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション4（一般講演3）

14:00 ～ 14:45 A会場 (101教室)

[1A10] 水系濃厚電解液の電気化学的特性と有機電解反応への応用

○綱島 友佳[1]、田中 栄作[1]、跡部 真人[1]（1. 横浜国立大学大学院）

14:00 ～ 14:15

[1A11] ピラー[6]アレーンの電解集積化と構造体形状制御

○廣畑 智紀[1]、常石 千晶[1]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1]、生越 友樹[2]、稲木 信介[1]（1. 東工大物質理工、2. 金沢大院自然）

14:15 ～ 14:30

[1A12] 3-アルコキシチオフェンを用いた金属調光沢膜の作製と物性

○堀越 健太[1]、福田 和男[2]、桝 飛雄真[2]、星野 勝義[1]（1. 千葉大学大学院、2. 千葉大学共用機器センター）

14:30 ～ 14:45

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション5（特別講演1）

14:45 ～ 15:30 A会場 (101教室)

[1A13] 金属を使わない金色調光沢発現重合体の塗布膜・電解重合膜の創製

○星野 勝義[1]（1. 千葉大学）

14:45 ～ 15:30

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション6（一般講演4）

15:30 ～ 16:15 A会場 (101教室)

©公益社団法人 電気化学会

[1A14] 電極選択的スチレン誘導体の機能化

○今田 泰史[1]、岡田 洋平[1]、千葉 一裕[1] （1. 東京農工大学大学院）

15:30 ～ 15:45

[1A15] ホウ素ドープダイヤモンドを陰極としたカルボニル化合物の電解還元

○中原 謙心[1]、斉藤 毅[2]、西山 繁[1]、山本 崇史[1]、栄長 泰明[1,3] （1. 慶應義塾大学、2. 筑波大学国際統合睡眠医科学研究機構、3. JST-ACCEL）

15:45 ～ 16:00

[1A16] PEM型リアクターを用いたPdカソード触媒によるアルキンからZ-アルケンへの選択的電解水素化反応

○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] （1. 横浜国立大学大学院、2. JXTGエネルギー株式会社）

16:00 ～ 16:15

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】
セッション7（特別講演2）

16:15 ～ 17:00 A会場 (101教室)

[1A17] 金属錯体構造を組み込んだホスト分子の設計と応答機能

○秋根 茂久[1] （1. 金沢大学）

16:15 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

B会場

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション1（一般講演1）

10:00 ～ 11:00 B会場 (103教室)

[1B01] 水和状態を制御したβ’’-フェライトの電気・磁気的性質

○千葉 可奈子[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

10:00 ～ 10:15

[1B02] イオン交換した LISICON材料のプロトン伝導特性

○宮崎 一成[1]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1] （1. 京都大学）

10:15 ～ 10:30

[1B03] Reversible water uptake/intake of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ at intermediate temperature

○汪 寧[1]、青木 芳尚[2]、朱 春宇[2]、幅崎 浩樹[2] （1. 北海道大学 総合化学院、2. 北海道大学 工学院）

10:30 ～ 10:45

[1B04] 高圧力下で水和された Ba系ペロブスカイト型プロトン伝導体の電気伝導特性

○川森 弘晶[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

10:45 ～ 11:00

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション2（一般講演2）

11:00 ～ 12:00 B会場 (103教室)

[1B05] **格子歪を持つ Sm-doped $SrCeO_3$スパッタ薄膜の構造・イオン伝導性**

○高野 貴裕[1]、山田 庸公[1]、湯川 龍[2]、堀場 弘司[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東京理科大学、2. 高エネルギー加速器研究機構）

11:00 ～ 11:15

[1B06] スパッタ法により作製した $BaCe_{0.85}Zr_{0.05}Y_{0.10}O_{3-\delta}$薄膜の電子構造とイオン伝導性

○谷坂 広宣[1]、関根 正貴[1]、山田 庸公[1]、湯川 龍[2]、堀場 弘司[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東京理科大学、2. 高エネルギー加速器研究機構）

11:15 ～ 11:30

[1B07] 有機金属分解法（ MOD法）による $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZY)電解質の薄膜作製法

○中村 萌恵[1]、小浦 節子[1]、酒井 孝明[2]、嘉藤 徹[2] （1. 千葉工業大学、2. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1B08] 1300-1600 ˚C における Y-doped $BaZrO_3$ 固溶体領域の調査

○植野 雄大[1]、畑田 直行[1]、韓 東麟[1]、倉満 晶子[1]、豊浦 和明[1]、宇田 哲也[1] （1. 京都大学大学院工学研究科）

11:45 ～ 12:00

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション3（一般講演3）

13:00 ～ 14:00 B会場 (103教室)

[1B09] $BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_3$電解質を用いた SOECセルの作製と評価

○鳥海 創[1]、朱 春宇[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

13:00 ～ 13:15

[1B10] プロトン伝導性中温作動燃料電池における輸送特性の発電効率に与える影響

○小城 元[1]、松崎 良雄[2]、松尾 拓紀[1]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学、2. 東京ガス）

13:15 ～ 13:30

[1B11] 共焼結支持膜式 p-SOFC二層電解質(BZCYYb/BZYb)への微量添加物による高出力密度化検討

○飯沼 広基[1,2]、松崎 良雄[1,2]、馬場 好孝[1,2]、佐藤 洸基[1,2]、立川 雄也[2]、松本 広重[2]、谷口 俊輔[2]、佐々木 一成[2] （1. 東京ガス株式会社、2. 九州大学（共進化社会システム創成拠点））

13:30 ～ 13:45

[1B12] Sm-doped CeO_2薄膜の350℃以下における二次元表面プロトン伝導性

○西岡 大貴[1]、並木 航[1]、山田 庸公[1]、湯川 龍[2]、堀場 弘司[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東京理科大学、2. 高エネルギー加速器研究機構）

13:45 ～ 14:00

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション4（一般講演4）

14:00 ～ 15:00 B会場 (103教室)

[1B13] 高性能高温水蒸気電解セル（ＳＯＥＣ）の開発（２）

○長田 憲和[1]、吉野 正人[1]、亀田 常治[2]、山田 正彦[2] （1.

©公益社団法人 電気化学会

株式会社　東芝、2. 東芝エネルギーシステムズ（株））

14:00 ～　14:15

[1B14] パターン緻密膜電極を用いたランタンコバルタイトPCFC空気極における反応サイト評価

○雨澤 浩史[1]、四宮 由貴[1]、水野 敬太[1]、西舘 克弥[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1]、見神 祐一[2]、尾沼 重徳[2]、黒羽 智宏[2]、谷口 昇[2]、辻 庸一郎[2]（1. 東北大学、2. パナソニック）

14:15 ～　14:30

[1B15] Sm– Ca– Mn系複合酸化物の SOFCにおける酸素還元特性

○吉田 憲史[1]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1]（1. 京都大学）

14:30 ～　14:45

[1B16] 固体酸化物形燃料電池用ナノ構造空気極の作製と評価

○天野 友貴[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1]（1. 東北大学大学院環境科学研究科）

14:45 ～　15:00

S5. 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性】

セッション5（一般講演5）

15:00 ～ 16:00　B会場 (103教室)

[1B17] 遷移金属酸化物触媒の多面体ネットワーク構造と酸素発生触媒性能

○岡崎 湧一[1]、山田 幾也[1]、八木 俊介[2]、池野 豪一[1]（1. 大阪府立大学、2. 東京大学）

15:00 ～　15:15

[1B18] ブラウンミレライト•ペロブスカイト型複合酸化物における酸素発生触媒活性

○木下 雅也[1]、山崎 義之[1]、池野 豪一[1]、山田 幾也[1]、八木 俊介[2]（1. 大阪府立大学、2. 東京大学）

15:15 ～　15:30

[1B19] 酸素欠損を含む立方晶ペロブスカイト $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$、 $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$(Ln:3価イオン)の合成と Feの化学状態・特性評価

○橋本 拓也[1]、大木葉 隆司[1]、松本 裕之介[1]、高橋 昌大[1]、清水 省吾[1]、北爪 將貴[1]、藤代 史[2]、佐々木 一哉[3]、小豆川 勝見[4]、松尾 基之[4]（1. 日本大学、2. 高知大学、3. 弘前大学、4. 東京大学）

15:30 ～　15:45

[1B20] $Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$(x = 0.1)酸化物イオン伝導体の高温中性子回折

○佐野 稔文[1]、高井 茂臣[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[2,3]（1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、2. 香川高等専門学校、3. 京都大学エネルギー理工学研究所）

15:45 ～　16:00

S5. 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性】

セッション6（一般講演6）

16:00 ～ 17:00　B会場 (103教室)

[1B21] NASICON型リチウムイオン伝導体の低温における特異なイオン伝導挙動

○山田 博俊[1]、中村 太希[1]、馬込 栄輔[2]（1. 長崎大学、2. 九州シンクロトロン光研究センター）

16:00 ～　16:15

[1B22] Li^+ドープ NaIのイオン伝導機構と電気化学的安定性

○宮崎 怜雄奈[1]、坂口 勲[2]、日原 岳彦[1]（1. 名古屋工業大学、2. 物質材料研究機構）

16:15 ～　16:30

[1B23] 酸素脱離によるリチウム過剰系正極材料 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$の電子状態および結晶構造変化

○太田 健斗[1]、郜 洪澤[1]、中村 崇司[1]、木村 勇太[1]、雨澤 浩史[1]（1. 東北大学）

16:30 ～　16:45

[1B24] 全固体酸化還元トランジスタによる $SrVO_3$薄膜の導電率変調

○高柳 真[1,2]、土屋 敬志[2]、並木 航[1,2]、樋口 透[1]、寺部 一弥[2]（1. 東京理科大学、2. 物質・材料研究機構）

16:45 ～　17:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

C会場

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション1（一般講演1）

09:00 ～ 10:00 C会場 (AV講義室)

[1C01] DNAナノ構造体修飾マイクロビーズを用いた標的核酸の簡便なイメージング検出法の開発

○吉田 知哲[1]、藤野 美穂[1]、池田 丈[1]、石田 丈典[1]、廣田 隆一[1]、黒田 章夫[1]、舟橋 久景[1]（1. 広島大学）

09:00 ～ 09:15

[1C02] 異なるサイズの金ナノ粒子へ吸着した酵素複合体の酵素機能評価およびその電気化学特性

○橘田 洋平[1]、坂元 博昭[1]、末 信一朗[1]（1. 福井大学大学院工学研究科繊維先端工学専攻）

09:15 ～ 09:30

[1C03] 集積マイクロチャンバー印刷電極と触媒ナノ粒子を用いた電気化学発光デジタル分析

○マズムダル ジョイオツ[1]、長野 航平[1]、吉川 裕之[1]、斎藤 真人[1,2]、民谷 栄一[1]（1. 大阪大学大学院　工学研究科、2. 産総研・阪大　先端PhotoBIO-OIL）

09:30 ～ 09:45

[1C04] EC-SERS Analysis of Aminoglutethimide on the Ag-sputtered Screen Printed Electrode

○朱 子誠[1]、エスプラガ ウェルフレド[1]、吉川 裕之[1]、斎藤 真人[1]、民谷 栄一[1]（1. 大阪大学大学院）

09:45 ～ 10:00

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション2（一般講演2）

10:00 ～ 11:00 C会場 (AV講義室)

[1C05] カーボンナノチューブ FETと糖化アミノ酸結合タンパク質を用いる HbA1c測定用センサの開発

○畑田 実香[1]、Tran Thien-Toan[2]、津川 若子[1]、早出 広司[1,3]、Mulchandani Ashok[2]（1. 東京農工大学、2. University of California, Riverside、3. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

10:00 ～ 10:15

[1C06] 直接電子移動型 FAD依存型グルコース脱水素酵素を用いる新規計測法に基づく開回路電位(OCP)型グルコース連続計測センサーの開発

○津川 若子[1]、李 仁榮[1,2]、Loew Noya [2]、池袋 一典[1]、早出 広司[1,2]（1. 東京農工大学、2. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, USA）

10:15 ～ 10:30

[1C07] カーボンナノチューブにより形成された三次元多孔質炭素電極の開発

○今村 香菜[1]、坂元 博昭[1]、末 信一朗[1]（1. 福井大学大学院工学研究科繊維先端工学専攻）

10:30 ～ 10:45

[1C08] Immobilization of Nanocarbons and Prussian Blue by Electrodeposition for Glucose and H_2O_2 Biosensor Detection

○鐘 幻芊[1,2]、安澤 幹人[1]、倉科 昌[1]、内丸 正宏[1]、王 丞浩[2]、江 偉宏[2]（1. 徳島大学、2. 台湾科技大学）

10:45 ～ 11:00

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション3（一般講演3）

11:00 ～ 12:00 C会場 (AV講義室)

[1C09] 局所麻酔薬プロカインによるグラミシジン Aチャネルにおけるイオン透過の阻害と局所麻酔薬の作用機序

山口 拓也[1]、○白井 理[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[1]（1. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

[1C10] チャネル機能を模擬した神経モデル系を用いた外部電気刺激による膜電位変化の発現と伝播の方向性

○加地 麻衣子[1]、白井 理[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[1]（1. 京大院農）

11:15 ～ 11:30

[1C11] ナノ秒高電界パルス印加による細胞内 Ca^{2+}濃度上昇の電界強度依存性の検討

○河合 敦史[1]、篠原 寛明[2]、須加 実[2]（1. 富山大学大学院理工学教育部、2. 富山大学大学院理工学研究部）

11:30 ～ 11:45

[1C12] 電気化学的手法に基づく薬物動態検査法 PAMPAの最適化

○高石 雅貴[1]、白井 理[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[1]（1. 京大院農）

11:45 ～ 12:00

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション4（一般講演4）

13:00 ～ 13:15 C会場 (AV講義室)

©公益社団法人 電気化学会

[1C13] 生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」：企画趣旨説明

○中村 龍平[1]（1. 東京工業大学）

13:00 ～ 13:15

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション5 生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」 1

13:15 ～ 14:15 C会場 (AV講義室)

[1C14] Architecture and consequences of interspecies electron flow in anaerobic microbial consortia.

○McGlynn Shawn[1,2,4,3]、Chadwick Grayson[4]、Deerinck Thomas[5]、Chris Kempes[6]、Ellisman Mark[5]、Orphan Victoria[4]（1. 東京工業大学、2. 理化学研究所、3. Blue Marble Space Institute of Science、4. California Institute of Technology、5. University of California at San Diego、6. Sante Fe Institute）

13:15 ～ 13:45

[1C15] 水産養殖における IoT活用の可能性

○多田 洋史[1]（1. ウミトロン株式会社）

13:45 ～ 14:15

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション6 生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」 2

14:15 ～ 15:15 C会場 (AV講義室)

[1C16] 走査型プローブ顕微鏡を用いたライブセル超解像度イメージング

○高橋 康史[1]（1. 金沢大学）

14:15 ～ 14:45

[1C17] 細胞の世界を SPRiで観る！電気パルスで制御する！

○篠原 寛明[1]（1. 富山大学大学院理工学研究部（工学））

14:45 ～ 15:15

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション7（一般講演5）

15:15 ～ 15:30 C会場 (AV講義室)

[1C18] 生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」：総合討論

○白井 理[1]（1. 京都大学）

15:15 ～ 15:30

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション8（一般講演6）

15:30 ～ 16:15 C会場 (AV講義室)

[1C19] シアノバクテリアにおける概日レドックスリズムと活性酸素種消去系との関係

田中 謙也[1]、神谷 和秀[1]、石川 聖人[2]、加藤 創一郎[3]、○中西 周次[1]（1. 大阪大学、2. 名古屋大学、3. 産総研）

15:30 ～ 15:45

[1C20] 光照射下におけるシアノバクテリア生細胞からの細胞外電子移動

○木村 拳[1]、田中 謙也[1]、田畑 裕[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1]（1. 大阪大学）

15:45 ～ 16:00

[1C21] *Shewanella oneidensis*による金属イオン還元の定量的評価

○石木 健吾[1]、齊藤 真希[1]、椎木 弘[1]（1. 大阪府立大学）

16:00 ～ 16:15

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション9（一般講演7）

16:15 ～ 17:00 C会場 (AV講義室)

[1C22] フラジェリン認識ペプチド修飾ポアセンサによる大腸菌の個別計測

○大河内 美奈[1]、田中 祐圭[1]、丸井 貴皓[1]、筒井 真楠[2]、横田 一道[2]、鷲尾 隆[2]、谷口 正輝[2]（1. 東京工業大学、2. 大阪大学）

16:15 ～ 16:30

[1C23] 皮膚イオントロニクスデバイスの研究と開発-2

○西澤 松彦[1]、阿部 結奈[1]、今野 創[1]、吉田 昭太郎[1]（1. 東北大学）

16:30 ～ 16:45

[1C24] MEMS構造を適用した生体適合性マイクロ電池の開発

○シュタウス スヴェン[1]、吉田 慎哉[2,3]、中村 力[3]、本間 格[1]（1. 東北大学 多元物質科学研究所、2. 東北大学 大学院工学研究科、3. 東北大学 レジリエント社会構築イノベーションセンター）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

D会場

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】
セッション1（一般講演1）
10:00 ～ 11:00 D会場 (大講義室B)

[1D01] 高導電化剤の浸透に伴う導電性高分子のインピーダンス変化
○白谷 貴明[1]、今井 直人[2]、鈴木 崇広[2]、伊藤 智博[3]、立花 和宏[3]、仁科 辰夫[3] （1. 山形大学院理工学研究科、2. 山形大学工学部、3. 山形大学学術院）
10:00 ～ 10:15

[1D02] マリモナノカーボン電極を用いた電気二重層吸着の原理による希薄イオンの吸脱着挙動
○穐田 貴士[1]、中川 清晴[1,2] （1. 関西大学大学院、2. 関西大学HRC）
10:15 ～ 10:30

[1D03] イオン液体複合キトサンゲル電解質の電気二重層キャパシタ特性
○荻野 真悠子[1]、鳥居 良紀[1]、四宮 慶人[1]、Kotatha Ditpon[1]、内田 悟史[1]、古池 哲也[1]、田村 裕[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）
10:30 ～ 10:45

[1D04] 電気二重層キャパシタ用カーボンナノチューブ/グラファイト複合電極の作製
米田 大祐[1]、鈴木 誠也[1]、○原 正則[1]、吉村 雅満[1] （1. 豊田工業大）
10:45 ～ 11:00

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】
セッション2（特別講演1）
11:00 ～ 11:45 D会場 (大講義室B)

[1D05] 有機低分子を活かした高容量・高出力型の水系蓄電デバイス
○本間 格[1] （1. 東北大学）
11:00 ～ 11:45

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】
セッション3（特別講演2）
13:30 ～ 14:15 D会場 (大講義室B)

[1D06] 『大阪ソーダの高分子材料の蓄電デバイスへの展開について』
○松尾 孝[1] （1. 株式会社大阪ソーダ）
13:30 ～ 14:15

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】
セッション4（一般講演2）
14:15 ～ 15:00 D会場 (大講義室B)

[1D07] 微細炭素繊維シートを電極に用いた電気二重層キャパシタの特性
○豊田 昌宏[1]、渡邊 裕貴[1]、津村 朋樹[1]、衣本 太郎[1] （1. 大分大学）
14:15 ～ 14:30

[1D08] 電解液不純物の電気二重層キャパシタ特性に及ぼす影響
○白石 壮志[1]、武田 侃大[1]、多賀谷 ともみ[1]、筑木 雄也[1]、畠山 義清[1] （1. 群馬大学）
14:30 ～ 14:45

[1D09] 単層カーボンナノチューブ電極を用いた電気二重層キャパシタの高電圧充電耐性
○島袋 出[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1] （1. 群馬大学）
14:45 ～ 15:00

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】
セッション5（一般講演3）
15:00 ～ 15:45 D会場 (大講義室B)

[1D10] リチウムイオンキャパシタ用グラファイト負極における添加剤効果の検討
○福島 みのり[1]、中村 優友[1]、門間 聰之[1]、杉本 渉[2]、奈良 洋希[3]、逢坂 哲彌[3] （1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科、2. 信州大学繊維学部、3. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構）
15:00 ～ 15:15

[1D11] 酸化グラフェンによるオールカーボン電気化学キャパシタの開発
○鯉沼 陸央[1]、安元 愛理沙[1]、黒木 るり子[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）
15:15 ～ 15:30

[1D12] 表面酸素官能基を制御した酸化グラフェン膜の電気化学キャパシタの評価
○本田 実佐希[1]、鯉沼 陸央[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）
15:30 ～ 15:45

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】
セッション6（特別講演3）
15:45 ～ 16:30 D会場 (大講義室B)

©公益社団法人 電気化学会

[1D13] リチウムイオンキャパシタ式短時間停電補償装置の開発と実用化

○杉本 重幸[1] （1. 中部電力株式会社）

15:45 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

E会場

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション1（一般講演1）
09:00 ～ 10:00 E会場 (レクチャーホール)

[1E01] イオン伝導率向上に向けた全固体 Li電池電解質7 $5Li_2S$-$25P_2S_5$ガラスセラミックスの構造制御
○陸 疎桐[1]、高坂 文彦[2]、塩谷 慎也[3]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学、2. 産業技術総合研究所、3. トヨタ自動車）
09:00 ～ 09:15

[1E02] 高配向性熱分解黒鉛における溶媒和リチウムイオン共挿入挙動と表面被膜の関係
○稲生 朱音[1]、福塚 友和[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）
09:15 ～ 09:30

[1E03] その場ラマン分光法による黒鉛合剤電極内電解液の解析（2）
○塩田 隆人[1]、宋 熹燁[1]、福塚 友和[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院　工学研究科）
09:30 ～ 09:45

[1E04] 中性子回折によるグラファイト負極のオペランド構造解析
○高木 繁治[1]、藤本 宏之[1]、中 貴弘[1]、米村 雅雄[2]、松永 利之[1]、右京 良雄[1]、福永 俊晴[1]、安部 武志[3]、小久見 善八[1]、松原 英一郎[4] （1. 京大産官学、2. 高エネ研、3. 京大地環堂、4. 京大院工）
09:45 ～ 10:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション2（一般講演2）
10:00 ～ 11:00 E会場 (レクチャーホール)

[1E05] 密度汎関数理論と溶液理論を用いたグラファイト/溶液界面における Li挿入・脱離のシミュレーション
○春山 潤[1]、池庄司 民夫[1]、大谷 実[1] （1. 産業技術総合研究所）
10:00 ～ 10:15

[1E06] リチウムイオン電池の負極特性に及ぼすケイ素含有多孔質炭素調製法の影響
○川口 諒[1]、山口 同通[1]、喜多條 鮎子[1]、藤井 健太[1]、森田 昌行[1]、吉本 信子[1] （1. 山口大学）
10:15 ～ 10:30

[1E07] 高密度高配向 CNTシートを用いたリチウムイオン電池負極の開発
○後藤 良輔[1]、浅生 智也[1]、苅田 基志[1]、中野 貴之[1]、井上 翼[1]、田中 康隆[1] （1. 静岡大学大学院）
10:30 ～ 10:45

[1E08] Ionic liquid tagged polymer as a binder material for Li-ion batteries
○Pindi Jayakumar Tejkiran[1]、Badam Rajashekar [1]、M atsumi Noriyoshi [1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）
10:45 ～ 11:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション3（一般講演3）
11:00 ～ 12:00 E会場 (レクチャーホール)

[1E09] アークプラズマ堆積法を用いた Si系負極膜の合成、構造と電気化学特性評価
○畠 純一[1]、平山 雅章[1]、鈴木 耕太[1]、荒井 創[1]、菅野 了次[1] （1. 東京工業大学）
11:00 ～ 11:15

[1E10] Li二次電池用 Si電極の負極特性におよぼす Si粒子の結晶子サイズの影響
○杉本 海[1,3]、道見 康弘[2,3]、薄井 洋行[2,3]、坂口 裕樹[2,3] （1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター）
11:15 ～ 11:30

[1E11] 毬藻形状を有する TiO_2からなる電極の Li吸蔵ー放出特性
○田中 侑里[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、大谷 政孝[4]、小廣 和哉[4]、坂口 裕樹[2,3] （1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 高知工大環境理工）
11:30 ～ 11:45

[1E12] $Li_4Ti_5O_{12}$負極リチウムイオン二次電池のひずみイメージング
○水間 淳平[1]、永山 晶子[1]、中西 泰紀[1]、高田 啓二[1] （1. 関西大学）
11:45 ～ 12:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション4（一般講演4）
13:00 ～ 14:00 E会場 (レクチャーホール)

[1E13] コロンバイト構造を有する TiO_2の充放電特性
○向 和彦[1]、山田 幾也[2] （1. （株）豊田中央研究所、2. 大阪府立大学大学院工学研究科）
13:00 ～ 13:15

[1E14] リチウム析出溶解反応におけるポリマー被覆効果の

©公益社団法人 電気化学会

検討

○髙木 圭将[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、堀野 秀幸[1]、松本 充博[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

13:15 ～ 13:30

[1E15] マイクロ電極を利用したリチウム金属の電析・溶解反応の研究

○西川 慶[1]、篠田 啓介[1]、金村 聖志[2] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 首都大学東京）

13:30 ～ 13:45

[1E16] 配向性を制御した多孔質 TiO_2(B)/グラフェン電極の創製

○長谷 樹[1]、坂田 日和[1]、滝本 大裕[2]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大学大学院、2. 信州大学環境・エネルギー材料科学研究所、3. 信州大学繊維学部）

13:45 ～ 14:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション5（一般講演5）

14:00 ～ 15:00 E会場 (レクチャーホール)

[1E17] 垂直配向 Ti_3C_2ナノシート電極の創製および電極構造と電気化学特性の関係

○川崎 裕介[1]、滝本 大裕[2]、Dall’Agnese Yohan[3,4]、Gogotsi Yury[5]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大学大学院、2. 信州大学環境・エネルギー材料科学研究所、3. 信州大学繊維学部、4. Jilin Univ.、5. Drexel Univ.）

14:00 ～ 14:15

[1E18] カリウムイオンの黒鉛層間への電気化学的挿入ー脱離挙動と結晶性変化

○神谷 太郎[1]、清水 雅裕[2]、新井 進[2] （1. 信州大学大学院総合理工学研究科、2. 信州大学）

14:15 ～ 14:30

[1E19] 各種有機電解液を用いた黒鉛層間への Ca^{2+}の電気化学的インターカレーション

○中谷 直樹[1]、中川 清晴[2,3] （1. 関西大学大学院 理工学研究科、2. 関西大学、3. HRC）

14:30 ～ 14:45

[1E20] 炭素微小球体/電解液界面におけるナトリウムイオン移動反応（２）

○近藤 靖幸[1]、福塚 友和[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学ESICB）

14:45 ～ 15:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション6（一般講演6）

15:00 ～ 16:00 E会場 (レクチャーホール)

[1E21] 液相から調製した Na_3SbS_4-NaCl系固体電解質の構造と特性評価

○蒲生 浩忠[1]、Nguyen Huu Huy Phuc[1]、松田 麗子[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

15:00 ～ 15:15

[1E22] Na伝導性高分子/無機複相固体電解質の作製及び特性評価

○平岡 紘次[1]、加藤 優輝[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院）

15:15 ～ 15:30

[1E23] メカニカルミリング法で合成したNa3FePO4CO3の正極特性

○謝 宝偉[1]、岡田 重人[2]、喜多條　鮎子　[3]、岡 伸人[4]、高橋 健一[5]、岡田 昌樹[6]、小林 渉[6]、高原 俊哉[6] （1. 九州大学総合理工学府、2. 九州大学先導物質化学研究所、3. 山口大学推進機構、4. 近畿大学産業理工学部生物環境化学科、5. 高橋技術士事務所、6. 東ソー株式会社）

15:30 ～ 15:45

[1E24] スピネル型ナトリウムチタン酸化物のナトリウムイオン電池負極材料としての可能性

○橘田 晃宜[1]、片岡 理樹[1]、田中 真悟[1]、竹市 信彦[1]、香山 正憲[1] （1. 産業技術総合研究所）

15:45 ～ 16:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション7（一般講演7）

16:00 ～ 17:00 E会場 (レクチャーホール)

[1E25] Mg, Tiで共置換した O3型 $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$の電極特性と充放電反応機構

○藤谷 尚也[1]、依田 祐輔[1]、黒木 和俊[1]、久保田 圭[1]、福満 仁志[2]、駒場　慎一[1] （1. 東京理科大学　、2. BASFジャパン）

16:00 ～ 16:15

[1E26] 酸処理による $MgMn_2O_4$の Mg脱離機構の検討

○増田 俊平[1]、山田 裕介[1]、有吉 欽吾[1] （1. 大阪市立大学大学院）

16:15 ～ 16:30

[1E27] ホットインジェクション法を用いて合成したマンガンスピネル複酸化物ナノ結晶の Mg二次電池正極特性

○寒川 洸太[1]、小林 弘明[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

16:30 ～ 16:45

[1E28] カーボンナノ構造体を用いた多価イオン二次電池正極の設計

©公益社団法人 電気化学会

○折笠 有基[1]、山口 裕介[1]、木須 一彰[2]、岩間 悦郎[2]、直井 和子[3]、Rozier Patrick[4]、Simon Patrice[4]、直井 勝彦[2] （1. 立命館大学、2. 東京農工大学、3. （有）ケー・アンド・ダブル、4. CNRS）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

F会場

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション8（一般講演8）

09:00 ～ 10:00 F会場 (大講義室Ａ)

[1F01] 黒鉛系材料を正極支持体に用いた鉛蓄電池の特性

○大久保 太智[1]、中村 優太[1]、岡野 寛[1]、井上 崇[2]、細川 敏弘[2]、武田 章義[2]、岩井 太一[3]、薮塚 武史[3]、高井 茂臣[3]、八尾 健[1] （1. 香川高等専門学校、2. 東洋炭素（株）、3. 京都大学）

09:00 ～ 09:15

[1F02] 黒鉛系複合材料を正極支持体に用いた鉛蓄電池の特性

○中村 優太[1]、大久保 太智[1]、岡野 寛[1]、井上 崇[2]、細川 敏弘[2]、武田 章義[2]、高井 茂臣[3]、八尾 健[1] （1. 香川高等専門学校、2. 東洋炭素(株)、3. 京都大）

09:15 ～ 09:30

[1F03] オペランド X線回折法を用いた $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$正極の結晶相変化

○紺谷 貴之[1,2]、白又 勇士[2]、小林 陽[3]、田渕 光春[4]、中村 龍哉[1] （1. 兵庫県立大学、2. 株式会社リガク、3. 電力中央研究所、4. 産総研関西センター）

09:30 ～ 09:45

[1F04] Alドープしたスピネル型鉄酸化物の合成と電気化学特性

○森 愛[1]、塚田 哲也[1]、園山 範之[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

09:45 ～ 10:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション9（一般講演9）

10:00 ～ 11:00 F会場 (大講義室Ａ)

[1F05] γ-Fe_2O_3の Li挿入時における Feおよび Li占有サイト変化

○高井 茂臣[1]、山田 圭介[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[1] （1. 京都大学）

10:00 ～ 10:15

[1F06] 水熱法による $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ の合成とその電気化学特性評価

○松澤 将希[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

10:15 ～ 10:30

[1F07] リチウム欠損型ケイ酸鉄リチウムの電気化学特性評価

○松井 瞭治[1]、片山 真祥[1]、稲田 康宏[1]、折笠 有基[1] （1. 立命館大学）

10:30 ～ 10:45

[1F08] 輝石型 $LiFe_{1-x}Mn_x(Si,Ge)_2O_6$の単一相合成と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

○田島 武俊[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

10:45 ～ 11:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション10（一般講演10）

11:00 ～ 12:00 F会場 (大講義室Ａ)

[1F09] Na/Liイオン交換による $Li_x(Mn, Ni, Ti)O_2$の化学組成の検討と平均・局所構造解析

○川越 康太郎[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、秋本 順二[2]、井手本 康[1] （1. 東理大理工、2. 国立研究開発法人産業総合研究機構）

11:00 ～ 11:15

[1F10] 量子ビームを用いた$0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_xNi_yCo_zO_2$の定常状態における平均・電子・局所構造の遷移金属組成依存

○桐林 夢徳[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

11:15 ～ 11:30

[1F11] 量子ビームと第一原理計算を用いた$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$の急速充放電過程における平均・電子・局所構造変化

○濱田 大輔[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

11:30 ～ 11:45

[1F12] 量子ビームを用いた$0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$の定常状態における平均・電子・局所構造の作動温度依存

○小板橋 惟子[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

11:45 ～ 12:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11（一般講演11）

13:00 ～ 14:00 F会場 (大講義室Ａ)

[1F13] **組成探索に基づく LIB用 Li_2MnO_3-$LiMO_2$ Li過剰系固溶体正極材料の高性能化および合成条件の最適化**

○野村 文洋[1]、津田 喬史[1]、田邊 豊和[1]、郡司 貴雄[2]、金子 信悟[2]、大坂 武男[2]、松本 太[1] （1. 神奈川大学 工学研究

©公益社団法人 電気化学会

科、2. 神奈川大学　工学研究所）

13:00 ～ 13:15

[1F14] メカニカルアロイングによって合成した新規正極活物質 $Li5Al_{(1-x)}ICo_xO_4$の電気化学特性の調査

○奥田 大輔[1]、小林 弘明[2]、本間 格[2]、石川 正司[1]（1. 関西大学、2. 東北大学）

13:15 ～ 13:30

[1F15] フレキシブルプロトン電池用ポリマー電極の作製と評価

○大畑 暁[1]、鈴木 真也[1]、宮山 勝[1]（1. 東京大学）

13:45 ～ 14:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション12（一般講演12）

14:00 ～ 14:45 F会場 (大講義室Ａ)

[1F16] リチウムイオン電池のエネルギー密度向上のためのAl短繊維分散正極

○水田 圭祐[1]、蓮尾 俊治[2]、石原 達己[1]（1. 九州大学、2. I&Tニューマテリアルズ（株））

14:00 ～ 14:15

[1F17] リチウムイオン二次電池(LIB)における正極用集電箔の新グレード SDX®-PTの開発

○武田 彬史[1]、横内 仁[1]、武内 正隆[1]（1. 昭和電工株式会社）

14:15 ～ 14:30

[1F18] 等価回路モデルによる分極性電極の電気化学インピーダンス解析

○谷本 真望[1]、山田 裕介[1]、有吉 欽吾[1]（1. 大阪市立大学大学院）

14:30 ～ 14:45

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション13（一般講演13）

14:45 ～ 15:45 F会場 (大講義室Ａ)

[1F19] 正極活物質単粒子の電気化学応答の計測：測定条件の検証及びインピーダンススペクトルの検出

○齊藤 貴洋[1]、中村 龍哉[2]、関 志朗[1]（1. 工学院大学　大学院、2. 兵庫県立大学）

14:45 ～ 15:00

[1F20] ウェーブレット変換を用いた高速放電中におけるリチウムイオン二次電池のインピーダンス決定法の開発

○根岸 祐人[1]、星 芳直[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2]（1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院）

15:00 ～ 15:15

[1F21] 緩和時間分布法によるリチウム負極の電気化学インピーダンス解析

○鷲見 裕史[1]、松本 充博[2]、今西 誠之[2]（1. 産業技術総合研究所、2. 三重大学）

15:15 ～ 15:30

[1F22] 交流インピーダンス法による炭素分散PVDF/NMP溶液の導電ネットワーク解析

○赤間 未行[1]、阿部 友香[2]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1]、仁科 辰夫[1]（1. 山形大学大学院理工学研究科、2. 山形大学工学部）

15:30 ～ 15:45

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション14（一般講演14）

15:45 ～ 16:30 F会場 (大講義室Ａ)

[1F23] リップル電流重畳時のリチウムイオン電池の挙動解析

○平井 勢児[1]、原 聡[1]、竹村 大吾[1]（1. 三菱電機）

15:45 ～ 16:00

[1F24] 直流分極下における多孔質基材内のイオン伝導性評価

○林 凌平[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1]（1. 首都大学東京）

16:00 ～ 16:15

[1F25] 精密充放電装置によるリチウムイオン電池用高電位正極の充放電挙動解析（２）

○山本 孝博[1]、右京 良雄[2]（1. 京都大学、2. ファインセラミックスセンター）

16:15 ～ 16:30

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション15（一般講演15）

16:30 ～ 17:15 F会場 (大講義室Ａ)

[1F26] 簡易・高精度充放電容量測定による市販 Ti系負極リチウムイオン電池の自己放電挙動解析

○山崎 温子[1]、宮代 一[1]（1. 一般財団法人　電力中央研究所）

16:30 ～ 16:45

[1F27] 5℃における Ni系リチウムイオン二次電池の可逆不可逆容量低下解析

○李 碩[1]、白仁田 沙代子[1]、曽根 理嗣[2]、細野 英司[3]、朝倉 大輔[3]、松田 弘文[3]、梅田 実[1]（1. 長岡技術科学大学、2. 宇宙航空研究開発機構、3. 産業技術総合研究所）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

[1F28] 走査型電気化学セル顕微鏡によるリチウム電池電極の局所的な拡散係数の計測

○山下 翼[1]、高松 大郊[3]、周 緑殊[1,2]、福間 剛士[1,2]、高橋 康史[1,2]（1. 金沢大学理工研究域電子情報系、2. 金沢大学ナノ生命科学研究所、3. (株)日立製作所 研究開発グループ）

17:00 ～　17:15

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

G会場

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション1（一般講演1）
09:15 ～ 10:00 G会場 (105教室)

[1G01] ストレス計測評価用バイオセンシングデバイスの研究開発（ VIII）唾液硝酸イオン計測によるストレス被験者実験の検討

○脇田 慎一[1,2,3]、北村 健一[4]、村井 康二[5]、大﨑 脩仁[2,1]、金時 卓哉[6,1]、森内 隆代[6] （1. 産業技術総合研究所、2. 神戸大学、3. 大阪大学、4. 鳥羽商船高専、5. 東京海洋大学、6. 大阪工業大学）

09:15 ～ 09:30

[1G02] 非酵素的なグルコースなどの電気化学的検出

○佐藤 勝彦[1]、小野 哲也[2]、柏木 良友[2] （1. 東北大学、2. 奥羽大学）

09:30 ～ 09:45

[1G03] メソポーラス白金電極を用いた電気化学グルコースセンシングにおける妨害物質の影響

○篠原 そのこ[1]、松永 真理子[1] （1. 中央大学）

09:45 ～ 10:00

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション2（一般講演2）
10:00 ～ 11:00 G会場 (105教室)

[1G04] 分子インプリント高分子固定カーボンペースト電極を用いた血中バンコマイシンセンサの開発

○林 俊介[1]、吉見 靖男[1]、幡野 明彦[1] （1. 芝浦工大）

10:00 ～ 10:15

[1G05] 分子インプリント高分子固定カーボンペースト電極を用いたドーパミンセンサ

○吉見 靖男[1]、日高 愛子[1] （1. 芝浦工業大学応用化学科）

10:15 ～ 10:30

[1G06] プルシアンブルー類似体のレドックス機能を利用した全固体型マグネシウムおよびカルシウムイオン選択性電極

○土屋 和彦[1]、堀場 達雄[1]、武居 祐子[2]、高山 利治[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. KOA株式会社）

10:30 ～ 10:45

[1G07] IS-FETを利用したオイル劣化評価用センサの開発

○靏岡 未央子[1]、上田 太郎[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学大学院工学研究科）

10:45 ～ 11:00

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション3（一般講演3）
11:00 ～ 11:45 G会場 (105教室)

[1G08] コンゴーレッド固定化 FETバイオセンサを用いたヒト血清中アミロイドβ凝集体の検出

○黒岩 繁樹[1]、林 宏樹[1]、秀島 翔[1]、門間 聰之[1]、逢坂 哲彌[1] （1. 早稲田大学）

11:00 ～ 11:15

[1G09] 紙・フィルム・テープでつくる低コストな診断用チップ/検査キット

○渕脇 雄介[1]、田中 正人[1]、藤原 貴久[1]、兼田 麦穂[1]、山村 昌平[1] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:30

[1G10] 金属で接続された分離型微小３電極系の挙動

○假屋 洸希[1]、佐藤 優成[1]、栗原 寿明[1]、鈴木 博章[1] （1. 筑波大学）

11:30 ～ 11:45

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション4（特別講演）
13:00 ～ 13:45 G会場 (105教室)

[1G11] 多機能バイオプローブとしての磁性ープラズモンハイブリッドナノ粒子

○前之園 信也[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学）

13:00 ～ 13:45

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション5（受賞講演1）
13:45 ～ 14:15 G会場 (105教室)

[1G12] 医療・バイオ分野での利用に資するアンペロメトリックセンシングチップの開発

○井上 久美[1] （1. 東北大学）

13:45 ～ 14:15

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション6（一般講演4）
14:15 ～ 15:00 G会場 (105教室)

[1G13] 吸水性ポリマーを用いたマイクロ流路内の流体駆動システムの開発

○山田 哲也[1]、神谷 厚輝[1]、大崎 寿久[1]、竹内 昌治[2] （1. 神奈川県立産業技術総合研究所、2. 東京大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

[1G14] エピゲノムのオンチップ分析向けたアルキル化リンカーの創成

○栗田 僚二[1]、栗之丸 隆章[1]、小島 直[1] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

14:30 ～　14:45

[1G15] トライモード光導波路干渉計型マイクロ化学センサ

○海老原 恵都[1]、内山田 健[1]、浅川 潔[1]、鈴木 博章[1] （1. 筑波大学）

14:45 ～　15:00

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション7（一般講演5）

15:00 ～ 15:45 G会場 (105教室)

[1G16] 細胞捕捉用マイクロ流路を用いたサルモネラ菌の検出

○久保 いづみ[1]、橋本 弘実[1] （1. 創価大学）

15:00 ～　15:15

[1G17] 神経伝達物質イメージング用の蛍光性分子インプリントナノ粒子の開発

○勝俣 湧斗[1]、吉見 靖男[1]、森 莉紗子[1] （1. 芝浦工大）

15:15 ～　15:30

[1G18] 2次元リアルタイム蛍光測定システムとそれを用いた簡易 DNAセンサの開発

○田口 朋之[1]、田名網 健雄[1]、吉野 知子[2]、松永 是[2]、田中 剛[2] （1. 横河電機株式会社　マーケティング本部、2. 東京農工大学　大学院　工学研究院）

15:30 ～　15:45

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション8（一般講演6）

15:45 ～ 16:30 G会場 (105教室)

[1G19] コロニーフィンガープリントの機械学習に基づく真菌*Aspergillus*属の菌種判別法の開発

○杉山 由依[1]、前田 義昌[1]、林 泰圭[2]、原田 学[2]、松永 是[1]、吉野 知子[1]、田中 剛[1] （1. 東京農工大院工、2. 株式会社マルコム）

15:45 ～　16:00

[1G20] プローブナノ粒子の液中拡散に基づいた新規DNAセンサの開発

○一木 啓志[1]、童 靜[2]、莊漢 聲[2]、坂元 博昭[1]、末 信一朗[1] （1. 福井大学大学院工学研究科繊維先端工学専攻、2. 國立成功大學生物醫學工程學系）

16:00 ～　16:15

[1G21] アピタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動と BF分離不要なセンサへの応用

○安川 智之[1]、岡崎 仁[1]、鈴木 雅登[1] （1. 兵庫県立大学）

16:15 ～　16:30

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

I会場

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション1（一般講演1)

10:30 ～ 12:00 I会場 (108教室)

[1I01] Electrochemical recognition for bacterial serotype based on nano label

○ゲン コアンヅン[1]、岩本 晃太[1]、椎木 弘[1]（1. 大阪府立大学）

10:30 ～ 10:45

[1I02] CuSnナノニードルを用いたQCMバイオセンサの作製と評価

○若松 寛気[1]、寺沢 秀章[1]、伊藤 健[1]、清水 智弘[1]、新宮原 正三[1]（1. 関西大学大学院　理工学研究科）

10:45 ～ 11:00

[1I03] プラズモンセンサを利用したSERS測定によるLiイオン二次電池負極 SEIの解析の試み

○國本 雅宏[1]、柳沢 雅広[1]、本間 敬之[1]（1. 早稲田大学）

11:00 ～ 11:15

[1I04] 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいたナノギャップ構造を有するAlナノドットアレーの形成とSERS応用

○一之瀬 玲皇[1]、近藤 敏彰[1]、柳下 崇[1]、益田 秀樹[1]（1. 首都大都市環境）

11:15 ～ 11:30

[1I05] Mg^{2+}ドープによる ZnS-$AgInS_2$固溶体ナノ粒子の光触媒活性の向上

○増岡 輝[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1]（1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院）

11:30 ～ 11:45

[1I06] Investigation of plasmon-induced strong coupling states on Ag/MoS_2 heterostructure via Electrochemical Method

○王 禹淳[1]、李 笑[1]、南本 大穂[1]、村越 敬[1]（1. 北海道大学）

11:45 ～ 12:00

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション2（一般講演2)

13:00 ～ 14:00 I会場 (108教室)

[1I07] クロムめっきをマスクとして用いたオールダイヤモンド微小電極の作製

○浅井 開[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶應大学理工学部）

13:00 ～ 13:15

[1I08] 電極表面形態に着目したZn負極アノード溶解とZnO形成過程の解析

○大谷 智博[1]、工藤 亮介[2]、福中 康博[3]、本間 敬之[1,2,3]（1. 早稲田大学先進理工学研究科先進理工学専攻、2. 早稲田大学先進理工学部応用化学科、3. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構）

13:15 ～ 13:30

[1I09] 電気化学的に形成したCuO薄膜の光電気化学特性

○野崎 晃太[1]、湖山 貴之[1]、Khoo Pei Loon[1]、品川 勉[1]、伊崎 昌伸[1]（1. 豊橋技術科学大学）

13:30 ～ 13:45

[1I10] 酸化グラフェン膜の金属イオン透過現象

○溝口 拓哉[1]、鯉沼 陸央[1]、伊田 進太郎[1]（1. 熊本大学自然科学教育部）

13:45 ～ 14:00

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション3（一般講演3)

14:00 ～ 15:15 I会場 (108教室)

[1I11] アークプラズマ蒸着源を用いて調製したPt/C触媒の特性評価

○阿川 義昭[1]、田中 浩之[1]、鳥巣 重光[1]、冨中 悟史[2]（1. アドバンス理工株式会社、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

14:00 ～ 14:15

[1I12] 電子線還元法による円柱状ナノ空間内へのPtナノ粒子形成

○山本 春也[1]、田口 富嗣[1]、越川 博[1]、佐藤 裕真[1,2]、出崎 亮[1]、八巻 徹也[1]（1. 量子科学技術研究開発機構、2. 群馬大学）

14:15 ～ 14:30

[1I14] 液中で生体分子を補足した酸化鉄ナノ粒子の交流磁界に対する振舞の解析

○生田 歩夢[1]、北本 仁孝[1]（1. 東京工業大学）

14:45 ～ 15:00

[1I15] 膜乳化法によるLiイオン二次電池用正極活物質単分散微粒子の形成

○大友 良々歌[1]、柳下 崇[1]、益田 秀樹[1]（1. 首都大都市環境）

15:00 ～ 15:15

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

©公益社団法人 電気化学会

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション4（一般講演4)

15:30 ～ 16:45 I会場 (108教室)

[1I16] 窒化ガリウム加工基板に対する選択的光電気化学エッチングの検討

○渡久地 政周[1]、武田 健太郎[1]、佐藤 威友[1] （1. 北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センター）

15:30 ～ 15:45

[1I17] 遷移金属元素を導入したZnO系ナノポーラス膜の作製

○森 哲也[1]、品川 勉[1,2]、伊﨑 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学、2. 大阪産業技術研究所）

15:45 ～ 16:00

[1I18] 異径孔を有するポーラスアルミナの形成とナノファイバー連続紡糸への応用

○古賀 あかね[1]、柳下 崇[1]、益田 秀樹[1] （1. 首都大都市環境）

16:00 ～ 16:15

[1I19] 酸化チタンナノチューブの成長に及ぼすNaと合成温度の影響

○大橋 永護[1] （1. 金沢工業大学大学院）

16:15 ～ 16:30

[1I20] 金ナノ粒子/セルロースナノファイバを用いたフレキシブル電極の特性評価

○齊藤 真希[1]、富山 智大[1]、椎木 弘[1] （1. 阪府大院工）

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

K会場

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション1

10:00 ～ 11:00 K会場 (205教室)

[1K01] イオン空孔層中でのイオン空孔の運動

○青柿 良一[1,2]、杉山 敦史[3,4,2]、三浦 誠[5]、押切 剛伸[6]、三浦 美紀[7]、森本 良一[8]、茂木 巖[9]、高木 智士[10]、山内 悠輔[2,11]

（1. 職業能力開発総合大学校、2. 物質・材料研究機構、3. 吉野電化工業株式会社、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、5. 北海道職業能力開発大学校、6. 山形県立産業技術短期大学校、7. ポリテクセンター君津、8. 埼玉県産業技術総合センター、9. 東北大学金属材料研究所、10. 福島大学共生システム理工学研究科、11. Univ. of Queensland）

10:00 ～ 10:15

[1K02] 各種電解質溶液中でのイオン空孔衝突半径の測定

○杉山 敦史[1,2,3]、三浦 誠[4]、押切 剛伸[5]、森本 良一[6]、浅沼 美紀[7]、逢坂 哲彌[2]、茂木 巖[8]、山内 悠輔[3,10]、青柿 良一[3,9]

（1. 吉野電化工業株式会社、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 物質・材料研究機構、4. 北海道職業能力開発大学校、5. 山形県立産業技術短期大学校、6. 埼玉県産業技術総合センター、7. ポリテクセンター君津、8. 東北大学金属材料研究所、9. 職業能力開発総合大学校、10. University of Queensland）

10:15 ～ 10:30

[1K03] 循環型 MHD電極におけるイオン空孔による酸素発生抑制効果

○三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3,4,5]、髙木 智士[6]、森本 良一[7]、茂木 巖[8]、三浦 美樹[9]、山内 悠輔[5,10]、青柿 良一[11,5]

（1. 北海道職業能力開発大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業株式会社、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、5. 物質・材料研究機構、6. 福島大学共生システム理工学研究科、7. 埼玉県産業技術総合センター、8. 東北大学金属材料研究所、9. ポリテクセンター君津、10. Univ. of Queensland、11. 職業能力開発総合大学校）

10:30 ～ 10:45

[1K04] 垂直 MHD流れにおける磁気エッチング効果の検討

○押切 剛伸[1]、高木 智士[2]、浅田 隆志[2]、三浦 誠[3]、杉山 敦史[4,5]、茂木 巖[6]、青柿 良一[7,8]（1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 福島大学共生システム理工学研究科、3. 北海道職業能力開発大学校、4. 吉野電化工業株式会社、5. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、6. 東北大学金属材料研究所、7. 職業能力開発総合大学校、8. 物質・材料研究機構）

10:45 ～ 11:00

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション2

11:00 ～ 12:00 K会場 (205教室)

[1K05] 垂直 MHD流れにおけるイオン空孔層の検討

○高木 智士[1]、押切 剛伸[2]、茂木 巖[3]、青柿 良一[4]、浅田 隆[1]

（1. 福島大学、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 東北大学金属材料研究所、4. 職業能力開発総合大学校）

11:00 ～ 11:15

[1K06] 高静水圧下での電気化学測定

○西本 孝宣[1]、阿部 晃平[1]、福室 直樹[1]、山本 拓司[1]、前田 光治[1]、八重 真治[1]（1. 兵庫県立大学）

11:15 ～ 11:30

[1K07] ラネー合金をプラットフォームとした鉄系合金めっき電極のアルカリ水電解への応用

○今野 七月[1]、吉原 佐知雄[1]（1. 宇都宮大学大学院）

11:30 ～ 11:45

[1K08] ブーゼライト型マンガン酸化物薄膜のコーティングによる電気防食アノードの塩素発生抑制

○阿部 光[1]、小早川 民江[2]、岡田 拓弥[2]、中山 雅晴[2]、若林 徹[1]（1. 株式会社ナカボーテック、2. 山口大学大学院　創成科学研究科）

11:45 ～ 12:00

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション3

13:00 ～ 14:00 K会場 (205教室)

[1K09] プロトン性イオン液体とシリカナノ粒子に基づくコロイド懸濁液の輸送とレオロジー特性の研究

○Marium Mayeesha[1]、Ueno Kazuhide[1]、Watanabe Masayoshi[1]（1. Yokohama National University）

13:00 ～ 13:15

[1K10] スルホン系溶媒を用いた Li系高濃度電解液の溶液構造と輸送特性

○宇賀田 洋介[1]、近藤 慎司[1]、張 旌君[1]、渡部 大樹[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1]（1. 横浜国立大学大学院理工学府）

13:15 ～ 13:30

[1K11] スルホン系溶媒を用いた Na系高濃度電解液の溶液構造と輸送特性

©公益社団法人 電気化学会

○岡本 幸紘[1]、渡部 大樹[1]、寺田 尚志[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学、2. 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット）

13:30 ～ 13:45

[1K12] HCl-NaCl混合電解質水溶液中の水素イオン活量の混合比依存性における特異性の検討

○大西 佑貴[1]、垣内 隆[3]、山本 雅博[2]、村上 良[2] （1. 甲南大学大学院、2. 甲南大学理工学部、3. pH計測科学ラボラトリー）

13:45 ～ 14:00

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション4

14:00 ～ 15:00 K会場 (205教室)

[1K13] 紫外光電子分光法を用いたイオン液体の価電子準位とマーデルングポテンシャル計測

○大内 幸雄[1]、野本 詩織[1]、梁 秀鎬[1]、岩橋 崇[1]、金井 要[2] （1. 東京工業大学、2. 東京理科大学）

14:00 ～ 14:15

[1K14] リチウムイオン電池電解液中の輸送係数を決定する新たな解析手法の開発

○岡垣 淳[1,2]、松田 弘文[1]、大宮司 啓文[2]、工藤 徹一[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京大学）

14:15 ～ 14:30

[1K15] 電気二重層有機 FET動作環境下におけるイオン液体/有機半導体界面の電気二重層キャパシタンス測定

○岡上 大二朗[1]、大野 桜子[1]、阪本 康太[1]、名藤 広晃[1]、佐藤 大輝[1]、田邉 一郎[1]、今西 哲士[1]、竹谷 純一[2]、福井 賢一[1] （1. 大阪大学大学院、2. 東京大学大学院）

14:30 ～ 14:45

[1K16] 四級アンモニウム塩からなる準包接水和物の交流インピーダンス挙動

○嶋田 仁[1]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[2]、菅原 武[3] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校、3. 大阪大学）

14:45 ～ 15:00

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション5

15:00 ～ 16:00 K会場 (205教室)

[1K17] リチウムイオン固体電解質膜を用いた三極式電気化学的セルによるリチウム回収の電子及び Liイオンの伝導挙動

○新村 潔人[1]、本多 駿資[1]、佐々木 一哉[1] （1. 弘前大学大学院）

15:00 ～ 15:15

[1K18] リチウムイオン固体電解質を用いた電気化学的リチウム同位体分離のための電位制御方法の検討

本多 駿資[1]、○新村 潔人[1]、佐々木 一哉[1] （1. 弘前大学大学院）

15:15 ～ 15:30

[1K19] 固相へのイオン表面吸着に対する固相表面ゼータ電位の影響評価

○牧 秀志[1]、橘 高志[1]、松井 雅樹[1]、水畑 穣[1] （1. 神戸大学）

15:30 ～ 15:45

[1K20] 金属酸化物の粉体表面近傍におけるイオン伝導に及ぼす固体表面電荷の影響

○南山 達人[1]、松井 雅樹[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1] （1. 神戸大学）

15:45 ～ 16:00

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション6

16:00 ～ 16:30 K会場 (205教室)

[1K21] $Na\{N(SO_2CF_3)_2\}$とジアミンを構成要素とした新規分子結晶の合成と伝導性の評価

○多湖 裕輔[1]、守谷 誠[1] （1. 静岡大学）

16:00 ～ 16:15

[1K22] 酸化ニオブの酸素還元能に対して結晶化度と構造歪みが与える影響

○平野 晶子[1]、才田 隆広[1] （1. 名城大学）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

L会場

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】
セッション1（一般講演1）
10:30 ～ 11:15 L会場 (207教室)

[1L01] バナジン酸ビスマス光アノードを用いた太陽光駆動型1区画過酸化水素光燃料電池
○大西 竜広[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）
10:30 ～ 10:45

[1L02] 過酸化水素生成用光電気化学セルの開発
○増田 拓巳[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）
10:45 ～ 11:00

[1L03] p-$CuBi_2O_4$電極を用いた過酸化水素合成
○田中 智將[1]、横野 照尚[1]、上村 直[1,2] （1. 九州工業大学、2. JST さきがけ）
11:00 ～ 11:15

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】
セッション2（一般講演2）
11:15 ～ 12:00 L会場 (207教室)

[1L04] Cu_2ZnSnS_4電極を用いたニトロベンゼンからアニリンへの電解合成
○久保 優樹[1]、上村 直[1,2]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学、2. JST-さきがけ）
11:15 ～ 11:30

[1L05] 太陽光水素製造を指向した Cu BiS電極の開発
○八杉 美晴[1]、上村 直[1,2]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学院、2. JST さきがけ）
11:30 ～ 11:45

[1L06] WO_3光電極反応による無機酸化剤の製造
○髙杉 壮一[1]、三石 雄悟[1]、佐山 和弘[1] （1. 産業技術総合研究所）
11:45 ～ 12:00

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】
セッション3（一般講演3）
13:30 ～ 14:15 L会場 (207教室)

[1L07] 促進酸化法による綿布および和紙の漂白
○落合 剛[1,2]、石川 洋輔[3]、名倉 俊成[3]、木村 悟隆[4] （1. 地方独立行政法人 神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC)、2. 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 光触媒国際研究センター、3. 日清紡テキスタイル株式会社 事業戦略室、4. 長岡技術科学大学大学院 工学研究科 生物機能工学専攻）
13:30 ～ 13:45

[1L08] フラックス法を用いた八面体型 $ZnRh_2O_4$光触媒の開発と光触媒活性
○鈴木 貴大[1]、上村 直[1,2]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学、2. JST さきがけ）
13:45 ～ 14:00

[1L09] CdS− CdSe複合量子ドットの光増感作用に対するZnSフィルター効果
○北園 馨[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）
14:00 ～ 14:15

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】
セッション4（一般講演4）
14:15 ～ 15:00 L会場 (207教室)

[1L10] ブラウンミラーライト型 Ca_2FeCoO_5超微粒子複合型光触媒の合成と光酸素発生活性
○辻 悦司[1]、南部 良輔[1]、渡辺 武之[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学）
14:15 ～ 14:30

[1L11] WO_3へのブラウンミラーライト型 Ca_2FeCoO_5の担持による水の光電気分解反応の促進
○出上 慶貴[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学）
14:30 ～ 14:45

[1L12] Molten salt synthesis of GaN photocatalyst using $LiNH_2$ as a solid nitrogen source
○Gani Purwiandono[1]、萬関 一広[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大院自然科技）
14:45 ～ 15:00

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】
セッション5（一般講演5）
15:00 ～ 15:45 L会場 (207教室)

[1L13] 含硫黄異種金属三核錯体とアルキルハライドとの反応の電気化学的評価
○石田 裕樹[1]、前田 友梨[1]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1]、西岡 孝訓[2] （1. 名古屋工業大学大学院工学研究科、2. 大阪市立大学大学院理学研究科）
15:00 ～ 15:15

[1L14] 水溶性$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ナノ粒子の光触媒活性に及ぼす粒子表面状態の影響
○瀧山 貴之[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院）

©公益社団法人 電気化学会

15:15 ～ 15:30

[1L15] ＤＮＡアプタマーを用いた光誘起電子移動系の構築

○中村 芙喜子[1]、石田 昭人[1] （1. 京都府立大学大学院）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

M会場

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】セッション1（一般講演1）

09:00 ～ 10:00 M会場 (208教室)

[1M01] 固体高分子形燃料電池電極触媒層の*In situ*および*Ex situ* TEM解析

○清水 貴弘[1]、矢口 紀恵[2]、上野 武夫[3] （1. 日本自動車研究所、2. 日立ハイテクノロジーズ、3. 山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター）

09:00 ～　09:15

[1M02] イオン液体/金属スパッタリングによる PtRu複合ナノ粒子の作製と電極触媒活性評価

○中島 光俊[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院）

09:15 ～　09:30

[1M03] 金属ナノ粒子表面のプロトン伝導設計に向けたプロトンダイナミクス解析

○福島 知宏[1]、村越 敬[1] （1. 北海道大学大学院理学研究院）

09:30 ～　09:45

[1M04] Pt-Co合金単結晶電極における水素発生反応の解析

○小林 駿[1,2]、飯山 明裕[3]、内田 裕之[2] （1. 山梨大学　医工農学総合教育部、2. 山梨大学　クリーンエネルギー研究センター、3. 山梨大学　燃料電池ナノ材料研究センター）

09:45 ～　10:00

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】セッション2（一般講演2）

10:00 ～ 11:00 M会場 (208教室)

[1M05] 電気化学質量分析による同位体存在下における水の電気化学還元反応プロセスの解明

○逢坂 凌[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学総合化学院、2. 北海道大学理学研究院）

10:00 ～　10:15

[1M06] ナノ構造電極における水素発生反応の同位体選択性変調

○南本 大穂[1]、村越 敬[1] （1. 北海道大学）

10:15 ～　10:30

[1M07] チオール単分子膜／金電極界面の超低波数表面増強ラマン観察

○稲垣 元春[1]、本林 健太[1]、池田 勝佳[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

10:30 ～　10:45

[1M08] 金ーチオール接合の界面構造と電子移動度の関係評価

○小林 祐大[1]、本林 健太[1]、池田 勝佳[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

10:45 ～　11:00

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】セッション3（一般講演3）

11:00 ～ 12:00 M会場 (208教室)

[1M09] 金属電析反応進行下におけるイオン液体の電極界面構造の直接観測

○芝村 悠平[1]、池田 勝佳[1]、本林 健太[1] （1. 名古屋工業大学 大学院）

11:00 ～　11:15

[1M10] Li塩添加によるイオン液体/Pt電極系の電位窓拡張と電極界面構造の相関

○岩橋 崇[1]、三輪 祐次郎[1]、山縣 雅紀[2]、石川 正司[2]、周 尉[3]、Kim Doseok[4]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学、2. 関西大学、3. 上海大学、4. Sogang大学）

11:15 ～　11:30

[1M11] **IV-SFG studies on the Li concentration dependence of interface structure of Pt/glyme-lithium solvate ionic liquids**

○斉 成紫[1]、岩橋 崇[1]、山口　征太郎[2]、藤田 正博[3]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学 、2. リンテック株式会社、3. 上智大学）

11:30 ～　11:45

[1M12] 中性子反射率測定によるイオン液体/電極界面の構造解析

○田村 和久[1]、阿久津 和宏[2] （1. 日本原子力研究開発機構、2. 総合科学研究機構　中性子科学センター）

11:45 ～　12:00

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】セッション4（一般講演4／特別講演）

13:00 ～ 14:00 M会場 (208教室)

[1M13] 高速周波数変調原子間力顕微鏡を用いたカルサイト結晶溶解過程の原子スケールその場観察

○福間 剛士[1] （1. 金沢大学）

13:00 ～　13:45

[1M14] 走査型プローブ顕微鏡を用いた水素発生反応における電極界面の観察

○古川 貴祥[1]、南本 大穂[1]、村越 敬[1] （1. 北海道大学）

©公益社団法人 電気化学会

13:45 ～ 14:00

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】セッション5（一般講演5）

14:00 ～ 15:00 M会場 (208教室)

[1M15] 末端ホスホリルコリン基およびスルホベタイン基をもつナノ構造分子膜の表面構造解析

○澤口 隆博[1]、黒澤 茂[1]、田中 睦生[2]（1. 産業技術総合研究所、2. 埼玉工業大学）

14:00 ～ 14:15

[1M16] ハロゲン官能基を有するポルフィリン誘導体の C-Cカップリングと構造制御

原口 龍星[1]、池田 侑磨[1]、○吉本 惣一郎[1]（1. 熊本大学）

14:15 ～ 14:30

[1M17] 水溶性分子カプセルを利用したナノグラフェン単分子膜の作製とナノ構造解析

○織口 咲[1]、吉沢 道人[2]、吉本 惣一郎[1]（1. 熊本大学大学院、2. 東京工業大学）

14:30 ～ 14:45

[1M18] アミロース―グラフェンコンポジット電極による重金属除去

○李 爽[1]、Guizani Mohktar[1]、伊藤 竜生[1]、上面 雅義[2]、船水 尚行[1]、川口 俊一[1]（1. 北海道大学、2. 日立化成株式会社）

14:45 ～ 15:00

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】セッション6（一般講演6）

15:00 ～ 16:00 M会場 (208教室)

[1M19] 単層グラフェンへの電気化学ドーピングとその電気化学的挙動の評価

○保田 諭[1]、田村 和久[1]、朝岡 秀人[1]、丹野 駿[2]、佐藤 祐輔[2]、加藤 優[2]、八木 一三[2]（1. 日本原子力研究開発機構、2. 北海道大学）

15:00 ～ 15:15

[1M20] ホウ素ドープダイヤモンド電極の電気化学的酸化過程における*in situ* ATR-IR観測

○生越 大河[1]、笠原 誠司[2]、池宮 範人[2]、栄長 泰明[2]、星 永宏[1]、中村 将志[1]（1. 千葉大院工、2. 慶應義塾大院理工）

15:15 ～ 15:30

[1M21] 軟 X線分光測定による白金表面への酸素種の吸着脱離の観察

○石原 知子[1,2]、堀川 裕加[2,3]、加藤 優[1,2]、徳島 高[2]、大浦正樹[1,2]、八木 一三[1,2]（1. 北大 院 地球環境科学、2. 理研放射光科学研究センター、3. 山口大 院 創成科学）

15:30 ～ 15:45

[1M22] Au(111)表面上に形成された Pd原子層における酸素吸着構造決定

○増田 卓也[1]、脇坂 祐輝[2]、近藤 敏啓[3]、田 旺帝[4]、朝倉 清高[2]、魚崎 浩平[1]（1. 物質・材料研究機構、2. 北海道大学、3. お茶の水女子大学、4. 国際基督教大学）

15:45 ～ 16:00

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】セッション7（一般講演7）

16:00 ～ 16:45 M会場 (208教室)

[1M23] 疎水性カチオンによる Pt電極上の ORR高活性化と固液界面構造への影響

○久米田 友明[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大学）

16:00 ～ 16:15

[1M24] アルカン修飾による Pt単結晶電極の ORR高活性化

○和田 直也[1]、久米田 友明[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大院工）

16:15 ～ 16:30

[1M25] 疎水性物質で修飾した Pt_3Co単結晶電極の酸素還元活性

○大島 立寛[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大院工）

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月25日(火)

N会場

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】 セッション1（一般講演1）

09:30 ～ 10:00 N会場 (210教室)

[1N01] 電解重合膜中への酵素-金ナノ粒子複合体の包括固定化と電子移動特性

○土屋 光範[1]、大川 祐輔[1]、柴 史之[1] （1. 千葉大学）

09:30 ～ 09:45

[1N02] 電子線グラフト重合法を用いた多孔質炭素へのアズール修飾および電気化学評価

○鈴木 遼[1]、寶田 達也[1]、東條 敏史[1]、相川 達男[2]、四反田 功[1,3]、近藤 剛史[1,3]、湯浅 真[1,3] （1. 東理大理工、2. 住友金属鉱山株式会社、3. 東理大総研）

09:45 ～ 10:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】 セッション2（一般講演2）

10:00 ～ 11:00 N会場 (210教室)

[1N03] 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(3)

○内藤 久実[1]、丸本 健志[2]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1] （1. 名古屋工業大学大学院、2. 名古屋工業大学）

10:00 ～ 10:15

[1N04] メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイス

○樋口 昌芳[1]、藤井 幸男[1] （1. 物質・材料研究機構）

10:15 ～ 10:30

[1N05] カーボンナノチューブを導入したポリアクリル酸ゲルアクチュエータの動作特性(2)

○小林 堅亮[1]、内藤 久実[1]、高田 主岳[1] （1. 名古屋工業大学・工学研究科・生命応用化学専攻）

10:30 ～ 10:45

[1N06] ホウ素ドープダイヤモンド電極上における $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$酸化還元系の *in situ* ATR-IR観測

○鴨志田 尚輝[1]、池宮 範人[1]、星 永宏[2]、中村 将志[2]、栄長 泰明[1,3] （1. 慶應義塾大学、2. 千葉大学、3. JST-ACCEL）

10:45 ～ 11:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】 セッション3（一般講演3）

11:00 ～ 12:00 N会場 (210教室)

[1N07] 写真化学的手法によって得られる金-銀中空ナノ構造体の生成過程(2)

○古谷 聡司[1]、大川 祐輔[2]、柴 史之[2] （1. 千葉大学大学院融合理工学府、2. 千葉大学大学院融合理工学府工学研究院）

11:00 ～ 11:15

[1N08] 濃硫酸中の二酸化硫黄の電極酸化反応

○今林 慎一郎[1]、西嶋 陽之[1]、野村 幹弘[1]、田中 伸幸[2]、久保 真治[2] （1. 芝浦工業大学工学部、2. 日本原子力研究開発機構）

11:15 ～ 11:30

[1N09] ポテンシャルスイープクーロメトリー法によるレドックスフロー電池炭素電極の評価

○佐藤 縁[1]、根岸 明[1]、大平 昭博[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1N10] ミクロ孔サイズの構造特異的電気二重層が界面電子移動速度に与える影響

○中西 聖嗣[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、中西 和樹[2]、山本 雅博[3]、加納 健司[1] （1. 京都大学大学院農学研究科、2. 京都大学大学院理学研究科、3. 甲南大学理工学部）

11:45 ～ 12:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】 セッション4（一般講演4）

13:00 ～ 14:00 N会場 (210教室)

[1N11] 2-アミノエタンチオールの金電極への吸着特性評価

○飯田 香苗[1]、稲吉 凛香[2]、内藤 久実[1]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1] （1. 名古屋工業大学大学院工学研究科、2. 名古屋工業大学工学部）

13:00 ～ 13:15

[1N12] グラファイトに吸着したアルキルビオロゲンの電気化学挙動

○畑野 朱音[1]、岡島 武義[1]、北村 房男[1] （1. 東京工業大学）

13:15 ～ 13:30

[1N13] 特異吸着アニオンおよびアニオン性 SAMとの静電的相互作用によるビオロゲン類の高感度検出

○西山 勝彦[1]、園田 涼[1]、中山 晴菜[1]、鶴田 敬祐[1]、吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学）

13:30 ～ 13:45

[1N14] ビオロゲンを電気化学プローブとした Nafion膜のミクロ構造および膜厚依存性解明へのアプローチ

○綾部 達也[1]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大院工）

13:45 ～ 14:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

©公益社団法人 電気化学会

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】
セッション5（一般講演6）
14:00 ～ 14:15 N会場 (210教室)

[1N15] 酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応
○桑原 彬任[1]、神谷 和秀[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]（1. 大阪大学）
14:00 ～ 14:15

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用
【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】
セッション7（特別講演1）
14:15 ～ 15:00 N会場 (210教室)

[1N16] 有機半導体 p-n接合体光触媒の高効率化
○長井 圭治[1]、Mohd-Fairus Ahmad[1]、阿部 敏之[2]（1. 東京工業大学、2. 弘前大学）
14:15 ～ 15:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用
【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】
セッション8（一般講演7）
15:00 ～ 16:00 N会場 (210教室)

[1N17] 水からの高効率な過酸化水素生成を目指した金属酸化物修飾電極の開発
○宮瀬 雄太[1,2]、井口 翔之[2]、三石 雄悟[2]、郡司 天博[1]、佐山 和弘[1,2]（1. 東京理科大学、2. 産業技術総合研究所）
15:00 ～ 15:15

[1N18] 電解法による Pd-Co二元触媒の作製と酸素還元特性
○籠宮 拓[1]、岡島 武義[1]、北村 房男[1]（1. 東京工業大学）
15:15 ～ 15:30

[1N19] Coドープした電解二酸化マンガンの酸素反応に対するバイファンクショナル性
○猪原 大二郎[1]、森井 圭[1]、中山 雅晴[1]、藤井 康浩[2]（1. 山口大学大学院、2. 東ソー（株）無機材料研）
15:30 ～ 15:45

[1N20] Pd系金属間化合物ナノ粒子の電極触媒活性
○郡司 貴雄[1,2]、Noh Seung[3]、安藤 風馬[2]、Byungchan Han[3]、大坂 武男[2]、田邉 豊和[2]、松本 太[2]（1. 電気通信大学、2. 神奈川大学、3. Yonsei University）
15:45 ～ 16:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用
【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】
セッション9（一般講演8）
16:00 ～ 17:00 N会場 (210教室)

[1N21] Photoelectron Spectroscopic Studies of Immersed Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers on Au
○ウォン レイモンド[1]、横田 泰之[1]、脇坂 暢[2]、犬飼 潤治[3]、金 有洙[1]（1. 理化学研究所、2. 富山県立大学、3. 山梨大学）
16:00 ～ 16:15

[1N22] 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(3)
○安藤 風馬[1]、田邉 豊和[1]、郡司 貴雄[1]、金子 信吾[1]、大坂 武男[1]、松本 太[1]（1. 神奈川大学）
16:15 ～ 16:30

[1N23] 酸素発生反応のための金クラスター担持 LDHナノシートにおける電極触媒特性
○北野 翔[1]、山内 美穂[1]（1. 九州大学）
16:30 ～ 16:45

[1N24] 塩化物イオン存在下での金属酸化物および複合酸化物の塩素/酸素発生特性
○岡田 拓弥[1]、上田 祐司[1]、小早川 民江[1]、阿部 光[1,2]、若林 徹[2]、中山 雅晴[1]（1. 山口大学大学院創成科学研究科、2. 株式会社ナカボーテック）
16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

A会場

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】
セッション8（一般講演5）
10:00 ～ 10:45 A会場 (101教室)

[2A01] 二酸化炭素の電解固定化によるα-位に官能基を有するカルボン酸の合成
○仙北 久典[1]、酒井 香奈枝[1]、福井 章洋[1]、佐藤 悠介[1]、峯村 嘉一[1]、山内 雄介[1]、高桑 茉由[1]、原 正治[1] （1. 北海道大学）
10:00 ～ 10:15

[2A02] ベンゼンの電解酸化重合条件の検討と重合膜の構造解析
○伊藤 亘[1]、森 翔太[2]、田嶋 稔樹[1,2]、石崎 貴裕[1,2] （1. 芝浦工業大学大学院理工学研究科、2. 芝浦工業大学工学部）
10:15 ～ 10:30

[2A03] Dibenzo-7-phophanorbornadieneを用いた遷移金属リン化物の電解合成とプロトン還元触媒への応用
○信田 尚毅[1]、Buss Joshua[1]、Agapie Theodor[1] （1. カリフォルニア工科大学）
10:30 ～ 10:45

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】
セッション9（招待講演2）
10:45 ～ 11:15 A会場 (101教室)

[2A04] 電解グリコシル化を用いた環状オリゴ糖合成への挑戦
○野上 敏材[1]、マンモデ スジット[1]、田部 七大[1]、加藤 萌子[1]、山本 崇史[1]、伊藤 敏幸[1] （1. 鳥取大学）
10:45 ～ 11:15

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】
セッション10（特別講演3）
11:15 ～ 12:00 A会場 (101教室)

[2A05] プロトン移動共役型電子移動反応の有機電気化学測定
○宇野 文二[1] （1. 岐阜薬科大学）
11:15 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

B会場

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション7（一般講演7）

09:00 ～ 10:00 B会場 (103教室)

[2B01] 層状複水酸化物の新規合成法の検討とそのイオン伝導度の解析

○山田 裕久[1]、谷口 雄介[1]、岡本 悠介[1]、前田 和樹[2]、三枝 栄子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学株式会社）

09:00 ～ 09:15

[2B02] 反応性スパッタリング法により作製したAlN薄膜の水素透過性の評価

○齋藤 美玖[1]、青木 芳尚[1]、朱 春宇[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

09:15 ～ 09:30

[2B03] Tysonite型固体電解質の伝導特性(2)

○長谷川 一磨[1]、嶺重 温[1]、辻岡 拓真[1]、矢澤 哲夫[1] （1. 兵庫県立大学）

09:30 ～ 09:45

[2B04] アルカリ土類置換 CeF_3固体電解質における F^-伝導度とその構造の関係

○栴檀 祐暉[1]、松原 英一郎[1] （1. 京都大学大学院）

09:45 ～ 10:00

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション8（一般講演8）

10:00 ～ 11:00 B会場 (103教室)

[2B05] ランタンシリケート多結晶の中温域伝導度と活性化エネルギー

○八木 彩月[1]、嶺重 温[1]、早川 光[1]、矢澤 哲夫[1] （1. 兵庫県立大学）

10:00 ～ 10:15

[2B06] ランタンシリケート薄膜を用いた中温作動SOFC/SOEC特性

○百相 瑞貴[1]、嶺重 温[1]、小林 美緒[1]、矢澤 哲夫[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

10:15 ～ 10:30

[2B07] フッ素ドープ系 B型炭酸アパタイトのイオン伝導特性に及ぼす一価カチオンの影響

○米本 秀生[1]、菅野 康仁[1]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学）

10:30 ～ 10:45

[2B08] レーザーアブレーション法による $ATiO_3$(A = Sr, Ca)薄膜の作製と伝導特性

○山田 竜也[1]、猪石 篤[1]、石原 達己[1,2] （1. 九州大学、2. I2CNER）

10:45 ～ 11:00

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション9（一般講演9）

11:00 ～ 11:30 B会場 (103教室)

[2B09] 安定化ジルコニアの機械的特性に及ぼす不純物の影響

○梅村 仁美[1]、渡辺 智[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1] （1. 東北大学大学院環境科学研究科）

11:00 ～ 11:15

[2B10] $CoFe_2O_4$添加 CeO_2-ZrO_2系酸化物の酸素吸放出能と表面交換反応

○菅原 蓉子[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

11:15 ～ 11:30

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション10（特別講演）

11:30 ～ 12:00 B会場 (103教室)

[2B11] 固体内酸素種の電気化学的レドックス　ー Co-doped Li_2Oを中心にー

○工藤 徹一[1] （1. 東京大学）

11:30 ～ 12:00

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション11（一般講演10）

13:00 ～ 13:45 B会場 (103教室)

[2B12] ペロブスカイト型ニッケル酸化物の電荷均一・不均一相における酸素発生触媒特性

○内村 祐[1]、山田 幾也[1]、八木 俊介[2]、池野 豪一[1] （1. 大阪府立大学、2. 東京大学）

13:00 ～ 13:15

[2B13] ペロブスカイト型酸素発生触媒における「四重化効果」

○山田 幾也[1]、高松 晃彦[1]、浅井 海成[1]、小槻 日出夫[1]、白川 拓人[1]、内村 祐[1]、池野 豪一[1]、河口 彰吾[2]、和田 光平

©公益社団法人 電気化学会

[3]、八木 俊介[4] （1. 大阪府立大学、2. (公財)高輝度光科学研究センター、3. 冨士ダイス(株)、4. 東京大学）

13:15 ～ 13:30

[2B14] マイクロ波アシスト湿式法による $Na_5DySi_4O_{12}$系固体電解質の合成

○寺田 光希[1]、高瀬 聡子[2]、清水 陽一[2] （1. 九州工業大学大学院工学府、2. 九州工業大学大学院）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

C会場

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション10（一般講演8）

09:30 ～ 10:15 C会場 (AV講義室)

[2C01] SECM-ELISA法を用いた細胞から産出されるAGEs評価

○髙橋 雄太郎[1]、佐藤 輝弥[1]、星 宏良[2]、葛西 重信[1] （1. 東北工業大学、2. 株式会社機能性ペプチド研究所）

09:30 ～ 09:45

[2C02] 電気化学的手法を用いた POD活性イメージング評価

○熊谷 龍馬[1]、佐藤 輝弥[1]、岡崎 歩[1]、岡部 嘉慰[1]、井上 久美[2]、伊野 浩介[2]、末永 智一[2]、葛西 重信[1] （1. 東北工業大学、2. 東北大学）

09:45 ～ 10:00

[2C03] 電気化学デバイスを用いたハイドロゲル電解析出と細胞培養への応用

○伊野 浩介[1]、平 典子[1]、梨本 裕司[1]、珠玖 仁[1] （1. 東北大学）

10:00 ～ 10:15

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション11（一般講演9）

10:15 ～ 11:15 C会場 (AV講義室)

[2C05] スルーホール型電気化学センシングデバイスを用いた免疫細胞の呼吸バースト評価

○佐藤 佑咲[1]、木内 亮太[2]、渡辺 善幸[3]、葛西 重信[1] （1. 東北工業大学、2. 東北大学、3. 山形県工業技術センター）

10:30 ～ 10:45

[2C06] 心筋特異的受容体刺激応答の2D-SPR観察による幹細胞の心筋分化評価

○河島 栞[1]、篠原 寛明[2]、清水 憩[1]、須加 実[2] （1. 富山大学大学院理工学教育部、2. 富山大学大学院理工学研究部）

10:45 ～ 11:00

[2C07] Monitoring of the anti-allergic effect of glycyrrhizic acid to RBL-2H3 cell by using 2D-SPR imaging

○楊 霖[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学大学院生命融合教育部）

11:00 ～ 11:15

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション12（一般講演10）

11:15 ～ 12:00 C会場 (AV講義室)

[2C08] 神経突起伸長過程におけるアクチンフィラメント発達の2次元 SPR観察

○屋敷 尚汰[1]、篠原 寛明[2]、須加 実[2] （1. 富山大学大学院理工学教育部、2. 富山大学大学院理工学研究部）

11:15 ～ 11:30

[2C09] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いたエンドサイトーシスの観察

○宮本 貴史[1]、周 緑殊[1,2]、東 宏樹[1,2]、福間 剛士[1,2]、高橋 康史[1,2] （1. 金沢大学理工研究域電子情報学系、2. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

11:30 ～ 11:45

[2C10] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（ SICM）を用いた細胞表面上エクソソーム計測

○東 宏樹[1]、吉田 孟史[2,3]、周 緑殊[1,3]、宮本 貴史[1]、華山 力成[2,3]、福間 剛士[1,3]、高橋 康史[1,3] （1. 金沢大学理工研究域電子情報学系、2. 金沢大学医学保健学域免疫学、3. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

11:45 ～ 12:00

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション13（一般講演11）

13:00 ～ 14:00 C会場 (AV講義室)

[2C11] [Ni-Fe]ヒドロゲナーゼの水素発生反応における電子供与体との電子移動測定

○相川 智洋[1]、早崎 詩織[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学）

13:00 ～ 13:15

[2C12] 光増感剤-電子伝達体-酵素ヒドロゲナーゼを連結したITO電極を用いた光水素発生反応

○岡上 大翔[1]、若林 健太[1]、井上 智裕[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学生命理工学院）

13:15 ～ 13:30

[2C13] セルロースの官能基が Au電極上における特異的電気化学酸化挙動に及ぼす影響

○菅野 康仁[1]、米沢 柚香[1]、King Alistair[2]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学、2. ヘルシンキ大学）

13:30 ～ 13:45

[2C14] NADPH単分子層の構築と電極との直接電子移動による酸化還元反応

○安藤 宏直[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学）

13:45 ～ 14:00

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション14（一般講演12）

14:00 ～ 15:00 C会場 (AV講義室)

©公益社団法人 電気化学会

[2C15] 水素による二酸化炭素の生物電気化学的還元法とギ酸生成システムの構築

○足立 大宜[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、加納 健司[1] （1. 京大院農）

14:00 ～ 14:15

[2C16] FAD依存性グルコース脱水素酵素電極反応に及ぼす電解質の影響

○辻村 清也[1]、安立 翼[1] （1. 筑波大）

14:15 ～ 14:30

[2C17] エポキシ基修飾 MgO鋳型炭素へのグルコース脱水素酵素およびナフトキノングリシドールの修飾固定化法の検討

○加藤 貴尚[1]、星 芳直[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学大学院理工学研究科先端化学専攻、2. 東京理科大学総合研究科）

14:30 ～ 14:45

[2C18] バイオ燃料電池をリアクターとして用いるガラクタル酸生産

○阿部 隼人[1]、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] （1. 東京農工大院工、2. 東京大院農）

14:45 ～ 15:00

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション15（一般講演13）

15:00 ～ 16:00 C会場 (AV講義室)

[2C19] カビ由来 FADグルコース脱水素酵素ーセロビオース脱水素酵素シトクロムドメイン融合酵素を用いた直接電子移動型グルコースセンサーの構築

○伊藤 広平[1]、奥田 順子[2]、森 一茂[2]、小嶋 勝博[2]、津川 若子[1]、早出 広司[2,3] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. 有限会社アルティザイム・インターナショナル、3. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University）

15:00 ～ 15:15

[2C20] フルクトース脱水素酵素変異体による直接電子移動型酵素電極反応の解析

○戒田 優也[1]、日比野 佑哉[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、加納 健司[1] （1. 京大院農）

15:15 ～ 15:30

[2C21] 擬直接電子移動能を有する脱水素酵素化グルコース酸化酵素を用いたセンサーの開発

○鈴木 ななみ[1]、畑田 実香[1]、Loew Noya[2]、高橋 由香[3]、奥田 順子[3]、森 一茂[3]、津川 若子[1]、早出 広司[2,3] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University、3. 有限会社アルティザイム・インターナショナル）

15:30 ～ 15:45

[2C22] 炎症マーカー CRPの検出を目指した新規イムノセンシング素子の開発と機能評価

○本橋 早紀[1]、木村 勇斗[1]、小嶋 勝博[2]、津川 若子[1]、早出 広司[3]、浅野 竜太郎[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. 有限会社アルティザイム・インターナショナル、3. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

D会場

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション7（一般講演4）

10:15 ～ 11:00 D会場 (大講義室Ｂ)

[2D01] TiO_2/MnO_2複合電極の光電気化学キャパシタ特性

○鈴木 真[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、坂口 裕樹[2,3] （1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター）

10:15 ～ 10:30

[2D02] コバルトナノワイヤーキャパシタ電極の作製と物性

○馬郡 あおい[1]、村松 大輔[2]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院、2. (株)巴川製紙所）

10:30 ～ 10:45

[2D03] *In-situ* EISによる LTO負極を用いたリチウムイオンキャパシターの電気化学インピーダンス解析

○佐藤 和寧[1]、星 芳直[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院）

10:45 ～ 11:00

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション8（特別講演4）

11:00 ～ 11:45 D会場 (大講義室Ｂ)

[2D04] レドックス化合物と多孔質炭素とのナノレベルでの複合化による電気化学キャパシタ電極の高性能化

○糸井 弘行[1] （1. 愛知工業大学）

11:00 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

E会場

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション16（一般講演16）

09:00 ～ 10:00 E会場 (レクチャーホール)

[2E01] Mg二次電池用スピネル型正極材料 $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$の電池特性と平均・電子・局所構造の組成依存

○一山 舞[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

09:00 ～ 09:15

[2E02] Li,Mg二次電池正極材料 Li_2VO_3,Mg_2VO_3の合成および電池特性と結晶・電子構造解析

○長田 寛太[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

09:15 ～ 09:30

[2E03] マグネシウム二次電池正極材料 $Mg_2Mo_{3-x}M_xO_8$ (M=Nb, Ti, Ta)の化学組成の検討と正極特性の評価及び結晶構造解析

○中村 雄太[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

09:30 ～ 09:45

[2E04] マグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x}M_xO_4$ (M=Mn, Ni)系酸化物の第一原理計算を用いた結晶構造と電子状態の解明

○石橋 千晶[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

09:45 ～ 10:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション17（一般講演17）

10:00 ～ 11:00 E会場 (レクチャーホール)

[2E05] Mg二次電池用電解液設計及びその場赤外分光法を用いた析出溶解機構の解明

○宗 健也[1]、万代 俊彦[2]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京、2. 岩手大学）

10:00 ～ 10:15

[2E06] イオン液体中の Mg電析挙動に及ぼす双性イオンの添加効果(IV) - Mgの電析に及ぼすカチオン構造の効果-

○上村 麻由[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] （1. 上智大学大学院）

10:15 ～ 10:30

[2E07] Influence of Organic Additives on Zn Dendrite prevention in Zn secondary batteries

○アザグラジャン ムカンナン[1]、伊藤 隆[1] （1. 東北大学）

10:30 ～ 10:45

[2E08] Hierarchically porous N-doped carbon for electrocatalysts of Zinc-air batteries

○金 清[1]、朱 春宇[2]、青木 芳尚[2]、幅崎 浩樹[2] （1. 北海道大学 総合化学院、2. 北海道大学 工学院）

10:45 ～ 11:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション18（一般講演18）

11:00 ～ 12:00 E会場 (レクチャーホール)

[2E09] Zn/MnO_2アルカリ二次電池における MnO_2正極に関する研究

○高島 裕二[1]、宮崎 晃平[1]、宮原 雄人[1]、福塚 友和[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院工学研究科）

11:00 ～ 11:15

[2E10] アルカリ電解液におけるカーボン酸化に対する過酸化水素の影響

○池澤 篤憲[1,3]、宮崎 晃平[2,1]、宮原 雄人[2,1]、福塚 友和[2,1]、安部 武志[2,1] （1. 京都大学大学院　工学研究科、2. 京都大学大学院　地球環境学堂、3. 現　東京工業大学　物質理工学院）

11:15 ～ 11:30

[2E11] グラファイトシェル鉄ナノ粒子の作製と鉄/空気電池への応用

○浅見 健太[1]、Tan Wai Kian[1]、河村 剛[1]、武藤 浩行[1]、林 和志[2]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学、2. 株式会社　神戸製鋼所）

11:30 ～ 11:45

[2E12] 複合金属酸化物ナノシートを用いた酸素電極触媒の設計

○中村 亮太[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学大学院工学府）

11:45 ～ 12:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション19（一般講演19）

13:00 ～ 14:00 E会場 (レクチャーホール)

[2E13] MnO_2ナノシートを基質とする Li空気電池正極触媒の高活性化に向けた取り組み

○齋藤 守弘[1]、三上 拳斗[1]、林 義哉[1]、石井 駿也[1]、石川 太郎[1]、城石 英伸[2] （1. 東京農工大学、2. 東京高専）

13:00 ～ 13:15

©公益社団法人 電気化学会

[2E14] 鉄フタロシアニン系触媒による高活性な酸素還元反応の実現

○阿部 博弥[1]、平井 祐太郎[1]、野崎 浩平[1]、末永 智一[1]、藪 浩[1] （1. 東北大学）

13:15 ～ 13:30

[2E15] 可逆空気電極触媒としての $NiCo_2O_4$系スピネル酸化物の酸素還元・放出特性

○横江 健次[1,2]、猪石 佑以子[1]、草場 一[1]、石原 達己[1,2] （1. 九州大学、2. I2CNER）

13:30 ～ 13:45

[2E16] $NiCo_2O_4$系スピネル酸化物の亜鉛－空気二次電池の空気極特性と繰り返し特性

○草場 一[1]、猪石 佑以子[1]、山中 梓[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学）

13:45 ～ 14:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション20（一般講演20）

14:00 ～ 15:00 E会場 (レクチャーホール)

[2E17] 電位規制条件におけるリチウム空気電池の放電特性

○楠元 崇孔[1]、西岡 季穂[1]、森本 航太[1]、神谷 和秀[1]、志賀 亨[2]、長谷 陽子[2]、中西 周次[1] （1. 大阪大学、2. （株）豊田中央研究所）

14:00 ～ 14:15

[2E18] 窒素ドープカーボンを用いた酸素電極の特性

○立花 直樹[1,2]、湯川 泰之[1]、川口 雅弘[1]、島ノ江 憲剛[2] （1. 東京都立産業技術研究センター、2. 九州大学）

14:15 ～ 14:30

[2E19] シームレス活性炭を用いたリチウム空気電池における触媒の効果

○畠山 義清[1]、神倉 貴洋[1]、掛川 将[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大学、2. アイオン）

14:30 ～ 14:45

[2E20] 触媒層構造制御による低白金 PEFCの検討

○宇田 圭佑[1]、野田 志云[1,2]、永山 まゆみ[1,3]、佐々木 一成[1,2,3,4]、林 灯[1,2,3,4,5] （1. 九州大学、2. 水素センター、3. 九州大学共進化社会システム創生拠点、4. 次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学エネルギー研究教育機構）

14:45 ～ 15:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション21（一般講演21）

15:00 ～ 16:00 E会場 (レクチャーホール)

[2E21] 酸修飾カーボンブラックの固体高分子形燃料電池触媒層への利用

○吉原 崚[1]、藤ヶ谷 剛彦[1,2,3,4] （1. 九大院工、2. WPI-I2CNER、3. JST-さきがけ、4. 九大CMS）

15:00 ～ 15:15

[2E22] カーボンブラックに対する高分子被覆の触媒活性および耐久性に対する効果

○藤ヶ谷 剛彦[1,2,3,4]、中山 麗[1,2]、ワラツンガ ダンミカ[1,2]、サミンディ ジャヤウィクラマ[1,2] （1. 九大院工、2. WPI-I2CNEr、3. JSTさきがけ、4. 九大分子システム科学）

15:15 ～ 15:30

[2E23] $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$薄膜の作製と酸素還元活性の評価

青木 芳尚[1]、○高世 健太郎[1]、Kowalski Damian[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

15:30 ～ 15:45

[2E24] ポリドーパミンコンポジット膜の作製と焼成による触媒電極への応用

○野崎 浩平[1]、阿部 博弥[1]、熊谷 明哉[1]、末永 智一[1]、藪 浩[1] （1. 東北大学）

15:45 ～ 16:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション22（一般講演22）

16:00 ～ 17:00 E会場 (レクチャーホール)

[2E25] 還元媒体としてのポリオキソメタレート組成がレドックスフロー PEFC性能に及ぼす影響

○大城 悠希[1]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1] （1. 京都大学）

16:00 ～ 16:15

[2E26] 液相法による硫酸水素塩-ヘテロポリ酸複合体の作製と中温無加湿燃料電池への適用

○松原 直大[1]、前川 啓一郎[1]、ジョ ゼイ ヤ[1]、河村 剛[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

16:15 ～ 16:30

[2E27] Mg-Al系層状複水酸化物を固体電解質に用いたアンモニア水燃料電池の構築

○石山 翔[1]、ロゼロ-ナバロ ナタリ カロリーナ[2]、三浦 章[2]、忠永 清治[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

16:30 ～ 16:45

[2E28] チタン-マンガン系レドックスフロー電池におけるタングステン酸化物担持電極の特性評価

○池上 雄大[1]、橋本 康一[1]、花房 慶[1]、董 雍容[1]、大矢 正幸[1]、森内 清晃[1]、重松 敏夫[1]、宮原 雄人[2]、山田 泉[2]、宮崎

©公益社団法人 電気化学会

晃平[2]、福塚 友和[2]、稲澤 信二[2]、安部 武志[2] （1. 住友電気工業株式会社、2. 京都大学）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

F会場

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション23（一般講演23）
09:00 ～ 10:00 F会場 (大講義室Ａ)

[2F01] 層間を有する高分散性エッジ剥離黒鉛への硫黄導入法の検討とその LiS電池正極としての応用

○上杉 奈菜美[1]、片山 祐[1]、野里 省二[2]、中谷 博之[2]、上野 和英[3]、堤 宏守[1] （1. 山口大学大学院、2. 積水化学工業株式会社、3. 横浜国立大学）

09:00 ～ 09:15

[2F02] 多硫化リチウム難溶性電解液を用いたリチウム硫黄電池における多硫化リチウム溶解度と電池特性の関係性

○柳 逸人[1]、安藤 歩未[1]、仲西 梓[1]、小畑 健造[1]、松前 義治[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[2F03] 初期充電過程が Li-S電池に及ぼす影響と Li_2S-炭素複合正極の高エネルギー密度化

○清田 大勝[1]、李 喆[1]、松前 義治[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

09:30 ～ 09:45

[2F04] 固体 NMRを用いたバナジウム多硫化物正極の構造変化解析

○下田 景士[1]、小金井 寿人[2]、竹内 友成[2]、村上 美和[1]、栄部 比夏里[2]、小林 弘典[2]、松原 英一郎[3] （1. 京都大学産官学連携本部、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学大学院工学研究科）

09:45 ～ 10:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション24（一般講演24）
10:00 ～ 11:00 F会場 (大講義室Ａ)

[2F05] リチウム電池用3DOMポリベンゾイミダゾールセパレータの作製および電気化学特性評価

○清水 雄斗[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

10:00 ～ 10:15

[2F06] 水系リチウム塩濃厚電解液の二価カチオン塩添加効果と電池適用

○近藤 慎司[1]、寺田 尚志[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

10:15 ～ 10:30

[2F07] グライムーマグネシウム塩錯体の低融点化と電気化学特性

○獨古 薫[1,2]、鈴木 聡真[1]、橋本 慧[1]、THOMAS Morgan L[1]、万代 俊彦[3]、都築 誠二[4]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学、2. 京都大学ESICB、3. 岩手大学、4. 産業技術総合研究所）

10:30 ～ 10:45

[2F08] Tetrahalogeno-ferrate(III)を錯アニオンとする溶媒和イオン液体の特性評価及び機能性電解質への応用

○検見崎 裕太[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1]、上野 和英[2] （1. 山口大学大学院、2. 横浜国立大学）

10:45 ～ 11:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション25（一般講演25）
11:00 ～ 12:00 F会場 (大講義室Ａ)

[2F09] グライム系電解液における置換ボレート塩の添加効果

○清水 杏弥[1]、嵯峨根 史洋[1]、昆野 昭則[1]、金村 聖志[2] （1. 静岡大学、2. 首都大学東京）

11:00 ～ 11:15

[2F10] 水晶振動子マイクロバランス（ QCM）を用いた電解液等の微量試料の新規粘度測定法

近藤 充洋[1]、林 良和[1]、○田中 康隆[1] （1. 静岡大学）

11:15 ～ 11:30

[2F11] ボロキシン骨格を有する超分子電解質の合成と評価（ IV） -イオン伝導度に及ぼすイオン液体の効果-

○上宮 瑞央[1]、竹岡　裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] （1. 上智大学大学院）

11:30 ～ 11:45

[2F12] 新規有機イオン性柔粘性結晶の合成と電解質としての評価(IV)
-諸特性に及ぼす Li塩の効果-

○山口 駿[1]、山田 大雅[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] （1. 上智大学大学院）

11:45 ～ 12:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション26（一般講演26）
13:00 ～ 14:00 F会場 (大講義室Ａ)

[2F13] 5V級 Liイオン二次電池に向けた新規イミダゾリウム系イオン液体の設計

○本多 礼於那[1]、柿部 剛史[1]、中村 龍哉[1]、岸 肇[1] （1. 兵庫県立大学）

©公益社団法人 電気化学会

13:00 ～ 13:15

[2F14] 水溶液系イオン交換法による Li4SnS4-Li3SbS4系リチウムイオン伝導体の調製と特性評価

○小久保 拓実[1]、松田 麗子[1]、Nguyen Huu Huy Phuc[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

13:15 ～ 13:30

[2F15] 液相加振法によって調製した Li_2S-P_2S_5-LiI系固体電解質の乾燥条件と導電率

○山本 常春[1]、Nguyen Huu Huy Phuc[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

13:30 ～ 13:45

[2F16] Fe-P-S正極を用いた全固体リチウム二次電池の充放電特性

○小林 美咲[1]、藤井 雄太[1]、ロゼローナバロ ナタリー カロリーナ[2]、三浦 章[2]、忠永 清治[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

13:45 ～ 14:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション27（一般講演27）

14:00 ～ 15:00 F会場 (大講義室A)

[2F17] $Li_{10}GeP_2S_{12}$固体電解質を用いた全固体電池正極複合体構造制御と電気化学評価

○山田 悠斗[1]、堀 智[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、菅野 了次[1] （1. 東京工業大学 ）

14:00 ～ 14:15

[2F18] **Li_2MnO_3エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池の反応機構**

○引間 和浩[1]、鈴木 耕太[1,2]、平山 雅章[1,2]、田村 和久[3]、菅野 了次[1,2] （1. 東京工業大学 物質理工学院、2. 東京工業大学 全固体電池研究ユニット、3. 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター）

14:15 ～ 14:30

[2F19] $LiTi_2O_4$エピタキシャル薄膜を利用した全固体 Li電池における Liイオン伝導特性制御

○小林 安貴[1]、西尾 和記[1]、中村 直人[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1] （1. 東工大物質理工、2. JSTさきがけ）

14:30 ～ 14:45

[2F20] **全固体リチウムイオン電池の電極活物質/固体電解質界面のイオン移動**

○永山 晶子[1]、水間 淳平[1]、中西 泰紀[1]、高田 啓二[1] （1. 関西大学）

14:45 ～ 15:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション28（一般講演28）

15:00 ～ 16:00 F会場 (大講義室A)

[2F21] $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ 上における Liの析出溶解反応に及ぼす温度と圧力の影響

○本山 宗主[1]、田中 佑樹[1]、山本 貴之[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学）

15:00 ～ 15:15

[2F22] Li/P比の異なるアモルファス Li-P-Oを用いた5V級全固体薄膜電池の電気化学挙動

○竹内 あゆみ[1]、山本 貴之[1]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学）

15:15 ～ 15:30

[2F23] LASERプリント法を用いた $LiCoO_2$薄膜型全固体電池作製

○緒方 康平[1]、吉田 有希[1]、園山 範之[1] （1. 名古屋工業大学院）

15:30 ～ 15:45

[2F24] エアロゾルデポジション法で形成した $LiCoO_2$-Li_3BO_3コンポジット/酸化物固体電解質界面の電気化学特性に対する熱処理の効果

○櫛田 洋輔[1]、木村 豪志[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

15:45 ～ 16:00

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション29（一般講演29）

16:00 ～ 17:00 F会場 (大講義室A)

[2F25] 溶媒和イオン液体含有複合正極用いた全固体電池の作製と評価

○本望 勝也[1] （1. 首都大学東京大学院）

16:00 ～ 16:15

[2F26] 4V級全固体リチウムポリマー電池のためのリチウム塩の検討

○塚 秋乃[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

16:15 ～ 16:30

[2F27] 酸化物ナノ粒子複合型ポリオキセタン電解質の(電気) 化学的特性評価

○磯部 竜太朗[1]、崔 亮秀[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1] （1. 山口大学大学院）

16:30 ～ 16:45

[2F28] オペランド CT-XAFSを用いたバルク型全固体リチウムイオン電池用合剤電極内反応分布の定量的解析

○木村 勇太[1]、戸村 愛菜[1]、Mahunnop Fakkao[1]、中村 崇司[1]、石黒 志[2]、関澤 央輝[3]、新田 清文[3]、宇留賀 朋哉[3]、奥村

©公益社団法人 電気化学会

豊旗[4]、唯 美津木[5]、内本 喜晴[6]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. 理化学研究所、3. JASRI、4. 産業技術総合研究所、5. 名古屋大学、6. 京都大学）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

G会場

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション9（一般講演7）
09:15 ～ 10:15 G会場 (105教室)

[2G01] 異種元素を添加したマグネシウムフェライトのCOガス検知特性
○小畑 賢次[1]、松嶋 茂憲[1]（1. 北九州工業高等専門学校）
09:15 ～ 09:30

[2G02] MoS_2ナノシートの新規合成方法の開発とガス検知特性評価
○前田 佳也[1]、中島 かれん[1]、船津 麻美[1]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学 ）
09:30 ～ 09:45

[2G03] 酸化セリウム酸素センサが受ける干渉ガスの影響
○伊藤 敏雄[1]、伊豆 典哉[1]、赤松 貴文[1]、申 ウソク[1]、三木 雄輔[2]、廣瀬 泰夫[2]（1. 産業技術総合研究所、2. 大陽日酸株式会社）
09:45 ～ 10:00

[2G04] 半導体ガスセンサの可燃性ガス検知特性に及ぼすヘキサメチルジシロキサンの影響
○兵頭 健生[1]、福浦 弘人[1]、岡安 克也[2]、万本 敦[2]、鎌田 海[1]、上田 太郎[1]、清水 康博[1]（1. 長崎大学、2. ホーチキ株式会社）
10:00 ～ 10:15

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション10（一般講演8）
10:15 ～ 11:15 G会場 (105教室)

[2G05] 熱線型半導体式高感度 VOCセンサの開発
○大石 達也[1]、北川 靖久[1]、三橋 弘和[1]、中谷 幹哉[1]（1. 新コスモス電機株式会社）
10:15 ～ 10:30

[2G06] A gas-sensitive SPIM sensor with suspended gate for detection of ethanol vapor using SnO_2 as sensing element
○王 孟云[1]、チューン ホアンアン[2]、フレデリック ヴェルナー[1]、宮本 浩一郎[1]、吉信 達夫[1,2]（1. 東北大学, 工学研究科、2. 東北大学, 医工学研究科）
10:30 ～ 10:45

[2G07] AlGaN/GaNヘテロ構造トランジスタを基盤とする高感度化学センサの検討
○小松 祐斗[1]、植村 圭佑[1]、渡久地 政周[1]、佐藤 威友[1]（1. 北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センター）
10:45 ～ 11:00

[2G08] NIPAM-BMA共重合体微粒子の HClガス吸着脱離特性
○有川 大生[1]、松口 正信[1]（1. 愛媛大学）
11:00 ～ 11:15

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション11（受賞講演2）
11:15 ～ 11:45 G会場 (105教室)

[2G09] 揮発性有機化合物の高感度検知を目指した固体電解質および半導体ガスセンサの開発
○木田 徹也[1]（1. 熊本大学）
11:15 ～ 11:45

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション12（一般講演9）
13:00 ～ 14:00 G会場 (105教室)

[2G10] アパタイト型ケイ酸ランタンを用いた接触燃焼式エタノールガスセンサ
○中谷 遥[1]、田村 真治[1]、今中 信人[1]（1. 大阪大学大学院）
13:00 ～ 13:15

[2G11] 吸着燃焼式マイクロガスセンサの VOC検知メカニズム：触媒材料の VOC酸化活性に基づく検討
○兵頭 健生[1]、日浦 健[1]、永江 和徳[1]、鎌田 海[1]、上田 太郎[1]、清水 康博[1]（1. 長崎大学）
13:15 ～ 13:30

[2G12] 高感度を実現する自動車排ガスセンサ - 電界効果型NOxセンサと表面弾性波型 PMセンサ -
○笹子 佳孝[1]、礒部 敦[1]、小高 貴浩[1]、小松 成亘[1]、中村 洋平[1]、山脇 大造[1]、依田 智子[1]、牛房 信之[1]、吉川 晃平[1]、沖代 賢次[2]、杉山 雄太[2]（1.（株）日立製作所、2. 日立金属（株））
13:30 ～ 13:45

[2G13] 排気ガスデバイス材料の高温ガス環境評価
○依田 智子[1]、牛房 信之[1]、笹子 佳孝[1]、礒部 敦[1]、沖代 賢次[2]、杉山 雄太[2]（1.（株）日立製作所、2. 日立金属（株））
13:45 ～ 14:00

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション13（一般講演10）
14:00 ～ 15:00 G会場 (105教室)

©公益社団法人 電気化学会

[2G14] 原子力発電所格納容器内への酸素濃度計の適応（２）

○柳生 基茂[1]、金村 祥平[1]、岡崎 幸基[1]、長田 憲和[1]、高橋 愛実[1]、羽生 大仁[1]、伊藤 敏明[1]、山華 雅司[2]（1. 東芝エネルギーシステムズ（株）、2. (株）東芝）

14:00 ～ 14:15

[2G15] $LaGaO_3$を電解質とした低温作動型限界電流酸素センサ

○松本 真都[1]、猪石 篤[1,2]、高垣 淳[1,2]、石原 達己[1,2]（1. 九州大学大学院統合新領域府オートモーティブサイエンス専攻、2. 九州大学カーボン ニュートラル・エネルギー国際研究所（I2CNER））

14:15 ～ 14:30

[2G16] h-BN/ Al_2O_3 補助電極の起電力式アンモニア検知特性

○川渕 貴史[1]、板垣 吉晃[1]、猿丸 英理[1]、青野 宏通[1]（1. 愛媛大学）

14:30 ～ 14:45

[2G17] **酸化グラフェン-金属イオン複合膜を用いた電気化学式ガスセンサ**

○新谷 雅貴[1]、Aynul Sakinah Ahmad Fauzi[2]、Nur Laila Hamidah[1]、佐々木 満[3]、Quitain T. Armando[4]、木田 徹也[5]（1. 熊本大学大学院 自然科学教育部、2. 熊本大学 工学部、3. 熊本大学 パルスパワー科学研究所、4. 熊本大学 グローバル教育カレッジ、5. 熊本大学大学院 先端科学研究部 物質材料化学部門）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

H会場

S8. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】セッション1（一般講演1）

10:00 ～ 11:00 H会場 (107教室)

[2H01] しゅう酸カリウム水溶液を用いた陽極酸化ポーラスアルミナの微細化

○西尾 和之[1]、佐々木 凜兵[1] （1. 東京工科大学）

10:00 ～ 10:15

[2H02] 極希薄硫酸電解液を用いた高規則性ポーラスアルミナの形成

○柳下 崇[1]、牛山 和也[1]、岡田 将太郎[1]、川戸 遼太郎[1]、益田 秀樹[1] （1. 首都大都市環境）

10:15 ～ 10:30

[2H03] ナノファイバー形成アルミニウム表面の高速超親水化挙動

○中島 大希[1]、菊地 竜也[2]、吉岡 大騎[1]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2]、夏井 俊悟[2]、鈴木 亮輔[2] （1. 北海道大学大学院工学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

10:30 ～ 10:45

[2H04] バリア層形成アルミニウムディンプルアレイを用いた規則 Au粒子配列の作製

○池田 大樹[1]、岩井 愛[1]、中島 大希[1]、菊地 竜也[1]、夏井 俊悟[1]、鈴木 亮輔[1] （1. 北大院工）

10:45 ～ 11:00

S8. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】セッション2 「社会基盤を支える腐食科学」1

11:00 ～ 12:00 H会場 (107教室)

[2H05] パルスめっきにより作製した Pt-Cu合金ナノ粒子の腐食挙動

○大井 梓[1]、鴫原 優一[2]、多田 英司[1]、西方 篤[1] （1. 東京工業大学、2. 東京工業大学（現　経済産業省））

11:00 ～ 11:15

[2H06] 大気腐食環境下におけるバスバーの腐食電流分布の数値解析

○トン リチュ[1] （1. 計測エンジニアリングシステム株式会社）

11:15 ～ 11:30

[2H07] CPEを含む伝送線モデルの電気化学インピーダンスシミュレーションとその解釈

○星 芳直[1]、西原 佳宏[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院）

11:30 ～ 11:45

[2H08] 印刷型腐食センサー表面の濡れ面積とインピーダンス応答の相関関係の考察

○藤井 尚人[1]、相場 玲宏[1]、星 芳直[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院）

11:45 ～ 12:00

S8. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】セッション3（招待講演）

13:00 ～ 14:00 H会場 (107教室)

[2H09] オープンループ電位顕微鏡を用いたナノスケール腐食解析

○福間 剛士[1] （1. 金沢大学）

13:00 ～ 14:00

S8. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】セッション4 「社会基盤を支える腐食科学」 2

14:00 ～ 15:00 H会場 (107教室)

[2H10] 液中オープンループ電位顕微鏡を用いた Ti合金表面におけるカソード反応分布のナノスケール解析

○近江 純一[1]、谷口 大騎[1]、福間 剛士[1,2] （1. 金沢大学、2. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

14:00 ～ 14:15

[2H11] FeCr合金への水素侵入分布の光電気化学的可視化

○本岩 直樹[2]、安住 和久[1]、馬場 和彦[3] （1. 北海道大学　工学研究院、2. 北海道大学　総合化学院、3. JFEスチール・スチール研究所）

14:15 ～ 14:30

[2H12] Ti陽極酸化皮膜の電子特性および酸素還元過程の解析

○黒河 哲哉[1]、藤本 慎司[1]、土谷 博昭[1]、宮部 さやか[1] （1. 大阪大学大学院工学研究科）

14:30 ～ 14:45

[2H13] 希薄水溶液を含む模擬土壌中での鋼の電気化学挙動

○林 健一郎[1]、土谷 博昭[1]、藤本 慎司[1] （1. 大阪大学大学院）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

J会場

S12. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】
セッション1（一般講演1）
09:30 ～ 10:30 J会場 (109教室)

[2J01] 準包接水和物生成の相平衡温度に及ぼす気相成分の影響
○嶋田 大海[1]、綱島 克彦[1]、菅原 武[2] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 大阪大学）
09:30 ～ 09:45

[2J02] ホスホニウムイオン液体型ポリマー電解質の高導電化
○野水 大輝[1]、綱島 克彦[1]、土田 裕介[2]、松宮 正彦[2] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 横浜国立大学）
09:45 ～ 10:00

[2J03] ポリチオフェン誘導体へのイオン液体ドーピングにおける置換基の影響
○八杉 憲彰[1]、綱島 克彦[1]、西畑 慶一[2]、松宮 正彦[2] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 横浜国立大学）
10:00 ～ 10:15

[2J04] 鉛電極反応に及ぼすリグニンと硫酸ナトリウム共添加の影響
○田中 拓哉[1]、平井 信充[1]、川北 将平[1]、田邉 壮[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校）
10:15 ～ 10:30

S12. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】
セッション1（一般講演2）
10:30 ～ 11:30 J会場 (109教室)

[2J05] 教育的催事を指向した幅広い年齢層の受講者を対象とする化学実験講座の企画・運営と実践
○田村 健治[1] （1. 公立大学法人首都大学東京 東京都立産業技術高等専門学校）
10:30 ～ 10:45

[2J06] 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(2)
○城石 英伸[1]、伊藤 篤子[1]、庄司 良[1]、高橋 三男[1]、中野 雅之[1]、石井 宏幸[1]、雑賀 章浩[1]、西村 亮[1] （1. 東京工業高等専門学校）
10:45 ～ 11:00

[2J07] 金属を内包した炭素粉粒体の化学的処理による影響
吉田 生未[1]、宮越 昭彦[1]、梅田 実[2]、○小寺 史浩[1] （1. 旭川工業高等専門学校、2. 長岡技術科学大学）
11:00 ～ 11:15

[2J08] 新規層状複水酸化物合成法によるアニオン伝導体の合成と層間アニオン種の影響
○谷口 雄介[1]、山田 裕久[1]、岡本 悠介[1]、前田 和樹[2]、三枝 栄子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学株式会社）
11:15 ～ 11:30

S12. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】
セッション1（一般講演3）
13:00 ～ 14:00 J会場 (109教室)

[2J09] 微小電極法を用いたホスホニウム系イオン液体中での酸素還元挙動の解析
○東 敏和[1]、山田 裕久[1]、阪口 裕紀[1]、綱島 克彦[2]、三枝 栄子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）
13:00 ～ 13:15

[2J10] ホスホニウム系イオン液体電解質を用いた LIB特性の解析
○阪口 祐紀[1]、山田 裕久[1]、東 敏和[1]、綱島 克彦[2]、三枝 栄子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）
13:15 ～ 13:30

[2J11] 酵素膜電極への応答阻害効果を利用したバイオセンシング法
○松井 響平[1]、野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）
13:30 ～ 13:45

[2J12] パラジウムめっき電極を用いた高効率なグリセリン酸化電解への挑戦
岩瀬 舜司[1]、稲岡 嵩晃[1]、中島 帆乃香[1]、吹留 諒[1]、○野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）
13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

K会場

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション1

10:00 ～ 11:00 K会場 (205教室)

[2K01] 水素発生用非貴金属触媒の開発：遷移金属ケイ化物のアルカリ処理およびリン化物形成反応

○片石 智義[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1] （1. 大阪府立大学）

10:00 ～ 10:15

[2K02] 再エネ電力を利用する起動・停止を伴うアルカリ水電解水素製造

○小島 宏一[1]、鈴木 梓[1]、辻村 拓[1]、古谷 博秀[1]、王 振[2]、松岡 孝司[2]、佐藤 康司[2] （1. 産業技術総合研究所、2. JXTGエネルギー株式会社）

10:15 ～ 10:30

[2K03] トルエン水素化電解槽における固体高分子電解質の物性の影響

○小池 純平[1]、長澤 兼作[2]、谷本 圭亮[1]、三須 健裕[1]、黒田 義之[1]、松澤 幸一[1]、光島 重徳[1,2] （1. 横浜国大院工、2. 横浜国大IAS）

10:30 ～ 10:45

[2K04] 再生可能エネルギー利用を目指したトルエンの電解還元に関する研究

○松岡 孝司[1]、三好 康太[1]、佐藤 康司[1] （1. JXTGエネルギー株式会社）

10:45 ～ 11:00

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション2

11:00 ～ 12:00 K会場 (205教室)

[2K05] 水と酸素からの純過酸化水素水の直接電解合成

○山下 拓也[1]、大神田 貴治[2]、平方 聡樹[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. 富士電機（株））

11:00 ～ 11:15

[2K06] Hydrodynamic voltammetry combined with pre-concentration technique for determination of Cd and Pb

○霍 冉冉[1]、佐澤 和人[1]、波多 宣子[1]、菅原 一晴[2]、倉光 英樹[1] （1. 富山大学、2. 前橋工科大学）

11:15 ～ 11:30

[2K07] カーボンフリーポーラス Ir/IrO_x触媒の適用による高性能水電解電極触媒の開発

○武藤 毬佳[1]、永山 まゆみ[1]、佐々木 一成[1]、林 灯[1] （1. 九州大学）

11:30 ～ 11:45

[2K08] 硝酸銀水溶液中における銀の電気化学的オストワルド成長のその場観察

○芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

11:45 ～ 12:00

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション3

13:00 ～ 14:00 K会場 (205教室)

[2K09] 酸化物ナノシートで被覆したカーボン担持白金触媒の酸素還元反応活性

○井上 陽介[1]、菅野 康仁[1]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学）

13:00 ～ 13:15

[2K10] フロー電池用タングステン酸化物担持炭素電極の電気化学特性

山本 大貴[1]、伊藤 優汰[1]、宮原 雄人[1]、山田 泉[1]、宮崎 晃平[2,1]、福塚 友和[2,1]、○稲澤 信二[1]、安部 武志[2,1] （1. 京都大学大学院工学研究科　物質エネルギー化学、2. 京都大学大学院地球環境学堂　地球親和技術学廊）

13:15 ～ 13:30

[2K11] テンプレート法による導電性チタニアナノ構造体の合成と電気化学的評価

○梶間 博敬[1]、黒田 義之[1]、松澤 幸一[1]、石原 顕光[1]、光島 重徳[1] （1. 横浜国立大学　）

13:30 ～ 13:45

[2K12] IrO_2担持 TiO_x/Ti電極の耐久性に対する TiO_x中間層の影響

○間庭 晃平[1]、永井 誠之[1]、黒田 義之[1]、松澤 幸一[1]、石原 顕光[1]、光島 重徳[1] （1. 横浜国立大学）

13:45 ～ 14:00

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション4

14:00 ～ 15:00 K会場 (205教室)

©公益社団法人 電気化学会

[2K13] 銀析出型 EC素子のマルチカラー発色と析出銀ナノ粒子形態の相関

○杉田 朋子[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

14:00 ～ 14:15

[2K14] 酸化還元反応性対向電極を有する銀析出相補型ECデバイスの発色保持安定性

○木村 俊輔[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

14:15 ～ 14:30

[2K15] キャパシタ用 Carbonを対極として有するマルチカラーエレクトロクロミック素子

○梁 壮[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

14:30 ～ 14:45

[2K16] 近赤外発光する pyrrolopyrrole aza-BODIPY類の電気化学発光特性

○石松 亮一[1]、新宅 浩聡[1]、鹿毛 悠冬[1]、清水 宗治[1]、古田 弘幸[1]、中野 幸二[1]、今任 稔彦[1] （1. 九大院工）

14:45 ～ 15:00

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション5

15:00 ～ 16:00 K会場 (205教室)

[2K17] 光エネルギーの高効率利用に向けた色素ー表面プラズモン強結合系の電気化学制御の試み

○及川 隼平[1]、李 笑瑋[2]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北大院総合化学院、2. 北大院理）

15:00 ～ 15:15

[2K18] 酸化物との複合化による $CsPbX_3$ペロブスカイト量子ドット蛍光体の安定性改善

○明石 優志[1]、川島 慎平[2]、冨永 周平[1]、Azzah Dyah Pramata[1]、佐々木 満[3]、Armando T. Quitain[4]、木田 徹也[5] （1. 熊本大学大学院 自然科学教育部、2. 熊本大学 工学部、3. 熊本大学 パルスパワー科学研究所、4. 熊本大学 グローバル教育カレッジ、5. 熊本大学大学院 先端科学研究部）

15:15 ～ 15:30

[2K19] 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障壁の低減と整流素子

○佐々木 啓登[1]、中曽根 康明[1]、松田 翔風[1]、長山 智男[1,2]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 株式会社リコー）

15:30 ～ 15:45

[2K20] 有機染料の分光電気化学的応答評価と光ファイバーセンシングへの応用

○桑名 李沙[1]、岡崎 琢也[4]、佐澤 和人[1]、波多 宣子[1]、田口 明[2]、菅原 一晴[3]、倉光 英樹[1] （1. 富山大院理工、2. 富山大水素研、3. 前橋工科大学、4. 明治大理工）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

L会場

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】
セッション6（一般講演6）

09:30 ～ 10:30 L会場 (207教室)

[2L01] Plasmon-Induced Charge Separation at the Interface between ITO Nanoparticle and TiO_2 under Near-Infrared Light

○イ スンヒョク[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

09:30 ～ 09:45

[2L02] 銀ナノタワーの形成とプラズモン誘起電荷分離による酸化溶解

○小野塚 頌人[1]、斎藤 滉一郎[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

09:45 ～ 10:00

[2L03] プラズモン誘起電荷分離を利用した光カソードによる水素生成反応

○三宅 晃史[1]、Kao Kunche[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学生産技術研究所）

10:00 ～ 10:15

[2L04] 完全可視光誘起によるプラズモニック水素発生系の創出

○佐藤 大樹[1]、南本 大穂[2]、李 笑瑋[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学理学部化学科、2. 北海道大学理学研究院）

10:15 ～ 10:30

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】
セッション7（一般講演7）

10:30 ～ 11:15 L会場 (207教室)

[2L05] グラフェン複合プラズモニック光電変換電極における界面電荷移動過程の解明

○鈴木 慎哉[1]、南本 大穂[2]、李 笑瑋[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学 大学院 総合化学院 、2. 北海道大学 大学院 理学研究院）

10:30 ～ 10:45

[2L06] ZnSe-$AgInSe_2$固溶体量子ドット積層薄膜太陽電池の光電変換特性

○鵜飼 元貴[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪大学）

10:45 ～ 11:00

[2L07] 半導体を増感剤とした増感型熱利用発電システムの構築

○松下 祥子[1]、管原 星弥[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1] （1. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】
セッション8（一般講演8）

11:15 ～ 12:00 L会場 (207教室)

[2L08] ペロブスカイト結晶の表面処理による高効率太陽電池の開発

○古郷 敦史[1]、村上 拓郎[1]、近松 真之[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:30

[2L09] Reduction of charge carrier density in lead-free tin-based perovskite solar cells via $GeBr_2$ doping

○ムハマド アクマル カマルディン[1]、西村 滉平[1]、廣谷 太佑[1]、飯久保 智[1]、沈 青[2]、豊田 太郎[2]、峯元 高志[3]、吉野 賢二[4]、早瀬 修二[1] （1. 九州工業大学、2. 電気通信大学、3. 立命館大学、4. 宮崎大学）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

M会場

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】セッション8（一般講演8）

10:00 ～ 11:00 M会場 (208教室)

[2M01] $AgInS_2/GaS_x$コア／シェル量子ドットのバンド端発光増強とメカニズムの解明

○上松 太郎[1]、輪島 知卓[1]、Hoisang Watcharaporn[1]、Sharma Dharmendar Kumar[2]、平田 修造[2]、山本 剛久[3]、亀山 達矢[3]、Vacha Martin[2]、鳥本 司[3]、小谷松 大祐[4]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. 東京工業大学、3. 名古屋大学、4. 日亜化学工業）

10:00 ～ 10:15

[2M02] 液相合成による Ag-In-Ga-S量子ドットの開発とバンド端発光波長制御

○亀山 達矢[1]、宮前 千絵[1]、岸 まり乃[1]、上松 太郎[2]、桑畑 進[2]、Sharma Dharmendar[3]、Vacha Martin[3]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪大学、3. 東京工業大学）

10:15 ～ 10:30

[2M03] Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO_2電解還元: (1) 高効率化の作用因子

○松田 翔風[1]、田村 茂久[1]、新妻 祐希[1]、大澤 雅俊[2,1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 北海道大学）

10:30 ～ 10:45

[2M04] Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO_2電解還元: (2) 反応中間体と反応機構

○堀川 留夢[1]、山根 智哉[1]、山中 翔太[1]、松田 翔風[1]、大澤 雅俊[2,1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 北海道大学）

10:45 ～ 11:00

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】セッション9（一般講演9）

11:00 ～ 12:00 M会場 (208教室)

[2M05] Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO_2電解還元: (3) 反応の連続と高効率化

○新妻 祐希[1]、吉田 祐太[1]、松田 翔風[1]、大澤 雅俊[2,1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

[2M06] マイクロエマルションを反応場とした Pt-Ru電極触媒上におけるトルエンの電解水素付加反応

○脇坂 暢[1]、井上 光浩[2]、阿部 孝之[2] （1. 富山県立大学、2. 富山大学）

11:15 ～ 11:30

[2M07] 共有結合性有機構造体からなる局部電池触媒による窒素酸化物の選択的還元反応

○建部 友実[1]、原田 隆史[1]、岩瀬 和至[2]、神谷 和秀[1,3]、中西 周次[1] （1. 大阪大学、2. 東京大学、3. JSTさきがけ）

11:30 ～ 11:45

[2M08] Au(111)電極上におけるビオロゲン末端アルキルチオールの単独及び二成分単分子膜の挙動解析

○豊原 将己[1]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大院工）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2018年9月26日(水)

N会場

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】 セッション10（一般講演9）

09:30 ～ 10:00 N会場 (210教室)

[2N01] 走査型電気化学セル顕微鏡を使用した単結晶ダイヤモンドの電気化学イメージング

○安藤 智洋[1]、浅井 開[2]、栄長 泰明[2]、周 緑殊[1,3]、福間 剛士[1,3]、高橋 康史[1,3]（1. 金沢大学理工研究域電子情報学系、2. 慶応義塾大学理工学部、3. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

09:30 ～ 09:45

[2N02] イリジウム錯体を用いた電気化学発光素子の作製

○村上 拓也[1]、青木 純[1]（1. 名古屋工業大学）

09:45 ～ 10:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】 セッション11（一般講演10）

10:00 ～ 11:00 N会場 (210教室)

[2N03] $Li_{10}GeP_2S_{12}$を電解質に用いた$LiCoO_2$のサイクリックボルタモグラム測定

○調 佳祐[1]、北村 房男[1]、山田 悠斗[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、菅野 了次[1]（1. 東京工業大学）

10:00 ～ 10:15

[2N04] ルテニウム錯体を用いた電気化学発光素子の電荷注入バランス改善による電流効率
の向上

○田中 曙[1]、青木 純[1]（1. 名古屋工業大学大学院）

10:15 ～ 10:30

[2N05] ITO電極への Ag電解メッキと電解溶出を利用した調光ミラーとデバイス化の検討

○伊藤 暉[1]、青木 純[1]、渡邉 茂樹[2]（1. 名工大院工、2. トヨタ紡織㈱）

10:30 ～ 10:45

[2N06] 走査プローブ顕微鏡用 SICM/白金デュアルプローブの作成

○山田 弘[1]、岩木 崇[1]、片山 海渡[1]、安永 健治[1]（1. 防衛大学校）

10:45 ～ 11:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】 セッション12（特別講演2）

11:00 ～ 11:30 N会場 (210教室)

[2N07] 陽極酸化処理した Zn電極のCO_2電解還元における生成物選択性

○高辻 義行[1]、森本 将行[1]、春山 哲也[1]（1. 九州工業大学大学院　生命体工学研究科）

11:00 ～ 11:30

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】 セッション13（一般講演11）

11:30 ～ 12:00 N会場 (210教室)

[2N08] 無電解めっきによる多層カーボンナノチューブへの銅修飾と機能電極への応用（２）

○越部 翔貴[1]、大川 祐輔[1]、柴 史之[1]（1. 千葉大学）

11:30 ～ 11:45

[2N09] めっき調製した Cu電極の表面形状によるCO_2還元特性変化

○龍王 仁[1]、森本 将行[1]、高辻 義行[1]、春山 哲也[1]（1. 九州工業大学）

11:45 ～ 12:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】 セッション14（一般講演12）

13:00 ～ 14:00 N会場 (210教室)

[2N10] Cu-Co電極を用いたCO_2パルス電解還元

○中田 郁実[1]、高辻 義行[1]、森本 将行[1]、春山 哲也[1]（1. 九州工業大学　）

13:00 ～ 13:15

[2N11] ホウ素ドープダイヤモンド電極を用いたCO_2の電解還元における電解質の影響

○冨﨑 真衣[1]、夏井 敬介[1]、池宮 範人[1]、栄長 泰明[1,2]（1. 慶應義塾大学理工学部、2. JST-ACCEL）

13:15 ～ 13:30

[2N12] Electrochemical reduction of CO_2 on boron-doped diamond electrodes: boron doping level influence

○徐 静[1]、夏井 敬介[1]、栄長 泰明[1,2]（1. 慶應義塾大学、2. JST-ACCEL）

13:30 ～ 13:45

[2N13] 金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析

○岩瀬 和至[1]、神谷 和秀[2]、中西 周次[2]、橋本 和仁[3]（1. 東京大学、2. 大阪大学、3. 物質材料研究機構）

13:45 ～ 14:00

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

©公益社団法人 電気化学会

セッション15（一般講演13）

14:00 ～ 14:30 N会場 (210教室)

[2N14] 活性化窒素の水相との界面における還元反応

○酒倉 辰弥[1]、村上 直也[2]、高辻 義行[1]、春山 哲也[1] （1. 九州工業大学大学院生命体工学研究科、2. 九州工業大学大学院工学研究院）

14:00 ～ 14:15

[2N15] アニオン濃縮のためのフェノチアジン系酸化還元色素膜修飾電極の構築

○鈴木 正人[1]、小森 翔太[1]、前田 友梨[1]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション1（一般講演1）

2018年9月25日(火) 10:00 ～ 11:00 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A01] フローマイクロリアクターを利用したテトラヒドロピランの陽極シアノ化反応

○日山 将希[1]、曲 陽[1]、跡部 真人 [1] （1. 横浜国立大学大学院）

10:00 ～ 10:15

[1A02] 陽極酸化を用いたアザヌクレオシドの合成

○岡本 一央[1]、小路 貴生[1]、千葉 一裕[1] （1. 東京農工大学）

10:15 ～ 10:30

[1A03] 酸化された白金アノードによるオレフィン部分酸化反応

○星野 良輔[1]、片岡 賢志[1]、橋本 康嗣[2]、小堀 良浩[2]、佐藤 康司[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. JXTGエネルギー(株)）

10:30 ～ 10:45

[1A04] 電解誘起型 Gomberg-Bachmann反応

秦 大[1]、鳶巣 守[1]、○雨夜 徹[1] （1. 大阪大学大学院工学研究科）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1A01

フローマイクロリアクターを利用したテトラヒドロピランの電解シアノ化反応

○日山将希，曲陽，跡部真人（横国大院環境情報）

Electrochemical cyanation of tetrahydropyran using a flow microreactor

Masaki Hiyama, Qu Yang, and Mahito Atobe (Yokohama National Univ.)

１．目的

不活性な C-H 結合を酸化し、直接他の化合物へと変化させることは現在の有機合成化学の分野で注目を集めているテーマの 1 つである。これに対し、有機電解合成は酸化剤や還元剤が不要な、低環境負荷の環境調和型の合成プロセスであると知られている。しかしながら、メチレンあるいはメチンを酸化させるためには、非常に高い酸化電位が必要となり、これは一般的に用いられている有機溶媒の電位窓を超過していることから困難を伴う。

本研究では、難酸化性基質である 6 員環エーテルのテトラヒドロピランを出発物質とし、電気化学フローマイクロリアクター中での陽極シアノ化反応により、有用な 2-シアノテトラヒドロピランを低収率ではあるものの簡便かつワンパスで得ることに成功した。本研究は有用な 2-シアノテトラヒドロピランの合成手法を開拓するのみならず、難酸化性基質の陽極置換反応の拡張に向けた有用な知見になるものと考えられる。

２．実験

本研究では、Figure 1 のような電気化学フローマイクロリアクターを用いて、テトラヒドロピランの電解シアノ化反応を実施した。電解液として電解部へ送液する 0.2 M テトラヒドロピランを含む *N*,*N*-ジエチル *N*-メチル-*N*-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホン酸)イミド(DEMETFSI)溶液と電解実施後に電解セルへ送液する 0.2 M テトラブチルアンモニウムシアニド(Bu_4NCN)を含む DEMETFSI 溶液の 2 つを調製した。電解シアノ化では、陽陰極ともに白金板(1 × 3 cm^2)を用いて作製した電気化学フローマイクロリアクターを使用し、室温下で定電流電解法(6 mA cm^{-2})により行った(Figure 1)。反応後、電解液を 5%炭酸水素ナトリウム水溶液と混合することにより未反応のシアン化物イオンを処理した。GC 分析により基質の転化率、HPLC 分析により目的生成物の収率を求めた。

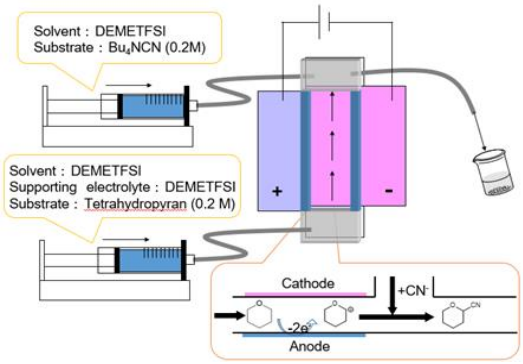
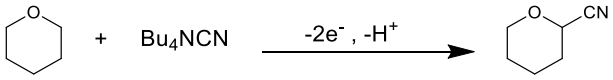


Figure 1. Electrochemical cyanation system using a two-inlets flow microreactor.

３．結果および考察

目的生成物である 2-シアノテトラヒドロピランの収率は未だ低いものであるが、Figure 1 のような 2 inlets 型の電気化学フローマイクロリアクターとイオン液体の併用により、所望のシアノ化生成物を得ることに成功した。



Yield 17%
Conversion 41%

これは求核剤であるシアン化物イオンの反応系への導入を電解反応後に実施する 2 inlets 型の電気化学フローマイクロリアクターを用いることにより、酸化電位の比較的低い求核剤と難酸化性基質との酸化競合を防ぐことが出来たためであると考えられる。さらに、不安定なカルボカチオン中間体を安定化し、このものの寿命を延ばす効果があることが知られているイオン液体 DEMETFSI を反応媒体に用いることで、カチオン中間体の脱プロトン化を抑制し、このものをシアン化物イオンとの反応に供することが出来たためと結論された。

【謝辞】本研究は TaNeDS 事業（第一三共株式会社）の助成を受けて実施された。ここに記して謝意を申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A02

陽極酸化を用いたアザヌクレオシドの合成

○岡本一央，小路貴生，千葉一裕（東農工大）

Electrochemical Synthesis of Azanucleosides

Kazuhiro Okamoto, Takao Shoji, and Kazuhiro Chiba (Tokyo Univ. Agri. Tech.)

1．目的

近年、優れた薬効と副作用の少なさから、ヌクレオシドアナログが注目を集めている．特に、糖部フラノース環の酸素原子が窒素原子に置換したアザヌクレオシドは、ガンやウイルス病に対して効果を発揮することから，医薬品への応用が期待されている．しかしながら、従来のアザヌクレオシド合成法は、複雑な出発物や多段階の合成ステップを要求することから最終収率が低いという問題点があった．我々は，過塩素酸リチウム-ニトロエタン系における陽極酸化をキーステップとしてプロリノール誘導体からイミニウムカチオン等価体を発生させ，一段階でデオキシリボ-アザヌクレオシドを合成する手法を開発した(1)．更に，新薬開発の治験段階に進んでいるアザヌクレオシドには BCX1777 や BCX4430 などリボース型骨格を有するものが多いため，リボ-アザヌクレオシドの電解合成も試みた．

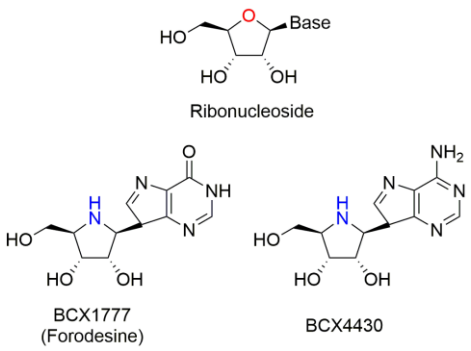


図 1．医薬品としてのアザヌクレオシド

2．実験

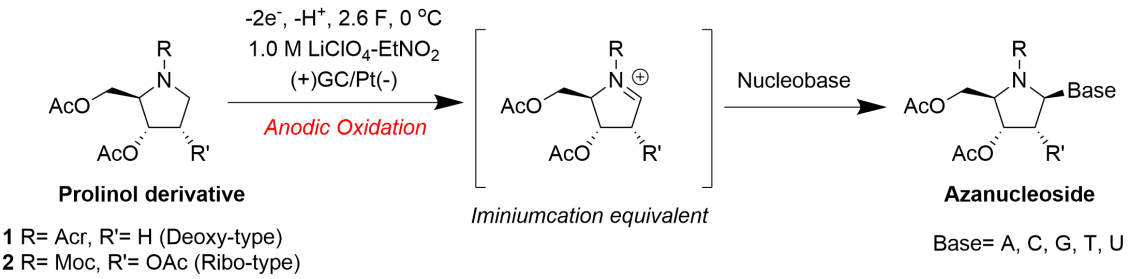


図 2．アザヌクレオシドの電解合成

電極として陽極にグラッシーカーボン，陰極に白金を用いた．1.0 M 過塩素酸リチウム-ニトロエタン溶液に 50 mM 酢酸，あるいはトリフルオロ酢酸を添加したのち，基質となるプロリノール誘導体を溶解した．その後，2.6 F，0 ℃ 条件で定電流電解を行った．通電終了後，$A^{(Bz)}$，$G^{(Ib)}$，$C^{(Bz)}$ T （デオキシ型），U （リボ型）の各種核塩基を反応溶液に添加し，室温で 14 時間撹拌した．また，別経路として陽極酸化により *N*-α 位をヒドロキシ化した誘導体を合成し，アセチル化ののち silyl Hilbert-Johnson 条件に供するグリコシド化反応も検討した．

3．結果および考察

デオキシ型の基質において，核塩基が $A^{(Bz)}$，$G^{(Ib)}$，$C^{(Bz)}$ の場合には 50 mM 酢酸を添加した電解条件で目的生成物を与えた．対してリボ型の基質においては 50 mM 酢酸条件では低い収率を示したが，トリフルオロ酢酸を用いることで収率が向上した．T，U に関しては求核性が低く，同条件で目的生成物を与えなかったため，電解ヒドロキシ化を経由する silyl Hilbert-Johnson 条件に供することで合成に成功した．また，リボ型の基質を用いて silyl Hilbert-Johnson 条件を経由した場合には 2’位アセトキシ基の隣接基関与による高い立体選択性が発現し，$A^{(Bz)}$，$G^{(Ib)}$，$C^{(Bz)}$ の場合にも目的とする β-アノマーを支配的に与えた．

(1) T. Shoji, S. Kim, and K. Chiba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 4011-4014 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A03

酸化された白金アノードによるオレフィン部分酸化反応

○星野良輔[1]，片岡賢志[1]，橋本康嗣[2]，小堀良浩[2]，佐藤康司[2]，山中一郎[1]
（東京工業大学[1]，JXTG エネルギー[2]）

Partial oxidation of olefin using an oxidized platinum anode

Ryousuke Hoshino,[1] Masashi Kataoka ,[1] Yasushi Hashimoto,[2] Yoshihiro Kobori,[2] Yasushi Sato,[2]
Ichiro Yamanaka [1](Tokyo Institute of Technology,[1] JXTG Nippon Oil & Energy Corporation[2])

１．目的

プロピレンオキシド (以下 PO と表記) は工業的に重要な中間原料であるが，主にクロロヒドリン法やハイドロパーオキサイド法などの多段プロセスで製造されており環境負荷が大きい．環境負荷が小さく高効率で PO を合成可能な新規直接酸化法の開発が望まれている．

我々は既に，PEM 型電解セルを用い，水を酸化剤として炭化水素を部分酸化可能な電解系を報告している[1]．今回，｜プロピレン｜酸化処理白金アノード｜ナフィオン膜｜白金カソード｜水｜から構成される PEM 電解ユニットを用いてプロピレンと水の共電解を行ったところ，PO 及びアセトン，CO_2 が生成することを見出した．本研究では，酸化処理 Pt アノードの PO 生成活性の向上を目的として，調製方法が酸化活性に及ぼす影響を検討した．

２．実験

アノード触媒は，Pt black を T K で空気焼成して調製した (以下 $PtO_X(T)$ と表記)．触媒 70 mg とテフロンパウダー1 mg を混練・成型したものを GDL25BC (2 cm^2) 上に設置し，Nafion 液/アセトンを塗布してアノードとした．カソード触媒 (50 wt%Pt/XC72) はイオン交換水に $H_2PtCl_6・6H_2O$ 水溶液，及び XC72 を添加し含浸担持させた後，水素還元処理を行い調製した．触媒 25 mg，VGCF 25 mg，テフロンパウダー5 mg を混練・成型したものを GDL25BC (2 cm^2) 上に設置し Nafion 液/アセトンを塗布してカソードとした．$PtO_X(T)$ アノードと Pt/XC72 カソードでプロトン伝導膜 (Nafion®) を挟み，ホットプレスして膜電極接合体 (MEA) を作製した．MEA を電解セルにセットし，カソード室にイオン交換水 20 mL を入れ，アノード室にジクロロメタン 20 mL を入れ，プロピレンガスを 5 mL min^{-1} で流通させた．セル温度を 298 K に保ちアノード電位+1.6 V (SHE) で定電位電解を 2 時間行い，生成物を GC を用いて分析した．

３．結果および考察

Pt black 及び PtO_X (T : 573, 623, 673) をアノードに用いて + 1.6 V (SHE) で定電位電解を行った．カソード室の水が Nafion®膜に浸み込みアノードで酸化され，活性種が発生しプロピレンが酸化されると考えている．生成物は PO，アセトン，CO_2，O_2 である．Fig.1a に PO，アセトンの生成速度 (FR) 及び平均電流密度，Fig.1b に各生成物の電流効率 (FE) を示す．Pt black アノードを用いたところわずかに PO とアセトンが生成した．FE 基準では主生成物は O_2 であり CO_2 も多く生成していた．$PtO_X(T)$ アノードを用いると PO 生成活性が向上しアセトンの生成も加速した．$PtO_x(623)$ が最も高活性であった．Pt black で主反応であった O_2 生成が PtO_X (T) では大幅に減少し，PO，アセトン，CO_2 の FE が増加した．酸化処理により Pt 表面上に生成する PtO_X 種が水の活性化及びプロピレン酸化活性に関連していると考えられる．

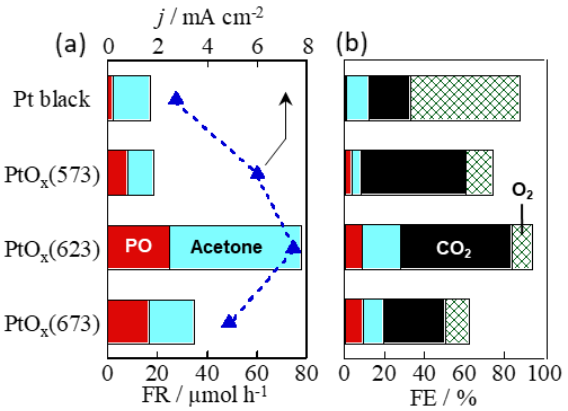


Fig. 1. Potentiostatic electrooxidation of propylene with H_2O on Pt black and $PtO_X(T)$ anodes at + 1.6 V (SHE) , and 298 K, *p*(propylene) = 1 atm

発表では，プロピレン電解酸化活性及びキャラクタリゼーションの詳細について述べる．

(1)片岡，荻原，山中，第 120 回触媒討論会 A，3E05 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A04

電解誘起型 Gomberg-Bachmann 反応

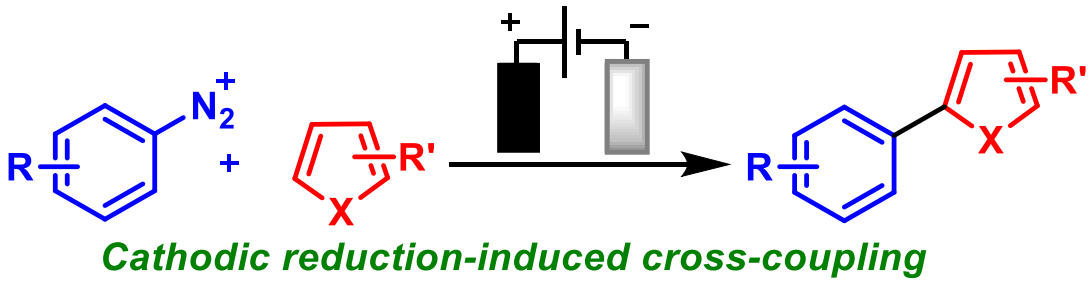
秦　大，鳶巣　守，○雨夜　徹（阪大院工）

Electro-induced Gomberg-Bachmann reaction

Dai Hata, Mamoru Tobisu, Toru Amaya (Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.)

Gomberg-Bachmann 反応は、アレーンジアゾニウム塩とアレーン類から非対称ビアリールを合成するクロスカップリングとして知られている。この反応では、ラジカル活性種による芳香族置換反応（Homolytic Aromatic Substitution: HAS）の機構でビアリール骨格が合成されると考えられている。すなわち、アリールラジカルのアレーンへの付加、続く芳香族化によりビアリール骨格が得られる。これまでに、金属塩・光触媒・有機還元剤など多様な一電子還元剤がアレーンジアゾニウム塩をアリールラジカルへと変換するために検討されてきた[1]。我々も π 共役系高分子であるポリアニリンが Gomberg-Bachmann 反応において、効果的な一電子還元剤として働くことを見出している[2]。

今回、我々は、電極還元により Gomberg-Bachmann 反応を誘起できると考えた。すなわち、陰極還元を用いて、アレーンジアゾニウム塩とアレーン（主にヘテロアレーン）の HAS を検討した結果、クロスカップリングが進行することを明らかにした（Scheme 1）。なお、電解による Gomberg-Bachmann 型反応の例は限定的である[3]。



Scheme 1

【参考文献】
1) a) Sun, C.-L.; Shi, Z.-J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9219. b) Gurry, M.; Aldabbagh, F. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 3849.
2) a) Amaya, T.; Hata, D.; Moriuchi, T.; Hirao, T. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16427. b) Hata, D.; Moriuchi, T.; Hirao, T.; Amaya, T. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7703.
3) Gadallah, F. F.; Elofson, R. M. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3335.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション2（招待講演1）

2018年9月25日(火) 11:00 〜 11:30 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A05] ホウ素ドープダイヤモンド電極を活用した有機電解合成

○山本 崇史[1]（1. 慶應義塾大学）

11:00 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1A05

ホウ素ドープダイヤモンド電極を活用した有機電解合成

○山本崇史[1]，栄長泰明[1,2]（慶應義塾大学[1]，JST-ACCEL[2]）

Electroorganic Synthesis Using Boron-Doped Diamonds

Takashi Yamamoto,[1] and Yasuaki Einaga[1,2] (Keio Univ.,[1] JST-ACCEL[2])

１．はじめに

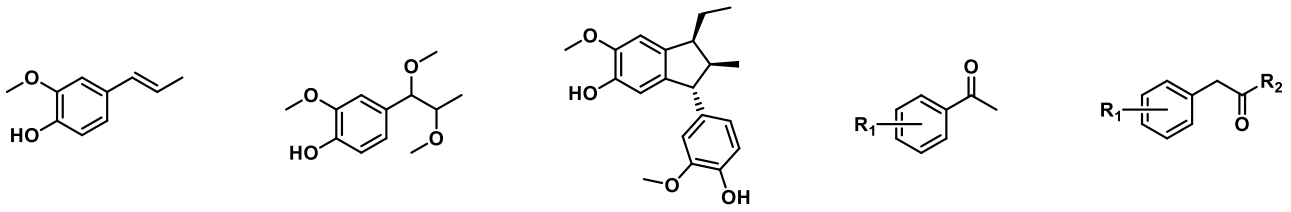
有機電解合成とは、電気化学を組み合わせた有機合成の手法であり[1]、通常の有機合成とは大きく異なる特徴を有する: 例えば、(i) 酸化剤や還元剤といった特別な試薬を必要としないこと、(ii) 特異な反応中間体を経た分子変換が可能となること、(iii) 反応系がシンプルであるゆえに大量合成に適していること、などである。このような魅力的な特徴を有する有機電解合成においては、電極材料、印加電流／電位、通電量、電解セルの形状といった重要なパラメータが存在する。そのうち、我々の研究グループでは、電極材料、特に比較的新しい炭素材料であるホウ素ドープダイヤモンド (Boron-Doped Diamond: BDD)[2] に着目して研究を展開している。本講演では、BDD 電極を活用した「フェノールの陽極酸化による生物活性物質の合成」および「ケトン化合物の陰極還元による炭素－炭素結合形成反応の開発」に関して、我々の最近の取り組みを紹介する。

２．フェノールの陽極酸化による生物活性物質の合成

1-フェニルプロパンを基本骨格としたフェニルプロパノイドは、酸化的カップリングによって多様な生物活性を示すリグナン類へと変換することができる。フェニルプロパノイドの一種である isoeugenol (**1**) をメタノール中 BDD 電極上で陽極酸化すると、溶媒由来のメトキシルラジカルが付加した化合物 (**2**) が特異的に得られることを見出した[3]。さらに、化合物 **2** が破骨細胞分化阻害活性を示すことを明らかとした。次に、この化合物 **2** の収率を向上することを目指し、BDD 中のホウ素濃度を系統的に変化させた電極を作製し、同様の反応を行ったところ、化合物 **2** の収率と BDD 電極中のホウ素濃度との間に相関性が確認された。また、isoeugenol (**1**) の陽極酸化をヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) 中で行うと、α-diisoeugenol (**3**) が立体選択的かつ触媒量の通電で得られることを見出した[4]。これは、HFIP が形成する溶媒ケージが isoeugenol (**1**) の一電子酸化体を強く安定化し、かつ特異的な分子配向を誘起したためであると考えられる。

３．ケトン化合物の陰極還元による炭素－炭素結合形成反応の開発

陰極還元における電極材料としては有害な重金属を使用することが一般的であるため、環境低負荷な代替材料を提示することは学理および産業の両側面から意義深い。最近、BDD 電極を陰極に用い、アセトフェノン誘導体 (**4**) やフェニルアセトン誘導体 (**5**) を基質とした炭素－炭素結合形成反応の開発を行っている。現在までのところ、アセトフェノンの陰極還元においてはメタルフリーなピナコールカップリングが中程度の収率で進行すること、また、フェニルアセトンの陰極還元においては系中に存在する酸素の還元によって生成したスーパーオキシドアニオンが介在した反応が進行することを確認している。



1　2　3　4　5

(1) (a) A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Möhle, E. Rodrigo, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594; (b) M. Yan, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230.
(2) (a) T. A. Ivandini, Y. Einaga, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1338; (b) Y. Einaga, *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 1807.
(3) T. Sumi, T. Saitoh, K. Natsui, T. Yamamoto, M. Atobe, Y. Einaga, S. Nishiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5443.
(4) T. Yamamoto, B. Riehl, K. Naba, K. Nakahara, A. Wiebe, T. Saitoh, S. R. Waldvogel, Y. Einaga, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2771.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション3（一般講演2）

2018年9月25日(火) 13:00 〜 14:00 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A06] 有機ラジカルカチオン種に共存するアニオンの効果とフルオロアルコールを用いた反応性の向上

○信田 尚毅[1]、今田 泰史[1]、岡田 洋平[2]、千葉 一裕[1] （1. 農工大院農、2. 農工大院工）

13:00 〜 13:15

[1A07] 電気泳動と電極反応のシナジー効果を活かしたテンプレート電解合成

○稲木 信介[1]、小泉 裕貴[1]、遠藤 馨[1]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1] （1. 東京工業大学）

13:15 〜 13:30

[1A08] 電気化学的脱水素環化反応によるπ拡張チエノアセンの合成

○光藤 耕一[1]、松尾 恋[1]、米澤 時希[1]、菅 誠治[1] （1. 岡山大学）

13:30 〜 13:45

[1A09] LCST型相転移挙動を示すイオン液体/水二成分系を利用した混合エントロピー電池の構築

○佐藤 梨沙[1]、柴田 大貴[1]、大野 弘幸[1]、中村 暢文[1] （1. 東京農工大院工）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1A06

有機ラジカルカチオン種の反応性に対するアニオンの影響と フルオロアルコールを用いた反応性の向上

○信田　尚毅[1]，今田　泰史[1]，岡田　洋平[2]，千葉　一裕[1]（農工大院農[1]，農工大院工[2]）

Effect of Anions on the Reactivity of Organic Radial Cations and Improvement of the Reactivity by Fluoroalcohols
Naoki Shida,[1] Yasushi Imada,[1] Yohei Okada,[2] and Kazuhiro Chiba[1] (Department of Applied Biological Chemistry,[1] Department of Food and Energy Systems Science,[2] Tokyo University of Agriculture and Technology[1, 2])

１．目的

電気化学、可視光レドックス触媒、化学酸化剤などを用いた一電子酸化反応により生じるラジカルカチオンは特異な反応性を示すことから新規反応開発の鍵中間体として興味が持たれている[1]。例えば、近年注目を集める有機反応として、反応に酸化還元を伴わないレドックスニュートラルな反応を一電子移動を経由して行うルートが注目されており、ラジカルカチオンを経由した Diels-Alder 反応や[2+2]環化付加反応が報告されている[1]。これらの反応においては、ラジカルカチオン種を触媒的に利用することで効率的な反応系を実現できるが、一方でラジカルカチオン種の反応性の高さから反応の可否や効率は反応メディアに大きく依存することが知られている。しかし、溶媒や支持電解質といった反応メディアがどのようにラジカルカチオンの反応性に寄与しているのかについては詳細な検討がなされていない。本研究では、有機ラジカルカチオン種の反応性および安定性に、共存するアニオンが大きく影響することを見出し、またフルオロアルコールを用いることでアニオンの効果を抑制することが出来ることを見出したので報告する。

２．実験

1,4-Dimethoxybenzene (**1**)を基質として用い、サイクリックボルタモグラム（CV 測定）を行った。グラッシーカーボンディスク電極（φ= 3 mm)、白金線を対極、銀/塩化銀を参照電極として用いた３電極系において、掃引速度 100 mV/s にて測定を行なった。0.1 M Bu_4NX (X = TfO, ClO_4, BF_4, PF_6)を含む電解液を調整し、溶媒としてジクロロメタン(DCM)を用いた。また、添加物として 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropan-2-ol (HFIP)を用いた測定も行った。

３．結果および考察

Figure 1a に、**1** (2.5 mM)の CV を示す。Bu_4NX (X = TfO, ClO_4, BF_4, PF_6)をそれぞれ用いて CV 測定を行ったところ、支持塩として TfO や ClO_4 を用いた場合には非可逆であった酸化波が、よりドナー性[2]の低い BF_4, PF_6 を用いることで再還元波を示すようになり、特に最もドナー性の低い PF_6 アニオン共存下では可逆なボルタモグラムを示した。これは、電極上での一電子酸化によって生じたラジカルカチオンの寿命が対アニオンのドナー性に依存して変化することを示唆している。また、非可逆なボルタモグラムを示した Bu_4NTfO を支持電解質として用い、HFIP を支持塩に対して 1~15 当量添加し、測定を行った。HFIP の添加量を増やすに従い、**1** の CV の可逆性が向上すると共に、酸化電位が卑側にシフトした。HFIP はアニオンと選択的に相互作用することが知られており[3]、この結果は HFIP がアニオンをトラップすることで **1** のラジカルカチオンを長寿命化したことに由来すると考察できる。

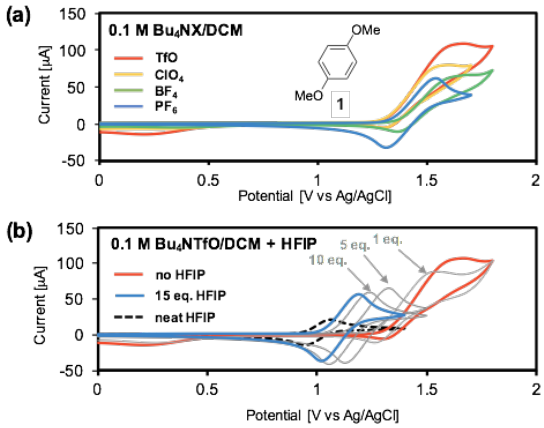


Figure 1. CV of **1** in various media. (a) CV with various supporting electrolyte (b) CV of 1 in 0.1 M Bu_4NTfO/DCM with 0 to 15 eq. of HFIP. Dot line shows CV of 1 in neat HFIP for comparison.

発表ではより詳細な電気化学測定の詳細な解析と共に、ラジカルカチオンを鍵中間体とした種々反応における支持塩および HFIP の効果についても併せて報告する。

(1) Y. Okada, K. Chiba, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 4592.
(2) Eldik et al. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10969.
(3) Donohoe et al. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 88.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A07

電気泳動と電極反応のシナジー効果を活かしたテンプレート電解合成

○稲木信介，小泉裕貴，遠藤　馨，西山寛樹，冨田育義（東工大物質理工）

Templated Electrosynthesis Using Synergetic Effects of Electrophoresis and Electrode Reactions
Shinsuke Inagi, Yuki Koizumi, Kaoru Endo, Hiroki Nishiyama and Ikuyoshi Tomita (Tokyo Inst. Tech.)

１．目的

当研究室ではこれまでに、外部電場駆動のワイヤレス電極（バイポーラ電極）を利用した機能性高分子材料を開発している[1]。バイポーラ電極の駆動条件である外部電場の存在は、バイポーラ電極上でのレドックス反応の誘起だけでなく、生じるイオン性活性種の電気泳動にも影響を与えることが知られている。例えば、バイポーラ電極上での芳香族モノマーの電解重合を試みたところ、電解酸化によって生じるモノマーのカチオン種あるいは生長オリゴマーのカチオン種が泳動することにより、異方性導電性高分子ファイバーが生成することを見出している[2]。本研究では、ナノ細孔をもつテンプレートを固定化したバイポーラ電極を用いて、金属の電析やイオン性有機モノマーの電解重合を検討した。金属イオンやイオン性モノマーの泳動方向を制御することにより、テンプレート電解後に密なナノロッド構造を得ることに成功した。

２．実験

Figure 1 に示すように、ポーラスアルミナ膜の片面に金薄膜を作製し、ITO 基板上に固定化した。これをもう一つの ITO 基板とステンレス線で接続し、バイポーラ電極（Bipolar Electrode）とした。金属イオンとヒドロキノン（HQ）を含むアセトニトリル電解液を電解セルに満たし、駆動電極間に電圧を印加した。電解後、水酸化カリウム水溶液に浸すことによりテンプレートを除去し、ナノロッドの観察を行った。

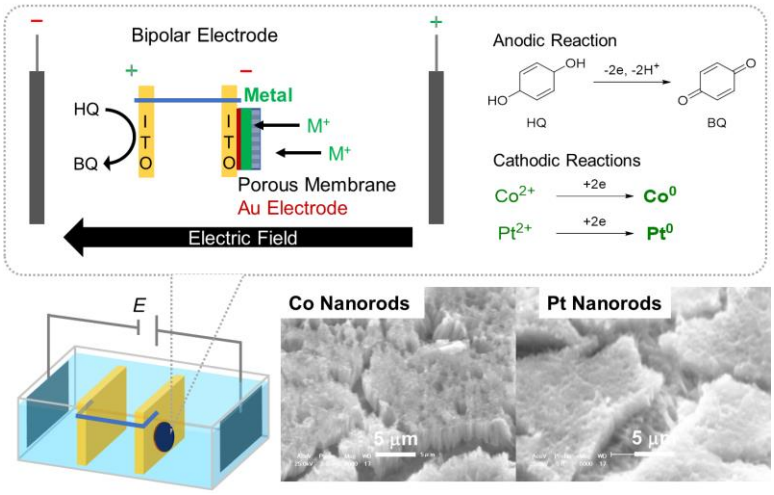


Figure 1. Schematic illustration of a bipolar electrode system and SEM images of the obtained metal nanorods.

３．結果および考察

駆動電極間の電圧、バイポーラ電極間距離および金属イオン濃度を最適化し、バイポーラ電極の電位差を 10 V、電場の強さを 20 V/cm、金属イオン濃度を高濃度とした際に、コバルト（Co）や白金（Pt）由来の剛直なナノロッドが生成した（Figure 1）。一方で、電場の強さが弱い場合には低密度の電析物が得られ、また、電場印加方向が反対の場合にはナノロッドが得られなかったことから、外部電場存在下、金属イオンの電気泳動効果によりテンプレート電解反応が効率的に進行したことが示唆された（Figure 2）。

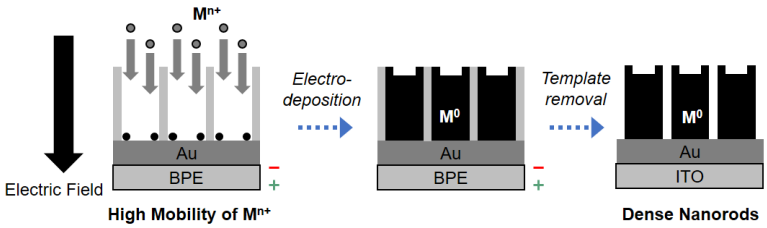


Figure 2. Schematic illustration of the templated electrodeposition on the bipolar electrode.

また、本電解反応系を用い、イオン性有機モノマーの電解重合を同様に検討したところ、電気泳動効果に基づき密な高分子ナノロッドを得ることに成功したので併せて報告する。

(1) S. Inagi, *Polym. J.* **48**, 39 (2016).
(2) Y. Koizumi, N. Shida, M. Ohira, H. Nishiyama, I. Tomita and S. Inagi, *Nat. Commun.* **7**, 10404 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A08

電気化学的脱水素環化反応によるπ拡張チエノアセンの合成

○光藤耕一，松尾恋，米澤時希，菅　誠治（岡山大）

Synthesis of π-Expanded Thienoacenes by Electrochemical Dehydrogenative Cyclizations

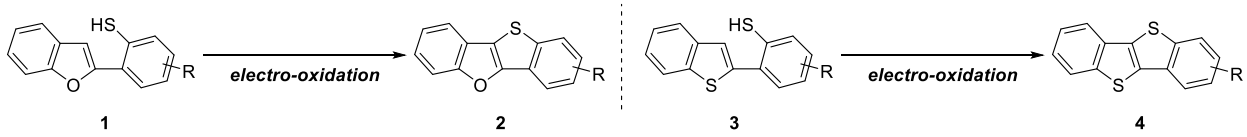
Koichi Mitsudo, Ren Matsuo, Toki Yonezawa, and Seiji Suga (Okayama Univ.)

１．目的

チオフェン環を有するπ拡張系分子であるπ拡張チエノアセンは有機発光素子 (OLED) や有機電界効果トランジスタ (OFET) などに応用される有用な分子群である。π拡張チエノアセンの合成法としては、パラジウム触媒を用いた脱水素型環化[1]や、ヨウ素を酸化剤として用いる脱水素型環化反応[2]などが報告されているが、いずれの場合も過酷な反応条件を要するという制約があった。

一方、近年、炭素ーヘテロ原子結合を形成する手法として、電気化学的なカップリング反応が注目を集めている[3]。これらの反応は比較的温和な条件下において反応が進行するが、反応の適用範囲は未だ限定的で、拡張π電子系分子合成への応用例はほとんどなかった。例えば、これまでにチエノフラン環やチエノチオフェン環が縮環した拡張π電子系分子の合成への応用例は未だ報告されていなかった。今回我々は、スルファニル基を有する基質を電気化学的に酸化し、脱水素型環化反応を進行させることでπ拡張チエノフラン及びチエノチオフェンを効率よく合成することに成功したので報告する (Scheme 1)。

Scheme 1. Electrochemical Dehydrogenative Cyclization



２．実験

非分離型セル中にスルファニル基を有する基質 **1** または **3** (0.20 mmol)，Bu_4NBr (2.0 equiv) を入れ、0.1 M $LiClO_4/CH_3CN$ 溶液 (10 mL) に溶かした。調製した溶液に二つの白金電極を浸し、70 °C にて 定電流電解した (12 mA, 2.0 F/mol)。反応終了後、濃縮し、カラムクロマトグラフィにより精製した。

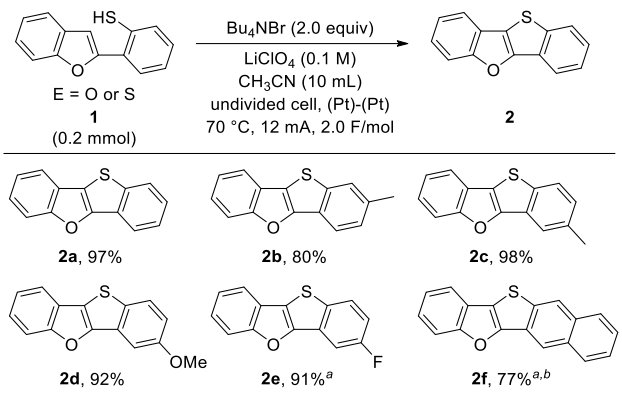
３．結果および考察

通電すると速やかに脱水素型環化が進行し、環化前駆体 **1** からπ拡張チエノフラン **2** が高収率で得られた (Table 1)。電子供与性基、求引性基のいずれを有する基質を用いても収率よく目的物を与えた。電子求引性の置換基を有する場合やπ拡張して前駆体の溶解性が低下している場合は反応が遅くなるが、通電量を増やすと問題無く反応は進行した。次に、ベンゾチオフェン骨格を有する環化前駆体 **3** を同様の反応条件下に供したところ、やはり速やかに反応が進行し、チエノチオフェン誘導体 **4** を与えた。

本反応の進行には Bu_4NBr の添加が極めて重要であり、添加しないと環化前駆体が二量化したジスルフィドが生成し、目的物は全く得られなかった。また、支持電解質の選択も重要で、$LiClO_4$ 以外の支持電解質を用いると目的物の収率は著しく低下した。

本反応のメカニズムを解明するため、種々の対照実験を行なったので、その結果と推定される反応機構も併せて報告する。

Table 1. Electro-oxidative Synthesis of Thienofuran Derivatives



[a] 2.6 F/mol. [b] 6 mA.

(1) (a) Kaida, H.; Satoh, T.; Hirano, K.; Miura, M. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1125. (b) Saito, K.; Chikkade, P. K.; Kanai, M.; Kuninobu, Y. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 8365. (2) Cernovska, K.; Nic, M.; Pihera, P.; Svoboda, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, *65*, 1939. (3) (a) Zhao, H. B.; Liu, Z. J.; Song, J.; Xu, H. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12732. (b) Wang, P.; Tang, S.; Huang, P.; Lei, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3009. (c) Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9816.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A09

LCST 型相転移挙動を示すイオン液体/水二成分系を利用した混合エントロピー電池の構築

○佐藤梨沙，柴田大貴，大野弘幸，中村暢文（東京農工大院工）

Construction of a mixing entropy battery utilizing the biphasic ionic liquid / water mixtures showing LCST-type phase transition

Risa Sato, Hiroki Shibata, Hiroyuki Ohno, and Nobuhumi Nakamura (Tokyo Univ. of Agri. and Technol.)

1．目的

塩濃度差によって生じるエントロピーの差を利用して発電を行う混合エントロピー電池(MEBs)が報告されている [1]。一般的にエネルギーを加えずに塩濃度差を生み出す方法として、汽水域における海水と淡水の利用だけが想定されている。しかし、汽水域を利用する場合には系が大きく場所が限定されてしまうという課題がある。そこで、我々は水と混合するとわずかな温度変化で昇温では相分離し、冷却では相溶する下限臨界溶解温度(LCST)型相転移挙動を示すイオン液体(IL)や zwitterion(ZI)に着目した。本研究では、この LCST 型相転移挙動を示す IL や ZI を用いて温度変化により塩濃度差を生じさせることで、発電を行う MEBs の構築を試みた(Fig. 1)。この MEBs は、系の大きさや設置場所が限定されることはない。さらに、わずかな温度変化で相変化するため、昼夜の温度差や工場の廃熱を利用して発電できるといった利点を持つ。本実験では、LCST 型相転移挙動を示す IL または ZI/塩水溶液に電極を挿入したセルで、相状態変化により獲得できる電力の評価を行った。

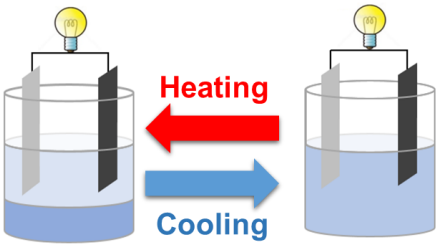


Fig. 1 Diagram of MEBs using IL or ZI showing LCST-type phase transition.

2．実験

LCST 型相転移挙動を示す IL または ZI に、LiCl と水を添加することで、電解質溶液をそれぞれ調整した。この溶液に $LiFePO_4$ 電極と AgCl 電極を挿入し、セルを作製した。作製したセルを用いて溶液の相状態を変化させながら、既報 [1] に基づき定電流測定と開回路電圧測定を組み合わせた 4 つの Step から電力密度について評価を行った。

3．結果および考察

まず、それぞれの IL/LiCl 水溶液、ZI/LiCl 水溶液において、開回路電圧測定により相変化に伴う電圧変化について評価を行った。作製した電解質溶液が相分離した時、その上層となる位置に $LiFePO_4$ 電極と AgCl 電極を挿入しセルを作製した。作製したセルを相分離状態から相溶状態に変化させたところ、電圧の上昇を観測することができた。これは電解質溶液が相溶し、それに伴い低塩濃度状態から高塩濃度状態に変化したためだと考えられる。

次に、それぞれの電解質溶液を用いて既報に従い 4 つの Step から電力密度の測定を行った(Fig. 1)。Step1:セルを相転移温度以上に保ち、相分離した状態で電極から Li^+ と Cl^- が放出される向きに定電流を印加した。Step2 :開回路により電流が流れない状態にし、相転移温度以下に降温し攪拌することで相溶させた。Step3 : 電極へ Li^+ と Cl^- が入る向きに、定電流を印加した。Step4 : 開回路の状態にし、攪拌を止め相転移温度以上に昇温することで相分離させた。この結果より、IL/塩水溶液および ZI/塩水溶液から、相状態変化によりエネルギー密度を獲得でき、電力密度を算出することができた(Fig. 2)。

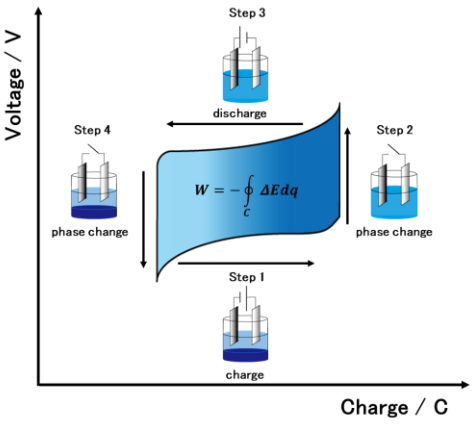


Fig. 2 Energy extraction cycle for the MEBs using IL or ZI in a Voltage vs Charge plot.

(1) F. L. Mantia et al., *Nano Lett.*, **11**, 1810-1813 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション4（一般講演3）

2018年9月25日(火) 14:00 〜 14:45 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A10] 水系濃厚電解液の電気化学的特性と有機電解反応への応用

○綱島 友佳[1]、田中 栄作[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学大学院）

14:00 〜 14:15

[1A11] ピラー[6]アレーンの電解集積化と構造体形状制御

○廣畑 智紀[1]、常石 千晶[1]、西山 寛樹[1]、冨田 育義[1]、生越 友樹[2]、稲木 信介[1] （1. 東工大物質理工、2. 金沢大院自然）

14:15 〜 14:30

[1A12] 3-アルコキシチオフェンを用いた金属調光沢膜の作製と物性

○堀越 健太[1]、福田 和男[2]、桝 飛雄真[2]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院、2. 千葉大学共用機器センター）

14:30 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1A10

水系濃厚電解液の電気化学的特性と有機電解反応への応用

○綱島友佳，田中栄作，跡部真人（横国大院環境情報）

Electrochemical evaluation 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は環境調和型反応プロセスである．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，電池用電解質溶液の開発において，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が報告された [1].

本研究では，この水系濃厚溶液を電解液として、従来法では水溶液中での電解酸化ならびに還元が困難であった有機基質の反応を試みた．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プロピオンアルデヒドの酸化反応を選定した．電解反応には，陽極・陰極ともに白金板 ($2.0\times2.0\ cm^2$) を配したガラス隔膜付き電解セルを用いた．陽極室溶液には 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 (Et_4NPTS) の硫酸酸性水溶液に基質であるプロピオンアルデヒド (200 mM) を加えたものを用いた．陰極室溶液には 0.1 M 及び 3.4 M の Et_4NPTS 水溶液を用いた．電解反応は電流密度：2 mA cm^{-2}，通電量：0.4 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．ジエチルエーテルで目的生成物を抽出したのち，液体クロマトグラフィーで定量分析を行った．超音波照射下での電解反応では，陽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．

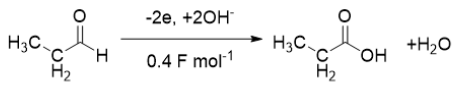
３．結果および考察

まずはじめに，0.1，1.0，2.0，3.4 M Et_4NPTS 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．その結果，Et_4NPTS 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．

引き続き, 0.1 M, 3.4 M Et_4NPTS 電解液中においてプロピオンアルデヒドの電解酸化反応を実施した (Table 1，Entry 1-2) ．その結果，3.4 M 電解液を用いた場合，電流効率が僅かながら向上することが分かった．これは前記したように，高濃度溶液の電位窓が極めて広いため，水酸化物イオンの酸化反応よりも基質が優先して酸化されたためと考えられる．しかし，高濃度電解液の粘性は非常に高く，基質の物質移動が大幅に抑制されてしまう．そこで，物質移動の促進と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．

同様にアセトンを基質に用いて電解還元反応を実施したところ，酸化反応と同様の傾向が見られた (Table 2) ．このことから，水系濃厚電解液利用による電位窓の拡張効果は電解酸化プロセスのみならず，電解還元系においても有効であることが確認された．

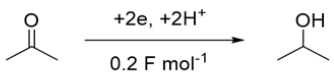
Table 1. Electrochemical oxidation of propionaldehyde in 0.1 M and 3.4 M Et_4NPTS/H_2O electrolytic solutions



Entry	Concentration of supporting electrolyte / mol L^{-1}	Current efficiency (%)[a]
1	0.1	30
2	3.4	34
3	3.4	61

[a]Determined by HPLC. [b]With ultrasonic irradiation. Ultrasonic frequency, 20 kHz. Ultrasonic power, 353 W cm^{-2}.

Table 2. Electrochemical reduction of acetone in 0.1 M and 3.4 M Et_4NPTS/H_2O electrolytic solutions



Entry	Concentration of supporting electrolyte / mol L^{-1}	Current efficiency (%)[a]
1	0.1	19
2	3.4	54
3	3.4	75

[a]Determined by GC. [b]With ultrasonic irradiation. Ultrasonic frequency, 20 kHz. Ultrasonic power, 353 W cm^{-2}.

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A11

ピラー[6]アレーンの電解集積化と構造体形状制御

○廣畑智紀 [1]，常石千晶 [1]，西山寛樹 [1]，冨田育義 [1]，生越友樹 [2]，稲木信介 [1]
（東工大物質理工 [1]，金沢大院自然 [2]）

Electrochemical assembly of pillar[6]arene with controlling its structure

Tomoki Hirohata,[1] Chiaki Tsuneishi,[1] Hiroki Nishiyama,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] Tomoki Ogoshi,[2] Shinsuke Inagi[1]
([1]Sch. Mater. & Chem. Tech., Tokyo Tech., [2]Grad. 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]。とりわけ，ピラーアレーンは他の大環状化合物に比べ対称性が高いこと，ホストゲスト体を形成しやすいことも特徴である。ヒドロキノン型のピラー[6]アレーンを部分化学酸化することにより分子間で電荷移動錯体を形成することが知られており，電解法を用いた場合では，電極表面にヘキサゴナルシリンダー型の構造体が得られることを見出している [2]。本研究では，構造体形成条件の検討を行い，形成条件による形状変化を観察した。

２．実験

1 mM 1,4-dihydroxypillar[6]arene，0.1 M Bu_4NPF_6 を含むメタノール溶液を電解液，作用極に ITO 透明電極(10 mm × 10 mm)，対極に白金電極，参照電極として飽和カロメル電極を用いて，CV 掃引および定電位電解(100 mC)を行った。さらに，支持電解質や溶媒を変更し，構造体の形状変化を観察した。電極表面の詳細な観察は，走査型電子顕微鏡(SEM)およびレーザー顕微鏡を用いて行った。また，重溶媒にピラー[6]アレーンと支持電解質を溶かし，NMR 測定を行った。

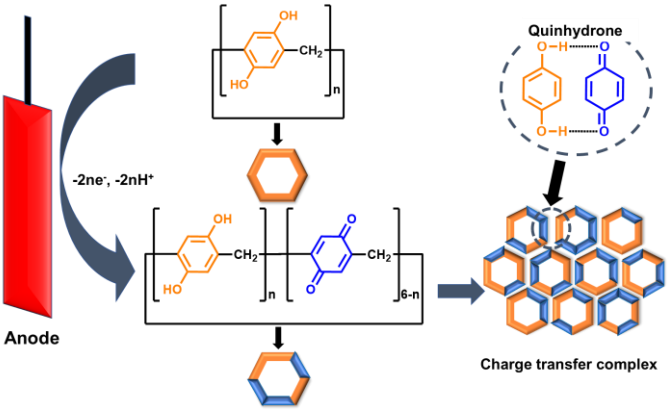


Figure 1. Anodic oxidation of 1,4-dihydroxypillar[6]arene.

３．結果および考察

定電位電解法により，様々なアルキルアンモニウムカチオンやアルカリ金属カチオン支持電解質を用いて，1,4-dihydroxypillar[6]arene の電解酸化を行ったところ，アンモニウムカチオン種を用いた際は六角柱状に，アルカリ金属カチオン種を用いた際は針状となった。これにより，支持電解質の選択が構造体の形状に影響することがわかった。また，NMR 測定により，ゲストの化学シフトが高磁場側に，ホストの化学シフトが低磁場側に移動したことから，アルキル鎖を持つアンモニウム塩はピラー[6]アレーンとホストゲスト体を形成したことが示唆された。これらのことから，支持電解質のカチオン種が，ピラー[6]アレーンと相互作用することにより，構造体の形状挙動に影響していると考えられる。

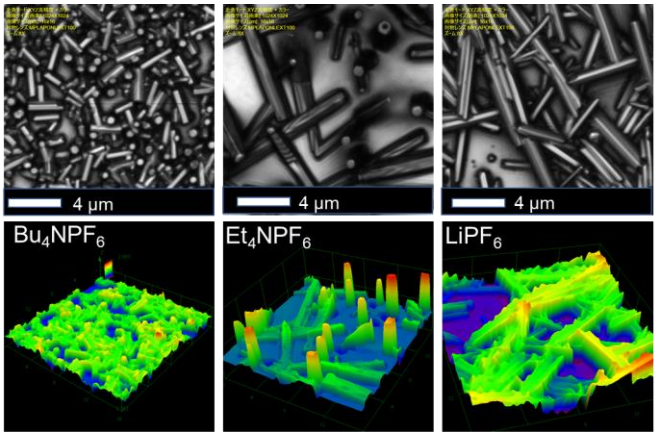


Figure 2. Laser microscope images of the samples using various supporting electrolytes (Bu_4NPF_6, Et_4NPF_6, $LiPF_6$).

1) T. Ogoshi, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 7937.
2) C. Tsuneishi, Y. Koizumi, R. Sueto, H. Nishiyama, K. Yasuhara, T. Yamagishi, T. Ogoshi, I. Tomita, S. Inagi, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 7454.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A12

3-アルコキシチオフェンを用いた金属調光沢膜の作製と物性

○堀越健太[1]，福田和男[2]，桝飛雄真[2]，星野勝義[1]（千葉大学大学院[1]，千葉大学共用機器センター[2]）

Preparation of metal-like lustrous films using 3-alkoxythiophenes
Kenta Horikoshi,[1] Kazuo Fukuda,[2] Hyuma Masu,[2] and Katsuyoshi Hoshino[1] (Chiba Univ.,[1] Center for Analytical Instrumentation, Chiba University.[2])

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。そして、金属光沢色塗料は自動車の塗装をはじめ、偽造防止／エコロジーコーティング剤などの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、金属フレーク（アルミニウム、亜鉛等）分散されているために、腐食の問題を始め、塗膜が重い、塗料の取り扱いが難しい等の課題がある。そこで、金属フレーク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。

こうした中、我々は、3-メトキシチオフェンを化学重合して得られたオリゴマーが溶媒に可溶でありその溶液を塗布すると金色調光沢膜が得られることを見出してきた[1,2]。さらに、3-メトキシチオフェンの電解重合により、金色調の色調を有する電解重合膜が得られることも見出してきた[3,4]。しかしながら、原料モノマーの化学構造と得られる塗布膜の色調の関連については未報告であった。そこで本研究では長さの異なるアルコキシ基を持つチオフェンを化学重合した際に、塗膜の色相や反射率などの膜物性がどのように変化するのかを検討したのでその結果について報告する。

2．実験

3-アルコキシチオフェンおよび過塩素酸第二鉄をそれぞれ溶解させたアセトニトリル溶液を窒素雰囲気下で混合することでオリゴマーを合成した。得られたオリゴマーをニトロメタンに溶解し、キャスト法によりガラス基板上に製膜した。塗布膜物性は、正反射スペクトル測定や薄膜 X 線回折測定により評価した。

3．結果および考察

Fig. 1 に、3-メトキシチオフェン (a)、3-エトキシチオフェン (b)、3-プロポキシチオフェン (c)、及び 3-ブトキシチオフェン (d)オリゴマー塗布膜の写真を示す。アルコキシ基のアルキル鎖長の違いにより、色調が変化し、メトキシ基で金色調、エトキシ基で銅色調、プロポキシ基でマゼンタ光沢色そしてブトキシ基で黒色光沢色の見えを実現することがわかった。また膜面には、サンプル側面に立てかけた定規の目盛りの写り込みが見られることにより、高い正反射特性をもつことがわかる。また、Fig. 2 で示すようにオリゴマーを変えることで塗膜の色相及び反射率が大幅に変化し、原料のアルコキシ基の炭素数が増加するほど、正反射スペクトルの立ち上がり波長がレッドシフトすることがわかる。その他の、膜の色特性、分子配向特性、電気化学特性等の膜物性については当日報告する。

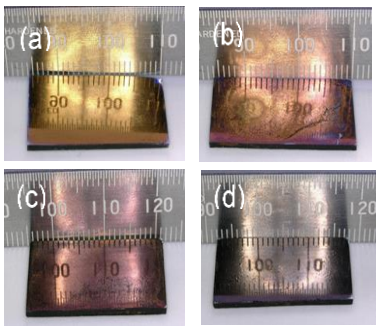


Fig. 1 The photographs of lustrous films prepared using 3-methoxythiophene (a), 3-ethoxy-thiophene (b), 3-propoxythiophene (c), and 3-butoxythiophene

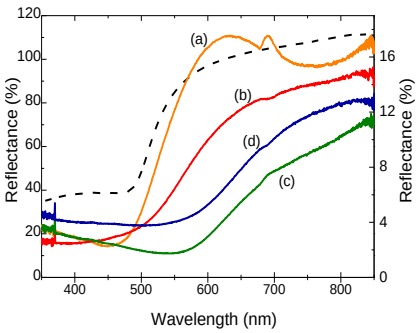


Fig. 2 Reflection spectra of lustrous films prepared using 3-methoxythiophene (a), 3-ethoxy-thiophene (b), 3-propoxythiophene (c), and 3-butoxythiophene

(1). Tagawa, H. Masu, T. Itoh, K. Hoshino, *RSC Adv.*, **4**, 24053-24058 (2014).
(2) Y. Takashina, T. Mitogawa, K. Saito, K. Hoshino, *Langmuir*, **34**, 3049-3057 (2018).
(3) Tokuda, H. Hoshino *Polymer J.*, **48**, 1141-1149 (2016).
(4) D. Takamura, K. Hoshino, *Chem. Lett.*, **47**, 540-543 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション5（特別講演1）

2018年9月25日(火) 14:45 〜 15:30 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A13] 金属を使わない金色調光沢発現重合体の塗布膜・電解重合膜の創製

○星野 勝義[1]（1. 千葉大学）

14:45 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

1A13

金属を使わない金色調光沢発現重合体の塗布膜・電解重合膜の創製

○星野勝義（千葉大院）

Preparation and Characterization of Coating and Electropolymerized Films of Thiophene Oligomers Showing Gold-Like Luster

Katsuyoshi Hoshino (Chiba Univ.)

１．はじめに

金、銀および銅色に代表される金属光沢は、光沢による高級感やデザイン性の付与のほか、光沢再現が難しい特性を利用した偽造防止コーティング、あるいは光を反射させるエコロジーコーティング材などへ応用されている。商用金属光沢塗料は、アルミニウム金属などのフレーク状微小金属片を顔料や展色剤などを含む複合材料中に分散させたものであるが、種々の要因による光沢ムラの発生や金属の比重が高いことに伴う分散不安定性などの課題が挙げられている。そこで、これらの課題を解決する手段として、非金属材料により意図的に金属調光沢を発現させるための代替材料の開発が日本を中心として進められている。特に近年は興味深い有機材料が次々に報告されている。

一方、我々のグループは、3-メトキシチオフェンの化学重合から得られる重合物が金属調光沢膜を与えることを見出した[1,2]。この重合物は、溶媒可溶であり、その塗布液がガラス板・PET フィルム・金属板・紙などに塗布可能であり、かつ経時安定性に優れた光沢特性をもつ塗布膜を与える初の色材である(Fig. 1a)。その後、この塗布法を補完すべく、電解重合法を利用した金色調光沢膜の合成が行われた(Fig. 1b および Fig. 1c)[3,4]。本講演では、これら 3-メトキシチオフェン重合体の合成方法とその膜のキャラクタリゼーション、そして光沢が発現する機構論的検討結果について概説する。

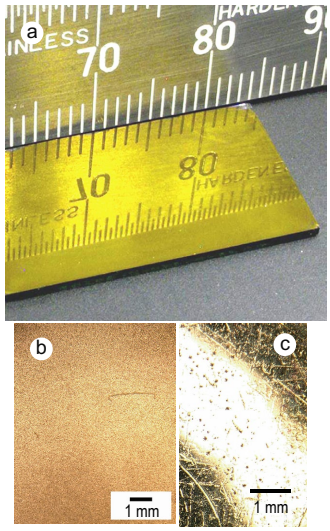


Fig. 1. Photographs of coating film on a glass plate (a) and electropolymerized films (b and c) on an indium-tin-oxide coated glass plate (ITO). In the latter films, ClO_4^- (b) and BF_4^- (c) are doped.

２．重合体の合成とキャラクタリゼーション

3-メトキシチオフェンの重合体は、第二鉄塩を用いた酸化重合により容易に合成される。また、重合体は 3-メトキシチオフェンの電解重合によっても作製できるが、一定の電解電位を印加することによって 3-メトキシチオフェンの重合を進行させる通常の電解重合法では光沢膜は得られず、一定の電位範囲を一定の速度で電位をくり返し掃引する電位掃引法でのみ金色調光沢膜が得られることが判明している。種々の化学分析により、その基本構造は、第二鉄塩のアニオンがドーピングされた（電解重合法においては支持塩アニオンがドーピングされた）重量平均重合度が 20 程度の 3-メトキシチオフェン重合体であることが明らかにされている。

このようにして得られた膜が光沢を発現する理由を明らかにするために種々の物性評価が行われた。反射分光分析およびエリプソメトリーを用いた光学的評価では、金色調光沢膜は大きな屈折率と消衰係数をもち、その結果、正反射が極めて高くなることが示された。さらにそのような大きな光学定数を発現する理由について考察を行うため膜の X 線回折測定が行われた。その結果、膜は、チオフェン環が基板に対して垂直に配向して形成されるエッジオンラメラと、チオフェン環が基板に対して平行配向したフェイスオンラメラを含み、塗布膜では前者が支配的であることがわかった。すなわち、膜の光沢は、膜中に形成されるコンパクトなエッジオンラメラ微結晶に由来し、その大きな光学定数により発現することが明らかにされている。

(1) R. Tagawa, H. Masu, T. Itoh, K. Hoshino, *RSC Adv*. **4**, 24053–24058 (2014).
(2) Y. Takashina, T. Mitogawa, K. Saito, K. Hoshino, *Langmuir*, **34**, 3049-3057 (2018).
(3) T. Tokuda, K. Hoshino, *Poly. J*., **48**, 1141-1149 (2016).
(4) D. Takamura, K. Hoshino, *Chem. Lett*., **47**, 540-543 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション6（一般講演4）

2018年9月25日(火) 15:30 〜 16:15 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A14] 電極選択的スチレン誘導体の機能化

○今田 泰史[1]、岡田 洋平[1]、千葉 一裕[1] （1. 東京農工大学大学院）

15:30 〜 15:45

[1A15] ホウ素ドープダイヤモンドを陰極としたカルボニル化合物の電解還元

○中原 謙心[1]、斉藤 毅[2]、西山 繁[1]、山本 崇史[1]、栄長 泰明[1,3] （1. 慶應義塾大学、2. 筑波大学国際統合睡眠医科学研究機構、3. JST-ACCEL）

15:45 〜 16:00

[1A16] PEM型リアクターを用いたPdカソード触媒によるアルキンからZ-アルケンへの選択的電解水素化反応

○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] （1. 横浜国立大学大学院、2. JXTGエネルギー株式会社）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1A14

電極選択的スチレン誘導体の機能化

○今田泰史[1]，岡田洋平[1]，千葉一裕[1]（農工大院[1]）

Electrode Material Selective- Functionalization of Styrenes
Yasushi Imada,[1] Yohei Okada,[2] and Kazuhiro Chiba[2] (TUAT[1])

１．目的

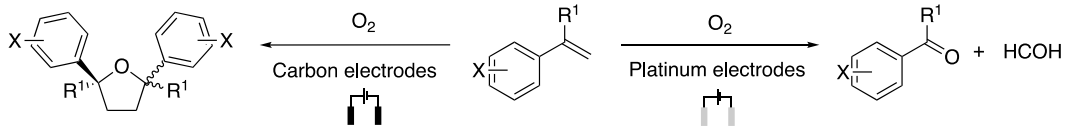
電解合成は、酸化還元反応において強力かつ環境調和型の手法として注目を集めている。基質の酸化還元電位に基づいて選択的な電子移動が可能であり、スイッチによって on/off をコントロールできるため操作も簡便である。しかしながら、その手法の特性故、反応に影響を与える因子が多いという難点がある(溶媒、支持電解質、電極素材、電流密度など)[1]。特に電極素材は、特定の電気化学的手法を用いた分子変換を成し遂げるためのツールとして有効である[2]。中でも、同じ出発基質から異なる電極素材を用いて異なる生成物を選択的に得る例は興味深いが報告例が少ない。そこで本研究では、有機合成において有用なビルディングブロックであるスチレン誘導体を用いて、電極素材選択的な機能化を報告する。

２．実験

0.1 M Tetrabutylammonium Perchlorate(TBAP)/Acetonitrile(ACN)溶液を undivided cell に調製する。そこに、酸素ガス(O_2)バブリングを行うことで、あらかじめ溶液を O_2 で飽和させる。スチレン誘導体を基質として加え、白金電極またはカーボン電極を用いて室温下で定電流電解を行なう。電解終了後、液液抽出及びカラムクロマトグラフィーにより目的化合物を単離精製した。

３．結果および考察

はじめに、スチレン誘導体を用いたオレフィン開裂の最適化を行なった。モデル化合物として 1,1-Diphenylethylene を用いた。溶媒、支持電解質、電極素材、電流密度、ファラデー電流量の条件検討を行ったところ、0.1 M TBAP/ACN, 白金電極, 1.3 mA/cm^2, 6 F という条件で目的化合物であるベンゾフェノンを収率 96%で得た。一方で、条件検討においてカーボン電極を用いたところ、テトラヒドロフラン骨格を有する化合物が選択的に得られることがわかった。すなわち、Scheme 1 に示すように、同じスチレン誘導体を出発基質として、異なる電極素材を用いることで、異なる機能化をできることが示唆された。



Scheme 1. Electrode material selective- functionalization of styrenes

そこで、まずは上の最適化条件を基に、白金電極を用いたオレフィン開裂の基質汎用性の検討を行った。電子的に中性なスチレン誘導体から電子吸引基(-F, Cl, Br, CF_3 など)まで全 15 の基質において、50 - 96%の収率で目的カルボニル化合物を得た。α 位にメチル置換のある基質の方が良好な収率を与えた。また、抗ガン剤である Bexarotene 中のオレフィンも本反応で開裂できたことから、複雑な分子も本反応に応用可能であることが示唆された。

続いて、電極をカーボン素材に代えて、テトラヒドロフラン誘導体合成の基質汎用性を検討した。本反応においても、オレフィン開裂で利用した多くの基質からテトラヒドロフラン骨格を 36 – 98%の収率で形成することができた。

最後に、この電極選択性の反応を解析するため、電気化学的手法を用いた分析を行った。その詳細については、口頭発表において報告する。

[参考文献]
(1) Y. Imada, Y. Yamaguchi, N. Shida, Y. Okada, K. Chiba, *Chem. Comm.* **53**, 3960-3963 (2017).
(2) J. Kulisch, M. Nieger, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 5564-5567 (2011)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A15

ホウ素ドープダイヤモンドを陰極としたカルボニル化合物の電解還元

○中原謙心[1]，斉藤毅[2]，西山繁[1]，山本崇史[1]，栄長泰明[1,3]（慶大[1]，筑波大[2]，JST-ACCEL[3]）

Electroreduction of Carbonyl Compounds Using a Boron-Doped Diamond Cathode
Kenshin Nakahara,[1] Tsuyoshi Saitoh,[2] Shigeru Nishiyama,[1] Takashi Yamamoto,[1] and Yasuaki Einaga[1,3]
(Keio Univ.,[1] Tsukuba Univ.,[2] JST-ACCEL[3])

１．目的

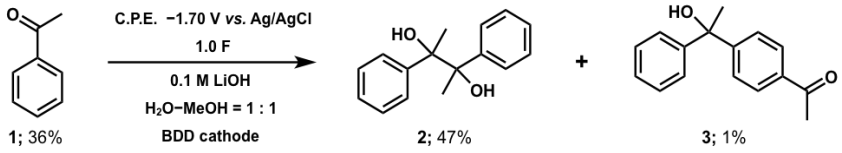
有機電解合成の陰極還元においては有害な重金属を電極材料として用いることが一般的であるため、環境負荷の観点から代替材料を見出すことが課題である。一方、ホウ素ドープダイヤモンドは多くの優れた特性を有する電極材料であり[1]、有機電解合成において陰極としての利用が期待できる。本研究では、モデル反応としてアセトフェノンの陰極還元を行い、ダイヤモンド電極を用いたメタルフリーなカップリング反応を達成した。さらに、有用物質の合成への展開として、ベンジルオキシアセトアルデヒドを基質とした四炭糖前駆体の電解合成の条件検討を行った。

２．実験

BDD を作用極、対極を Pt、参照極を Ag/AgCl とし、アセトフェノンの陰極還元を行った。具体的には、溶媒: H_2O−MeOH = 2 : 1 (v/v)、支持塩: 0.5 M KOH、通電量: 1.0 F (per アセトフェノン) の条件下にて定電位電解を行った。^{1}H NMR、ESI-MS によって生成物の同定を行った後、電解条件の検討を行った。同様にして、ベンジルオキシアセトアルデヒドの陰極還元を行った。具体的には、溶媒: THF−H_2O = 9 : 1 (v/v)、支持塩: 0.5 M $LiClO_4$、通電量: 1.0 F (per ベンジルオキシアセトアルデヒド) の条件下にて定電流電解を行い、^{1}H NMR、GCMS によって生成物の同定を行った。

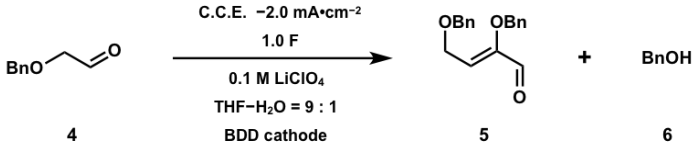
３．結果および考察

アセトフェノン (**1**) の定電位電解 (*E*: –1.70 V *vs.* Ag/AgCl、*Q*: 1.0 F) を行ったところ、基質に対応するピナコール体 (**2**) を得た (***Scheme 1***)。この反応は、基質が BDD 電極表面で一電子還元されて生成したラジカル種がカップリングすることによって進行していると考えられる。比較として同じ炭素材料であるグラッシーカーボン電極を用いたところ、BDD 電極を用いた場合のほうがピナコール体の収率が高かった。



Scheme 1. アセトフェノンの電解還元

ベンジルオキシアセトアルデヒド (**4**) の定電流電解 (*j*: –2.0 mA cm^{-2}、*Q*: 1.0 F) を行ったところ、アルドール反応と後続の脱水反応によって生成すると考えられる α,β–不飽和アルデヒド (**5**) を得た (***Scheme 2***)。この反応は、溶媒である水の電気分解によって生成した OH^- により進行するものだと考えられる。^{1}H NMR スペクトルの経時変化や反応後の電解液の誘導体化を行ったが、四炭糖前駆体であるアルドール体の存在は確認できなかった。現在、化学的に合成した誘導体のスペクトルとの比較により存在確認を試みているところである。



Scheme 2. ベンジルオキシアセトアルデヒドの電解還元

(1) Y. Einaga, *J. Appl. Electrochem.* **40**, 1807 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A16

PEM 型リアクターを用いた Pd カソード触媒によるアルキンから *Z*-アルケンへの選択的電解水素化反応

○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 [1]，JXTG エネルギー (株) [2]）

Stereoselective Electrocatalytic Hydrogenation of Alkynes to *Z*-Alkenes Using Pd Cathode Catalyst in a PEM Reactor
Juri Minoshima,[1] Atsushi Fukazawa,[1] Mahito Atobe,[1] Yasushi Hashimoto,[2] Yoshihiro Kobori,[2] Yasushi Sato[2]
(Yokohama National University,[1] JXTG Nippon Oil & Energy Corporation [2])

1．目的

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，有毒な鉛化合物を用いていることから，これに代わる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．今回はカソード側を Pd 触媒に固定し，基質の汎用性の検討を行った．

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 Pd 触媒を用い，それらの担持量を 0.5 mg cm^{-2} とした．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．

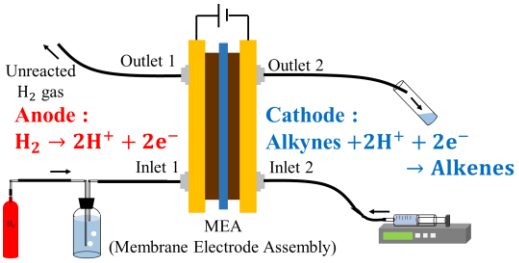


Figure 1. Schematic image of PEM reactor.

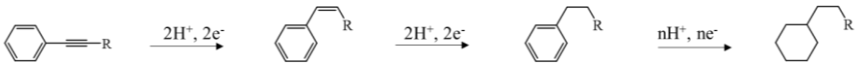
3．結果および考察

3 種類の基質を用いて定電圧電解を実施した．(Table 1) この結果より，いずれの基質においても目的生成物である 2a の高選択的な生成が確認された．特に entry 1-2 では過剰に水素化された 3a の生成を抑制し，高い電流効率で 2a を合成することに成功した．より卑側で電解した場合には、3a の生成が増加する傾向が見られた．これは，印加電圧によって水素化能が制御できることを示している．また，芳香環部分が水素化された生成物は検出されず，Pd 触媒を用いることで芳香環部分の水素化は抑制できると考えられる．

内部アルキンである R=Ph および R=CH_3 を基質として用いた場合には，印加電圧によらず *Z* 体を高選択的に合成することに成功した．R=CH_3 の場合には *E* 体の生成も確認されたが，*E*/*Z* 比は電圧によらずおよそ 3/97 とほぼ一定の値となり，高い選択性で *Z* 体を合成することができた．

さらに末端アルキンである R=H を基質として用いた場合にも entry 1-2 において高い電流効率で 2a を合成することに成功した．このことから，末端アルキンを基質とした場合にも本手法が適用できる可能性が示唆された．

Table 1. Influence of applied voltage on the current efficiency of products



Entry	Applied voltage / mV *vs.* anode[a, b]	R=Ph			R=CH_3			R=H	
		Current efficiency[c] (%)		*E*/*Z*[c]	Current efficiency[c] (%)		*E*/*Z*[c]	Current efficiency[d] (%)	
		2a	3a		2a	3a		2a	3a
1	+50	>99	trace	0/100	90	5.9	4/96	82	trace
2	-50	>99	trace	0/100	81	7.3	3/97	80	trace
3	-100	>99	trace	0/100	83	7.4	3/97	75	5.6
4	-200	>99	trace	0/100	69	9.5	3/97	66	9.8
5	-300	8.2	12	0/100	35	27	3/97	50	10

[a]Experimental condition: anode, Pt (loading amount was 0.5 mg cm^{-2}); cathode, Pd (loading amount 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]Determined by HPLC. [d]Determined by GC.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション7（特別講演2）

2018年9月25日(火) 16:15 〜 17:00 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A17] 金属錯体構造を組み込んだホスト分子の設計と応答機能

○秋根 茂久[1]（1. 金沢大学）

16:15 〜 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1A17

金属錯体構造を組み込んだホスト分子の設計と応答機能

○秋根茂久[1]（金沢大[1]）

Design and Responsive Functions of Host Molecules Containing Metal Complex Moieties

Shigehisa Akine[1] (Kanazawa Univ.[1])

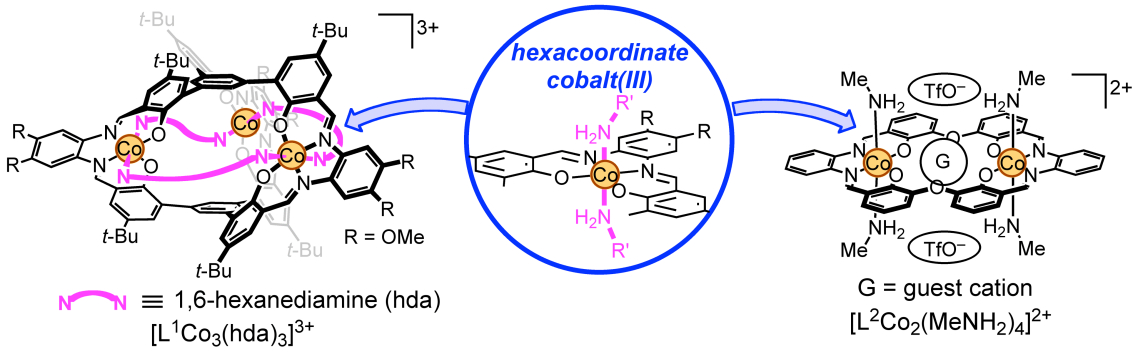
大環状化合物やカゴ型分子は、一般に、内部にゲストを取り込んで認識する優れたホストとして機能する。通常、大環状ホスト分子は空孔内にゲストを速やかに取り込むが、カゴ型ホスト分子の場合には、ゲストの出入りができないものも知られている。このような「閉じ込め効果」はゲストのサイズと空孔の開口部の大小関係によって決まっている。しかし、ホスト分子の開口部にキャップ機能を導入することができれば、この「閉じ込め効果」を状況に応じて制御することができる。すなわち、我々が日常用いる容器と同様、キャップが閉じていれば内容物の出し入れはできないが、キャップが開いていれば内容物を自由に出し入れできるようになる。これを実現するために、金属錯体構造[1,2]を使った開閉型ホスト分子システムを設計した。本講演では、金属配位部位として saloph 配位子(H_2saloph = *N*,*N*′-disalicylidene-*o*-phenylenediamine)骨格を組み込んだ大環状ビス(saloph)およびカゴ型トリス(saloph)金属錯体を活用し、新しい開閉型ホストの開発を行った成果について述べる。

1．開口部を閉じられるメタロクリプタンド[3]

開口部に 1,6-ヘキサンジアミン配位子(hda)を導入したコバルト(III)メタロクリプタンド$[L^1Co_3(hda)_3]^{3+}$を合成した。この分子は Cs^+を空孔内に取り込むが、包接平衡に達するまでに 50 時間以上を要した。これは、開口部にモノアミン配位子($MeNH_2$)を導入した「開いた」カゴ型錯体の取り込み速度と比べて 2000 倍以上遅くなっており、架橋配位子の導入が効果的にゲスト取り込みを抑制できていることが示された。

2．開口部にキャップをもつメタロマクロサイクル[4]

大環状配位子に六配位コバルト(III)を導入したメタロホストを合成した。このホストは、様々なカチオン(Na^+, K^+, Ca^{2+}, La^{3+}, etc.)を 18-crown-6 型の空孔内で認識し、対アニオンのトリフラートが空孔の上下からキャップした構造となることがわかった。このキャッピング効果によりゲストの出入りの平衡は著しく遅くなった。さらに、このキャッピング効果がアニオンの種類によって大きく変わることを利用して、オンデマンド型ゲスト交換を実現したので、その詳細についても述べる。



(1) S. Akine, *J. Inclusion Phenom.* **72**, 25 (2012).
(2) S. Akine and T. Nabeshima, *Dalton Trans.* **2009**, 10395.
(3) S. Akine, M. Miyashita, and T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4631 (2017).
(4) Y. Sakata, C. Murata, and S. Akine, *Nature Commun.* **8**, 16005 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション1（一般講演1）

2018年9月25日(火) 10:00 〜 11:00 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[1B01] 水和状態を制御したβ’’-フェライトの電気・磁気的性質

○千葉 可奈子[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

10:00 〜 10:15

[1B02] イオン交換した LISICON材料のプロトン伝導特性

○宮崎 一成[1]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1] （1. 京都大学）

10:15 〜 10:30

[1B03] Reversible water uptake/intake of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ at intermediate temperature

○汪 寧[1]、青木 芳尚[2]、朱 春宇[2]、幅崎 浩樹[2] （1. 北海道大学 総合化学院、2. 北海道大学 工学院）

10:30 〜 10:45

[1B04] 高圧力下で水和された Ba系ペロブスカイト型プロトン伝導体の電気伝導特性

○川森 弘晶[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] （1. 東北大学）

10:45 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1B01

水和状態を制御したβ''-フェライトの電気・磁気的性質

○千葉 可奈子，及川 格，高村 仁（東北大）

Electrical and magnetic properties of β''-ferrites with controlled hydration state
Kanako Chiba, Itaru Oikawa, and Hitoshi Takamura (Tohoku Univ.)

1．目的

強磁性と強誘電性を同時に示すマルチフェロイック材料など、複数の物性が相関を示す材料が近年注目されている。一方、イオン伝導性と磁気特性に相関を有する材料の報告は少ない。本研究では高イオン伝導性を有する磁性体 β''-フェライトに着目した。β''-フェライトは疎なイオン伝導層を有する層状酸化物であり、その伝導層中に H_2O や H_3O^+が構造水として侵入する特異な水和挙動を示す。また、この水和により磁性が反強磁性から弱強磁性に変化することが先行研究によって報告されている。この自発磁化発現メカニズムとして、伝導層中に侵入した H_2O や H_3O^+中の O が Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}の反強磁性的な超交換相互作用に強磁性的な影響を与えることが提案されているが、その詳細は不明である。また、この材料においては電場によりイオン伝導面の状態を変化させ、磁気特性に影響を与えるような新しいタイプの電気磁気効果の発現が期待される。本研究では、β''-フェライトの水和状態を精密に制御し、水和が電気・磁気的性質に及ぼす影響ついて調査することを目的とした。

2．実験

Cu 安定化 K^+-β''-フェライトは固相反応法により作製された。試料は大気中 1025℃で 24 h 焼結された。また、水和量を増加させることを意図して、$NaNO_3$ 溶融塩を用いたイオン交換法により Na^+-β''-フェライトを得た。試料表面に残留した $NaNO_3$ 塩はグローブボックス内で紙やすりによって除去され、試料は手粉砕により粉末状に加工された。その粉末試料は Sieverts 装置を用いて水和され、同時に水和挙動の等温曲線も観測された。その後、高圧装置を用いて 2 GPa の静水圧下で円柱型に成形された。磁気特性は試料振動型磁力計（VSM）と交流磁化率測定装置、電気的特性は交流インピーダンス法を用いて評価された。

3．結果および考察

Fig. 1に、25℃等温下で水蒸気導入圧力を変化させた際の水和挙動を示す。水蒸気導入圧力は25℃の飽和水蒸気圧(3.17kPa)に対する相対圧力P/P_0で表され、水和量はβ''-フェライト式量あたりのmol量で表されている。水和量が大きく増加するのは、P/P_0=0-0.1の低圧領域とP/P_0=0.5-0.9の高圧領域の2箇所である。低圧領域で水和を停止した試料(相対圧力P/P_0=0.3で水和終了)と、高圧領域まで水和を進めた試料(P/P_0=0.9で水和終了)の磁化をVSMにより測定した。自発磁化の大きさは、相対圧力P/P_0=0.3、0.9各々に対し、7.55、18.1 emu/g であった。このことから、高い自発磁化の発現にはP/P_0=0.9までの水和が必要と判明した。Fig2にP/P_0=0.3、0.9まで水和した試料の(003), (006)面からのX線回折ピークを示す。水和が進行すると(003)面からの回折ピークは低角側にシフト・強度は低下し、(006)面からの回折ピークは低角側にシフト・分離した。P/P_0=0.3、0.9まで水和した試料の(003)面からの回折ピークを比較すると、水和が進行するほど低角側に分離したピークの強度が強くなっている。この水和による低角側へのピークシフトと強度の低下はc軸に垂直な面について顕著である。これは、水和の際にイオン伝導層に侵入したH_2OやH_3O^+によって結晶構造がc軸方向に膨張することが原因だと考えられる。

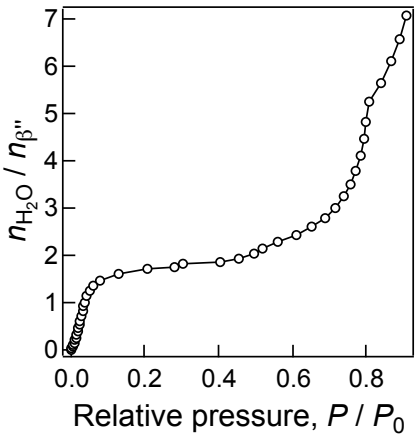


Fig. 1: Hydration behavior at 25℃

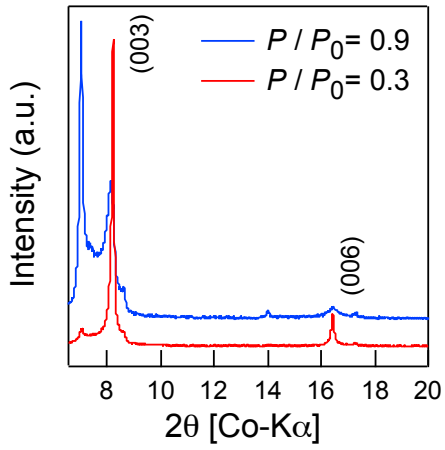


Fig. 2: XRD peaks of (003), (006)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B02

イオン交換したLISICON材料のプロトン伝導特性

○宮﨑一成，室山広樹，松井敏明，江口浩一（京大院工）

Proton conductive property of ion-exchanged LISICON materials

Kazunari Miyazaki, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui and Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

１．目的

プロトン伝導性酸化物を用いた燃料電池は、電池反応により水がカソードで生成するため、燃料希釈が起こらない特長を有する。また、酸化物イオンに比べて、プロトン伝導の活性化エネルギーが小さく、より低温域で燃料電池を作動させることが可能となる。このような点から、プロトン伝導型燃料電池は、既存の固体酸化物形燃料電池よりも高い発電効率が見込まれ、大きな注目を集めている。600 ºC 程度の中温域で高いプロトン導電率を示す代表的な固体電解質として、$BaCeO_3$ 系酸化物や $BaZrO_3$ 系酸化物、及びそれらの固溶体が挙げられる。しかし、化学的安定性や焼結性には課題が残されており、いまだ十分な電解質としての信頼性を得るには至っていない。このような背景から、新規プロトン伝導性材料の開発は現在でも活発に進められている。近年、リチウムイオン伝導体である LISICON 材料を酸に浸漬することにより、Li^+と H^+の交換が起こり、プロトン伝導性を発現することが報告された [1]。本研究では、LISICON として知られる $Li_{14-2x}Zn_{1+x}(GeO_4)_4$ について、酸による化学処理を行い、処理条件と酸化物の物性の相関を詳細に検討した。

２．実験

LISICON 材料は固相法により調製した。出発源として Li_2CO_3、ZnO、GeO_2 を利用し、これらの粉末をエタノール中で一晩混合、粉砕した後、エタノールを蒸発させた。一軸加圧により粉末をペレット状に成型し、空気中 1150 ºC で 5 h 焼成した後、ペレットを粉砕することで粉末を得た。この操作を 2 度繰り返すことで、$Li_{14-2x}Zn_{1+x}(GeO_4)_4$ 粉末を得た。粉末試料を 5 mM 酢酸水溶液中に加え、室温で 24 h 撹拌し、イオン交換処理を実施した。粉末 X 線回折（XRD）測定や熱重量（TG）測定により、調製した試料の同定、及びイオン交換後の試料に含まれる H^+量の評価を行った。また、Ni を電極に用いた水素濃淡電池により、荷電種の輸率を評価した。

３．結果および考察

5 mM 酢酸水溶液中でイオン交換処理した後の粉末試料について XRD 測定を行った結果、不純物相の生成は確認されなかった。酸処理の前後で回折ピーク位置に変化が見られ、イオン交換が進行したことが示唆された。

Li^+/Zn^{2+}比の異なる $Li_{14-2x}Zn_{1+x}(GeO_4)_4$ について、酢酸水溶液中でのイオン交換処理を行い、空気供給下で TG 測定を行った（Fig. 1）。昇温時、全ての LISICON 材料において、600 ºC 程度まで重量の減少が確認された。これは、イオン交換により酸化物中に取り込まれた H^+の脱離に起因すると考えられる。LISICON 材料中の Li^+量の影響に着目すると、Li^+の割合が小さくなるにつれて、H^+と交換可能な Li^+の量が減少するため、重量の変化率も低下した。このように、LISICON 材料の Li^+量を変化させることで、酸化物中の H^+量を調節できることが分かった。

水素濃淡電池の起電力を測定した結果、Nernst 式から計算される理論値の 83%程度の値が得られ、温度依存性についても理論値と同様の挙動を示した。この結果から、イオン交換した LISICON 材料は、高いプロトン輸率を持つことが示唆された。

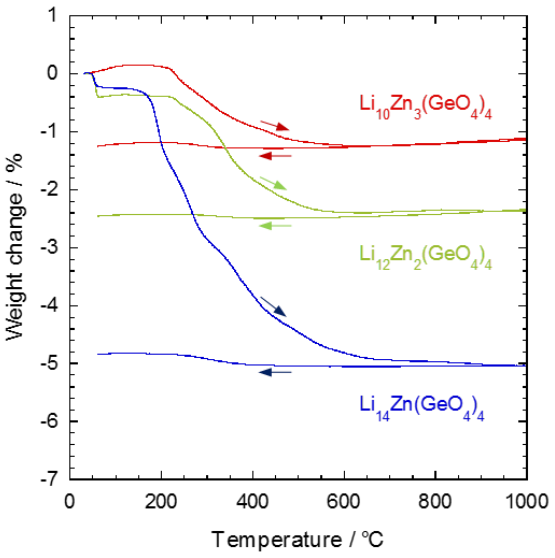


Fig. 1 TG curves of ion-exchanged $Li_{14-2x}Zn_{1+x}(GeO_4)_4$, measured in air at the heating and cooling rates of 10 ºC min^{-1}.

[1] T. Wei, L. A. Zhang, Y. Chen, P. Yang, and M. Liu, *Chem. Mater.* **29**, 1490 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B03

Reversible water uptake/intake of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ at intermediate temperature

Ning Wang,[1] Yoshitaka Aoki,[2] Chunyu Zhu[2] and Hiroki Habazaki[2] (Graduate school of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.,[1] Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.[2])

1. Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) based on oxide-ion conducting electrolytes possess several attractive advantages such as high energy conversion, low pollutant emission and fuel flexibility. However, SOFCs suffer from the high operating temperatures 800-1000 °C; such high temperature operations result in the increase of costs and lessened lifetimes of materials. Hence there exists a strong demand to decrease the working temperature into the intermediate temperature (IT) region below 600 °C. Proton conducting ceramic fuel cells (PCFCs) is promising for the IT-FC operating at around 400-600 °C because of lower activation energies of proton conductivity than oxide ion conductivity. Recently Choi et al [1] reported that PCFC with $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_3$ electrolyte exceeds 500 mW cm^{-2} at 500 °C, however, the performance still lags far behind the predicted values, which would be over 1.0 W cm^{-2} at 500°C. One of the major reason is lack of highly efficient cathode designed for PCFCs [2]. Since most of the cobaltite base cathodes are oxide ion conductors, the mismatch of main ionic carriers between cathode and electrolytes limits the efficient cathodic reaction area into cathode-electrolyte-gas triple boundaries. Hence, it is motivated to develop cathode catalysts having sufficient proton conductivity in the IT range in order to extend the efficient reaction zone and thus reduce cathode overpotentials. In this study, we report on the hydration behavior of cubic-perovskite-type $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ (LSMN, x=0.0, 0.1 and 0.3) in the IT region.

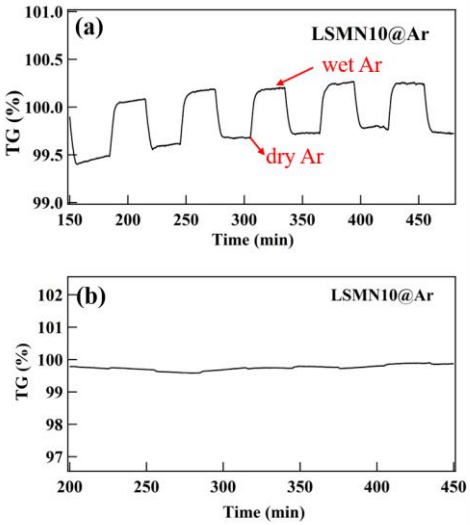


Figure 1. Mass change of (a) C-type LSMN10 and (b) R-type LSMN10 under dry and wet Ar at 415 °C.

2. Experimental Method

A single phase of LSMN was prepared by sol-gel method. The required amounts of $La(NO_3)_3{\bullet}6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2{\bullet}6H_2O$ and $Ni(NO_3)_2{\bullet}6H_2O$ were dissolved into a pure H_2O, altogether with citric acid as a chelation regent. Next, solution stayed at about 60 °C with stirring 300 rpm/min until obtained the gel. Then, the gel was sintered at 500 °C for 1h to obtain precursors. Finally, precursors were sintered at 800 and 1000 °C in O_2 atmosphere. The samples were characterized by XRD, XPS, BET and SEM, TG was used to analyze the hydration of LSMN.

3. Results and Discussion

XRD show that LSMN calcined at 800 °C (LSMN@800) is cubic (*C*) perovskite-type phase, while LSMN calcined at 1000 °C (LSMN@1000) is Rhombohedral (*R*) phase. Figure 1 (a) shows TG curves of *C*-type LSMN10 (x=0) at 415 °C with switching repeatedly between dry and wet Ar, indicating the mass abruptly increases by exposed to wet Ar while, conversely, the mass intermediately decreases with introducing dry Ar. These results confirm that *C*-type LSMN10 are capable of reversable H_2O uptake/intake at the temperatures by the following defect reaction.

$$H_2O+V_O^{\bullet\bullet}+O_O^X \leftrightarrows 2OH_O^{\bullet} \qquad (1)$$

The amount of proton defects for LSMN10 can be calculated to be [OH]/[LSMN]~0.12. Meanwhile, *R*-type LSMN10@1000 does not exhibit reversible mass changes at the temperature shown in Figure 1 (b), indicating that this does not cause the hydration. Now more detail structural and compositional analysis has been carried out.

(1) S. Choi, C. Kucharczyk, Y. Liang, Nat. Energy. **3**, 202-210 (2018).
(2) C. Duan, J. Tong, M. Shang, Science. **349**, 6354 (2015)

○ Ning Wang (D1, wangning_ustb@foxmail.com)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B04

高圧力下で水和されたBa系ペロブスカイト型プロトン伝導体の電気伝導特性

○川森 弘晶，及川 格，高村 仁 （東北大）

Electrical conduction properties of Ba-based Perovskite-type proton conductor hydrated under high pressure
Hiroaki Kawamori, Itaru Oikawa, and Hitoshi Takamura (Tohoku Univ.)

１．目的

固体酸化物型燃料電池は高い発電効率を誇るが、従来の酸化物イオン伝導体を用いる場合には 750℃以上の作動温度が必要となる。より低温での作動のために 400-600℃の中温域で高いイオン伝導度が期待されるプロトン伝導体が現在注目されている。高い伝導度と機械的・化学的安定性を有するペロブスカイト構造 Y 置換 $BaZrO_{3-\delta}$は、アクセプターイオン(Y^{3+})の電荷補償として湿潤雰囲気下でプロトンが導入される。しかし、この水和反応は高温では熱力学的、低温では速度論的に制限されるため、完全水和された試料を得ることは困難である。一方、Zr^{4+}サイトを全て Sc^{3+}とした $Ba_2Sc_2O_5$ は高いプロトン固溶量が期待されるが、酸素空孔が規則配列したブラウンミレライト構造をとるため難水和材料である。本研究では密閉環境下で高温・高圧処理が行える高圧合成法に着目し、それを利用した Y 置換 $BaZrO_{3-\delta}$の完全水和と、その電気伝導度の評価を目的とした。さらにブラウンミレライト構造 $Ba_2Sc_2O_5$ を高圧下で水和させることにより、高いプロトン固容量を有するペロブスカイト構造 $BaScO_{3-\delta}$を作製することを目的とした。

２．実験

$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$と $Ba_2Sc_2O_5$ は固相反応法により作製された。それぞれ 1600℃、10 時間及び 900℃、24 時間の条件で焼結された。高圧処理はそれぞれ 6 GPa、1050℃、8 時間及び 8 GPa、1000℃、8 時間の条件で行われ、$Ba_2Sc_2O_5$ には $Ba(OH)_2$ 溶液が添加された。結晶構造は X 線回折法、プロトン固溶量は熱重量分析と ^1H 核磁気共鳴分光法、電気伝導度は 2 端子交流インピーダンス法により評価された。

３．結果および考察

高圧処理された $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$は意図的に水分を添加していないにも関わらず水和されており、高圧処理前に取り込まれた空気中のわずかな水分でさえ高圧下では水和が進行することが示唆された。熱重量分析と ^1H 核磁気共鳴分光法から算出されたプロトン固溶量は 20.1 mol%でアクセプター添加量 20 mol%と一致しており、完全水和が達成された。この試料の粒内電気伝導度を Fig.1 に示す。緻密体での文献値は一般的に 8 割程度の水和率であるため、完全水和された $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$は文献値より高い粒内伝導度を示した。

$Ba_2Sc_2O_5$ は高圧処理時に水源を添加することで、$BaScO_{3-\delta}$と考えられるペロブスカイト構造へ相転移することが確認された。これにより高圧合成法が通常得られない水和状態の作製に有効であることが示された。ただし、高圧処理前後で Sc_2O_3 が存在しており、単相の試料を得ることはできなかった。$Ba(OH)_2$ 溶液を添加して高圧処理を行った $BaScO_{3-\delta}$の粒内と粒界を合わせた全伝導度を Fig.2 に示す。ブラウンミレライト構造 $Ba_2Sc_2O_5$ の文献値と比較して 1 桁程度高い電気伝導度を示した。

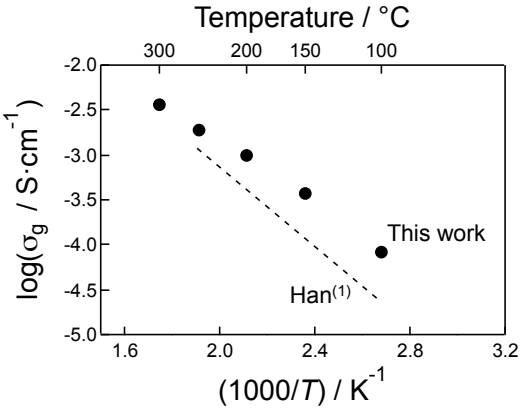


Fig.1 Grain conductivity of $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$.

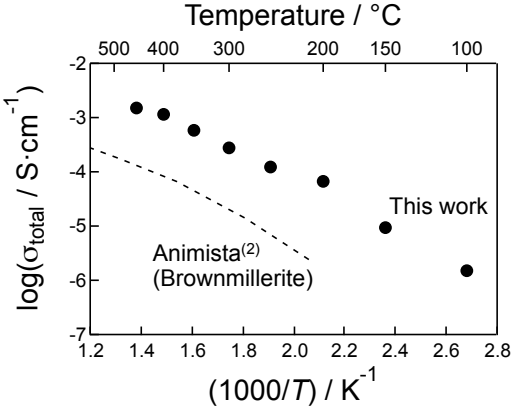


Fig.2 Total conductivity of $BaScO_{3-\delta}$.

(1) D. Han *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 1243–1250.
(2) L. E. Animitsa, N. A. Kochetova and A. R. Shaikhlislamova, *Russ. J. Electrochem.*, **43** (2007) 708–713.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション2（一般講演2）

2018年9月25日(火) 11:00 ～ 12:00 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[1B05] 格子歪を持つ Sm-doped $SrCeO_3$スパッタ薄膜の構造・イオン伝導性

○高野 貴裕[1]、山田 庸公[1]、湯川 龍[2]、堀場 弘司[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東京理科大学、2. 高エネルギー加速器研究機構）

11:00 ～ 11:15

[1B06] スパッタ法により作製した $BaCe_{0.85}Zr_{0.05}Y_{0.10}O_{3-\delta}$薄膜の電子構造とイオン伝導性

○谷坂 広宣[1]、関根 正貴[1]、山田 庸公[1]、湯川 龍[2]、堀場 弘司[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東京理科大学、2. 高エネルギー加速器研究機構）

11:15 ～ 11:30

[1B07] 有機金属分解法（ MOD法）による $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZY)電解質の薄膜作製法

○中村 萌恵[1]、小浦 節子[1]、酒井 孝明[2]、嘉藤 徹[2] （1. 千葉工業大学、2. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1B08] 1300-1600 °C における Y-doped $BaZrO_3$ 固溶体領域の調査

○植野 雄大[1]、畑田 直行[1]、韓 東麟[1]、倉満 晶子[1]、豊浦 和明[1]、宇田 哲也[1] （1. 京都大学大学院工学研究科）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1B05

格子歪を持つ Sm-doped $SrCeO_3$ スパッタ薄膜の構造・イオン伝導性

○高野貴裕[1]、山田庸公[1]、湯川龍[2]、堀場弘司[2]、組頭広志[2]、樋口透[1]　(1. 東京理科大学、2. 高エネ研)

Construction and ionic conduction of Sm-doped $SrCeO_3$ sputtered thin film with lattice distortion

Takahiro Kouno[1], Tsunetomo Yamada[1], Ryu Yukawa[2], Koji Horiba[2], Hiroshi Kumigashira[2], Tohru Higuchi[1]
(Tokyo University of Science,[1] Photon Factory KEK.[2])

1．目的

3 価のアクセプター元素を置換した $SrCeO_3$ セラミックスは、中高温域でプロトン伝導性を示すことから、燃料電池や水素ポンプ等の電解質膜の応用が見込まれる。一方、類似物質である CeO_2 薄膜に Sm^{3+}を置換することで、600°C 付近にて高い酸素イオン伝導性を示すことが報告されている。しかしながら、中高温域にて、実用的な電解質を実現するためには、化学的安定性に加え、より高いイオン伝導度が必要である。本研究では、この凡例に従い Sm-doped $SrCeO_3$ ($SrCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$: SCSO)薄膜をスパッタ法にて作製し、酸素欠陥・格子長を変えることで、600°C 以下の中低温域で、イオン伝導性を実現することを目的とした。

2．実験

固相反応法により SCSO セラミックスターゲットを作製し、そのセラミックスターゲットから Al_2O_3 基板に RF マグネトロンスパッタ法を用いて薄膜を作製した。作製した薄膜は X 線回折(XRD)を用いて結晶構造解析を行った。また、高エネ研の放射光施設にて、X 線光電子分光(XPS)や X 線吸収分光(XAS)、共鳴光電子分光(RPES)の測定を行い、電子構造解析を行った。さらに交流インピーダンス法にて電気特性の測定を行った。得られた Cole-Cole プロットをフィッティングし、抵抗を算出してアレニウスプロットを作成した。

3．結果および考察

Fig. 1 は、様々な膜厚を持つ SCSO 薄膜の XRD の結果である。SCSO 薄膜は、Al_2O_3 基板上に斜方晶系(*Pnma*)の(121)面のピークが観測される。薄い膜において、(121)ピークはバルク結晶(29.96°)よりも低角側に位置することから、格子不整合に伴う格子の拡張が見られる。しかし、膜厚を厚くすることで、(121)ピークは高角度側へシフトし、バルク結晶に近づいていく。基板と膜の格子不整合が、膜厚を厚くすることで、緩和されたためと考えられる。

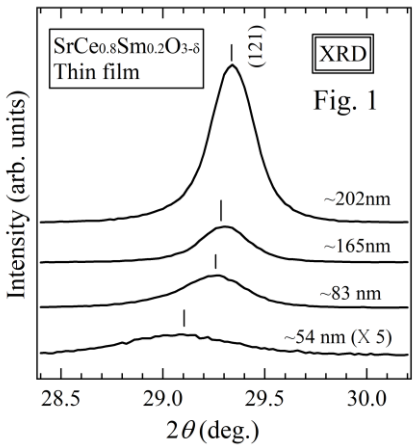
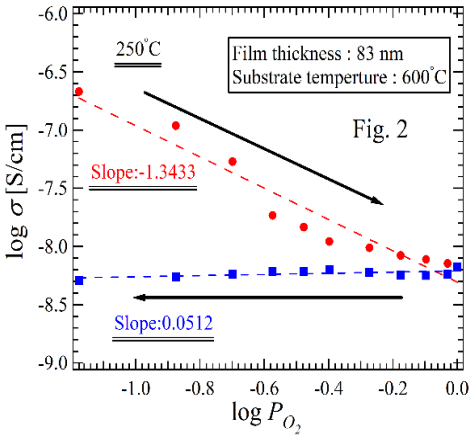


Fig. 2 は、250°C における 83nm の SCSO 薄膜の伝導度の酸素分圧依存性である。As-deposited の膜に酸素を導入することで、-1.34 の傾きを持って減少することから、電子伝導が支配的である。一方、酸素ガスが充慎された SCSO 薄膜では、伝導度は酸素分圧にあまり依存していないことから、イオン伝導が支配的あると考えられる。この振舞いは、Y-doped $SrCeO_3$ 薄膜の結果とは異なるが、酸素イオン伝導性を有する Sm-doped CeO_2 と類似している。



当日は、他の膜厚のアレニウスプロットや電子構造の結果も示し、SCSO 薄膜の低温域でのイオン伝導性について報告する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B06

スパッタ法により作製した $BaCe_{0.85}Zr_{0.05}Y_{0.10}O_{3-\delta}$ 薄膜の電子構造とイオン伝導性

○谷坂広宣[1]，関根正貴[1]，山田庸公[1]，湯川龍[2]，堀場弘司[2]，組頭広志[2]，樋口透[1]（東理大[1]，高エネ研[2]）

Electronic Structure and Ionic Conductivity of $BaCe_{0.85}Zr_{0.05}Y_{0.10}O_{3-\delta}$ Thin Film prepared by Sputtering

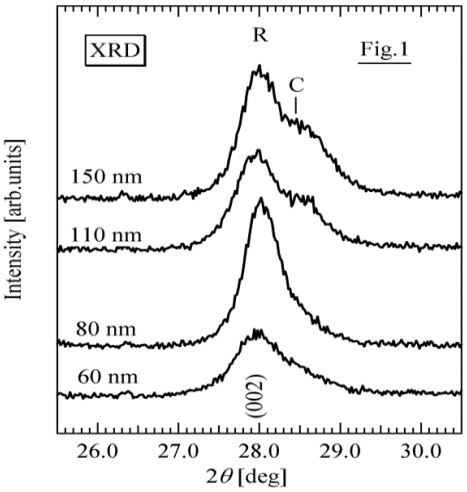
Hironori Tanisaka,[1] Masaki Sekine,[1] Tsunetomo Yamada,[1] Ryu Yukawa,[2] Koji Horiba,[2] Hiroshi Kumigashira,[2] and Tohru Higuchi[1] (Tokyo University of Science,[1] Photon Factory KEK.[2])

１．目的

ペロブスカイト酸化物 $BaCeO_3$ は Ce^{4+}サイトに Y^{3+}をドープすることで、中温域にて比較的高いプロトン伝導性を示す。このプロトン伝導性は、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の電解質膜への応用が期待されている。しかし、多くの研究報告はセラミックスであり、化学的安定性が低いことが難点である。近年、$BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$セラミックスに Zr^{4+}を置換することで、伝導度は低下するが化学的安定性が向上することが報告されている。本研究は、$BaCe_{0.85}Zr_{0.05}Y_{0.1}O_{3-\delta}$(BCZY)薄膜をスパッタ法により作製し、酸素欠陥と格子定数を制御することで、プロトン伝導性と化学的安定性の向上を目的として研究している。

２．実験

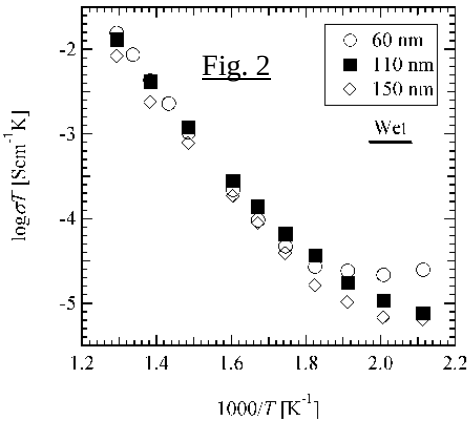
薄膜は、固相反応法により作製した BCZY セラミックスをターゲットとして、RF マグネトロンスパッタ法により、Al_2O_3 基板上に作製した。成膜条件は、成膜圧を 9.0×10^{-4} Torr、RF パワーを 40 W、成膜温度を 650 ℃に固定した。スパッタガスには Ar を用い、膜厚を 60nm~150nm とした。薄膜の構造評価は X 線回折(XRD)を用い、電子構造の測定には、X 線光電子分光法(XPS)や X 線吸収分光法(XAS)を用いた。電気特性は、交流インピーダンス法により評価した。



３．結果および考察

Fig.1 は様々な膜厚を持つ BCZY 薄膜の XRD の結果を示す。28.0 °付近のダブルピークは斜方晶(R)と立方晶(C)の構造を有する 002 ピークである。基盤と膜の格子不整合により、*c* 軸長は伸び、*a*,*b* 軸長は減少する。60 nm の薄膜では、R の構造のみを有し、膜厚の増加に伴い R に加えて C の構造も観測される。膜厚に対する R,C の構造の格子定数の変化はなかった。

Fig.2 は様々な膜厚を持つ BCZY 薄膜の伝導度の水蒸気雰囲気中におけるアレニウスプロットである。全ての薄膜において、熱活性化型の振る舞いを示す。250 °C 以上では、膜厚による顕著な変化は見られないが、250 °C 以下では膜厚の減少に伴い、伝導度の増加が観測される。このことは、R 構造の膜よりも、C 構造の 60 nm の膜の伝導度が高くなっていることから、格子長が伝導度に大きく寄与していることを示唆する結果である。この温度域における伝導度は、表面の水の伝導ではなく、表面での格子間のプロトンのホッピング伝導を示唆している。当日は、電子構造の詳細について報告する。



Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B07

有機金属分解法（MOD 法）による $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZY)電解質の薄膜作製法

○中村 萌恵[1]、小浦 節子[1]、酒井 孝明[2]、嘉藤 徹[2]（千葉工業大学[1]，産業技術総合研究所[2]）

Preparation of thin film of $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY) electrolyte by Metal Organic Decomposition (MOD method)
Moe Nakamura[1], Setsuko Koura[1], and Takaaki Sakai [2],and Toru Kato [2],(CIT Univ.,[1] .AIST[2])

１．目的

現在,低温動作 SOFC 用電解質としてプロトン導電性酸化物が注目されている[1-2].特に,$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZY)は 650 ℃以下の温度で高イオン導電率を有するが，粉体の焼結温度が 1600℃程度と高く,電極材との反応性など点から焼結温度の低減が課題となっている.一方、有機金属分解法（MOD 法）は有機金属塩溶液を基板上に塗布し，乾燥後，熱分解し膜を作製する方法で一般に焼結法に比べ低温で成膜が可能とされている[3]。そこで、本研究ではオクチル酸 Ba,Zr 及び Y を所定割合で混合した溶液を原料とし MgO 基板などにスピンコート法を用いて塗布し,BZY の成膜温度の低温化を試みた.

２．実験

オクチル酸 Ba,Zr 及び Y を用いて Ba:Zr:Y の比率を 1:0.8:02 になるように混合した溶液（豊島製作所製）にエチルセルロースを 2.5wt%加え原料とし MgO 基板上にスピンコート 3 回を行った後 800～1000 ℃で熱分解することを複数回実施し. BZY の成膜を試みた。成膜前後のサンプルの重量変化から膜厚を概算するとともに,X 線回折装置（XRD）,走査電子顕微鏡（SEM），エネルギー分散型 X 線分析装置（EDX）により,試作膜の結晶構造,微細構造，組成を測定し,成膜条件の影響を解析した.

３．結果および考察

MgO 基盤上に成膜した BZY 膜表面の SEM 像を **Fig1** に示す. この試作膜は大凡 0.2μm 程度の厚さの膜であるが 10μm 程度の亀裂が残る膜が形成されていることがわかる。

また、BZY 膜の XRD 結果を **Fig2** に示す. 得られたピークを BZY 粉末 MgO 基板,Al ホルダーなどのピークと比較・解析した結果、BZY のピークの他、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）のピークが存在することが確認された。 膜の組成については原料粉体の割合が「Ba:51.69,Zr:36.69，Y:11.62」であるため比較を行うと Ba:40.8，Zr:44.34，Y:11.06 となっており Ba の割合が低減している事が分かった.

以上より、本プロセスでは熱処理の際、Ba 量が減少し、その結果 BZY の他、YSZ が生成しているものと考える。従ってこのような Ba の減少を低減することを目指し、成膜雰囲気の組成および原料の Ba 組成の影響を検討する予定である。また、膜の亀裂のプロセス回数依存性等を測定し、亀裂の低減を試みる予定です。

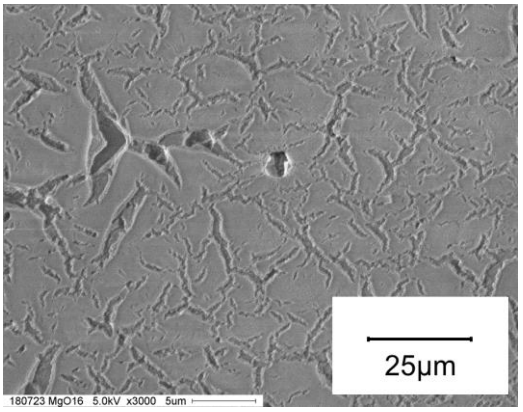


Fig.1 surface of the electrolyte (x3000)

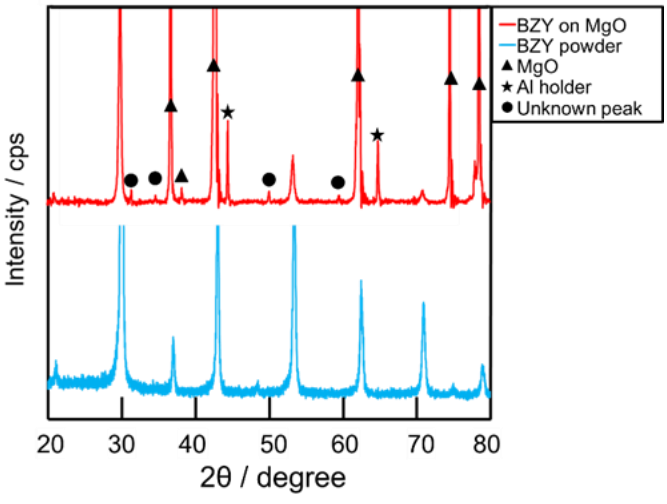


Fig.2　XRD patterns of BZY, MgO and BZY on MgO

参考文献

1) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda Solid State Ionics 3/4 359-363 (1981)
2) H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki and H. Suzuki Solid State Ionics 61 65-69 (1993)
3) Akira Negishi Yogyo-Kyokai-Shi 93 566-571(1985)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B08

1300-1600 °C における Y-doped $BaZrO_3$ 固溶体領域の調査

○植野 雄大[1]，畑田 直行[1]，韓 東麟[1]，倉満 晶子[1]，豊浦 和明[1]，宇田 哲也[1]（京大院工[1]）

Phase relationship of Y-doped $BaZrO_3$ at 1300-1600 °C
Katsuhiro Ueno,[1] Naoyuki Hatada,[1] Donglin Han,[1] Akiko Kuramitsu,[1] Kazuaki Toyoura,[1] and Tetsuya Uda[1]
(Kyoto Univ.[1])

１．目的

Y をドープした $BaZrO_3$ (BZY) は中温域の加湿雰囲気下で優れたプロトン伝導性を示し、プロトン伝導セラミック型燃料電池の電解質材料として注目されている[1, 2]。BZY は難焼結性であり、Y ドープ率が 5-15 % の BZY においては 1600 °C の熱処理でも微小粒と粗大粒の混在したバイモーダル組織を示す[2]。BZY は粒界抵抗が高いために微小粒の残存は全伝導度の低下の原因となる。本研究では BZY の組織の形成過程の解明を目的とし、1300-1600 °C における BZY 固溶体領域の調査を行った。以下、BZYx の x は Y ドープ率を示す。

２．実験

Y ドープ率が 5-20 % の BZY を固相反応法により作製した。出発原料を $BaCO_3$、ZrO_2、Y_2O_3 とし、一部の試料には焼結助剤として CuO を 0.2 wt% 添加した。圧縮成形したペレットを大気中で 1300-1600 °C で 24-100 時間熱処理し、室温に急冷することで当該温度での相状態の凍結を試みた。また、BZY10 について 1800 °C で熱処理したのち、1600 °C でアニーリングすることで相安定性の調査を行った。各試料について粉末 XRD 測定による相同定および EPMA-WDS を用いた組織観察および相組成分析を行った。

３．結果および考察

1300-1600 °C で熱処理した BZY20 + 0.2 wt% CuO の粉末 XRD パターンを図 1 (a) に示す。1400 °C 熱処理試料において格子定数がわずかに異なる二種類の BZY 相 (BZY (α_1) および BZY (α_2) とする) 由来のピークが確認された一方で、1500-1600 °C 熱処理試料はそれらの中間の格子定数を持つ BZY 単相 (BZY (α) とする) 由来のピークを示した。BZY10 については、1600 °C で 24 時間熱処理した試料でも図 1 (b) に示すように二種類の BZY 相由来のピークが確認され、図 2 (a) に示す BZY10 のペレット断面の二次電子像からはバイモーダル組織が観察された。図 2 (b) に示す WDS 点分析結果より、粗大粒と微小粒の間に Y 濃度の差異が確認されたことから、1300-1600 °C において Y 濃度の小さい BZY 相 (BZY (α_1)) と Y 濃度の大きい BZY 相 (BZY (α_2)) の二相が存在することが示唆された。一方で 1600 °C でより長時間 (100 時間) 熱処理した BZY10 と 1800 °C 熱処理ののち 1600 °C でアニーリングした BZY10 は BZY 単相 (BZY (α) と考えられる) 由来に近いピークを示した。したがって BZY10 は少なくとも 1600 °C 以上では単相として熱力学的に安定であり、BZY (α_1) と BZY (α_2) の二相共存領域は 1600 °C より低温側に存在すると推察される。この二相共存領域の存在が、高温側の BZY (α) 相の粒成長を阻害していると考えられる。

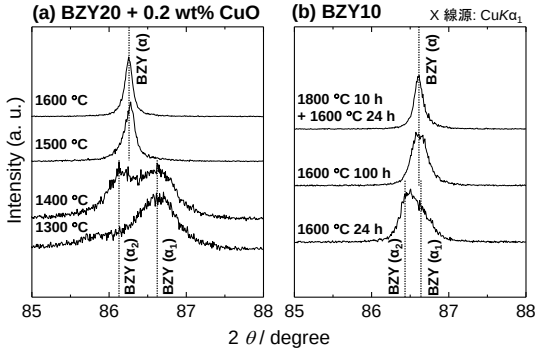


図 1 1300-1600 °C で熱処理を行った (a) BZY20 + 0.2 wt% CuO (b) BZY10 の粉末 XRD パターン

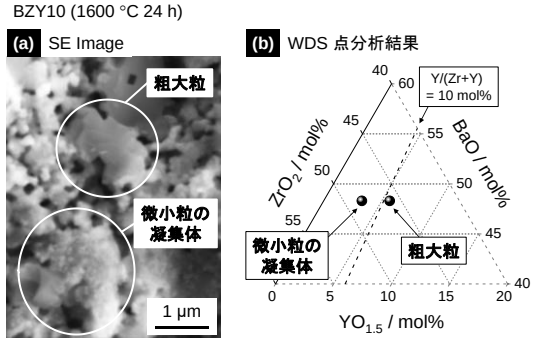


図 2 1600 °C で 24 時間熱処理を行った BZY10 の (a) 断面の二次電子像 (b) 粗大粒および微小粒の凝集体の WDS 点分析結果

謝辞 1800 °C の熱処理実験にご協力頂いた東北大学大学院工学研究科の井口史匡准教授に感謝する。
また、本研究は JSPS 科研費 JP15H02311 の助成を受けたものである。

(1) Y. Guo *et al.*, *J. Power Sources*, **193**, 400 (2009). (2) D. Han *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** [11], 3745 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション3（一般講演3）

2018年9月25日(火) 13:00 〜 14:00 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[1B09] $BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_3$電解質を用いた SOECセルの作製と評価

○鳥海 創[1]、朱 春宇[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

13:00 〜 13:15

[1B10] プロトン伝導性中温作動燃料電池における輸送特性の発電効率に与える影響

○小城 元[1]、松崎 良雄[2]、松尾 拓紀[1]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学、2. 東京ガス）

13:15 〜 13:30

[1B11] 共焼結支持膜式 p-SOFC二層電解質(BZCYYb/BZYb)への微量添加物による高出力密度化検討

○飯沼 広基[1,2]、松崎 良雄[1,2]、馬場 好孝[1,2]、佐藤 洸基[1,2]、立川 雄也[2]、松本 広重[2]、谷口 俊輔[2]、佐々木 一成[2] （1. 東京ガス株式会社、2. 九州大学（共進化社会システム創成拠点））

13:30 〜 13:45

[1B12] Sm-doped CeO_2薄膜の350℃以下における二次元表面プロトン伝導性

○西岡 大貴[1]、並木 航[1]、山田 庸公[1]、湯川 龍[2]、堀場 弘司[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東京理科大学、2. 高エネルギー加速器研究機構）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1B09

$BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}$ 電解質を用いた SOEC セルの作製と評価

○鳥海 創[1]，朱 春宇[1]，青木 芳尚[2]，幅崎 浩樹[2]（北大総化院[1]、北大工[2]）

Fabrication and evaluation of SOEC with $BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte

Hajime Toriumi,[1] Chunyu Zhu,[1]Yoshitaka Aoki,[1]and Hiroki Habazaki[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物 $BaZr_xCe_{1-x-y}Y_yO_{3-\delta}$(BZCY)を電解質に用いた水蒸気電解セル(SOEC)による水蒸気電解は，従来の酸化物イオン伝導体を用いたセルよりも比較低温で作動できる新しい水素製造法として注目されている．一般的に BZCY は、x が小さいほど高いプロトン伝導性を示すが，熱力学的安定性が低下する傾向がある。これに対し Jeong らは、比較的 Zr リッチである $BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZCY622)相が、より Ce リッチな $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZCY442)相と同等なプロトン伝導率をもち、また CO_2 雰囲気下でも優れた安定性を示すことを報告した[1]. そこで本研究では，BZCY662 を電解質としたカソード支持型薄膜セル(電解質膜厚:～20 μm)を作製し，その電解セル性能について評価した．

２．実験

BZCY622 の化学量論比に従い $BaCO_3$，ZrO_2，CeO_2 および Y_2O_3 粉末と、焼結助剤として硝酸亜鉛を添加したものを湿式混合し，電解質前駆体を得た. それに最終的に BZCY622 : NiO = 40 : 60 の重量比になるよう NiO を混合し，サーメット前駆体粉末を作製した．次に サーメット前駆体を一軸加圧および CIP により成型し，その表面に電解質前駆体粉末を分散させたスラリーをスピンコートし，グリーンペレットを得た．最後にそれを 1400℃で 12 時間一括焼結することで NiO-BZCY622 カソード支持型セルを得た．電解質薄膜表面に $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ アノードをスクリーンプリントすることにより SOEC セルとした．アノード側に 3%-H_2O/Air，およびカソード側に 10%-H_2/Ar を供給して水蒸気電解を行った．水蒸気電解前にアノードに加湿 10%水素ガスを 2 時間以上流通し，NiO を還元して Ni-BZCY662 サーメットカソードを形成した．

３．結果および考察

XRD 測定から，作製したカソード支持体は BZCY622 および NiO の複合相であり，その他の不純物相は存在しなかった．図 1 にカソード支持型セルの断面 SEM 像を示す．厚さ 20 μm 程度の緻密な BZCY622 薄膜が，Ni-BZCY622 サーメット上に形成されていることが確認できた．この薄膜セルを用いた SOEC を構築し，600 および 700℃にて水蒸気電解を行った．I-V 曲線から，600 および 700℃にてセル電圧が 1.5 V の時にそれぞれ約 200 および 330 mA cm^{-2} の電流密度が得られた．したがって電解質の薄膜化により 600℃においても十分な電流を取り出すことに成功したといえる．インピーダンススペクトルから，分極抵抗に比べ、電解質のオーム損が依然として大きいと確認された．現在更にセルの改良を行い、更なる出力向上を図っている。

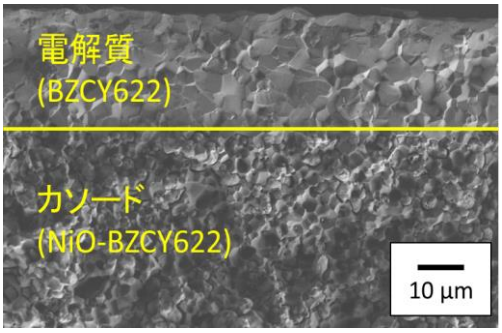


図 1　Ni-BZCY622 カソード支持型薄膜電解質の断面 SEM 像

(1) S. Jeong *et al.*, *RSC adv.*, 2018, **8**, 26309

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B10

プロトン伝導性中温作動燃料電池における輸送特性の発電効率に与える影響

○小城元 [1]，松崎良雄 [2]，松尾拓紀 [1]，大友順一郎 [1]（東大院新領域 [1]，東京ガス [2]）

Influence of transport properties on power generation efficiency of proton conducting solid oxide fuel cells
Gen Kojo,[1] Yoshio Matsuzaki,[2] Hiroki Matsuo,[1] and Junichiro Otomo[1] (The Univ. of Tokyo,[1] Tokyo Gas[2])

１．目的

電解質にプロトン伝導性固体酸化物を用いたプロトン伝導性固体酸化物形燃料電池(p-SOFC)は、発電に伴う水の発生が空気極側で起きることから現行の SOFC と比較して高い発電効率を実現可能なことで注目されている [1]。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示し、加湿二酸化炭素雰囲気下において高い化学的安定性を示すことから p-SOFC 用電解質の候補として検討されている。筆者らのこれまでの研究により、La/W 比が 6.7 と高い LWO 試料が高温焼成により単相合成され、La/W 比の増加に伴う導電率の向上が確認された [2]。また、輸送特性評価の結果から La/W 比を上げることでプロトン伝導が向上するだけでなくホール伝導が抑制されることがわかった。低ホール伝導性により、電解質を薄膜化した電極支持型セルにより他材料と比較しても高い発電効率を実現可能であることが示唆されている [3]。本発表では、PLD 法により作製したアノード支持型セルについて構造評価や発電試験を行った結果を報告する。

２．実験

LWO 試料はクエン酸重合法により作製した。La/W 比が 6.7 となるように $La(NO_3)_3\ 6H_2O$ 及び$(NH_4)_{10}(W_2O_7)_6$ を秤量しクエン酸水溶液と混合後、中和し仮焼きした。得られた黒色粉末を 640、900、1200°C で焼成した後、20 mmφ のペレットに成型し 1650°C 成し、PLD 用のターゲットとした。支持体となるアノードには Ni と Gd10%ドープ CeO_2 (GDC10)を重量比 1:1 で混合したサーメットを用いた。また、カソードには $SrFe_{0.95}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ を用いた。電極と電解質間の反応抑制のためのインターレイヤーとして GDC10 を用いた。電解質の成膜は PLD 法で、600°C、酸素雰囲気下(pO_2=1.0 Pa)で行った。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

合成した電解質及び電極材料について XRD を用いた組成分析の結果、単相で合成されたことが確認された。SEM 及び SEM-EDX によるセルの断面観察の結果、作製された電解質膜厚は約 3 μm であった。SEM-EDX の結果、電極と電解質の間で反応やカチオンの拡散は観察されなかった。LWO は Ni と反応することが報告されているが、GDC10 をインターレイヤーとして挿入したことで反応が抑えられていることが確認された。アノードに 3%加湿 20%H_2/Ar、カソードに 3%加湿 20%H_2/Ar を流し二室雰囲気下における発電試験を行った。電流-電圧曲線及び電流-出力曲線を図 1 に示す。600°C、700°C、800°C における起電力はそれぞれ 0.940 V、0.935V、0.882V と高い値を示しており、LWO の低ホール伝導性の電極支持型セルへの有効性を示唆する結果となった。

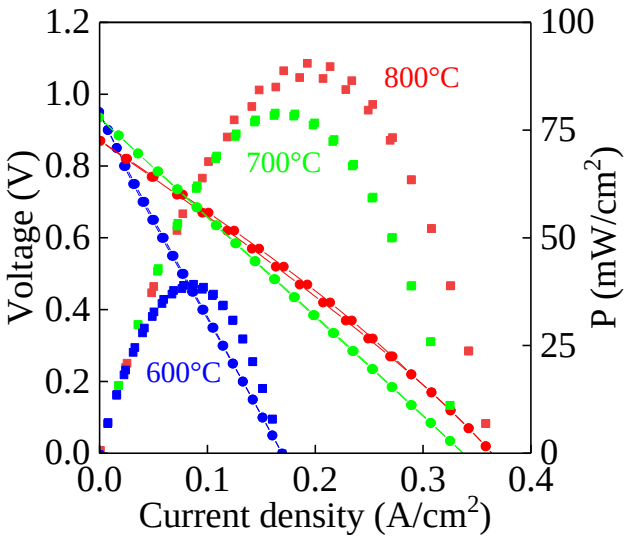


図 1　LWO を電解質に用いたアノード支持型セルの電流-電圧及び電流-出力曲線

(1) Y. Matsuzaki *et al.*, *Scientific Reports*, **5** 12640 (2015).
(2) G. Kojo *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **248** 1 (2017).
(3) G. Kojo *et al.*, *Solid State Ionics*, **306** 89 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B11

共焼結支持膜式 p-SOFC 二層電解質（BZCYYb/BZYb）への微量添加物による高出力密度化検討

○飯沼 広基[1,2]、松崎 良雄[1,2]、馬場 好孝[1,2]、佐藤 洸基[1,2]、立川 雄也[2]、松本 広重[2]、谷口 俊輔[2]、佐々木 一成[2]（東京ガス株式会社[1]，九州大学（共進化社会システム創成拠点）[2]）

High Power Density of Co-fired p-SOFC with Two Electrolyte Layers by Introducing Additive
Hiroki Iinuma,[1,2] Yoshio Matsuzaki,[1,2] Yoshitaka Baba,[1,2] Koki Sato,[1,2] Yuya Tachikawa,[2] Hiroshige Matsumoto,[2] Shunsuke Taniguchi,[2] and Kazunari Sasaki[2] (Tokyo Gas Co. Ltd.,[1] Kyushu Univ.[2])

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、炭化水素燃料を最も高効率に発電可能であり、低炭素化社会実現に資するキーテクノロジーである。近年、キャリアイオンを従来の酸化物イオンからプロトンに変更した p-SOFC が注目されている。p-SOFC は、反応生成物である H_2O が空気極側に生成し、燃料を薄めにくいため、多段発電での理論発電効率は 80%超との試算結果も報告されている [1]。実用化への課題には、主に CO_2 耐性等の化学的安定性と高出力密度化が挙げられる。本検討では、化学的安定性を担保させるために、①電解質層に CO_2 耐性のある $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ （BZYb）とプロトン伝導性の高い $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$（BZCYYb）を積層させ、共焼結支持膜式 p-SOFC セルを作製した（Fig. 1）。さらに、高出力密度化阻害要因として電解質層に Ni が拡散固溶するため [2]、②BZYb 電解質層に Ni 拡散固溶抑制のため MgO を微量添加し、高出力化を試みた。

２．実験

本検討で作製したセルの構成図を Fig.1 に示す。燃料極に BZYb（0.6 μm，日下レアメタル研究所）と NiO（G グレード，大同化学）を重量比 40:60 で秤量し、造孔剤とカーボンを混合し、12 MPa の圧力で一軸加圧しペレット成型し、空気雰囲気下 1000 ℃で 5 時間係留することで燃料極基板を得た。次に、ディップ液浸漬後、空気雰囲気下 1050 ℃で 5 時間それぞれ係留することで燃料極基板上に燃料極中間層及び BZYb 電解質層を積層させた。更に、BZCYYb 電解質層のディップ液浸漬後、空気雰囲気下 1475 ℃で 7 時間係留し、共焼結した。その後、$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$（LSCF，プレクシエアー）をスクリーン印刷法にて塗布し、空気雰囲気下 1000 ℃で 5 時間係留し、ボタンセルを得た。

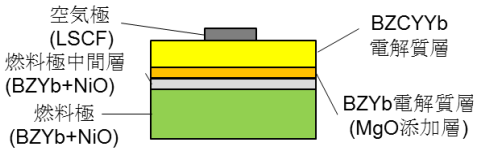


Fig. 1 Schematic illustration of a p-SOFC cell.

なお、本検討では MgO（和光試薬）添加が発電挙動に与える影響を観察するため、BZYb 電解質層に BZYb 重量比で 0%、0.1%、0.5%、1%の 4 条件で添加したセルを作製した。

形態観察は X 線元素検出器付き走査型電子顕微鏡（SEM-EDX，日本電子）を用いた。発電試験は 600 ℃，室温加湿水素流量 100 cc/min，室温加湿空気流量 200 cc/min の条件で電流電圧（IV）測定及び電流遮断法による IR 測定を実施した。

３．結果および考察

Fig.2 に MgO 添加量と IV 測定の比較結果を示す。MgO 添加量 0.5%の場合、添加しない場合と比較して最大出力密度が 0.104 W/cm^2 から 0.364 W/cm^2 へと増大した。また、添加量と出力密度の関係を見ると、添加量 0.5%で最大をとることが判明した。IV 直線の傾きから算出したセルの単位面積当たりの抵抗値（ASR）は添加量 0.5%で最低値をとり、0.557 Ω・cm^2 であった。一方で、添加量が増加するに従い開回路電圧（OCV）が低下する傾向が見られた。

当日は、確認された現象と性能向上の推定要因について詳細に発表する。

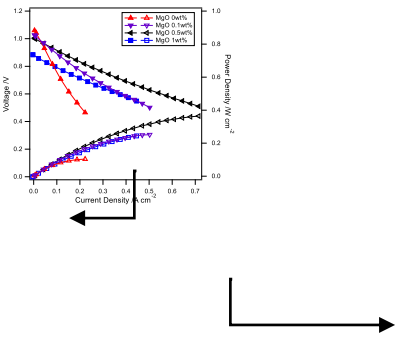


Fig. 2 IV-IP curves with different amounts of MgO additives.

(1) Y. Matsuzaki, *et al.*, *Scientific Reports*, **5**, 12640(2015)
(2) H. Shimada, *et al.*, *Ceramics International*, **44**, 3134-3140(2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B12

Sm-doped CeO_2 薄膜の 350℃以下における二次元表面プロトン伝導性

○西岡大貴[1]，並木航[1]，山田庸公[1]，湯川龍[2]，堀場弘司[2]，組頭広志[2]，樋口透[1]（東理大[1]，高エネ研[2]）

Two-dimensional Surface Proton conduction Below 350°C of Sm-doped CeO_2
Daiki Nishioka,[1] Wataru Namiki,[1] Tsunetomo Yamada,[1] Ryu Yukawa,[2] Koji Horiba,[2] Hiroshi Kumigashira,[2] and Tohru Higuchi[1] (Tokyo University of Science,[1] Photon Factory KEK.[2])

1．目的

燃料電池(SOFC)の更なる効率化と材料の多様化の要請を受けて、中低温域で作動する SOFC の電解質・電極材料の研究が注目を浴びている。その材料として期待される CeO_2 は、希土類を置換することで高い酸素イオン伝導性を示し、また酸素不定比性により電子伝導性を示すことがよく知られている。近年では、表面吸着によるプロトンの伝導も示唆されている。本研究では SOFC 新規材料の可能性を追求するため、酸素イオン、電子、プロトンの三種類のキャリア伝導性が期待される CeO_2 ついて、キャリア種の制御を目的として、$Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$薄膜をスパッタ法により作製し、表面構造及び電気特性の詳細を明らかにした。

2．実験

成膜に用いる $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$ターゲットは固相反応法により作製した。薄膜は RF マグネトロンスパッタ法により Al_2O_3(0001)基板上に作製し、成膜条件は基板温度を 700℃、成膜圧力を 8.0 mTorr、RF パワーを 50 W に固定し、スパッタガスには Ar を用いた。膜厚を 15nm~150nm にして作製した薄膜の構造評価は X 線回折(XRD)を用い、電子構造の測定には、X 線光電子分光法(XPS)や X 線吸収分光法(XAS)を用いた。電気特性は、交流インピーダンス法により評価した。

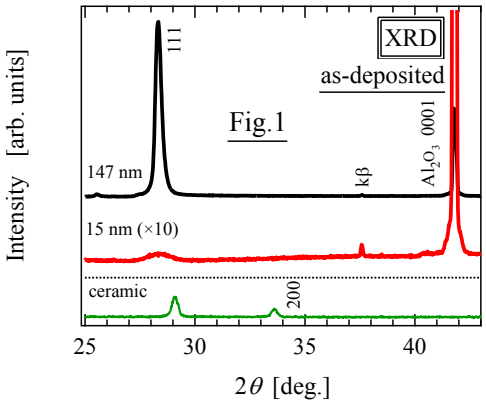
3．結果および考察

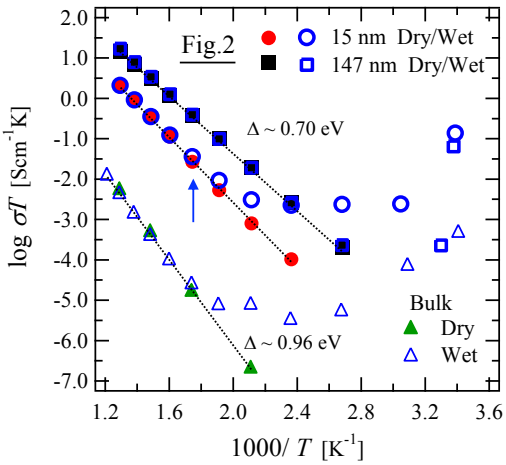
Fig.1 は、$Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$バルク結晶と 15, 47 nm の膜厚を持つ薄膜における XRD の回折パターンを示す。薄膜はいずれも(111)配向を示し、 (111)面の面間隔はバルクが~3.07 Å であったのに対し、薄膜は~3.15 Å に拡張していた。これは薄膜と基板との格子不整合に起因している。

Fig.2 は、$Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$バルク結晶と 15, 147 nm の膜厚を持つ薄膜の伝導度のアレニウスプロットを示す。バルクの活性化エネルギー(Δ)が 0.96 eV であったのに対し、薄膜では 0.70 eV 程度まで減少し、伝導度も向上していることがわかる。In-Plane 測定におけるこのような挙動は、薄膜化による面内に縮小する歪によるものと考えられる。

また、~15 nm の極薄膜では、中低温域(図中の矢印)でプロトン伝導性が発現した。このプロトン伝導性は、表面現象に起因し、膜厚制御によるキャリア選択の可能性を示唆する。

当日は、より詳細な解析結果を示し、この温度領域におけるイオン伝導性について報告する。





Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション4（一般講演4）

2018年9月25日(火) 14:00 〜 15:00 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[1B13] 高性能高温水蒸気電解セル（ＳＯＥＣ）の開発（２）

〇長田 憲和[1]、吉野 正人[1]、亀田 常治[2]、山田 正彦[2]（1. 株式会社　東芝、2. 東芝エネルギーシステムズ（株））

14:00 〜　14:15

[1B14] パターン緻密膜電極を用いたランタンコバルタイト PCFC空気極における反応サイト評価

〇雨澤 浩史[1]、四宮 由貴[1]、水野 敬太[1]、西舘 克弥[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1]、見神 祐一[2]、尾沼 重徳[2]、黒羽 智宏[2]、谷口 昇[2]、辻 庸一郎[2]（1. 東北大学、2. パナソニック）

14:15 〜　14:30

[1B15] Sm− Ca− Mn系複合酸化物の SOFCにおける酸素還元特性

〇吉田 憲史[1]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1]（1. 京都大学）

14:30 〜　14:45

[1B16] 固体酸化物形燃料電池用ナノ構造空気極の作製と評価

〇天野 友貴[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1]（1. 東北大学大学院環境科学研究科）

14:45 〜　15:00

©公益社団法人 電気化学会

1B13

高性能高温水蒸気電解セル(SOEC)の開発(2)

○長田憲和[1]，吉野正人[1]，亀田常治[2]，山田正彦[2]（株式会社 東芝[1]，東芝エネルギーシステムズ株式会社[2]）

Development of High Performance Solid Oxide Electrolysis Cells (2)
Norikazu Osada[1], Masato Yoshino[1], Tsuneji Kameda[2], and Masahiko Yamada[2] (Toshiba Corporation,[1] Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation[2])

１．目的

太陽光や風力等、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ためには、出力の平準化が重要であり電力貯蔵が不可欠である。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 SOEC/ SOFC 電気化学セルの高性能化に向けた開発も行っており、これまでに耐久性の高い SOEC の開発に成功している[2-4]。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

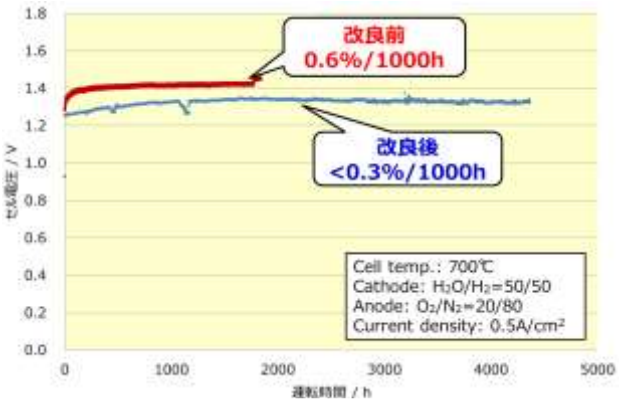
NiO サーメットを支持体とし、電解質には安定化ジルコニア、酸素極中間層にはガドリニアドープセリア、酸素極には $La(Sr)Co(Fe)O_3$ を用い、電解質／酸素極界面を改良した水素極支持型の平板型 SOEC を作製した。セルの電解特性は水素極に 50%水蒸気／50%水素混合ガスを、酸素極には 20%酸素／80%窒素混合ガスを導入し、カレントインターラプト法によりセルの分極特性とオーム損を分離して測定した。連続電解試験は、セル温度 700℃において試験開始時にセル電圧が熱的中立電圧になるよう電流値を制御し、同電流値での定電流運転を行ったときの電圧上昇率を測定した。約 4000 時間の電解試験を行った後、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

これまでの検討において、酸素極構造を適正化することで安定劣化領域での電圧上昇率を 0.6%/kh に抑えることができているものの、これらのセルでは長期試験後に酸素極材料の組成変化が観察されている[5-6]。SOEC 実用化レベルの劣化率を達成するには、この酸素極組成変化を抑制し、更なる高耐久性化が必要になることから、本検討では、酸素極／電解質界面に注目した。酸素極／電解質界面の改良前後での連続電解試験の結果を図に示す。改良前のセルでは、通電開始後～500h 程度で初期劣化が収束し、安定劣化挙動を示すのに対し、改良後のセルでは初期劣化の収束に 1500 h 程度要している。しかし、初期電圧上昇率は界面の改良により小さく抑えることができている。さらに、安定劣化領域での電圧上昇率も、約半分程度に低減できていることから、酸素極／電解質間の改良は、連続運転開始直後から起こる初期劣化および、初期劣化挙動収束後に起こる安定劣化の両方の電圧上昇率を低減させる効果があることが判明した。本発表では、初期劣化およびその後の安定劣化領域での電気化学特性変化についても発表する予定である。

【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).
(6) 長田、他, 2017 年電気化学秋季大会, (2017).



図．長期連続運転試験結果.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B14

パターン緻密膜電極を用いたランタンコバルタイトPCFC空気極における反応サイト評価

○雨澤浩史[1]，四宮由貴[1]，水野敬太[1]，西舘克弥[1]，木村勇太[1]，中村崇司[1]，八代圭司[1]，川田達也[1]，
見神祐一[2]，尾沼重徳[2]，黒羽智宏[2]，谷口昇[2]，辻庸一郎[2]（東北大[1]，パナソニック[2]）

Electrochemical reaction routes in lanthanum cobaltite-based PCFC cathodes investigated by using patterned thin film model electrodes

K. Amezawa,[1] Y. Shinomiya,[1] K. Mizuno,[1] K. Nishidate,[1] Y. Kimura,[1] T. Nakamura,[1] K. Yashiro,[1] T. Kawada,[1] Y. Mikami,[2] S. Onuma,[2] T. Kuroha,[2] N. Taniguchi,[2] and Y. Tsuji[2] (Tohoku Univ.,[1] Panasonic Co.[2])

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）やプロトンセラミックス燃料電池（PCFC）の空気極では，酸素の電気化学還元反応が生じる．電極に電子導電体を用いた場合，この反応は，電解質／電極／ガスが共存する三相界面（TPB）においてのみ進行する．一方，電極にイオン－電子混合導電体を用いた場合，反応は電極／ガスの二相界面（DPB，電極表面）においても進行し得る．その結果，反応サイトが広がり，電極性能も向上すると信じられている．しかし，実際のイオン－電子混合導電性電極において，支配的な反応サイトが TPB，DPB のどちらなのか，またそれぞれの寄与がどの程度なのか，について明確に検討された例は実は少ない．我々は，イオン－電子混合導電性電極における支配的な反応サイトおよびそれぞれの反応の寄与を評価するためのモデル電極として，パターン緻密膜電極を提案してきた(1)．本発表では，類似の目的で用いられることの多いマイクロ電極との違いを議論することで，パターン緻密膜電極の有用性を示すと共に，$(La,Sr)CoO_3$ を PCFC 空気極に用いた際の反応サイトについて，パターン緻密膜電極を用いて検討した結果を紹介する．

２．モデル電極に関する考察

電極における支配的な反応サイトを明らかにすることを目的とし，形状・サイズの規定されたマイクロ電極を用いた実験がしばしば行われる．例えば，円形のマイクロ電極を用いた場合，電極反応の界面導電率は，TPB 反応では円周長（TPB 長さ），すなわち電極半径に，DPB 反応では電極表面積（DPB 面積），すなわち電極半径の二乗に，それぞれ比例するため，これらの関係を利用することで支配的な反応サイトが評価できるとされている．しかし，マイクロ電極では，実際の多孔体電極よりも，TPB 長さに対して広い面積の DPB が電解質近傍に存在する．この傾向は，特にサイズの大きい（数 10-100 μm 以上）場合に顕著であり，このようなマイクロ電極では，DPB 反応の寄与が実際よりも大きく見積もられてしまうことに注意する必要がある．TPB および DPB 反応の交換電流密度を仮定し，半径の異なる円形のマイクロ電極で観測される電流を見積もった結果を Fig. 1 に示す．図中の青，赤，黒線は，それぞれ，DPB 反応電流，TPB 反応電流，全反応電流を表す．Fig. 1(a)は，TPB，DPB 反応の交換電流密度が同程度の場合，Fig. 1(b)は，TPB 反応の交換電流密度が DPB 反応のそれに比べ 100 倍大きい場合の結果である．典型的なマイクロ電極の半径が 50 μm 以上であることを考えると，Fig. 1(b)のように，TPB 反応が十分に速い場合でも，全反応電流は，電極半径の二乗ではなく，ほぼ一乗に比例することが分かる．すなわち，典型的なマイクロ電極では，DPB 反応の寄与が不必要に強調されてしまい，実際の多孔体電極における TPB 反応の寄与の評価することは難しい．

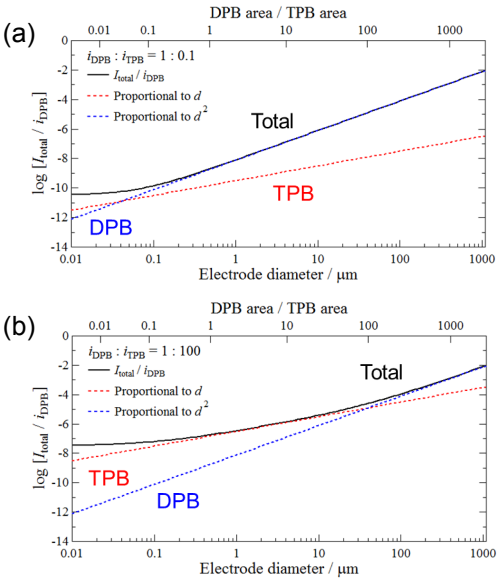


Fig. 1. Simulated results of the total, TPB and DPB reaction currents for a circle-shaped microelectrode as a function of the diameter.

上述の議論は，イオン－電子混合導電性多孔体電極における支配的な反応サイトおよびそれらの寄与を評価するモデル電極として，マイクロ電極は必ずしも適切でなく，現実の多孔体電極における TPB，DPB 比率を反映したモデル電極が必要であることを示している．当日は，以上の点も踏まえ，我々の考案したパターン緻密膜電極を用い，$(La,Sr)CoO_3$ 系 PCFC 空気極の反応サイトについて検討した結果についても議論する．

(1) 雨澤他，*2017 年電気化学会秋季大会*，1G32 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B15

Sm–Ca–Mn 系複合酸化物の SOFC における酸素還元特性

○吉田憲史，室山広樹，松井敏明，江口浩一（京大院工）

Oxygen reduction property of Sm–Ca–Mn based oxides in SOFCs

Norifumi Yoshida, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、高い発電効率を有する一方で、長期耐久性が課題であり、特に空気極側での元素拡散や焼結の進行に伴う性能劣化が問題となっている。これまでに空気極性能の安定化に向けた様々な検討が行われてきたが、長期運転時の各構成材料の組成や微構造の変化と、電極性能の相関については、未だ明らかとなっていない点が多い。近年、空気極に(La,Sr,Ca)$MnO_{3-\delta}$、反応防止層に Sm–doped CeO_2 (SDC)、電解質に Y_2O_3–stabilized ZrO_2 (YSZ)を用いた円筒横縞型セルの発電試験において、20000 h 以上に及ぶ性能の維持が報告された[1]。このセルにおいても、各構成材料の元素拡散や焼結は進行していると考えられるが、性能が維持された要因については、十分な検討が行われていない。通電時の(La,*AE*)$MnO_{3-\delta}$ (*AE* = Ca, Sr)からはカチオン拡散が起こり、Mn リッチな酸化物が生成することが知られており、このような相の生成が空気極性能を向上させる可能性がある。本研究では、(La,Sr,Ca)$MnO_{3-\delta}$/SDC/YSZ 界面での元素拡散により生じた相として、Mn リッチな Sm–Ca–Mn 系酸化物を想定し、その電極活性を評価した。(La,Sr,Ca)$MnO_{3-\delta}$ と SDC の間に Sm–Ca–Mn 系酸化物–SDC 混合層を導入した対称セルを作製し、交流インピーダンス測定を行った。

２．実験

Sm–Ca–Mn 系酸化物(Sm:Ca:Mn = 10:10:*x* (*x* = 21, 40, 60, 100), SCM*x*)を、各金属硝酸塩を出発原料として調製し、XRD 測定を行った。得られた粉末を $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (20SDC)と 50:50 wt. %で混合することで電極材料とした。電極に SCM*x*–20SDC、電解質に 8 mol% Y_2O_3–ZrO_2 (8YSZ)ディスク、反応防止層に 20SDC、集電層に $La_{0.5}Sr_{0.25}Ca_{0.25}MnO_{3-\delta}$ (LSCM)を用いた対称セルを作製し、900 ºC, 79%N_2–21%O_2 供給下で交流インピーダンス測定を行った。電気化学測定後の SCM60–20SDC 混合層に対して断面を集束イオンビームで研磨し、SEM 観察を行った。

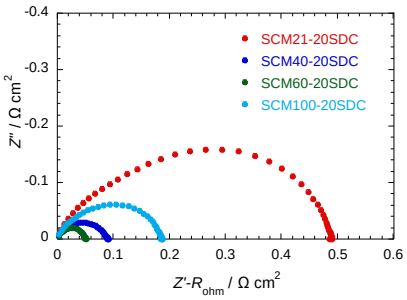


Fig. 1 Impedance spectra of LSCM|SCM*x*–20SDC|20SDC|8YSZ|20SDC|SCM*x*–20SDC|LSCM (*x* = 21, 40, 60, 100) symmetric cells measured at 900 ºC in 79%N_2–21%O_2.

３．結果および考察

XRD 測定から、SCM21 粉末は(Sm,Ca)$MnO_{3-\delta}$相から成り、SCM40, SCM60, SCM100 粉末は(Sm,Ca)$MnO_{3-\delta}$相と Mn_3O_4 相から成ることが確認された。Fig. 1 に作製した対称セルの、900 ºC におけるインピーダンス測定結果を示す。SCM21 を用いた対称セルよりも、SCM40, SCM60, SCM100 を用いた対称セルの方が小さな分極抵抗を示した。特に、SCM60 を用いた時、分極抵抗が SCM21 を用いた時の 10 分の 1 程度に減少した。複合電極中の過剰量の Mn 成分により、酸素還元活性が向上することが明らかとなった。

Fig. 2 に SCM60 を用いた対称セルにおける SCM60–20SDC 混合層の SEM 像を示す。黒色の部分が空孔であり、混合層は白色の SDC、薄い灰色の(Sm,Ca)$MnO_{3-\delta}$系酸化物、濃い灰色の酸化マンガンの三相で構成されることが示唆された。過剰に存在する Mn 成分がセル内部の元素分布や微構造に与える影響については、発表当日に報告する。

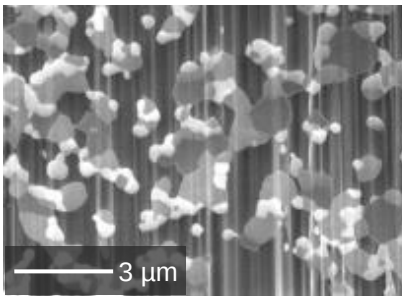


Fig. 2 SEM image of SCM60–20SDC composite layer after impedance measurement.

謝辞：本研究は（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施されました。関係各位に感謝いたします。

[1] 横川晴美, 第 26 回 SOFC 研究発表会要旨集 101 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B16

固体酸化物形燃料電池用ナノ構造空気極の作製と評価

○天野 友貴[1]，八代 圭司[1]，川田 達也[1]（東北大院環境[1]）

Evaluation performance and fabrication of nano scale cathode for SOFC
Yuki Amano,[1] Keiji Yashiro[1] and Tatsuya Kawada[1] (Tohoku Univ.,[1])

1．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高効率な発電デバイスとして環境負荷の低減が期待される．今後更なる普拡大に向けて耐久性の向上や低コスト化などを解決すべく SOFC を低温作動させることが研究されている．低温作動させるには，活性化エネルギーが大きい空気極の性能向上が必要不可欠である．本研究では空気極の性能向上の手法として，微細構造の最適化に注目した．J.Hayd は空気極に酸化物イオンと電子の混合導電性を示す $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC64)を使用し，微細構造が粒径約 30nm のナノ多孔質電極を作製することで飛躍的な性能向上に成功した[1]．この飛躍的な性能向上の要因に電極のナノ構造化による比表面積拡大[1]や酸素の交換反応を促進する第二相の影響[2]が検討されたがすべてを説明しきるには至っていない．そこで本研究では，ノ多孔質電極には特有の性能向上要因があることを仮定し，ナノ多孔質電極の特性評価を行うことや反応機構の解明を目的とした。

2．実験

電解質材料として $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC) (信越化学工業)を 1550℃で円盤状のセルに焼結し，鏡面研磨を両面に施した(TDC)．溶媒をトルエンとしたニッカオクチクッスランタン 7%(T)，ニッカオクチックスストロンチウム 8%(T)，ニッカオクチックスコバルト 8%(T)(日本化学産業)を LSC64 の組成比に混合し,GDC セルの両面にスピンコートを三回し，700℃で焼結させ対称セルを作製した．作製した電極は X 線回折測定から LSC64 の単相であることを確認し，SEM による断面観察から粒径約 50nm の多孔質電極であることを確認した．電気化学測定には集電性を上げるため，LSC64 粉末(ノリタケ)をエチルセルロースと混ぜてスラリー状にし，GDC セルの両面にスクリーンプリントし 110℃で乾燥させたものを使用した．電気化学測定には，交流インピーダンス法と直流分極測定を用いた．測定条件は 500℃,600℃でそれぞれ 1%，10%，100%O_2/Ar で両測定をし,550℃の 10%O2 で交流インピーダンス測定を行った．測定器は Biologic 社の SP300 を使用し，交流インピーダンス測定の周波数は 1MHz から 1mHz まで，振幅は 20mV で測定を行った．また、特性の比較として LSC64 粉末をスクリーンプリントし，1000℃で焼結したセル(マイクロ多孔質電極)を作製した．

3．結果および考察

インピーダンス測定の結果から界面導電率σ_E (Scm^{-2})を算出し，アレニウスプロットを作成した．ナノ多孔質は,マイクロ多孔質電極より優れた性能を示した．活性化エネルギーを算出すると，ナノ多孔質は 1.18eV，マイクロ多孔質は 1.13eV を示し，近い値を示した．

直流分極測定の結果より，ナノ多孔質の還元側の傾きが酸素分圧 10%以上でほとんど変わらないため，高酸素分圧下では反応機構の変わらないことが示された．また，ナノ多孔質とマイクロ多孔質で比較すると還元側の傾きが酸素分圧 10%以上でほとんど一致した．このことより高酸素分圧下では反応の律速段階がナノ多孔質とマイクロ多孔質で同じである可能性が示唆された．

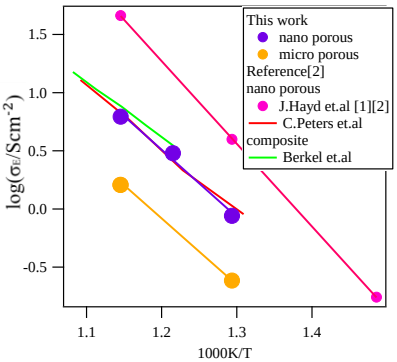


Fig.1 Temperature dependence of interfacial conductivity at 10% PO2

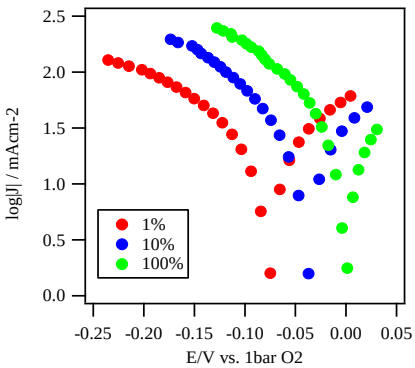


Fig.2 I-V characteristics of nano porous electrode at 773K

(1) J. Hayd, E.Ivers-Tiffée, ECS Trans.,28(11) 3-15(2010)
(2) J.Hayd , E.Ivers-Tiffée,J.Electrochem.Soc.,**160**(4)F351-(2013)
(3) C. Peters, A. Weber, and E. Ivers- Tiffée, J. Electrochem. Soc., **155**(7), B730(2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション5（一般講演5）

2018年9月25日(火) 15:00 〜 16:00 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[1B17] 遷移金属酸化物触媒の多面体ネットワーク構造と酸素発生触媒性能

○岡崎 湧一[1]、山田 幾也[1]、八木 俊介[2]、池野 豪一[1] （1. 大阪府立大学、2. 東京大学）

15:00 〜 15:15

[1B18] ブラウンミレライト•ペロブスカイト型複合酸化物における酸素発生触媒活性

○木下 雅也[1]、山崎 義之[1]、池野 豪一[1]、山田 幾也[1]、八木 俊介[2] （1. 大阪府立大学、2. 東京大学）

15:15 〜 15:30

[1B19] 酸素欠損を含む立方晶ペロブスカイト $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$、 $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$(Ln:3価イオン)の合成と Feの化学状態・特性評価

○橋本 拓也[1]、大木葉 隆司[1]、松本 裕之介[1]、高橋 昌大[1]、清水 省吾[1]、北爪 將貴[1]、藤代 史[2]、佐々木 一哉[3]、小豆川 勝見[4]、松尾 基之[4] （1. 日本大学、2. 高知大学、3. 弘前大学、4. 東京大学）

15:30 〜 15:45

[1B20] $Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$(x = 0.1)酸化物イオン伝導体の高温中性子回折

○佐野 稔文[1]、高井 茂臣[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[2,3] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、2. 香川高等専門学校、3. 京都大学エネルギー理工学研究所）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1B17

遷移金属酸化物触媒の多面体ネットワーク構造と酸素発生触媒性能

○岡崎湧一[1]，山田幾也[1]，尾田誠司[1]，池野豪一[1]，八木俊介[2]（阪府大[1]，東大生研[2]）

Oxygen evolution reaction catalysis of 3d transition metal oxides and oxygen polyhedral network structure

Y. Okazaki,[1] I. Yamada,[1] S. Oda,[1] H. Ikeno[1] and S. Yagi[2] (Osaka Pref. Univ.[1], Univ. Tokyo[2])

1．目的

3d 遷移金属酸化物は酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction: OER)の優れた触媒として知られており、組成・構造の自由度の高さから、スピネル型やペロブスカイト型の酸化物が多く研究されている[1,2]。いずれの構造においても八面体サイトの金属イオンが主な活性点であると考えられている[3]。スピネル型酸化物では八面体が辺を共有したネットワーク構造を持つのに対し、ペロブスカイト型酸化物では八面体が頂点を共有したネットワーク構造を持つという違いがあるが、この八面体共有構造の違いに着目した OER 触媒の研究例は少ない。こうしたネットワーク構造の観点から系統的に実験を行い結晶構造と活性の相関を明らかにすることで OER 触媒酸化物の設計指針の構築に寄与すると期待される。しかし、スピネル型構造では八面体サイトに加えて四面体サイトにも遷移金属イオンが存在し、八面体のネットワーク構造の違いのみに基づいた議論が困難である。

そこで、Fig. 1 に示す FeO_6 八面体がそれぞれ頂点・辺・面を共有した Fe^{3+} 酸化物($LaFeO_3$, $CaFe_2O_4$, α-Fe_2O_3)を対象に触媒活性を比較することで、構造に起因した活性を明らかにすることを目指した.

2．実験

クエン酸錯体重合法で調製した前駆体、または単純酸化物の混合物を原料とし、大気圧･1000-1100 °C で焼成することで $LaFeO_3$ と $CaFe_2O_4$ 試料を合成した。これらに市販の α-Fe_2O_3 を加えた 3 つの試料に対して実験を行なった。粉末 X 線回折測定により相を同定した。Kr ガス吸着測定を行い BET 法により比表面積を決定した。既報[2]に従って作製した触媒インクをグラッシーカーボン電極上に滴下し電気化学測定を行なった。

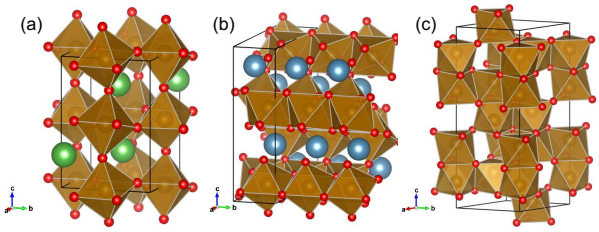


Fig. 1 Crystal structure of (a) $LaFeO_3$, (b) $CaFe_2O_4$ and (c) α-Fe_2O_3, in which FeO_6 octahedra share their vertices, edges and faces, respectively.

3．結果と考察

Fig. 2(a)の電流密度-電位曲線から $CaFe_2O_4$ が最も高い活性を示すことが分かった。$CaFe_2O_4$ の比活性は $LaFeO_3$ や α-Fe_2O_3 と比較して 1.65 V vs. RHE において約 18 倍であった。また、$CaFe_2O_4$ のターフェル勾配は他の酸化物より小さい値を示した(Fig. 2(b))。

これらの結果は $CaFe_2O_4$ では他とは異なる反応機構が働いている可能性を示唆しており、その原因として触媒表面での結晶構造･吸着サイトの違い、もしくは電子状態の違いが考えられる。

当日は Fe 系のほか、Cr, Mn などの酸化物でも同様に触媒活性について結果を示し議論を行う。

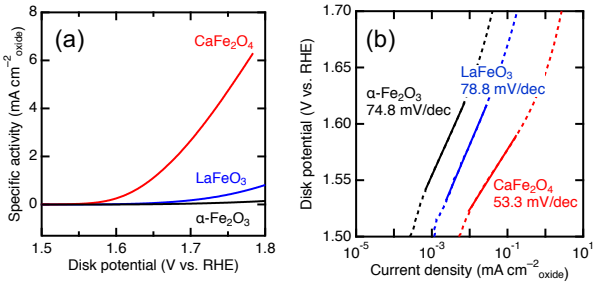


Fig. 2 (a) Current density-potential curves and (b) Tafel slopes for $CaFe_2O_4$, $LaFeO_3$, and α-Fe_2O_3.

参考文献

[1] I. Nikolov et al., *J. Electrochem. Soc.*, **429** 157(1997). [2] J. Suntivich et al., *Science,* **334** 1383 (2011). [3] A. Grimaud et al., *J. Phys. Chem. C*, **117** 25926 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B18

ブラウンミレライト･ペロブスカイト型複合酸化物における酸素発生触媒活性

○木下 雅也[1]，山田幾也[1]，池野豪一[1]，山崎義之[1]，八木俊介[2]（大阪府立大学[1]，東京大学[2]）

Oxygen Evolution Reaction Catalysis of Brownmillerite and Perovskite Oxides/M. Kinoshita,[1] I. Yamada,[1] H. Ikeno,[1] Y. Yamasaki[1], S. Yagi[2] (Osaka Pref. Univ.,[1] Univ. Tokyo.[2])

１．目的

ブラウンミレライト型鉄コバルト複合酸化物Ca_2FeCoO_5($CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_{2.5}$)は酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction: OER)に対して高い触媒活性を示す[1]、Ca_2FeCoO_5における高いOER触媒活性の起源として、四面体サイトと八面体サイトの共存にあると提案されているが、その詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、結晶構造によるOER触媒活性への影響を明らかにするため、酸素欠損がなく(Fe/Co)O_6八面体のみから構成される$CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$を合成し、Ca_2FeCoO_5と$CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$のOER活性を比較した。

２．実験

クエン酸錯体重合法によって調製された前駆体を用いて、大気圧･1000℃で焼成してCa_2FeCoO_5を合成した。Ca_2FeCoO_5と適切な量の酸化剤($KClO_4$)を混合し出発原料とした。Walker型超高圧合成装置を用いて約8 GPaまで加圧し、1100 °Cの高温で30分間処理して$CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$を合成した。粉末X線回折(XRD)で相同定を行い、SPring-8 BL02B2ビームラインで収集した放射光XRDデータを用いてリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化した。Krガス吸着データをBET法により解析し、試料の比表面積を求めた。ヨードメトリー測定により試料の酸素含有量を算出した。熱重量分析により、N_2気流中における酸素放出過程を観察した。アルカリ性条件(pH=12.21~15.00)においてOER触媒活性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1に試料のXRDパターンを示す。$CaFeO_3$、$CaCoO_3$と同様に直方晶ペロブスカイト構造で指数付けできた。格子体積が両者の中間の大きさであったことから、ペロブスカイト型の$CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$が得られたと判断した。Fe/Coの秩序配列に対応したピークが観測されなかったことから、高圧･高温処理によってFeとCoの秩序配列は崩れ、ランダムに分布していることが分かった。

Fig. 2に、pH = 12.21とpH = 15.00で測定した$CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$とCa_2FeCoO_5の電流密度-電位曲線を示す。いずれの条件でも、$CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$が低い過電圧と高い比活性を示した。ただし、高pH (pH > ~14)･高電位(> ~1.65 V)条件においては、Ca_2FeCoO_5が$CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$を上回る活性を示した。以上より、四面体構造の有無によらず高いOER触媒活性を示すことが分かった。これについて、$CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$における異常高原子価イオン(Co^{4+}, Fe^{4+})の寄与[2]を考慮しつつ議論する。

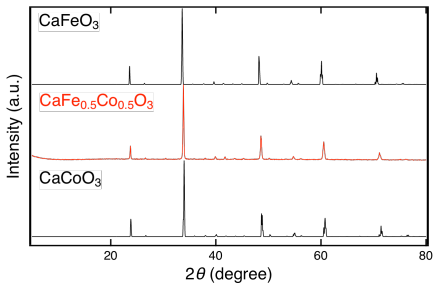


Fig.1 XRD patterns of $CaFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ samples.

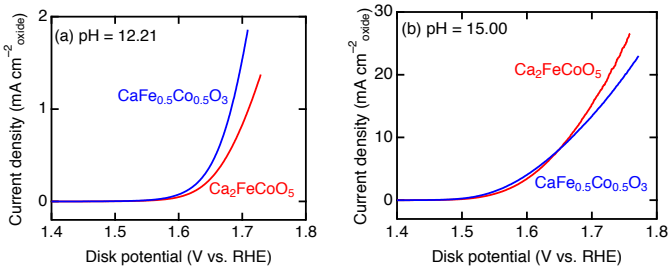


Fig.2 Current density-potential curves for (a) pH=12.21 and (b) pH=15.00.

【参考文献】

(1) E. Tsuji et al., *ChemSusChem* **2017**, 10, 2864-2868.
(2) S. Yagi et al., *Nat. Commun*. **2015**, 6, 8249.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B19

酸素欠損を含む立方晶ペロブスカイト $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$，$BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ (Ln:3 価イオン)の合成と Fe の化学状態・特性評価

○橋本拓也 [1]，大木葉隆司 [1]，松本裕之介 [1]，高橋昌大 [1]，清水省吾 [1]，北爪將貴 [1]，藤代史 [2]，佐々木一哉 [3]，小豆川勝見 [4]，松尾基之 [4]（日大 [1]，高知大 [2]，弘前大 [3]，東大 [4]）

Preparation of $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ and $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ (Ln: trivalent ion) including random arrangement of oxide ion vacancy with cubic perovskite structure and analysis of property and chemical state of Fe

Takuya Hashimoto,[1] Takashi Okiba,[1] Yunosuke Matsumoto,[1] Masahiro Takahashi,[1] Shogo Shimizu,[1] Masaki Kitadume,[1] Fumito Fujishiro,[2] Kazuya Sasaki,[3] Katsumi Shozugawa,[4] and Motoyuki Matsuo[4] (Nihon Univ.,[1] Kochi Univ.,[2] Hirosaki Univ.,[3] Univ. of Tokyo[4])

１．目的

不規則配列した酸素欠損を含むペロブスカイト型構造をとる物質は，酸素・ホール混合導電体として研究が進んでいる。我々はその一つ，$Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ は合成が容易かつ低コストであり有望と報告してきた [1, 2]．本研究では，混合導電体探索の指針を明らかにし新たな物質群を開拓すべく，様々な Ln^{3+} の $BaFeO_{2.5}$ への置換の可能性を評価し，イオン半径と結晶構造・固溶サイトとの関連を明らかにした．また熱処理条件による Fe イオンの平均価数・化学状態の変化，酸素欠損量の変化および高温電気伝導特性を調査した．

２．実験

Ln=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb とする $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ 及び $BaFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ をペチーニ法で作製した．各カチオン溶液，エチレングリコール，クエン酸を混合，約 450 °C で熱処理して得た前駆体を，空気中で 700 °C，24 時間の仮焼きをした後，空気中で 1300 °C，10 時間の焼成を 2 回行った。その後，試料によっては N_2 気流中 1300 °C，10 時間で追加の焼成を行った．X 線回析測定より，単相評価及び結晶構造の同定，格子定数の算出を行った。単相試料についてはヨウ素滴定によって Fe イオンの平均価数，酸素欠損量を評価，さらにメスバウアー測定により Fe の化学状態を分析した。また高温での導電率測定及び様々な酸素分圧下での TG 測定を行い，導電機構を考察した。

３．結果および考察

イオン半径の大きい La, Nd, Sm, Eu, Gd は Ba サイトを置換し，広い範囲でペロブスカイト構造をとる $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ が得られた。どのイオンも置換量 *x* が低い試料では立方晶ペロブスカイト構造，高い試料では斜方晶に歪んだペロブスカイト構造をとり，立方晶が得られる *x* の範囲はイオン半径の減少に伴って減少した．Fe^{3+}を仮定して計算したトラレンスファクター, *t* で得られた結晶構造を整理すると，$t \geq 0.985$ の範囲で立方晶が出現することが示された．

イオン半径が小さい Y および Yb は Ba サイトではなく Fe サイトを部分置換，立方晶単相が各々 $0.075 \leq x \leq 0.200$, $0.075 \leq x \leq 0.250$ で得られた．ヨウ素滴定により評価した $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ の酸素量を Fig. 1 に示す．N_2 気流下で合成した試料は酸素量が 2.5 でほぼ一定となり，Fe の価数が 3+でほぼ一定であることが示された．空気中で合成した試料は Y 量にかかわらず酸素量が 2.54～2.57，ホールが導入されたことを反映して Fe の価数が+3.1 となっていることが判った．また Fe の価数が高くイオン半径が小さくなったことを反映，格子定数が N_2 中で合成した試料より小さくなっていることが判った．

空気中で合成した試料のメスバウアー分光スペクトルは，Y 置換量によらず Fe が 2 種類の常磁性ダブレットシグナルから構成されていたが，N_2 中で合成した試料では Y が少ない場合は反強磁性的相互作用を示すセクステット、Y が多くなると 2 種類の常磁性ダブレットとなり、Fe の価数および酸素量が一定でも Y 量により磁性の異なる相となることが示された。

また $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ の導電率は $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ ($x \geq 0.4$)より 1 桁低下した．これは Fe の価数が低くホール濃度が低下していること，および導電パスである Fe イオンが部分置換されていることによりホール易動度が低下していることが原因と考えられる．

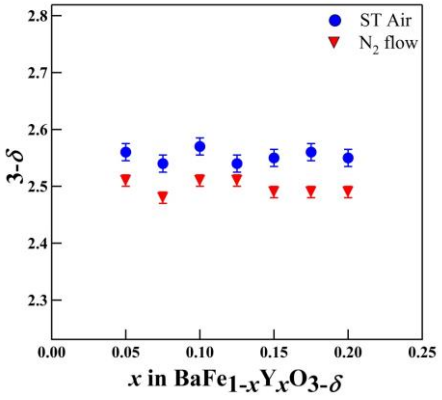


Fig. 1 ヨウ素滴定で求めた立方晶 $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ の酸素量

(1) T. Sato et al., *Solid State Ionics*, **290** (2016) 71.
(2) T. Okiba et al., *Solid State Ionics*, **320** (2018) 76.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B20

$Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$(x = 0.1)酸化物イオン伝導体の高温中性子回折

○佐野 稔文[1], 高井 茂臣[1], 薮塚 武史[1], 八尾 健[2,3]
(京都大学大学院エネルギー科学研究科[1], 香川高等専門学校[2], 京都大学エネルギー理工学研究所[3])

High-Temperature Neutron Diffraction of $Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$(x = 0.1) oxide ion conductor
Toshifumi Sano[1], Shigeomi Takai[1], Takeshi Yabutsuka[1], and Takeshi Yao[2, 3]
(Kyoto Univ.[1, 3], Kagawa Collage[2])

1．目的

Scheelite 型構造をもつ $PbWO_4$ は，Pb の一部を La で置換すると格子間酸化物を形成し, 高温で高い酸化物イオン伝導性を示す[1]．一方同構造の $CaWO_4$ では，Ca の一部を Cs や K などで置換すると, 酸化物イオン空孔を形成して高温で酸化物イオン伝導性が発現することが明らかになってきた[2]．これまで, $Pb_{1-x}La_xWO_{4+x/2}$ (x = 0.2)および $Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$ (x = 0.2)の高温中性子回折実験から, 格子定数や W-O 結合距離の温度依存性，核密度分布は両者の系で異なることがわかった．$Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$ 系は 500 ℃付近で導電率が大きく変化するなどの特徴を持ち, さらに空孔をもつため格子間サイトの核密度は観測しにくいという問題もあった. そこで本研究では，高温でのイオン伝導率が僅かに大きく、より空孔の少ない x = 0.1 の組成の $Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$ 系の高温中性子回折実験を行い，前回の x = 0.2 の結果と比較した.

2．実験

$Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$ (x = 0.1)は, $CaCO_3$, H_2WO_4 および K_2CO_3 を出発物質とし, 固相反応法により試料を合成した. 出発物質を秤量・混合し, 800 ℃で 10 時間一次焼成を行い, これを粉砕して 100 MPa で静水圧プレス後, 1000 ℃で 10 時間二次焼成を行った. 得られた試料は、粉末 X 線回折により同定を行った. 作製した試料を, 石英管を介してバナジウムホルダに入れ, J-PARC の SHRPD 回折計を用いて, 800 ℃に至る温度範囲において中性子回折実験を行った. 回折データは、Rietveld 解析および Maximam Entropy Method により, 構造解析と酸化物イオン伝導経路の推定を行った.

3．結果および考察

Fig.1 に Rietveld 解析によって得られた格子定数の温度依存性を示す. *a* および *c* 軸長ともに温度上昇に伴って増加し, K の置換量による大きな変化はなかった. また, 発表では W-O 結合距離および W-O-W 結合角の温度依存性についても報告する.

Fig.2 に MEM を用いて解析した 800 ℃における $Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$ (x = 0.1)の核密度分布を示す. $PbWO_4$ 系の核密度分布では, *a*-*b* 面のみならず *c* 軸方向への酸化物イオン伝導経路も推定されたが、$CaWO_4$ 系では *a*-*b* 面の導電パスのみが推定された. 両者の酸化物イオン伝導率は, $PbWO_4$ 系の方が 1 桁程度高いことから, 格子間酸化物により *c* 軸方向のイオン伝導経路が発現し, 高い酸化物イオン伝導を示したものと考えられる。

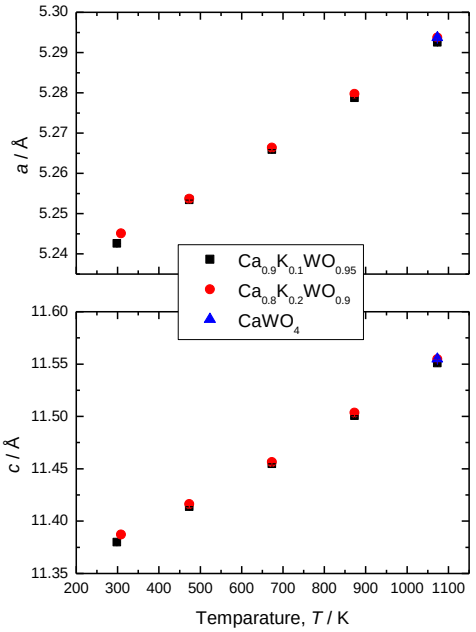


Fig.1 Temperature dependence of lattice constants, *a* and *c*.

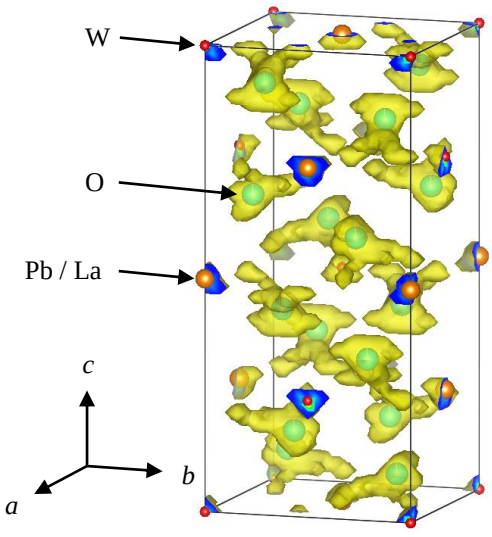


Fig.2 Bird's-eye view of nuclear density of $Ca_{1-x}K_xWO_{4-x/2}$ (x = 0.1) by MEM at 800 ℃.

(1) T. Esaka et al., *Solid State Ionics*, 52, 319-325, (1992).
(2) S. Takai et al., *Materials*, 11, 1092, (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション6（一般講演6）

2018年9月25日(火) 16:00 〜 17:00 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[1B21] NASICON型リチウムイオン伝導体の低温における特異なイオン伝導挙動

○山田 博俊[1]、中村 太希[1]、馬込 栄輔[2] （1. 長崎大学、2. 九州シンクロトロン光研究センター）

16:00 〜 16:15

[1B22] Li^+ドープ NaIのイオン伝導機構と電気化学的安定性

○宮崎 怜雄奈[1]、坂口 勲[2]、日原 岳彦[1] （1. 名古屋工業大学、2. 物質材料研究機構）

16:15 〜 16:30

[1B23] 酸素脱離によるリチウム過剰系正極材料 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$の電子状態および結晶構造変化

○太田 健斗[1]、郜 洪澤[1]、中村 崇司[1]、木村 勇太[1]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学）

16:30 〜 16:45

[1B24] 全固体酸化還元トランジスタによる $SrVO_3$薄膜の導電率変調

○高柳 真[1,2]、土屋 敬志[2]、並木 航[1,2]、樋口 透[1]、寺部 一弥[2] （1. 東京理科大学、2. 物質・材料研究機構）

16:45 〜 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1B21

NASICON 型リチウムイオン伝導体の低温における特異なイオン伝導挙動

○山田博俊[1]，中村太希[1]，馬込栄輔[2]（長崎大[1]，九州シンクロトロン光研究センター[2]）

Unusual Temperature-Dependent Ionic Conduction of NASICON-Type Lithium Ion Conductor
Hirotoshi Yamada,[1] Taiki Nakamura,[1] and Eisuke Magome[2] (Nagasaki Univ.,[1] Saga-LS[2])

1．目的

NASICON 型構造を有する $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ は，代表的な酸化物系リチウムイオン伝導体の一つである。化学的に安定で，室温で 10^{-3} S cm^{-1} 近くの比較的高いイオン導電率を示すことから，全固体二次電池などへの応用が期待されている。一方，構造とイオン伝導機構に関する研究例は少なく，特に低温での報告は一例にとどまる[1]。本講演では，室温付近以下の領域における構造とイオン伝導性を精査した結果を報告する。

2．実験

$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)は固相法および湿式法により作製した。粉末試料をペレットに成型し，空気中での焼結あるいは通電焼結法により焼結させた。ペレットの両面にスパッタリングにより金電極を形成し，Ar 気流中で，交流インピーダンススペクトル（EIS; HP4192A: 10 M ~ 10 Hz, HP4294A: 100 M ~ 40 Hz）を測定した。セルの温度は，恒温槽（ESPEC SU-222: 180 ~ −20°C，サイニクス社製 CS-80CP: 50 ~ −70°C）で制御し，0.2°C/min の非常に遅い昇温・降温速度で準平衡状態を保ちながら，EIS を記録した。結晶構造は，放射光 X 線回折（九州シンクロトロン光研究センター，BL15, λ = 1.0 Å）によって得られたプロファイルを Rietveld 法により解析した。測定は 55, 25, −15°C でおこなった。

3．結果および考察

EIS の Nyquist plot には，ひずんだ円弧が一つと低周波数領域で直線が見られた。円弧についてはバルク成分と粒界成分に分離される可能性があるが，円弧全体の径から全導電率を求めた。全導電率の温度依存性（Fig. 1）は，40 ~ −15°C の間で明確なヒステリシスを示し，活性化エネルギーは高温側（0.36 eV）より低温側（0.41 eV）で高かった。ヒステリシスは，一定温度に保った EIS 測定でも確認された。DSC では顕著なピークは見られず，二次の相転移の可能性がある。また，低温領域と高温領域の導電率のギャップは，焼結密度が大きいほど減少し，また，真空中で乾燥処理した後には，消失した。

このイオン導電率の温度依存性と構造との相関を調べるため，放射光 X 線回折により構造精密化を行った。いずれの測定においても，統計精度の高い回折データが得られ，解析の結果，R_{wp} : 2.47 ~ 2.65%, R_B : 2.60 ~ 2.97% と十分に小さな R 因子を得た。格子定数は，a 軸，c 軸ともに，大気曝露した試料よりも，乾燥した試料のほうがわずかに大きかった。また，大気曝露することで，Li1 (6b)に配位した酸化物イオン（O2）の原子変位パラメータが大きくなることがわかった（Fig. 2）。さらに Li3 (36f)の位置が O1 イオンの一つに引き付けられており，より屈曲した伝導経路を形成していた。一方で，大気曝露した試料の構造では，36f サイト同士が離れていることから，隣接するサイトの両方を同時に Li が占有することが可能であること，さらに，36f サイトは三次元的なネットワークを形成していることが示唆され，イオン伝導には有利と考えられる。大気曝露により，粒子表面に Li が引き付けられ，粒内の Li 濃度が低下する[2]。濃度変化により，Li が秩序化したと推測される。

結果を元に構築した構造および伝導機構の詳細は，講演時に議論する。

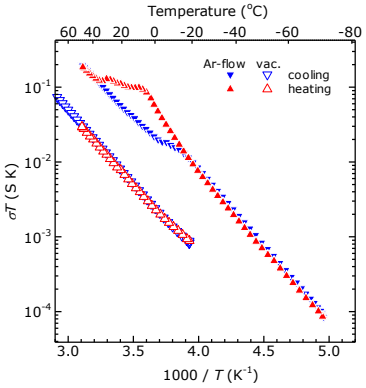


Fig. 1 Arrhenius plot of ionic conductivity of LATP.

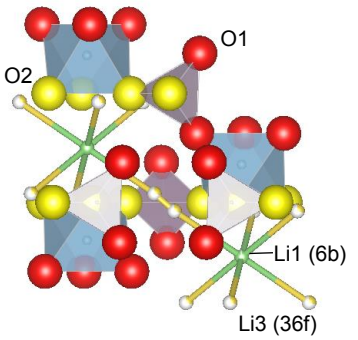


Fig. 2 Structural models of LATP. Big balls (red and yellow) are O1 and O2, respectively. Small balls (green and orange) are Li1 and Li3, respectively.

【参考文献】
1) K. Arbi, M. Hoelzel, A. Kuhm, F. Garcia-Alvarado, J. Sanz, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 9290-9296.
2) H. Yamada, K. Takemoto, *Solid State Ionics* **285** (2016) 41-46.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B22

Li^+ドープ NaI のイオン伝導機構と電気化学的安定性

○宮崎 怜雄奈[1]，坂口 勲[2]，日原 岳彦[1]（名工大[1]，物材機構[2]）

Ion conduction mechanism and electrochemical stability of NaI doped with $LiBH_4$
Reona Miyazaki,[1] Isao Sakaguchi,[2] and Takehiko Hihara[1]
(Nagoya Institute of Tecnology,[1] National institute for Materials Science[2])

１．目的

イオン伝導性固体では、固体中に元々存在しているイオン(host ion)がキャリアとなる場合が多い。例えば全固体 Li 電池に用いる Li^+伝導体は、Li 化合物をベースとして開発されている。一方で、固体中にドープされたイオン(guest ion)が主な伝導を担う場合もあり、このようなイオン伝導機構は co-ionic conduction あるいは parasitic conduction と呼ばれている[1,2]。我々のグループでは guest ion の伝導に着目し、Li フリー化合物をベースとした新規 Li^+伝導体の開発を行っている。これまでに NaI や KI が、$LiBH_4$ のドープにより Li^+伝導体のなることを報告してきた[2-4]。今回は NaI、および一部を BH_4^-で置換した NaI-$NaBH_4$ 系における Li^+伝導機構や、電気化学安定性について調べたので、報告する。

２．実験

原料試薬の NaI、$NaBH_4$ および $LiBH_4$ 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、固体電解質を作製した。回転数は 400 rpm とした。電気伝導度測定のため、粉末試料を 2 軸成型し、ϕ10、1mm^t のペレットとした。成型したペレットの両面に、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抵抗を測定した。NaI-$LiBH_4$ 中の伝導イオンを特定するために、作用極に Si 薄膜、15NaI･$LiBH_4$ を固体電解質に用いてハーフセルを作製し、Si 中に充電されたイオン種を調べた。充電後の Si 薄膜は、グローブボックス内で回収し、SIMS 測定により薄膜の深さ方向の元素プロファイルを調べた。

３．結果および考察

図 1(a)に、Si 薄膜(300 nm^t)の初回充電曲線を示す。以降、電位は全て Li 基準で表記する。充電は 0.1 V で終止した。0.3 V～0.2 V にかけて、Si の Li 化に特徴的なプラトー電位が観測されており、Li^+が充電されていることが示唆される。0.1 V まで充電した Si 薄膜の SIMS 測定結果を図(b)に示している。Si 内で ^6Li が ^{23}Na の 2 桁以上の強度で検出されており、Li^+ が優先的に充電されていることが確認された。Li^+が充電されるためには、固体電解質中の Li^+伝導により、電極界面まで定常的に Li^+輸送が行われる必要がある。従って、充電後の Si 薄膜の SIMS 測定結果から、15NaI･$LiBH_4$ 中のキャリアは少量ドープされた Li^+であることが実証された。現状 15NaI･$LiBH_4$ の Li^+伝導度は、30℃で 3.6×10^{-6} S/cm である。NaI は $NaBH_4$ と全率固溶する[5]。これは NaI 中の BH_4^-組成を任意に変化させることで、BH_4^-が Li^+伝導に与える影響を調べられることを意味する。Li^+量が 6 mol%でも、BH_4^-組成を 20 mol %まで増加させると、イオン伝導度が向上した。Li^+および BH_4^-組成を変化させた際のイオン伝導度の詳細は、当日発表する。

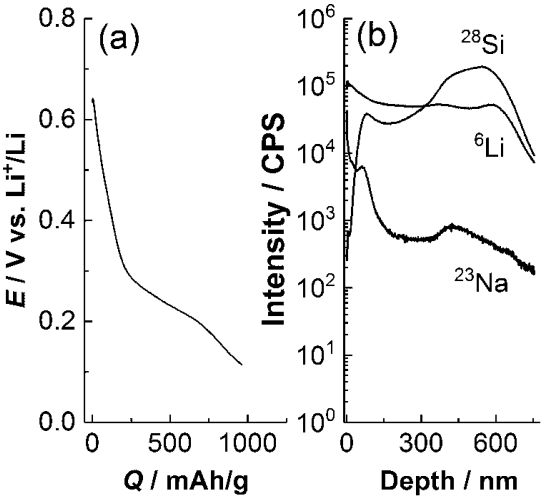


図 1(a): 15NaI･$LiBH_4$ を固体電解質に用いた際の、Si 薄膜の初回充電曲線。(b): 充電後の Si 薄膜内の SIMS 測定結果[4]。

[1] M. Lazzari, B. Scrosati, *Electrochimica Acta,* **23** 75 (1978).
[2] R. Miyazaki, H. Maekawa, H. Takamura, *APL Materials,* **2** 056109 (2014).
[3] R. Miyazaki, D. Kurihara, T. Hihara, *J. Solid State Electrochem.,* **20** 2759 (2016).
[4] R. Miyazaki, I. Sakaguchi, K-M. Weitzel, T. Hihara, *Electrochimica Acta,* **283** 1188 (2018)
[5] M. Matsuo, S. Kuromoto, T. Sato, H. Oguchi, H. Takamura, S. Orimo, *App. Phys. Lett.,* **100** 203904 (2012)

謝辞 本研究は JSPS 科研費若手研究 (課題番号：18K14319) の助成の下で実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B23

酸素脱離によるリチウム過剰系正極材料 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$の電子状態および結晶構造変化

○太田健斗，郜 洪澤，中村崇司，木村勇太，雨澤浩史（東北大学）

Electronic state and crystal structure changes of lithium-rich positive electrode material $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ by oxygen loss

Kento Ohta, Hongze Gao, Takashi Nakamura, Yuta Kimura, Koji Amezawa (Tohoku Univ.)

１．目的

リチウム過剰系正極材料 Li_2MnO_3-$LiMO_2$ は、次世代リチウムイオン電池の高容量正極材料として期待されている。本材料は還元処理を予め行うことで充放電容量が向上すると報告されている[1-2]。これらの報告は、リチウム過剰系正極材料において酸素脱離と電極性能が関連することを示唆している。しかし、還元熱処理をベースとした従来の手法では酸素脱離量を定量的に制御することが困難であるため、酸素脱離現象と電極特性の関係は未だ明らかにされていない。本研究では、酸化物イオン伝導体を用いた電量滴定法によって $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$の酸素脱離量を定量制御し、その酸素不定比性、還元分解挙動、酸素脱離による電子状態及び結晶構造への影響を評価した。

２．実験

$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$は、共沈法により作製した(Mn-Ni)$CO_3$ 前駆体と $LiOH\cdot H_2O$ を混合し空気中で 1173 K、6 時間焼成することで合成した。合成した $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$に対し YSZ 管を用いたクーロン滴定法を適用し、酸素脱離挙動を評価した。クーロン滴定に用いたセルは Pt 電極/試料/YSZ/Pt 電極の構成となっており、サンプル室はシーリング材にて封止した。YSZ がほぼ純粋な酸化物イオン伝導体であるため、電流を流すことで試料中の酸素を引き抜き、電荷量で酸素脱離量を制御することが可能である。クーロン滴定は 873 K、773 K、673 K で実施した。酸素脱離処理前後のサンプルの電子状態及び結晶構造を XRD 測定、XAS 測定により評価した。

３．結果および考察

電荷量 Q と酸素不定比量$\Delta\delta$は以下の式により変換される。

$$\Delta\delta = \frac{Q}{2Fm_s} \qquad (1)$$

ここで、F はファラデー定数、m_s はサンプルの物質量である。Fig.1 に pristine を$\delta = 0$ とした際の $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$の酸素不定比性を示す。酸素脱離量の増加に従い、平衡酸素分圧は低酸素分圧側に変化した。また、酸素脱離量が$\Delta\delta = 0.03$ 以上の領域では、酸素脱離量が増加しても平衡酸素分圧は変化せず一定値を示した。平衡酸素分圧が酸素脱離量により変化する領域では、本材料は元の構造を保ったまま格子中から酸素脱離が生じ、酸素不定比量に応じた酸素分圧が観測されたと考えられる。また平衡酸素分圧が一定値となる領域では、$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$から還元分解相が生成し、$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$と還元分解相の二相共存状態になっていると考えられる。これらの酸素不定比挙動は、これまで調査されている酸化物イオン伝導体の酸素不定比挙動と定性的に一致しており[3]、$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$の酸素不定比性を実験的に測定できたものと考えられる。結晶構造に対する酸素脱離の影響、および還元分解相の同定を行うため XRD 測定を行った。XRD 測定の結果から酸素脱離に従い、a 軸及び c 軸の格子定数が増加していることを確認した。多くの酸素不定比性酸化物でよくみられるように[3]、$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$では酸素脱離により結晶格子が膨張することがわかった。また$\delta > 0.03$ の試料では、還元分解相として Ni_6MnO_8 が確認された。Ni_6MnO_8 中の各カチオンの形式価数は Ni^{2+}、Mn^{4+}となることから、$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$では固溶体領域以上に酸素を脱離した際、$Ni_6MnO_8$ を形成することで Mn および Ni のさらなる還元を防いでいると考えられる。

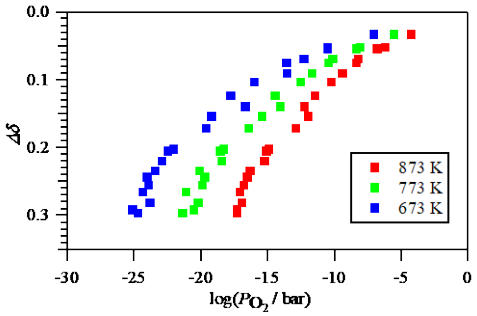


Fig. 1. Oxygen nonstoichiometry of $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_{2-\delta}$.

(1) S.H. Kang, *et al., J. Electrochem. Soc.* **153**, 6, A1186-A1192 (2006)
(2) Y. Matsuda, *et al., Solid State Ionics* **262**, 88–91 (2014)
(3) S. Miyoshi, *et al., Solid State Ionics* **161**, 209– 217 (2003)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B24

全固体酸化還元トランジスタによる $SrVO_3$ 薄膜の導電率変調

○高柳　真[1,2]，土屋 敬志[2]，並木 航[1,2]，樋口 透[1]，寺部　一弥[2]（東理大[1]，NIMS[2]）

Conductivity modulation by $SrVO_3$-based All-solid-state Redox Transistor

M. Takayanagi[1], T. Tsuchiya[2], W. Namiki[1], T. Higuchi[1], and K. Terabe[2] (Tokyo univ. Sci.,[1] NIMS.[2])

1．目的

$SrVO_3$ は金属/絶縁体転移を発現する強相関金属酸化物であり、急激な抵抗変化が必要とされる抵抗変化型メモリ等に代表されるナノエレクトロニクスへの応用が期待される[1-3]。この金属/絶縁体転移温度は 205 K と低く本格的な応用が難しいものの[1]、電子キャリア濃度の変調により制御出来る可能性がある。転移温度の変調に有効な手法の 1 つとしてイオン輸送を伴うキャリアドーピングがある。そこで本研究では、固体電解質を用いた電気化学的なイオン挿入・脱挿入に伴う電子キャリア濃度の変調、即ち酸化還元反応に注目し[4]、$SrVO_3$ (SVO)の電気特性の変調を試みた。

2．実験

電解質には従来よく用いられているイオン液体ではなく、固体電解質を使用した。具体的には、典型的なイオン種である H^+, Li^+イオン伝導性の 2 種類の固体電解質(Y 安定化 ZrO_2，及び Li_4SiO_4 薄膜)を PLD 法で作製した。これら 2 種の固体電解質を使用した全固体酸化還元トランジスタ(図 1) における導電率の変調を調査した。

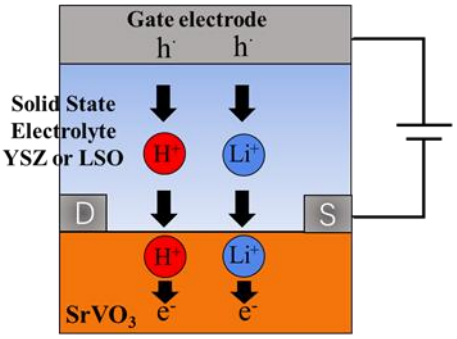


Fig. 1 全固体酸化還元トランジスタの模式図

3．結果および考察

H^+イオンを用いたトランジスタにおけるドレイン電流 i_D のゲート電圧依存性を図 2 に示す。ゲート電圧 V_G の変化, SVO への H^+イオン挿入に対して 9%の導電率の向上が認められた。また再び V_G を 0 V へ戻しても、導電率は初期状態には戻らず、不揮発な振る舞いを示した。ここでは 10 nA を超える比較的大きなゲート電流 i_G が観察されており、電気二重層機構による静電的なキャリア注入でなく酸化還元反応(式 1) によるキャリア注入が起こっているものと考えられる。

$$SrVO_3 + 2yH^+ + ye^- \rightarrow SrVO_{3-y} + yH_2O \quad (1)$$

同じ 1 価のカチオンにも関わらず Li^+イオン電解質では大きな違いが観察されたので、講演ではその結果についても報告する。

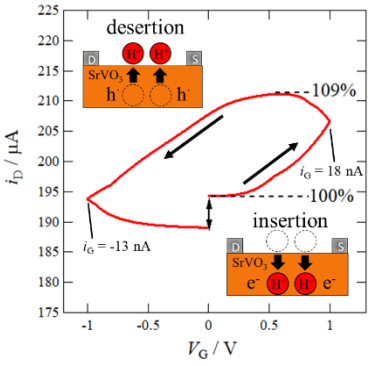


Fig. 2 H^+型における i_D の V_G 依存性

(1) M. Gu *et al.*, J. Appl. Phys. 113, 133704 (2013).
(2) M. Takayanagi *et al.*, Appl. Phys. Lett. 112, 133106 (2018).
(3) M. Takayanagi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 034802 (2018).
(4) T. Tsuchiya *et al.*, ACS Nano 10, 1655 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション1（一般講演1）

2018年9月25日(火) 09:00 ～ 10:00 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[1C01] DNAナノ構造体修飾マイクロビーズを用いた標的核酸の簡便なイメージング検出法の開発

○吉田 知哲[1]、藤野 美穂[1]、池田 丈[1]、石田 丈典[1]、廣田 隆一[1]、黒田 章夫[1]、舟橋 久景[1] （1. 広島大学）

09:00 ～ 09:15

[1C02] 異なるサイズの金ナノ粒子へ吸着した酵素複合体の酵素機能評価およびその電気化学特性

○橘田 洋平[1]、坂元 博昭[1]、末 信一朗[1] （1. 福井大学大学院工学研究科繊維先端工学専攻）

09:15 ～ 09:30

[1C03] 集積マイクロチャンバー印刷電極と触媒ナノ粒子を用いた電気化学発光デジタル分析

○マズムダル ジョイオツ[1]、長野 航平[1]、吉川 裕之[1]、斎藤 真人[1,2]、民谷 栄一[1] （1. 大阪大学大学院　工学研究科、2. 産総研・阪大　先端PhotoBIO-OIL）

09:30 ～ 09:45

[1C04] EC-SERS Analysis of Aminoglutethimide on the Ag-sputtered Screen Printed Electrode

○朱 子誠[1]、エスプラガ ウェルフレド[1]、吉川 裕之[1]、斎藤 真人[1]、民谷 栄一[1] （1. 大阪大学大学院）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1C01

DNA ナノ構造体修飾ビーズを用いた標的核酸の簡便なイメージング検出法の開発

○吉田知哲，藤野美穂，池田丈，石田丈典，廣田隆一，黒田章夫，舟橋久景（広島大）

Simple imaging detection of targeted-nucleic acids with DNA-nanostructure modified microbeads
Chisato Yoshida, Miho Fujino, Takeshi Ikeda, Takenori Ishida, Ryuichi Hirota, Akio Kuroda and Hisakage Funabashi
(Hiroshima Univ.)

１．目的

当研究室では、標的核酸を認識すると構造変化を起こす DNA ナノピンセット構造体（DNA-NT）を開発し、これを用いたバイオセンシング分子を開発している。本研究では、ポータブル蛍光顕微鏡やスマートフォンを用いた POCT 法開発を念頭に置き、DNA-NT 修飾ビーズを用いた標的核酸の簡便なイメージング検出法について検討することを目的とした。

２．実験

ポータブル蛍光顕微鏡とスマートフォンを用いたイメージング解析を行うための DNA-NT を作製した。標的核酸認識配列を持つ合成オリゴヌクレオチド O1 と O2、蛍光色素 6-FAM（励起：495 nm、蛍光：520 nm）と ATTO590（励起：593 nm、蛍光：622 nm）を両端部分に修飾した合成オリゴヌクレオチド O3 の 3 本の一本鎖 DNA を自己集積させることにより DNA-NT を作製した（図 1）。DNA-NT は通常はピンセットが開いたような構造を取るが、標的核酸を認識するとピンセットが閉じたような構造に変化する。この構造変化に伴い、2 つの蛍光色素が近接する。この状態で 6-FAM を励起すると 6-FAM が吸収したエネルギーは、蛍光共鳴エネルギー移動（FRET）現象によって ATTO590 へ移動し、ATTO590 から蛍光として放出されることが予想される。本研究では、DNA-NT のヒンジ部分にビオチンを修飾し、ビオチン-アビジン結合を利用して DNA-NT を磁性マイクロビーズに修飾した。標的核酸と混合した DNA-NT 修飾磁性マイクロビーズをスライドガラスに滴下し、磁石でガラス上面へ集積後にポータブル蛍光顕微鏡（青色 LED による励起（470 nm）、蛍光画像は 510 nm long pass フィルターを通して得られる）によって蛍光観察を行った。観察画像はスマートフォンを用いて撮影した（図 2）。得られた画像は画像解析ソフト Image J によって Red 画像、Green 画像、Blue 画像の 3 枚に分割した。Red 画像を Green 画像で割ることにより FRET 解析画像を作成した。

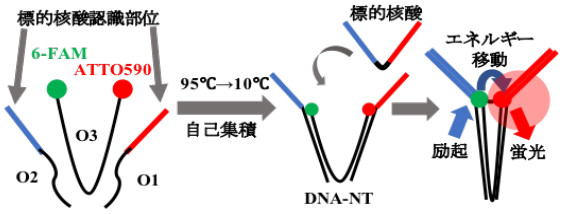


図 1. DNA-NT 作製法と標的検出の動作原理

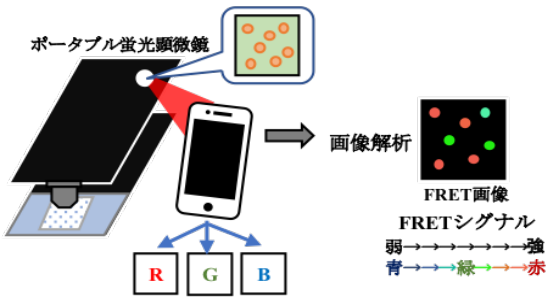


図 2. DNA-NT 修飾ビーズを用いた
簡便なイメージング解析法

３．結果および考察

まず作製した DNA-NT の標的検出能を検討した。蛍光分光光度計を用いて蛍光スペクトル解析を行ったところ、標的核酸を加えた DNA-NT は標的核酸を加えなかった DNA-NT に比べて、6-FAM 由来の蛍光が減少し ATTO590 由来の蛍光が増加していた。この結果から、本研究で作製した DNA-NT は標的核酸を認識すると構造変化を起こし、FRET シグナルを発するバイオセンシング分子として機能することが明らかとなった。そこで次に、この DNA-NT を修飾した磁性マイクロビーズを用いたイメージング解析を行った。ポータブル蛍光顕微鏡とスマートフォンを用いて DNA-NT 修飾ビーズの蛍光画像を撮影し、FRET 画像を作成した。その結果、標的核酸を加えた場合 FRET シグナルを強く発しているビーズが多く観察された。そこで、Image J により粒子解析を行い、単位ビーズあたりの FRET シグナル強度を比較したところ、標的核酸の有無によって有意な差が得られた。以上の結果から、DNA-NT 修飾ビーズを利用することによって、ポータブル蛍光顕微鏡とスマートフォンを用いた標的核酸の簡便なイメージング検出が可能であることが示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C02

異なるサイズの金ナノ粒子へ吸着した酵素複合体の酵素機能評価およびその電気化学特性

○橘田 洋平、坂元 博昭、末 信一朗（福井大）

Enzyme function evaluation and electrochemical property of enzyme composite adsorbed to Au nanoparticles of different sizes

Yohei Kitta, Hiroaki Sakamoto, and Shin-ichiro Suye (Univ. Fukui)

１．目的

酵素・抗体といった生体分子を電極材料に固定化したバイオデバイスは、バイオセンサを始めとした様々な応用がなされている。生体分子層と電極材料から形成される界面はデバイス性能を決めるため重要でありその界面における酵素反応と電子移動を同時に高効率に達成することが求められる。これまでに、電極表面における酵素配向や密度について数多くの研究がなされてきた。本研究では、電極表面に固定化された酵素の構造に着目した。酵素が材料表面へ吸着した際、構造が変化により活性が損なわれることが課題であった。バイオデバイスにおいて、性能を最大限に高めるためには、酵素の構造・活性を保持して電極表面へ固定化することが求められる。近年、直径数十 nm の AuNP 表面へ酵素が吸着した時、その接触面積が極めて小さくなり「点」として吸着し、その結果、酵素の構造変化が少なくなることが報告された[1]。そこで本研究では、この知見を応用し、AuNP を酵素-電極界面へ介在し、酵素構造・活性を保持した高出力バイオデバイスの開発を目的とした。本発表では、AuNP へ酵素を吸着させた際の構造、活性、そして電気化学特性を報告する。

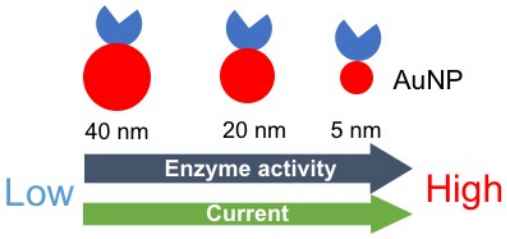


Figure 1. Retention of enzyme activity by controlling adsorption area.

２．実験

・電気化学評価

金電極を洗浄し、エタノールに溶解した 0.1 mM 6-Amino-1-hexanethiol, hydrochlorid に金電極を遮光密閉低温下で終夜浸漬させ、金電極上にアミノ基末端を有する自己組織化単分子膜(SAM)を形成させた。次に、AuNP 溶液に SAM 修飾金電極を遮光密閉低温下で終夜浸漬させ、SAM 末端の NH_2 基に AuNP を静電吸着させた。最後に、HEPES – NaOH 緩衝液 (pH=7.5) で 1 mg / mL に調製した pyrroloquinolinequinone-dependent glucose dehydrogenase (PQQ-GDH)を電極に滴下し、3 時間静置させることで PQQ-GDH を AuNP 表面へ吸着させ、作用電極とした。PQQ-GDH-AuNP 修飾金電極の電気化学特性は CV(0 V ~ 0.6 V,10 mV/s)により測定した。メディエータとしてフェロセンカルボン酸を使用し、終濃度 5 mM となるようにグルコース溶液を加えた。

・AuNP 表面へ吸着した PQQ-GDH の活性及び構造評価

1 mg / mL に調製した PQQ-GDH 溶液 500 µL に、AuNP 溶液を 100 µL 加え、低温下で終夜静置させることで AuNP 表面へ PQQ-GDH を吸着させた。その後、遠心分離を 15000 g で 10 分間行うことで、未吸着の PQQ-GDH を取り除いた。その後、上澄みを取り除き、HEPES-NaOH 緩衝液(pH=7.5)を 400 µL 加え、再懸濁させた後、分光光度計による活性評価及び円偏光二色性スペクトルによる構造評価を行った。AuNP は、それぞれ 5、20、40 nm を用意し、超純水で希釈することで粒子数を統一した。

３．結果および考察

作製した PQQ-GDH-AuNP 修飾金電極において、フェロセンを介した触媒酸化電流が確認された。これは、AuNP に酵素が吸着し、AuNP 表面において酵素反応が起きていることを示唆している。PQQ-GDH-AuNP 修飾電極における AuNP の粒径を 5 nm、20 nm、40 nm と変化させた際の触媒酸化電流は、20 nm の AuNP を用いた場合、最も大きくなることが示された。この結果の要因を探るため、PQQ-GDH-AuNP 複合体の活性を測定した。活性はそれぞれ、5 nm が 1.02 ± 0.13 U / mg、20 nm が 1.57 ± 0.22 U / mg、40 nm が 1.28 ± 0.22 U / mg となった。活性も同様に 20 nm の AuNP を用いた場合、最も大きくなり電気化学評価と活性評価の相関が確認された。

参考文献

(1) Roach P., Farrar D., Perry C., *J. AM. CHEM. SOC.* **128**, 3939-3945 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C03

集積マイクロチャンバー印刷電極と触媒ナノ粒子を用いた電気化学発光デジタル分析

○マズムダル　ジョイオツ[1]、長野　航平[1]、吉川　裕之[1]、斎藤　真人[1,2]、民谷　栄一[1]（大阪大[1]，産総研・先端フォトバイオ[2]）

Digital electrochemiluminescent analysis using integrated microchamber screen-printed electrodes and catalytic nanoparticles

Joyotu Mazumder,[1] Kohei Nagano,[1] Hiroyuki Yoshikawa,[1] Masato Saito,[1,2] and Eiichi Tamiya[1]
(Osaka Univ.[1], AIST PhotoBIO-OIL[2])

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，手法が持つ種々の特長から理論的には反応によって生じる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，高感度な分析手法として近年注目されている．一方で近年，PCR 法や ELISA 法などといった他の分析手法において，多数の微小液滴におけるオンオフの信号の計測とポアソン分布に基づく統計処理によって試料の絶対定量を行うデジタル分析という手法が開発され注目を集めている．そこで本研究では，デジタル分析の ECL 法への応用に向けて，直径約 200μm 程度のマイクロチャンバーを約 900 個有する印刷電極（TB-1R、Fig. 1）に着目し，触媒作用を有する金ナノ粒子(AuNP)を用いてチャンバー内での発光を増幅させる条件を検討した．

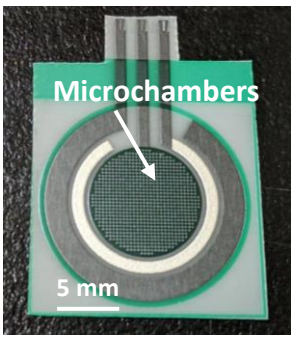


Fig. 1. Micro-chambered screen-printed electrode (TB-1R).

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）の AuNP による経時生成について，TB-1R 電極上で観測できるか調べた．まず，粒径約 5 nm の AuNP の水分散溶液（5.47×10^{13} mL^{-1}）を，Tris 水溶液（pH 12, 100 mM)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, 500 μM)と 1:1 の割合で混合した．暗箱のに設置された実体顕微鏡のステージ上に TB-1R 電極を配置し，ポテンショスタットに接続した後，混合溶液の内 20μL を電極上に滴下し，カバーガラスを乗せた．滴下後 0, 5, 10, 20, 30 分のそれぞれで，0~+700mV (vs. Ag/AgCl) の範囲で電位を走査し，電極上で発生した発光の様子を実体顕微鏡に付属した高感度 CCD カメラで観察した．

３．結果および考察

AuNP を Tris およびルミノールと混合し，TB-1R 電極上に滴下した 0,5,10,20,30 分後に電極上で電位を走査した際の電極全体における発光量の積算値を Fig. 2 に示す．図が示す通り，滴下後 0 分から 30 分にかけて発光量が増加していることから，一定量のルミノールに対して ROS が経時的に生成されていることが示される．この結果について，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に対して金ナノ粒子がオキシダーゼ酵素のような作用をすることで，触媒的に ROS を生成するという考察が報告されている[1]．また，この現象が TB-1R 電極上でも確認できたことから，電位の走査範囲をはじめとする発光条件や AuNP 溶液の濃度を調整することによって，この現象を ECL によるデジタル分析に応用できる可能性が示唆された．

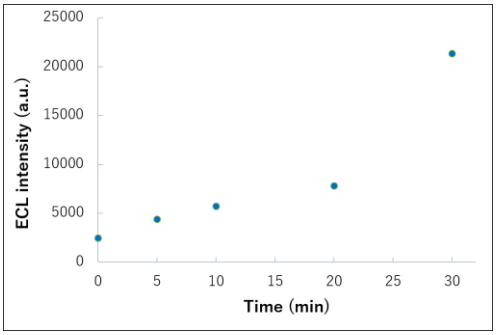


Fig. 2. ECL intensities of luminol in presence of AuNPs dispersed in 100 mM Tris dropped on TB-1R screen-printed electrodes.

(1) Higashi, Y. et al. *Anal. Chem.*, **90**, 5773-5780 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C04

EC-SERS Analysis of Aminoglutethimide on the Ag-sputtered Screen Printed Electrode

○朱子誠[1]，Wilfred Espulgar[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]）

Zicheng Zhu,[1] Wilfred Espulgar,[1] Hiroyuki Yoshikawa[1], Masato Saito[1,2] and Eiichi Tamiya[1]
(Osaka Univ.,[1] AIST-Osaka Inst.[2])

1. Purpose

We have investigated the detection of the aminoglutethimide (AGI) drug based on its adsorption on the SERS-active screen-printed electrode employing the Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (E-SERS) technology. This work aims to optimize the trace detection of AGI drug with possible application in the deterrence and prevention of dopant usage and for point-of-care diagnostics (POCD).

2. Experiments

Silver nanoparticles were deposited onto the working electrode of the screen-printed electrode to prepare a SERS active substrate. A sputtering deposition by in-line sputtering machine with target power of 250 kW and deposition time of 12 s was employed. The Raman spectra and Raman images were obtained with a laser Raman confocal microscope (laser wavelength of 532nm) equipped with an Olympus 20x, water-immersion objective lens. Raman spectra were obtained from 1.25 μm x 167 μm (3 x 400 pixels) area.

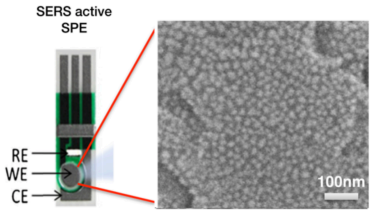


Fig. 1. The photo of SERS active SPE used in this work which is composed of a working electrode (WE), a counter electrode (CE) and a reference electrode (RE). SEM image of silver-deposited carbon working electrode.

3. Results and observation

The AGI was successfully detected on the E-SERS chip shown in Fig. 2. Compared with the SERS spectra (without applied potential), the signal intensities of E-SERS spectra were enhanced at the applied potential of -400 mV vs Ag/AgCl. The C-H in-plane bending of the AGI (corresponding to the wavenumber of 1147 cm^{-1}) showed the strongest peak intensity among the other peaks at the -400 mV applied potential. The limit of detection (LOD) is 2 x 10^{-7} (40 ng/ml) and the square R of linear fitting curve equivalent to 0.98 which indicates a good linear relationship. Besides the enhanced signal, more selective peak signals of the AGI can be observed by the applied different potentials which exhibit the possibility for SERS technique applying to some complex case, even for clinical application in the future.

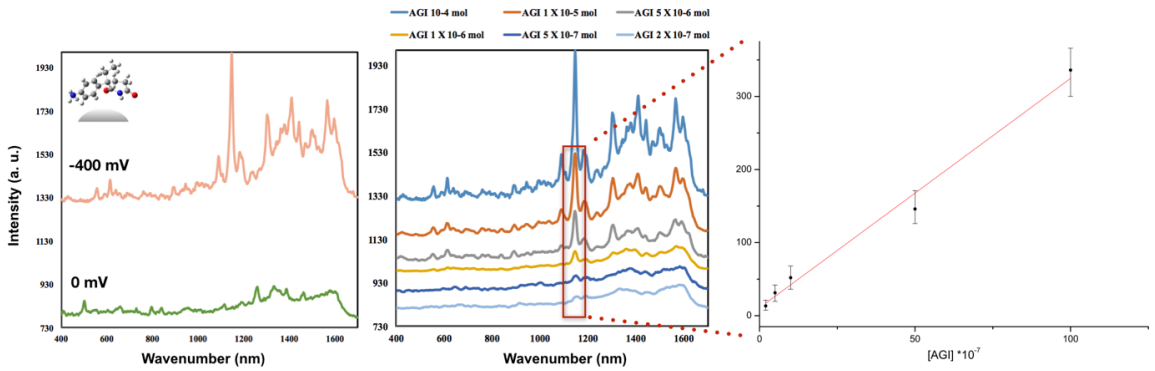


Fig.2. Left graph: Comparison of the SERS (0 mV) and E-SERS (-400 mV vs Ag/AgCl) spectra of 0.1 mM AGI solution. Middle graph: E-SERS spectra of AGI at the applied potential of -400 mV vs Ag/AgCl with enhanced peak signal at 1147 cm-1. Right graph: Calibration curve of different drug concentrations of AGI with good linear dependence (0.98). Error bar represents standard deviation where n = 4.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション2（一般講演2）

2018年9月25日(火) 10:00 ～ 11:00 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[1C05] カーボンナノチューブ FETと糖化アミノ酸結合タンパク質を用いる HbA1c測定用センサの開発

○畑田 実香[1]、Tran Thien-Toan[2]、津川 若子[1]、早出 広司[1,3]、Mulchandani Ashok[2] （1. 東京農工大学、2. University of California, Riverside、3. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University）

10:00 ～ 10:15

[1C06] 直接電子移動型 FAD依存型グルコース脱水素酵素を用いる新規計測法に基づく開回路電位(OCP)型グルコース連続計測センサーの開発

○津川 若子[1]、李 仁榮[1,2]、Loew Noya [2]、池袋 一典[1]、早出 広司[1,2] （1. 東京農工大学、2. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, USA）

10:15 ～ 10:30

[1C07] カーボンナノチューブにより形成された三次元多孔質炭素電極の開発

○今村 香菜[1]、坂元 博昭[1]、末 信一朗[1] （1. 福井大学大学院工学研究科繊維先端工学専攻）

10:30 ～ 10:45

[1C08] Immobilization of Nanocarbons and Prussian Blue by Electrodeposition for Glucose and H_2O_2 Biosensor Detection

○鐘 幻苹[1,2]、安澤 幹人[1]、倉科 昌[1]、内丸 正宏[1]、王 丞浩[2]、江 偉宏[2] （1. 徳島大学、2. 台湾科技大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1C05

カーボンナノチューブ FET と糖化アミノ酸結合タンパク質を用いた HbA1c 測定用センサの開発

○畑田　実香[1]，Thien-Toan Tran[2]，津川　若子[1]，早出　広司[3]，Ashok Mulchandani[2]
（東京農工大[1]，Univ. of California, Riverside[2]，Univ. of North Carolina at Chapel Hill[3]）

Development of the sensor for HbA1c based on single-walled carbon nanotube field effect transistor and fructosyl amino acid binding protein

Mika Hatada[1], Thien-Toan Tran[2], Wakako Tsugawa[1], Koji Sode[3] and Ashok Mulchandani[2]
(Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Univ. of California, Riverside[2], Univ. of North Carolina at Chapel Hill[3])

１．目的

糖化ヘモグロビン（HbA1c）は、過去 2-3 ヶ月間の平均血糖値を反映することから、糖尿病患者の重要な血糖管理指標として用いられている。HbA1c は現在、主に HPLC 法や抗体を用いた免疫法および酵素法により測定されており、専門的な知識や高価な装置等を要する。一方で POCT 機器開発のためには、HbA1c の簡便、迅速、小型機器による測定法の開発が重要である。本研究では、高感度かつラベルフリーでの測定が可能であり、小型化が容易な測定法として注目されている電界効果トランジスタ（FET）法に着目した。さらに半導体チャネルとして体積に対する表面積が大きく高感度な測定が期待される単層カーボンナノチューブ（SWNTs）を用い、SWNT-FET に基づく HbA1c 測定用センサの構築を試みた。分子認識素子としては α-糖化アミノ酸に特異的に結合する *Agrobacterium tumefaciens* 由来糖化アミノ酸結合タンパク質（SocA）[1,2] を用い、HbA1c の加水分解産物である α-フルクトシルバリン（FV）を測定対象とした FET 法に基づくアフィニティセンサの開発を目的とした。

２．実験

Si/SiO_2 基板上に金製のソースおよびドレイン電極がパターニングされた基盤を用いてセンサを作成した。ソース-ドレイン電極間に SWNTs 溶液を滴下し乾燥させた後に過剰な SWNT を洗浄することで基盤上に SWNT を修飾した。その後 SWNTs 上に 1-pyrenebutanoic acid succinimidyl ester (PBASE)を介して SocA を修飾した。SocA は大腸菌を宿主として組み換え生産し、Ni アフィニティクロマトグラフィーによって精製した。作製した SocA 修飾デバイスを用いて、HbA1c の加水分解産物である FV の測定を行った。測定は、デバイス上に緩衝液を滴下し、緩衝液中に種々の濃度の FV を加えていった際のソース-ドレイン電極間の抵抗値の変化を観察することで行った。ソース-ドレイン電極間には 0.1 V の一定電圧を印加した。また、作製したセンサの特異性を評価するために、他の糖化タンパク質である糖化アルブミンの加水分解産物である ε-フルクトシルリジン（FK）および血中に高濃度で存在する分子であるグルコースに対する応答も観察した。FK は合成基質であるベンジルオキシカルボニル-フルクトシルリジン（Z-FK）を用いた。

３．結果および考察

作製したセンサを用いて種々の濃度の FV を測定した結果、1.2 nM から 1500 nM の濃度範囲において FV 濃度依存的な抵抗値の減少が観察された。また SocA を修飾していないデバイスを用いて同様に FV の測定を行ったところ、シグナルの変化は見られなかった。さらに Z-FK およびグルコースに対してシグナルの変化は観察されなかったことから、本センサは FV に対して特異的であることが示された。以上より、SocA を分子認識素子として用いる SWNT-FET センサを用いて HbA1c の加水分解産物である FV を高感度に測定することができることが示され、本原理に基づく HbA1c 測定用の高感度なラベルフリーアフィニティセンサが開発可能であることが示唆された。

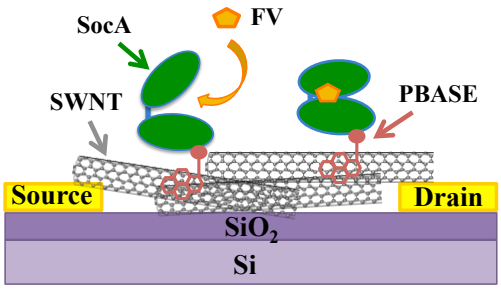


Figure Schematic of SocA immobilized SWNT-FET sensor in this study

(1) A. Sakaguchi, S. Ferri, K. Sode, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **336.** 1074 (2005)
(2) A. Sakaguchi, S. Ferri, W. Tsugawa, K. Sode, *Biosens. Bioelectron.* **22.** 1933 (2007)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C06

直接電子移動型 FAD 依存型グルコース脱水素酵素を用いる新規計測法に基づく開回路電位(OCP)型グルコース連続計測センサーの開発

李　仁榮[1,2]，Noya Loew[2]，○津川　若子[1]，池袋　一典[1]，早出　広司[1,2]
（東京農工大[1]，The University of North Carolina at Chapel Hill[2]）

Development of an open circuit potential based glucose sensor employing direct electron transfer type FAD dependent glucose dehydrogenase for continuous glucose monitoring

Inyoung Lee,[1,2] Noya Loew,[2] Wakako Tsugawa,[1] Kazunori Ikebukuro,[1] and Koji Sode[1,2] (Tokyo University of Agriculture and Technology,[1] The University of North Carolina at Chapel Hill[2])

１．目的

糖尿病患者の血糖値管理のために、センサーを皮下に装着して連続的に体内の血糖値を計測する持続血糖測定器(CGM)が活用されている。酵素と電極との直接電子授受によりセンサーシグナルを得る第 3 世代型 CGM センサーは酸素や人工電子受容体による影響を受けずにグルコース濃度が計測可能であることから CGM 用のセンサーの原理として理想的である。本研究グループは直接電子移動型 FAD 依存型グルコース脱水素酵素(FADGDH) [1,2] を用いた第 3 世代型 CGM センサーの研究・開発を進めている。これまでに、本酵素をセンサー素子として用いるアンペロメトリー型の CGM センサー以外に、酵素電極の開回路電位(OCP)の変化をグルコース濃度の指標とする第 3 世代型連続測定用グルコースセンサーを報告している [3]。本法は外部電源を必要としない優れた方法だが、未だ CGM へ応用するための計測プロトコルが確定していなかった。そこで本研究では OCP 計測用の新規なプロトコルを提案し、その応用を試みた。さらに、本新規 OCP 計測プロトコルに基づく連続計測用グルコースセンサーへの夾雑物の影響を調べ、連続測定による長期安定性の評価を行った。

２．実験

自己組織化単分子膜(SAM)は Dithiobis(succinimidylhexanoate)の SAM 化試薬を用いて作製した。金電極を SAM 化試薬、次いで 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。新規 OCP 計測プロトコルに基づいた OCP 測定は OCP 計測用及び電位印加用の 2 台のポテンショスタットを用いて行った。OCP 計測用のポテンショスタットは作製した酵素電極に作用極、Ag/AgCl に参照極・対極のコネクターを接続し 2 電極方式により連続的に OCP を測定した。電位印加用のポテンショスタットは作製した酵素電極に作用極、Ag/AgCl に参照極、白金線に対極のコネクターを接続した。次に、反応溶液中(100 mM リン酸カリウム緩衝液(pH 7.0))にグルコースを添加し、+100 mV(vs. Ag/AgCl)を 10 秒間印加した。電位印加終了後、OCP が再び変化し、その値が安定したらデータサンプリングを行った。さらに、アスコルビン酸(340 μM)及びアセトアミノフェン(2.6 mM)の有無が OCP に与える影響を調べ 20 mM グルコース存在下での連続測定による長期安定性の評価を行った。

３．結果および考察

作製したセンサーではグルコース濃度 0.1 mM~20 mM の範囲においてグルコース濃度依存的な OCP の変化が確認された。OCP 測定用の新規プロトコルでは測定前に一定電位を短時間電極上に印加し電流を流すことで測定前の電極表面の電気化学的な状態を毎回同じ状態にリセットすることで電極上に貯まった電子の影響を防げるようにした。この新規 OCP 計測プロトコルは測定前に電極の表面状態をリセットすることで繰り返し測定やロット間におけるセンサーシグナルの再現性を大きく向上できることが示された。また、本センサーはアスコルビン酸やアセトアミノフェンといった夾雑物の影響を全く受けずにグルコースのみを正確に検出できた。さらに、9 日間非常に安定にグルコース濃度が計測できたことから、本センサーの CGM 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, K. Sode, *Biosens Bioelectron* **22**, 2250-2255 (2007)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C07

カーボンナノチューブにより形成された三次元多孔質炭素電極の開発

○今村香菜[1]，坂元博昭[1]，末信一朗[1]（福井大[1]）

Development of three-dimensional porous carbon electrode formed by carbon nanotube

Kana Imamura,[1] Hiroaki Sakamoto,[1] and Shin-ichiro Suye[1] (Fukui Univ.[1])

１．目的

近年、高出力なバイオデバイス開発において、ナノ多孔性材料が注目されている。多孔性材料はその高い比表面積と孔により、酵素固定化量の増加及びナノ空間における高効率な電子移動が期待される。これまでにシリカ、金属酸化物、ポリマーなどを用いた多孔質材料が開発されてきた[1]。しかし、孔サイズの制御や導電特性に問題があり、バイオデバイス電極としての応用には課題が残されていた。

そこで本研究では、優れた導電性を有したカーボンナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)を材料とした 3 次元多孔質炭素電極の開発を目的とする。オレイン酸-CNT から成る複合ミセルを調製することによりナノ孔を形成・制御した。本研究で提案する三次元多孔質炭素電極は、比表面積効果による固定化酵素の増加、ナノ孔内における三次元的な電子移動効率を可能とし、高出力バイオデバイスのための電極材料としての応用が期待される。本発表では、作製した三次元多孔質炭素電極の物理的特性と電気化学特性について報告する。

。

２．実験

三次元多孔質炭素材料の作製は Fig.1 に示す通り行った。また、oleic acid を入れない系をコントロールとした。1-pyrenecarboxylic acid を加えた MWCNT 水分散液に chitosan10-2wt% CH_3COOH aq. 混合溶液を加えて chitosan10 修飾 MWCNT とした。そこへ oleic acid を加え超音波洗浄し、オレイン酸−CNT 複合ミセルを形成した。ここに EtOH を加えてオレイン酸−CNT 複合ミセルを崩壊させ、遠心分離による洗浄を行うことで三次元多孔質炭素材料を得た。三次元多孔炭素材料の評価は DLS 測定（動的光散乱法：Dynamic Light Scattering）、顕微ラマン分光法、FE-SEM、BET 法(Brunauer-Emmett-Teller)で行った。

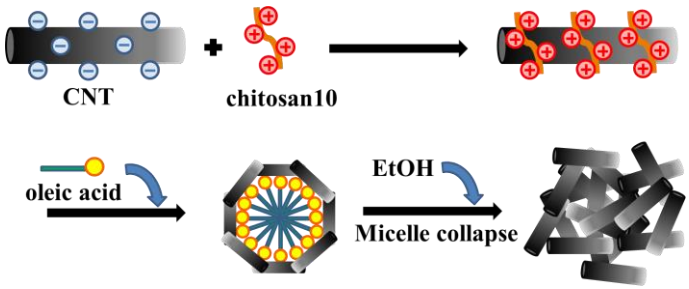


Fig.1. Preparation of three-dimensional porous carbon material

３．結果および考察

オレイン酸−CNT からなる複合ミセルを DLS 測定すると、その粒径は 350 nm 程度であった。負に荷電したミセル外殻と正に荷電した CNT が静電的に集合し、複合体を形成していると考えられる。FE-SEM より、CNT が集合した酸次元的構造体の中に、200 nm～300 nm の空洞を確認した（Fig.2）。一方で、オレイン酸を添加せずミセルを形成しなかったコントロールではその空洞は確認されなかった。以上の結果から、オレイン酸−CNT 複合ミセルが空洞の形成に寄与していることが示唆された。また、顕微ラマン分光法より、得られた材料は MWCNT に特徴的な G バンドおよび D バンドを確認したことから、CNT の特性は保持されていると考えられる。BET 法より、その比表面積は 52.25 m^2/g、孔体積は 0.3552 cm^3/g、孔径は 265.4 Å であった。これらの結果からオレイン酸−CNT 複合ミセルにより、CNT を骨格とした新規三次元多孔質炭素電極を作製することができた。

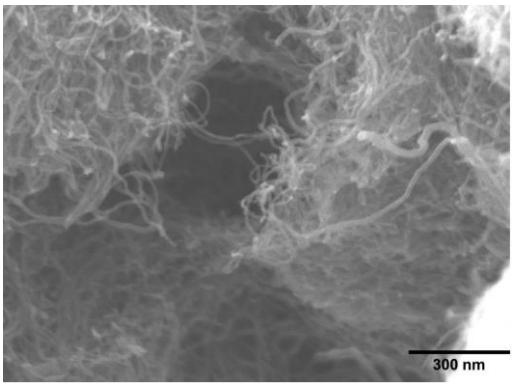


Fig.2. FE-SEM image of the three-dimensional porous carbon material

1） Z. Zhou, M. Hartmann, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 3894-3912.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C08

Immobilization of Nanocarbons and Prussian Blue by Electrodeposition for Glucose and H_2O_2 Biosensor Detection

○鐘　幻苹[1,2]，安澤幹人[1]，倉科　昌[1]，内丸正宏[1]，王　丞浩[2]，江　偉宏[2]（徳島大[1]，国立台湾科技大[2]）

Immobilization of Nanocarbons and Prussian Blue by Electrodeposition for Glucose and H_2O_2 Biosensor Detection
Huan-Ping Jhong,[1,2] Mikito Yasuzawa,[1] Masashi Kurashina,[1] Masahiro Uchimaru,[1] Chen-Hao Wang,[2] and Wei-Hung Chiang[2] (Tokushima Univ.[1], Taiwan Tech.[2])

1. Introduction

A variety of approaches have been explored in the immobilization enzyme onto the electrodes, such as cross-linking, covalent coupling, entrapment and so on. Among these, electrochemical deposition and polymerization have been widely used for confining glucose oxidase (GOx), while excluding electroactive interferences and large surface-active constituents. However, the well-dispersed ability of solution and enzyme is another critical issue during deposition procedure. Furthermore, CNT is an excellent conductive material with a high conductivity, low background current, wide potential window, and electrochemical inertness.[1] Prussian blue (PB), which is an efficient redox mediator with the highest catalytic activity toward H_2O_2 reduction is famed by its stability and high catalysis to H_2O_2. It is also served as a good electron transport mediator when bioelectrocatalysis happens at a low potential.[2,3] Therefore, this work is trying to prepare an electrode by using both deposition and polymerization methods to increase the efficiency of detection and choose a kind of polymer to enhance the dispersed properties.

2. Experimental

First, the well-dispersed solution that contained a suitable amount of nanocarbon materials which made by Taiwan Tech professor Chiang, gelling agent Gallen gum powder and calcium chloride dehydrate was been fabricated. Second, the glucose oxidase (GOx) layer was electrodeposited on the platinum electrode, which with the 1.6 mm diameter, by applying a specific potential (vs. Ag/AgCl) for an adequate time containing 10 mg/mL GOx and Triton X-100. Afterward, the electropolymerization was carried out by applying the potential in enough time and using the solution which had 0.1 M phosphate buffer solution and oPD. After the enzyme immobilization, the electrode was soaked in PBS with stirring for three days to remove weakly absorbed enzyme on the electrode. In contrast, the Prussian Blue (PB)-based materials are induced in the same procedure to be a comparison data.

3. Results & discussion

The glucose and H_2O_2 detection were measured at the applied potential 0.6V (vs. Ag/AgCl) and used 0.1 M PBS which containing 0.1 M sodium chloride (NaCl) at 40 ℃ as the electrolyte. Then the relationship between the response current density and glucose, H_2O_2 concentration was be shown in Fig.1. The PB+ CNT generated the excellent sensitivity toward both glucose and H_2O_2 detection which means these kinds of material are suggested to be the good mediator in biosensor application.

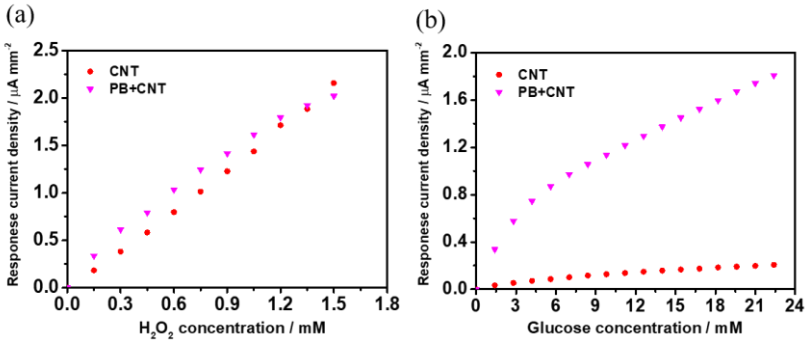


Fig.1. The relationship between (a) H_2O_2 concentration and response current (b) glucose concentration and response current on electrode prepared using various materials.

(1) A.J. Bandodkar, I. Jeerapan, J.-M. You, R. Nunez-Flores, and J. Wang, *Nano Lett.* **16**, 721 (2016).
(2) L. Li, J. Peng, Z. Chu, D. Jiang, and W. Jin, *Electrochim. Acta* **217**, 210 (2016).
(3) Y. Lin, L. Hu, L. Yin, and L. Guo, *Sens. Actuators B Chem.* **210**, 513 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション3（一般講演3）

2018年9月25日(火) 11:00 ～ 12:00 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[1C09] 局所麻酔薬プロカインによるグラミシジン Aチャネルにおけるイオン透過の阻害と局所麻酔薬の作用機序

山口 拓也[1]、○白井 理[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[1] （1. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

[1C10] チャネル機能を模擬した神経モデル系を用いた外部電気刺激による膜電位変化の発現と伝播の方向性

○加地 麻衣子[1]、白井 理[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[1] （1. 京大院農）

11:15 ～ 11:30

[1C11] ナノ秒高電界パルス印加による細胞内 Ca^{2+}濃度上昇の電界強度依存性の検討

○河合 敦史[1]、篠原 寛明[2]、須加 実[2] （1. 富山大学大学院理工学教育部、2. 富山大学大学院理工学研究部）

11:30 ～ 11:45

[1C12] 電気化学的手法に基づく薬物動態検査法 PAMPAの最適化

○高石 雅貴[1]、白井 理[1]、北隅 優希[1]、加納 健司[1] （1. 京大院農）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1C09

局所麻酔薬プロカインによるグラミシジン A チャネルにおける イオン透過の阻害と局所麻酔薬の作用機序

山口拓也，○白井 理，北隅優希，加納健司（京大院農）

Inhibition of a local anesthetic procaine on the ion transport across gramicidin A channels and its action mechanism
Takuya Yamaguchi, Osamu Shirai, Yuki Kitazumi, and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

様々な生体機能の発現においてイオンチャネルは重要な役割を演じている。とくに、神経伝導ではイオンチャネルの働きが深く関与している。神経細胞における静止電位および活動電位は、神経細胞膜中に発現している K^+ チャネルと Na^+ チャネルの働きで理解されている。麻酔薬は Na^+ チャネルの機能を阻害することで神経細胞を麻痺させ、痛覚を緩和すると考えられている。麻酔薬は投与方法により吸入麻酔薬と局所麻酔薬の 2 種類に大別される。このうち、局所麻酔薬は痛感部位付近に注入され、末梢神経から中枢神経への神経伝導を抑制することで部分的に痛覚を遮断するとされている。例えば、三級アミンである局所麻酔薬は生体内で酸解離平衡にあるが、疎水性の高い局所麻酔薬の中性型の分子が細胞膜の脂質二分子膜 (BLM) 部分を透過し、細胞の内側で一部がプロトン付加してカチオン型となり、電位依存性 Na^+ チャネルに細胞の内側から特異的に結合して不活性化させると説明されている。しかしながら、局所麻酔薬との結合部位は明確ではなく、この説は未だ実証されていないのが現状である。

本研究では、チャネル形成剤の中でも最も構造が単純なものとして知られている gramicidin A (gA) を測定系 (平面脂質二分子膜 (pBLM) を介した二水相で構成されたセル) に添加し、BLM 上に gA チャネルを発現させて、各膜電位における単一チャネル電流を測定することでチャネルの特性変化を調べることにした。典型的な局所麻酔薬の一種であるプロカインを BLM を介した片側および両側の水相に添加し、阻害作用の方向性やプロカイン濃度との関係性を調べた。

２．実験

直径 0.4 mm の小孔をあけた厚さ 0.1 mm のテフロンシートを挟み込んだ 2 室を有するガラス製セルを準備し、セルの両室を電解質溶液で満たした (W1 および W2)。電解質としては、単一チャネル電流が比較的大きく、透過特性の評価をしやすい CsCl を用いた。10 mg mL^{-1} の phosphatidylcholine および 2.5 mg mL^{-1} の cholesterol を含む n-decane 溶液を小孔に塗りつける刷毛塗法により、pBLM を作製した。W1 および W2 に終濃度が 10^{-16} M となるように gA を含むエタノール溶液を添加し、pBLM へ自発的に分配させることで gA チャネルを形成させた。pBLM を介した 2 水相間に電位差 (–100 mV~100 mV) を印加し、その際に流れるイオン透過電流を測定した。統計処理により単一チャネル電流を評価し、その印加膜電位依存特性および電解質濃度依存特性を評価した。その上で、W1 のみにプロカインを添加し、単一チャネル電流の変化を調べた。さらに、W2 にも添加することで濃度対称系で測定を行い、カチオン (Cs^+ およびプロカインカチオン) およびアニオンの拡散係数比を評価した。

３．結果および考察

膜を介した 2 水相の CsCl 濃度が等しい濃度対称系では、単一チャネル電流は印加膜電位に比例した。今回測定した範囲内では直線的な電位依存特性が常に成り立っていたので、膜相における物質輸送過程が律速段階であり、定常状態となっていることが判った。なお、単一チャネル電流をアニオンとカチオンの輸送に分けて解析した結果、Cs^+、K^+、Cl^- の膜内拡散係数の比は 6:2:1 であった。次に、プロカインを W1 のみあるいは両水相へ添加した場合、プロカインカチオンが透過する方向に膜電位を印加すると、Cs^+ および Cl^- の透過が阻害されることが判明した。したがって、この結果に基づいて局所麻酔薬の作用機序を以下のように考えた。1) 細胞外に局所麻酔薬 (プロカイン) が高濃度となるように添加されると、2) 嵩高い疎水性の局所麻酔薬カチオンはチャネル孔を介して内部へ移動しようとするが、チャネル孔より大きいために透過できない。このとき、3) 局所麻酔薬カチオンの透過は Na^+ の細胞外から細胞内への輸送と競争反応となる。そのため、4) 外側の Na^+ の見かけの活量が低下し、Na^+ の流入を阻害する。このように考えると、チャネルタンパク質との結合部位が明瞭でないことや高濃度に局所麻酔薬を添加した場合にのみ阻害現象がみられることが理解できる。なお、Cs^+ とプロカインカチオンが等濃度の場合の見かけの活量の比は 1 : 6 であった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C10

チャネル機能を模擬した神経モデル系を用いた外部電気刺激による膜電位変化の発現と伝播の方向性

○加地 麻衣子，白井 理，北隅 優希，加納 健司 （京大院農）

Generation of the Change in the Membrane potential and Orientation of Its Conduction by External Electrical Stimulation in the Nerve Model System Mimicking Channel Functions

Maiko Kaji, Osamu Shirai, Yuki Kitazumi and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

1．目的

神経細胞における活動電位は，K^+ チャネル及び Na^+ チャネルの働きによる局所的な膜電位変化が軸索上を伝わることで発現する [1]．平常時の膜電位は細胞内外の K^+ 濃度比によって決定されており，静止電位と呼ばれている．外部刺激を受けるとシナプス上で受容体型 Na^+ チャネルが開き，細胞内外の Na^+ 濃度比に起因する活動電位が発生する．活動電位が軸索まで伝わると軸索上の電位依存性 Na^+ チャネルが開くため，膜電位変化が軸索上を伝播していくと考えられている．実細胞を用いた実験では，しばしば細胞外部に刺激として電圧を印加し，軸索における活動電位の発生・伝播が検討されてきた．

本研究では，それぞれのチャネルの機能を再現した液膜型セルを複数個並列に設置した神経モデル系を構築し，セル外部から電圧を印加することで活動電位が発生する際の各セルの電気的挙動について検討した．さらに，電気刺激の極性が膜電位変化の発現とその伝播の方向性に及ぼす影響についても検討した．

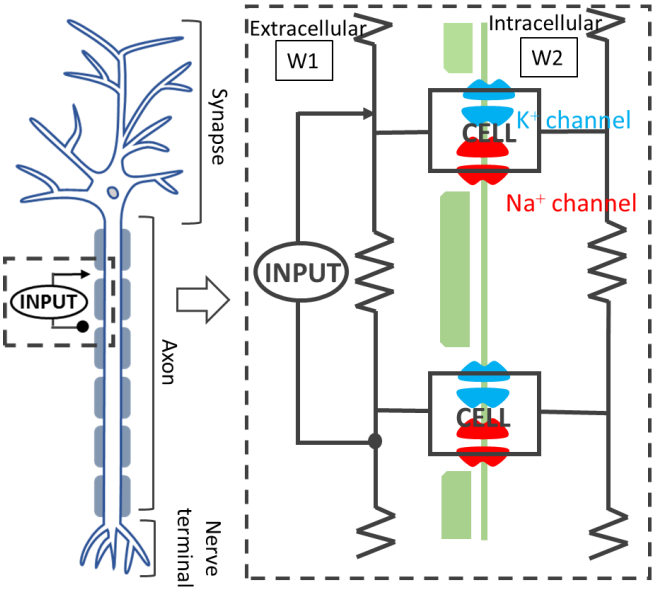


Fig.1 Overview of a neuron and a model system

2．実験

ニトロベンゼンを含浸させた PTFE 製多孔質膜を用いて，水相（W1）｜膜相（M）｜水相（W2）からなる有機液膜型セルを構築した．K^+ チャネル及び Na^+ チャネルの特性を反映させる目的で各セルのイオン組成を調整した．各セルにおいて W1 を細胞外液，W2 を細胞内液，M を細胞膜と見立てて銀塩化銀電極を用いて並列に接続し，軸索部分における膜電位変化挙動の測定系に相当する回路を作製した．外部から局所的に電圧を印加し，各セルの膜電位と電流の変化を記録した．さらに，膜電位の発生と伝播の方向性について検討・比較した．

3．結果および考察

神経モデル系において，外部溶液にあたる部分に電圧を印加すると，その周囲の回路上では環電流が発生し，各セルで膜電位変化が観察された．細胞近傍の外部溶液に 2 本の電極を刺して極性を持つ電圧を印加した場合に相当する条件では膜電位変化は一方向に伝播した．外部溶液の接地極に対して細胞近傍に電圧を印加した場合は，膜電位変化は両方向に伝播した．神経細胞を用いた実験でも同様の挙動をすることが知られており，一方向への神経伝導を再現する際には外部刺激として極性を持つ電圧を印加するのが適切であることが分かった．また，K^+ や Na^+ 以外のイオンの移動によるリークチャネルの影響についても検討した．その結果，従来過分極状態といわれていた現象はこのリークチャネルに起因すると結論した．

1) B. Hille, “Ion Channels of Excitable Membranes”, 3rd ed., Sinauer Associates, Sunderland, **2001**.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C11

ナノ秒高電界パルス印加による細胞内 Ca^{2+}濃度上昇の電界強度依存性の検討

○河合敦史[1]，篠原寛明[2]，須賀実[2]（富山大学大学院理工学教育部[1],富山大学大学院理工学研究部[2]）

Dependence of Intracellular Ca $^{2+}$ Concentration Increase on Electric Field Strength upon Applying Nanosecond High Electric Field Pulse

Atsushi Kawai,[1] Hiroaki Shinohara,[2] and Minoru Suga[2] (Graduate School of Sci. and Eng. for Education . Univ. Toyama[1] , Graduate School of Sci. and Eng. for Research. Univ. Toyama[2])

１．目的

細胞内 Ca^{2+}濃度はさまざまな細胞機能に関与しており、神経細胞においては脱顆粒などの機能を引き起こすことが知られている。また、近年ナノ秒高電界パルスを印加することによって細胞内 Ca^{2+}濃度の上昇を誘起する研究論文が数多く報告されている。そこで当研究室では、ナノ秒高電界パルスを動物細胞に印加することで脱顆粒等の細胞機能制御を目指している。

これまでの研究で組織細胞を対象として、透明で平らな ITO 電極上で PC12 細胞（ラット副腎皮質褐色細胞腫瘍由来株）を培養し、アルミ平板電極との間にナノ秒高電界パルスの印加を行い、細胞内 Ca^{2+}濃度が上昇するかどうかの検討を行ってきた。本研究では、細胞内 Ca^{2+}濃度が上昇する電界強度の閾値について検討した。

２．実験

本研究では透明平板電極として ITO 電極を用い、フレキシパームを接着して電界パルス印加用の細胞チャンバーとした。

コラーゲンコートした ITO 電極上に PC12-YC 細胞(蛍光指示タンパク質 Yellow Cameleon を発現した PC12 細胞)を 5 × 10^5 cells / mL の濃度で 300 μL 播種し、約 24 時間、インキュベーター内で静置した。細胞の接着後、培地を取り除いて 1 mL の BSS で 2 回洗浄した。その後、200 μL の BSS を滴下し、倒立型蛍光顕微鏡のステージ上に固定した。このフレキシパーム内部に厚さ 30 μm のスペーサーとアルミ平板電極を挿入することで電極間距離を 30 μm に固定した。蛍光観察を開始し、自作したナノ秒高電界パルス発生装置を用いて細胞に電気パルスを印加した。また、印加パルスの波形はデジタルオシロスコープで記録した。

３．結果および考察

パルス幅 115 ns、電圧 500、450、400、350、300、250、200 V(電界強はそれぞれ 93、84、74、65、53、46 kV / cm)の直流パルスを印加した際の細胞内 Ca^{2+}濃度変化を蛍光観測した。パルス幅 115 ns、電圧 250 V(電界強度 46 kV / cm)、およびパルス幅 115 ns、電圧 300 V(電界強度 54 kV / cm)のパルスを印加した際の細胞内 Ca^{2+}濃度変化の観測結果を図 1 と 2 に示す。これらの実験結果からパルス幅 115 ns においては、電界強度 46 kV / cm と 54 kV / cm の間に細胞内 Ca^{2+}濃度の上昇を誘起する閾値があることが確認できた。

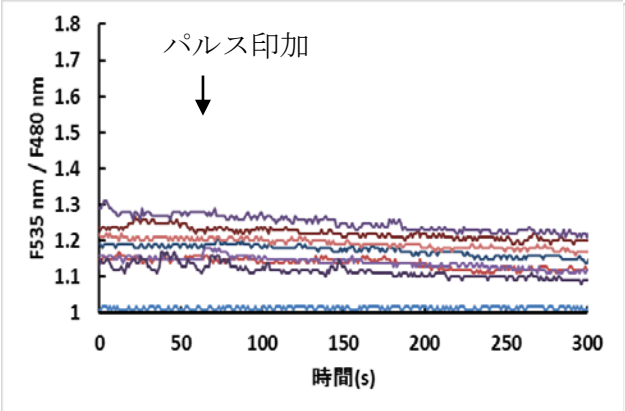


図 1　パルス幅 115 ns、電界強度 46 kV / cm の直流パルス印加時の細胞内 Ca^{2+}濃度変化の観察

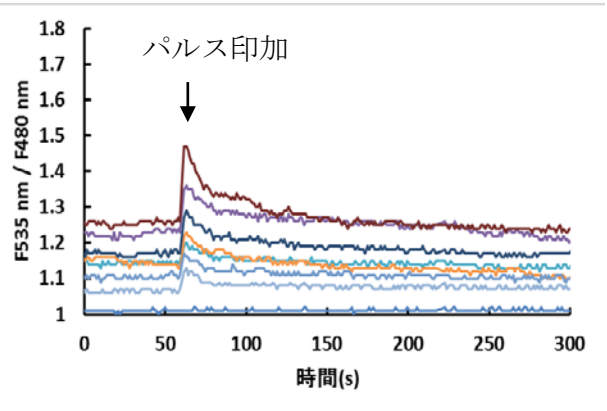


図 2　パルス幅 115 ns、電界強度 54 kV / cm の直流パルス印加時の細胞内 Ca^{2+}濃度変化の観察

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C12

電気化学的手法に基づく薬物動態検査法 PAMPA の最適化

○高石雅貴，白井　理，北隅優希，加納健司（京大院農）

Optimization of PAMPA based on the electrochemical method

Masaki Takaishi, Osamu Shirai, Yuki Kitazumi, and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

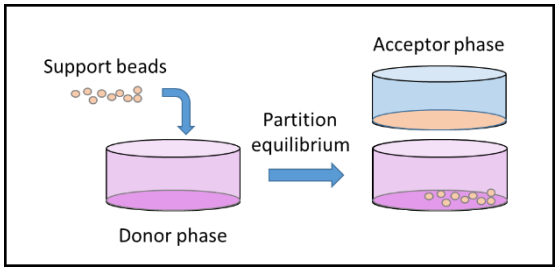
薬物の透過性を評価する手法として、PAMPA や Caco-2 細胞によるアッセイがしばしば用いられる。これらの手法は測定が簡便で再現性も良く、統計処理を施すことで信頼性の高いデータが得られるという特徴を有する。但し、インキュベーションに時間を要し、疎水性が極めて高い薬物では *in vivo* データとの相関が悪いなどの課題がある。演者らは 1-octanol を含浸させた多孔質フィルターを用いたセル系を用いて、水相および膜相の体積比が透過性に及ぼす影響を評価し、体積比の変化に伴って薬物透過の律速段階が膜内輸送過程から水相内輸送過程へと変わることを 2 直線モデルにより示した。[1] さらに、疎水性が高い領域で見かけの透過係数が頭打ちとなる現象は PAMPA システムの膜相/水相の体積比が大きすぎる場合に現れることを予測した。

また、PAMPA における透過過程は定常状態を仮定しているが、インキュベーション時間には膜相が飽和するまでの時間が含まれており、現在の定時測定ではこれらの影響を評価することが難しい。[2]

本研究ではこれらの知見を踏まえ、速度論的な解析も可能である電気化学測定を利用した薬物透過評価系の構築を試みた。

２．実験

PAMPA 用 96 穴アッセイプレートのドナー相に有機相担持素材を設置し、膜相の溶媒としてデカンを担持させた。一定濃度のモデル化合物(desipramine, imipramine, labetalol, propranolol, alprenolol, acebutolol, nadolol, verapamil)を添加し、迅速に薬物がドナー相中と添加物を担持素材中の膜相で分配平衡になるようにした。その後、フィルター部分にデカンを含浸させたアクセプタ相と接触させ、薬物のアクセプタ相への移動を観測した。



またこれらの物質について分配係数と透過係数との相関を調べ、一般的なプロトコルで得られた結果と比較した。[3]

３．結果および考察

これまでに行った 2 水相系で水相｜膜相の体積比を変える実験では、薬物透過は水相透過と膜相透過の 2 つの律速過程からなり、水相｜膜相の体積比が非常に大きくなると水相透過律速の影響が相対的に低下するため疎水性領域では透過係数が頭打ちになることがわかった。したがって、水相｜膜相の体積比を生体内に近い値にすることで、頭打ち現象をなくすことができると予想した。実際に、透過実験からは、膜相の透過律速が膜の厚みによるものではなく、体積比に基づく分配過程によって生じていることが判明した。そのため、ドナー相にあらかじめ膜相を担持し、フィルターに含浸させる膜相を少なくすることで、定常状態に至るまでの時間の短縮化を試みている。

(1) 高石ら、“定常状態における定量的活性相関の電気化学的評価”，第 63 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会,P21 (2017).
(2) M. Velickey, D. F. Bradley, K. Y. Tam, R. A. W. Dryfe, “*In situ* Artificial Membrane Permeation Assay under Hydrodynamic Control: Permeability-pH Profiles of Warfarin and Verapamil”, *Pharm. Res.*, **27**, 1644-1658 (2010)
(3) M. Nakamura, T. Osakai, “Evaluation of the Membrane Permeability of Drugs by Ion-transfer Voltammetry with the Oil | Water Interface”, *J. Electroanal. Chem.*, **779**, 55-60 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション4（一般講演4）

2018年9月25日(火) 13:00 〜 13:15 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[1C13] 生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」：企画趣旨説明

○中村 龍平[1]（1. 東京工業大学）

13:00 〜 13:15

©公益社団法人 電気化学会

1C13

生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」: 企画趣旨説明

○中村　龍平（東工大 ELSI/理研 CSRS）

Special session on Biotechnology Research “Measure biofunctions! Observe! Use them!”: General discussion

Ryuhei Nakamura (Tokyo Tech ELSI/RIKEN CSRS)

生体内における分子やタンパク質を介した電子移動は、光合成や呼吸などエネルギー変換に関わる鍵プロセスである。この生体内の電子伝達系では多くの分子が複雑かつ巧妙に関わりあっており、効率的に電子移動が進んでいる。このような生体電子移動を深く理解し、そして自在に制御することは、生体を利用したエネルギー変換や物質合成の効率向上に不可欠であり、また生命機能の解明においても重要な知見を与えると期待される。

また、細胞内で進行する分子レベルの反応のみならず、多種多様な微生物の相互作用によって作り上げられる自然生態系、さらには農業や水産業に代表される生態系と産業活動の相互作用を理解する上でも、電気化学的なセンスを持った基礎応用研究は、今後ますます重要になってくるであろう。

今回の生物工学研究会主宰の特別企画「生命を測る！見る！利用する！」では、生物工学会が得意とする電気化学的手法を用いた細胞イメージング技術ならびに電気化学パルスを用いた細胞制御技術の最新の展開について金沢大学・高橋康史先生ならびに富山大学・篠原寛明にご講演頂く。また、これまで同研究会において取り上げる機会が少なかったが、生物電気化学の新たな可能性を探索することを目的とし、東工大・Shawn McGlynn 先生には、共生微生物ならびに生命起源の研究についてご講演頂く。さらに、各種センサー技術と画像処理を利用した次世代水産養殖業に取り組まれているウミトロン株式会社・多田洋史先生に、IoT 水産養殖業の現状と将来展望についてご発表頂く。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション5　生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」
1

2018年9月25日(火) 13:15 〜 14:15 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[1C14] Architecture and consequences of interspecies electron flow in anaerobic microbial consortia.

○McGlynn Shawn[1,2,4,3]、Chadwick Grayson[4]、Deerinck Thomas[5]、Chris Kempes[6]、Ellisman Mark[5]、Orphan Victoria[4] （1. 東京工業大学、2. 理化学研究所、3. Blue Marble Space Institute of Science、4. California Institute of Technology、5. University of California at San Diego、6. Sante Fe Institute）

13:15 〜　13:45

[1C15] 水産養殖における IoT活用の可能性

○多田 洋史[1] （1. ウミトロン株式会社）

13:45 〜　14:15

©公益社団法人 電気化学会

13:15 〜 13:45 (2018年9月25日(火) 13:15 〜 14:15 C会場)

[1C14] Architecture and consequences of interspecies electron flow in anaerobic microbial consortia.

○McGlynn Shawn[1,2,4,3]、Chadwick Grayson[4]、Deerinck Thomas[5]、Chris Kempes[6]、Ellisman Mark[5]、Orphan Victoria[4] （1. 東京工業大学、2. 理化学研究所、3. Blue Marble Space Institute of Science、4. California Institute of Technology、5. University of California at San Diego、6. Sante Fe Institute）

©公益社団法人 電気化学会

1C15

水産養殖における IoT 活用の可能性

藤原謙[1]，山田雅彦[2]，岡本拓磨[2]，佐藤真[1]，〇多田洋史[1]（ウミトロン(株)[1], UMITRON PTE. LTD.[2]）

Possibility of Applying IoT Technologies in Aquaculture

Ken Fujiwara[1], Masahiko Yamada,[2], Takuma Okamoto[1], Makoto Sato[1] and Hiroshi Tada[1] (UMITRON K.K.,[1] UMITRON PTE. LTD.[2])

１．水産養殖の世界

近年，世界の人口増加を背景とした動物性タンパク質の需要の高まりから水産養殖の分野が注目されており，2014 年には 7,380 万トンだった生産量が 2025 年には 1 億 2,000 万トンに達すると予測されている[1]．また，現代の社会は消費する魚介類の半分を天然の漁獲に頼っているが，増加し続ける消費は水産資源の持続可能性に大きな影響を与えている．さらに、食の安全性に対する意識が向上する中、食用魚介類のトレーサビリティの観点からも水産養殖は 21 世紀において非常に重要な産業であると言える．

一方，日本の養殖現場では，生産コストの大半を占める飼料費の削減や，今後の就労人口減少に向けた作業の効率化といった喫緊の課題が存在している．これらは技術によって解決出来る可能性が高いと考えられているが，沿岸から数百メートルは沖合にある養殖生簀では電源や通信の確保が難しく，なかなかテクノロジーの導入が進んでいない．今日においても，給餌からデータ収集といった作業の為には人が生簀へ行って作業する必要があり，僅かな作業の為に生簀までの往復 30 分～数時間の行程を船で往き来している．

２．水産養殖現場へのテクノロジー導入による可能性

水産養殖は，より少ないインプット(給餌)で効率的にアウトプット(魚体重量)を得ることが重要である．つまり，魚に摂餌されずに無駄となる餌を極力減らし，餌がより効率良く魚の体内へ吸収されて魚体重量へ変換されることが大切である．その為には，時事刻々と変化する海洋環境と魚の体調を常に把握しながら給餌を行うことが望ましいが，人が洋上の生簀に終日滞在して作業を行うことは難しい．

このような課題に対して親和性の高い技術が IoT である．例えばウミトロンでは，IoT 技術を活用した魚のモニタリングと遠隔給餌を可能とするシステムを洋上の生簀へ導入することでソリューションを提供している．このシステムを導入することで養殖事業者は家からでも魚の様子を確認しながら給餌を行うことができ，きめ細やかな魚の管理が可能となる．また，生簀内の水温や溶存酸素濃度は魚の食欲や生存リスクに直結する為，今後，リアルタイムで観測できるようになれば更に効率の良い育成に繋がると考えられる．

３．水産養殖の現場で求められるテクノロジー

これまでに述べた通り，テクノロジーの導入は今後の水産養殖を大きく変える可能性がある．一方で，洋上の生簀で営まれる養殖事業では様々な制約が存在する．まずは，電力である．沿岸から離れた生簀で常時センサーを作動させる為には電力を洋上で自給する必要があり，主な手段としては太陽光発電が挙げられる．しかし，限られたスペースでの発電量にはどうしても制限があり，センサーや通信機器の省力化が必須となる．また，日々限られた時間で業務をこなす必要のある養殖業者にとって，海中に設置するセンサーのメンテナンス性・防汚性も重要である．

これら制約を乗り越えて多様なデータを長期に渡り取得しても，それを解析し実際の業務に役立てる為のツールが必要である．実際の生産現場では，定期的に取得された温度や溶存酸素濃度といった貴重なデータがただ保管されるだけに終始し，実務への還元が難しいといった現状が散見される．これら膨大なデータを有効に活用する為には，解析の為のツールなどをパッケージで提供する必要がある．

４．終わりに

海面養殖を行う海域の拡大可能性に関する報告[2]によると，海面養殖は現在の水産物需要の 100 倍を超える量を生産できる可能性があるとされる．今後，ますます増加する養殖需要に対応し，持続可能な養殖生産を実現する為には，水産養殖の現場に即したテクノロジーの導入が進むことが重要である．

(1) FAO, THE STATE OF WORLD FISHERIES AND AQUACULTURE (2016)
(2) Rebecca R. Gentry, Halley E. Froehlich, Dietmar Grimm, Peter Kareiva, Michael Parke, Michael Rust, Steven D. Gaines & Benjamin S. Halpern, Mapping the global potential for marine aquaculture, 2017

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション6　生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」2

2018年9月25日(火) 14:15 〜 15:15 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[1C16] 走査型プローブ顕微鏡を用いたライブセル超解像度イメージング

○高橋 康史[1]（1. 金沢大学）

14:15 〜　14:45

[1C17] 細胞の世界を SPRiで観る！電気パルスで制御する！

○篠原 寛明[1]（1. 富山大学大学院理工学研究部（工学））

14:45 〜　15:15

©公益社団法人 電気化学会

1C16

走査型プローブ顕微鏡を用いたライブセル超解像度イメージング

◯高橋 康史（金沢大学）

Development of Live cell super resolution imaging using scanning probe microscopy

Yasufumi Takahashi (Kanazawa Univ.)

１．目的

近年の超解像度顕微鏡の発展はめざましく、オルガネラの詳細な分布やダイナミックな動きが可視化できるようになった。しかし、蛍光標識が必須であり、蛍光染色やタグの影響、励起光によるダメージが課題である。一方、走査型プローブ顕微鏡(SPM)は、計測環境の制約が少ないため、生細胞の計測にも利用できる。特に、ナノピペットを利用する走査型イオンコンダクタンス顕微鏡(SICM)は、ピペットの位置制御にイオン電流を利用して、非接触で試料の形状をナノスケールで可視化できる。我々は、この SICM に微小電極を搭載し、局所的な化学物質のセンシングを実現した。また、ナノピペットを利用して、局所的なサンプルの微量回収(fL レベル)や、局所薬剤投与も可能である。本講演では、SICM を利用したバイオイメージング・センシングの最新の研究成果を発表する。

２．実験

SICM は、ボロシリケイトガラスを CO_2 レーザープラーで伸長して作製したナノピペット（開口の半径 50 nm 以下）をプローブとして用いる。ナノピペットには、サンプルが浸漬している溶液と同じ組成の溶液を充填し、ナノピペット内に挿入した Ag/AgCl 電極とサンプル側に配置した Ag/AgCl 電極の間に+200 mV の電圧を印加する。この際に生じる微小電流を、微小電流計測器により計測し、自作のコントローラを用いてナノピペットの位置を自動制御することで、イメージングを行った。

３．結果および考察

１次繊毛のイメージング [1]

一次繊毛は、細胞外からの機械的・化学的シグナルを受容する「アンテナ」として機能しており、イオンチャネルや受容体が局在していることが予想される。また、一次繊毛が伸縮することが報告されており、その機能の詳細を理解するためのイメージング技術が必要となる。直径が 250 nm ほどのため、超解像度のイメージング技術が必要となる。そこで、SICM を利用してイメージングを行った。MDCK と RPE-1 に関して、１次繊毛のイメージングを行ったところ、MDCK では、細胞１次繊毛を形状としてとらえることができたが、RPE-1 では、とらえることができなかった。蛍光イメージングから１次繊毛そのものは発現していることが確認でき、細胞内に発現していると考えられる。また、MDCK の場合には、１次繊毛が形成されている根元部分のシリアポケットも鮮明に可視化することができた。

アポトーシスのイメージング

アポトーシスは、細胞死により周囲の細胞に炎症などの影響を及ぼさないように、管理・調節された細胞死である。アポトーシス細胞において、細胞膜内のリン脂質フォスファチジルセリン（PS）の細胞外への移行が、マクロファージによる貪食の目印となる。しかし、従来の蛍光標識では、PS の細胞表面移行の様子を連続的にとらえることは困難であった。SICM では、試料表面の電荷に依存して、イオンの整流作用が生じるため、細胞表面の電荷を捉えることが可能である。この現象を利用して、アポトーシスを誘導した HeLa と、誘導していない HeLa において、PS の細胞表面への移行状態に起因した変化を捉えることに成功した。アポトーシスは、1 μM ドキソルビシンを加え、24 時間培養することで誘導した。現在は、この PS の細胞表面への移行について、連続測定に向けて研究を進めている。

(1) Zhou, Y.; Saito, M.; Miyamoto, T.; Novak, P.; Shevchuk, A. I.; Korchev, Y. E.; Fukuma, T.; Takahashi, Y., Nanoscale Imaging of Primary Cilia with Scanning Ion Conductance Microscopy. *Anal. Chem.* **2018,** *90* (4), 2891-2895.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C17

細胞の世界を SPRi で観る！電気パルスで制御する！

〇篠原　寛明（富山大院理工）

Observation of Intracellular Reactions by SPR imaging technology
and control of cellular functions by electric pulse application

Hiroaki Shinohara (Univ. Toyama)

１．緒言

私の研究室では、「バイオと電気化学、電気工学をつないで生命を守る！」をテーマに医療･製薬に役立つ基礎研究から応用研究を行っている。今回、生物工学研究会の特別企画で「生命を測る！見る！利用する！」がテーマとなり、ここでは、私がこれまで関連して取り組んできたⅰ）細胞内で起こる反応を、細胞を壊すことなく、染色することもなく可視化する新しい技術としての“高解像２次元 SPR 測定装置を用いる細胞内反応の観察”、およびⅱ）神経、筋肉、免疫等、種々の組織の細胞の機能を電気化学、あるいは電気工学的に制御し応用することを目指して取り組んでいる例としての“細胞へのナノ秒高電界パルス印加による細胞内 Ca^{2+}濃度制御”の成果について紹介し、これからの生物電気化学の発展の一方向を示したいと思う。

２．“高解像２次元 SPR 測定装置を用いる細胞内反応の観察”

２次元表面プラズモン共鳴（2D-SPR）測定装置は、金属薄膜に全反射条件で P 偏光を入射した際に生じるエバネッセント波と金属薄膜中のプラズモン波の共鳴現象を利用し、その反射光を CCD カメラで画像化することにより、金属薄膜裏面近傍の局所的な屈折率変化をモニタリングできるが、演者らは拡大レンズを用いる高解像２次元 SPR 観察により、単一細胞レベルで、その底面近傍で起こる細胞内反応を屈折率変化として観察できることを明らかにしてきた。これまで、神経細胞の神経伝達物質受容体に対するアゴニスト刺激応答やアンタゴニストによる応答抑制、平滑筋細胞のインスリン刺激応答、心筋細胞のアドレナリン刺激応答、IgE 感作後の肥満細胞へのアレルゲン刺激応答等、さまざまな細胞内応答が非侵襲、非標識で観察できることを明らかにした。また、こうした細胞領域の SPR 応答は、細胞を薬物刺激した際に生じる細胞質中の PKC の細胞膜へのトランスロケーション等、いくつかの細胞内情報伝達反応が屈折率変化として観察される可能性が明らかとなってきた。さらに演者らは、最近、幹細胞から神経細胞や心筋細胞への分化の評価に、この 2D-SPR 観察が有効であることを報告している。図１には、マウス胚性腫瘍細胞 P19 を RA 処理し、神経細胞に誘導した際の AMPA 刺激応答を示す。SPR 応答から AMPA 受容体の発現、分化状態が評価できることが示唆された。心筋分化評価も現在進めている。

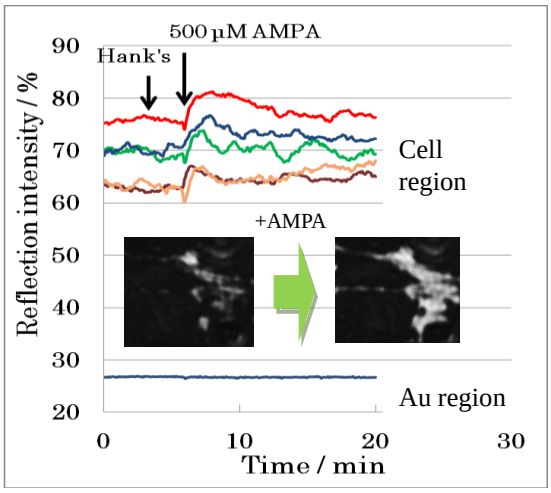


図１神経細胞へ分化誘導した P19 細胞の AMPA 刺激応答の 2D-SPR 観察

３．“細胞へのナノ秒高電界パルス印加による細胞内 Ca^{2+}濃度制御”

これまで msec～μsec の高電界パルスの印加が、遺伝子導入や細胞融合に広く応用されてきているが、近年、nsec から psec オーダーの高電界パルスの印加による一過性の細胞内 Ca^{2+}濃度上昇が数多く報告されるようになった。演者らも、細胞機能制御を目指して、数十～百 nsec 幅のパルス印加による細胞内 Ca^{2+}濃度上昇について数年前より研究を進めている。ITO 電極上に YC を発現させた PC12 細胞を培養し、アルミ平板電極を対極にして、140 nsec のパルスを印加した際の細胞内 Ca^{2+}濃度の観測結果を図２に示す。Ca^{2+}流入を誘起する電界強度の閾値の存在が示された。また、電界強度が高くなるとアポトーシスが誘導される可能性も示唆された。

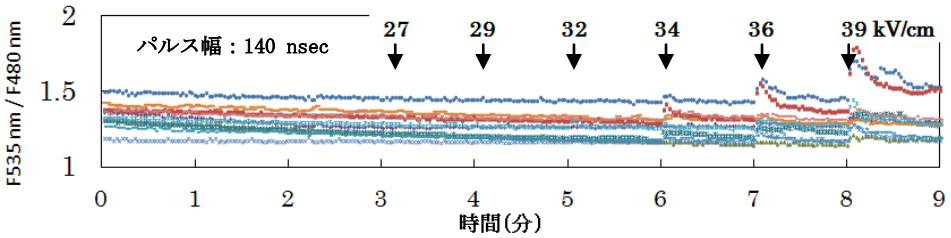


図２ PC12 細胞への nsec パルス印加時の細胞内 Ca^{2+}上昇の観測

【謝辞】本招待講演の研究成果は、富山大学大学院理工学研究部(工学)工学部生命工学科で一緒に研究を行ってきた須加実助教、並びに研究室の卒業生、在校生の努力の賜物です。ここに改めて感謝の意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション7（一般講演5）

2018年9月25日(火) 15:15 〜 15:30 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[1C18] 生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」：総合討論

○白井 理[1]（1. 京都大学）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

1C18

生物工学研究会特別企画「生命を測る！見る！利用する！」: 総合討論

○白井　理（京大院農）

Special session on Biotechnology Research “Measure biofunctions! Observe! Use them!”: General discussion

Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

生物機能の電気化学な解明は基礎生物学･生理学などの発展に大いに役立ってきた。近年は、生物機能を活かしたセンサやバイオ素子の開発、バイオ燃料電池の構築、ドラッグデリバリーシステムの構築、一細胞あるいは一分子の働きや動きを観測する手法の確立など基礎分野だけでなく応用分野にも広く展開されてきた。このような異分野への生物電気化学の進出･融合は非常に有用であり、世界規模で行われている。今後は、異分野との融合は益々加速されていくものと思われる。その際、学問的基盤となる電気化学には未知の部分も多いため、基礎研究の重要性がさらに増していくと考えられる。また、研究開発が細分化、先鋭化されてきており、基礎的な知見･知識の共有が危ぶまれてきているのも現状と考えられる。

今回の生物工学研究会主宰の特別企画「生命を測る！見る！利用する！」では、電気化学的･物理化学的な基礎研究に基づいた分析機器の開発、医療･環境･食品･農業の各分野への応用に取り組まれている先生方に講演をしていただく。総合討論では、講師の先生方（下記）とともに生物電気化学の現状･課題について議論を行い、今後の展開、学会の在り方、教育などについても意見交換をしたいと考えている。

特別企画講演者

Prof. McGlynn Shawn (東工大) : Architecture and consequences of interspecies electron flow in anaerobic microbial consortia

多田 洋史 先生 (ウミトロン株式会社) : 水産養殖における IoT 活用の可能性

高橋 康史 先生 (金沢大) : 走査型プローブ顕微鏡を用いたライブセル超解像度イメージング

篠原 寛明 先生 (富山大) : 細胞の世界を SPRi で観る！電気パルスで制御する！

企画担当者

中村 龍平 (理化学研究所)

白井 理 (京大)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション8（一般講演6）

2018年9月25日(火) 15:30 〜 16:15 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[1C19] シアノバクテリアにおける概日レドックスリズムと活性酸素種消去系との関係

田中 謙也[1]、神谷 和秀[1]、石川 聖人[2]、加藤 創一郎[3]、○中西 周次[1] （1. 大阪大学、2. 名古屋大学、3. 産総研）

15:30 〜 15:45

[1C20] 光照射下におけるシアノバクテリア生細胞からの細胞外電子移動

○木村 拳[1]、田中 謙也[1]、田畑 裕[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学）

15:45 〜 16:00

[1C21] *Shewanella oneidensis*による金属イオン還元の定量的評価

○石木 健吾[1]、齊藤 真希[1]、椎木 弘[1] （1. 大阪府立大学）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1C19

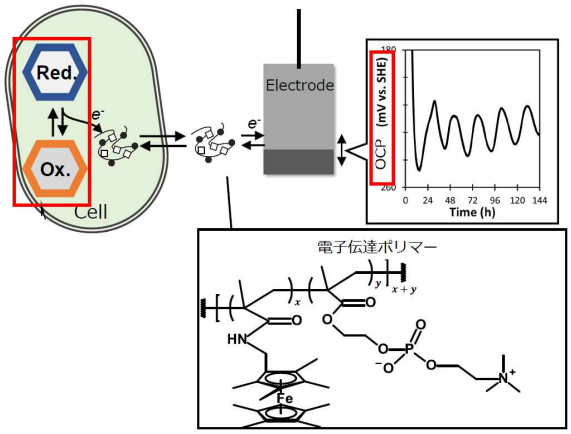
シアノバクテリアにおける概日レドックスリズムと活性酸素種消去系との関係

○中西周次[1]，田中謙也[1]，神谷和秀[1]，石川聖人[1,2]，加藤創一郎[1,3]
（大阪大学[1]，名古屋大学[2]，産総研[3]）

Relation between the cyanobacterial circadian redox rhythm and the antioxidant system
Shuji Nakanishi[1], Kenya Tanaka[1], Kazuhide Kamiya[1], Masahito Ishikawa[2], Souichiro Kato[3]
(Osaka Univ.[1], Nagoya Univ.[2], AIST[3])

１．目的

近年，酸素発生型光合成生物における概日時計と抗酸化機能との関係性に注目が集まっている．例えば，Arabidopsis thaliana においては時計遺伝子による酸化ストレス制御が報告されている[1]．またシアノバクテリアでは，抗酸化タンパク質の 1 種であるペルオキシレドキシンのレドックス状態が時計遺伝子とは独立に概日リズムを示すが報告されている[2]．しかしながら活性酸素（ROS）の発生および ROS に対する抗酸化機能は複雑であり，未だにこれらと概日時計との関係性の全体像は不明瞭である．特に非酵素的な抗酸化分子については，抽出に伴う細胞破砕や時間経過によりそのレドックス状態は元の状態から容易に変化するため，概日時計との関係性を実験的に調べることは困難を極めている．一方，　我々のグループでは，細胞親和性をもつ電子伝達ポリマーを用いて，細胞内レドックス状態を in vivo で電気化学的に測定する手法を独自に開発してきた．これまでに，この手法をシアノバクテリア *Synechococcus elongatus* PCC7942 に適用すると，恒明条件で電子伝達ポリマーを含む培地電位が約 24 時間周期でレドックスリズムを刻むことを明らかにしている[3]．本研究では，この電気化学的手法を駆使して，当該レドックスリズムの実体とその生理学的意味を，特に抗酸化作用の観点から調べることを目的とした．



２．実験

S. elongates PCC7942 の細胞内レドックスは細胞親和性電子伝達ポリマーを用いた電気化学的手法，およびクロロフィル蛍光測定に基づく PAM 法により検出した．電子伝達ポリマーとしては，親水性ホスホリルコリン基と疎水性フェロセン誘導体から構成される両親媒性電子伝達ポリマー（E_M = 0 V vs. Ag/AgCl）を使用した[3]．概日時計の時間状態を検出するため，時計遺伝子と同時にルシフェラーゼ遺伝子が発現する発光変異株を使用した．

３．結果および考察

PAM法で得られるqP値には光合成電子伝達系のプラストキノンのレドックス状態が反映される．qP値は光強度の変化には鋭敏に応答したものの，一定光強度条件下では概日変動を示さなかった．一方，電子伝達ポリマー存在下で測定したシアノバクテリア培養培地の開放電位（OCP）は，PAM法におけるqP値とは逆に，一定光強度条件下において大きな概日変動を示す一方で，光強度変化に対する応答は鈍かった．(1)本研究で使用した電子伝達ポリマーは細胞内のキノン種への選択性が高いこと[4]，(2)qP値には光応答性のプラストキノンのレドックス状態が反映されること，(3)qP値とOCP値が相反する応答を示すこと，を総合的に勘案すると，OCP値の概日レドックスリズムは，光合成電子伝達鎖内の光応答性PQではなく，抗酸化物質として働く光不応答性キノン由来であると示唆される．

1）Lai, A. G., *et al.*, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **109**, 17129-34 (2012)
2）Edgar, R. S., *et al.*, *Nature.* **485**, 459-64 (2012)
3）Nishio, K. *et al.*, *Plant Cell Physiol.* **56**, 1053-58 (2015)
4）Tanaka, K. *et al.*, *ChemPhysChem* **18**, 878-81 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C20

光照射下におけるシアノバクテリア生細胞からの細胞外電子移動

○木村 拳[1]、田中 謙也[1]、田畑 裕[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1]（阪大[1]）

Extracellular electron transfer from living cyanobacteria cells under light irradiation

Ken Kimura,[1] Kenya Tanaka,[1] Hiro Tabata,[1] Kazuhide Kamiya,[1] and Shuji Nakanishi[1] (Osaka Univ.[1])

１．目的

シアノバクテリア *Synechococcus elongatus* PCC 7942 は光照射下において細胞外電子移動を介した光電流を生成することが知られている(1)。この現象をバイオ電池として利用する試み等が従来から行われているが、その機構および生理学的意味は未だ明らかになっていない。我々の研究グループでは、これまでに、電気化学的手法を駆使して各種微生物における細胞外電子移動に関する研究を進めてきた。本研究では、こうした電気化学アプローチを *S. elongates* PCC7942 細胞へ適用し、その細胞外電子移動の機構を解明することを目的とした。

２．実験

S. elongatus PCC7942 細胞は BG11 培地で前培養後、透明電極 tin-doped-In_2O_3（ITO，作用極）と Ag/AgCl (KCl sat.)（参照極）からなる電気化学セル（図 1）に導入した．電気化学セル中ではOD_{730} =1.0 になるようセル密度を調整した。

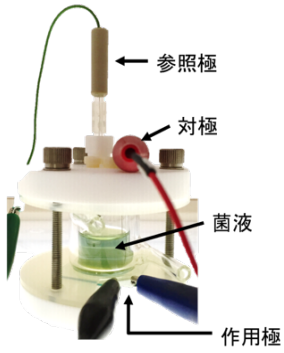


図 1　本研究で使用した電気化学セル

３．結果および考察

図 2 には、+0.2 V におけるクロノアンペロメトリーの結果を示す。光照射時にのみアノード電流（光電流）が観測された。一方、前培養培地の上清を加えて同様の実験を行った際の結果を同図実線に示す。このときには、上清を加えない場合に比べ、有意に大きな光電流が検出された。この結果は、*S. elongatus* PCC7942 における細胞外電子移動が、細胞自身の分泌物により媒介されていることを示唆する。一方、+0.35 V で同様の実験を行った際には、上清の添加に依らず光電流が明瞭に確認された。

次に、この電子移動媒体を明らかにすることを目的に、明暗それぞれの条件においてサイクリックボルタメトリーを行った。その結果、上清を添加しない場合には、+0.4 ~ 0.6 V では明暗いずれの条件の場合も電流が検出されたが、+0.2 ~ 0.4 V では明条件においてのみ明瞭な電流成分が確認された。さらに上清を添加した系では、+0 ~ 0.2 V の電位範囲においても光電流が検出されるようになった。これらの結果は、アノード電位に応じて細胞外電子移動媒体（電子移動経路）が異なることを示している。

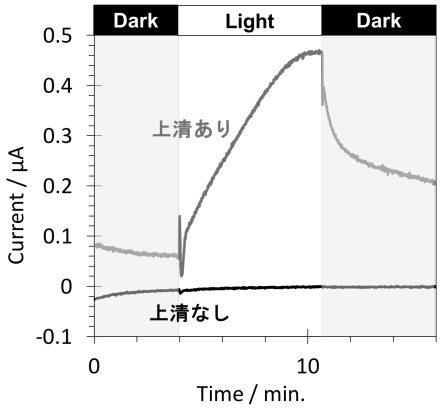


図 2　+0.2 V における電流の経時変化。

(1) Pisciotta, J.M., Zou, Y., Baskakov, I.V., *PLos ONE* **5**, 5 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C21

Shewanella oneidensis による金属イオン還元の定量的評価

○石木健吾，齊藤　真希，椎木　弘（阪府大院工）

Quantitative Evaluation of Metal-ion Reduction by *Shewanella oneidensis*

Kengo Ishiki, Maki Saitoh, and Hiroshi Shiigi (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

異化金属還元細菌である *Shewanella oneidensis* は汚水中の有機物を消費して電子を生成し，細胞膜に存在する *MtrC* と *OmcA* から溶存酸素に電子を受け渡すことで代謝を維持している。嫌気条件においては，細胞膜付近に存在する金属イオンに電子が供給されることが知られており，この機構を利用した環境中の有用金属の回収に関する検討が報告されている[1-3]。本研究では，*S. oneidensis* の金属イオン還元能の定量的な評価を目指している。これまでに，反応初期段階において *S. oneidensis* 表面に金属ナノ粒子が生成することを見出した[4]。今回，金属ナノ粒子の生成過程に着目し，電子顕微鏡観察や電気化学的，分光学的測定により，*S. oneidensis* の金属イオン還元反応について詳細に調べた。

２．実験

液体培地で培養した *S. oneidensis* をリン酸緩衝生理食塩水に展開し，遠心分離した。得られた *S.oneidensis* を再度，生理食塩水に展開した。これらの操作を 3 度繰り返し，洗浄操作を行った。その後，リン酸緩衝液（pH 7.0）20 mL に分散させた。この分散液に，有機物としてギ酸ナトリウム（0.1 M），および各種金属イオン（1.0 mM）を加え，窒素バブリングを行った[4]。電位差測定は，作用極に金電極，参照極に Ag|AgCl 電極を用いて行った。また，分散液の吸収スペクトル測定，細菌の暗視野顕微鏡や各種電子顕微鏡（SEM，TEM）による観察を行った。

３．結果および考察

有機源としてギ酸ナトリウム（0.10 M）を含む 20 mL 細菌分散液（4.0×10^9 cells）に，塩化金イオン濃度が 2.0 mM になるように添加し，窒素バブリングにより溶液を嫌気雰囲気にして培養を行った。培養開始から 3 時間後の TEM 像（Fig. 1Aa）から，細胞表面に金ナノ粒子が観察された。細胞外に金ナノ粒子の存在が認められなかったことから，金ナノ粒子の生成は *S. oneidensis* の細胞膜から，外膜付近に存在する金イオンに電子が供給されて進行するものと推察される。細胞表面には，粒径が小さい（＜2 nm）金ナノ粒子と，粒径が大きい（＞10 nm）粒子，およびそれらの凝集体が観察された。培養時間の増加に伴って凝集体の形成が進行し，7 時間培養後では，凝集体のみが観察された（Fig. 1Ab）。*S. oneidensis* 表面の電子放出サイトでは，金イオンの還元が進行し，粒径の小さい金ナノ粒子（Fig. 1Ba）を形成する。これを核として粒子が成長する（Fig. 1Bb）。同一サイトにおいてこれらの反応が同時に進行するため，最終的に金ナノ粒子の凝集体（Fig. 1Bc）が形成されると考えられる。

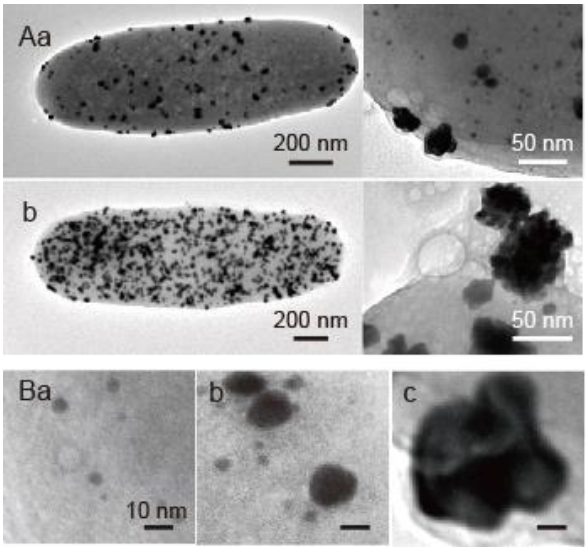


Fig. 1 TEM images of (A) cells after incubation for (a) 3 and (b) 7 h, and (B) nanostructures formed on the cells, (a) clusters, (b) NPs, and (c) aggregates of NPs.

参考文献
[1] A. Morishita, S. Higashimae, A. Nomoto, H. Shiigi, and T. Nagaoka, *J. Electrochem. Soc*., **163**, G166 (2016).
[2] C. K. Ng, T. K. C. Tan, H. Song, and B. Cao, *RSC Adv*., **3**, 22498 (2013).
[3] Y. Konishi, K. Ohno, N. Saitoh, T. Nomura, S. Nagamine, H. Hishida, Y. Takahashi, and T. Uruga, *J. Biothechnol*., **128**, 648 (2007).
[4] K. Ishiki, K. Okada, D. Q. Le, H. Shiigi, and T. Nagaoka, *Anal. Sci*., **33**, 129 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション9（一般講演7）

2018年9月25日(火) 16:15 〜 17:00 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[1C22] フラジェリン認識ペプチド修飾ポアセンサによる大腸菌の個別計測

○大河内 美奈[1]、田中 祐圭[1]、丸井 貴皓[1]、筒井 真楠[2]、横田 一道[2]、鷲尾 隆[2]、谷口 正輝[2] （1. 東京工業大学、2. 大阪大学）

16:15 〜 16:30

[1C23] 皮膚イオントロニクスデバイスの研究と開発-2

○西澤 松彦[1]、阿部 結奈[1]、今野 創[1]、吉田 昭太郎[1] （1. 東北大学）

16:30 〜 16:45

[1C24] MEMS構造を適用した生体適合性マイクロ電池の開発

○シュタウス スヴェン[1]、吉田 慎哉[2,3]、中村 力[3]、本間 格[1] （1. 東北大学 多元物質科学研究所、2. 東北大学 大学院工学研究科、3. 東北大学 レジリエント社会構築イノベーションセンター）

16:45 〜 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1C22

フラジェリン認識ペプチド修飾ポアセンサによる大腸菌の個別計測

○大河内美奈[1,2]，田中祐圭[1,2]，丸井貴皓[1,2]，筒井真楠[2,3]，横田一道[2,3]，鷲尾隆[2,3]，谷口正輝[2,3]
（東京工業大学物質理工学院[1]、JST/ImPACT[2]、大阪大学産業科学研究所[3]）
Measurement of individual *Escherichia coli* using flagellin binding peptide-modified solid-state pore sensor
Mina Okochi,[1,2] Masayoshi Tanaka,[1,2] Takahiro Marui,[1,2] Makusu Tsutsui,[2,3] Kazumichi Yokota,[2,3] Takashi Washio,[2,3] Masateru Taniguchi[2,3] (Tokyo Tech.,[1] JST/ImPACT[2], Osaka Univ.[1])

１．目的

Toll 様受容体（TLR）は微生物認識受容体であり、哺乳動物などの細胞膜上に発現し、生体防御機構において重要な役割を担っている。特に TLR5 は、べん毛の構成タンパク質であるフラジェリンを認識するパターン認識受容体として機能することで知られる。そこで本研究では、TLR5 に着目して微生物、特にべん毛に対して結合性をもつペプチドプローブを設計し、個々の粒子形状の計測が可能な薄膜ポアセンサにペプチドプローブを修飾した小型・安価な細菌検出デバイスの構築を目的とした。薄膜ポアセンサは、50 nm の薄膜ポア基板を用いて作製していることから、従来のコールカウンターと同様に粒子が細孔を通過する際に 2 電極間で生じる電気抵抗変化を計測しており粒子体積や個数の計測のみならず、粒子形状に基づいたイオン電流変化を測定することが可能である。さらに、ポア表面へのペプチド修飾による標的微生物との相互作用に基づいたイオン電流波形の変化を解析することで、微生物の個別判別について検討した。

２．実験

TLR5 のアミノ酸配列に基づいて 8 残基ペプチドアレイをスポット合成法により作製し、大腸菌（野生株およびフラジェリン欠損株(*Δfli*C)）との結合性試験によりフラジェリン認識ペプチドを探索した。さらに探索したフラジェリン認識ペプチドを粉末合成し、微生物親和性を確認した。

ポア基板として、50 nm 厚の SiN 基板に Au 蒸着および SiO_2 成膜した 3 μm の貫通孔を作製した。ポアへの流路は、ポリジメチルシロキサン (PDMS)を用いて作製し、O_2 プラズマ処理によりポアセンサ基板の両側に装着した。マイクロ流路部分にサンプル液を充填し、電圧印加時のイオン電流を計測し、微生物がポアを通過する際のイオン電流の変化を解析した。ペプチドは、ポア表面に表出させた Au 表面に、システイン残基を付加したペプチド配列を修飾した。

３．結果および考察

ペプチドアレイを用いた大腸菌（野生株および *Δfli*C 株）に対する結合試験から、フラジェリン認識配列として FLLRVPHL ペプチドを探索した。本ペプチドを蛍光色素で標識して大腸菌懸濁液に加えたところ、*Δfli*C 株と比較して野生株において高い結合性を確認した。また、同様にペプチドを金コロイド標識し、大腸菌懸濁液に加えて TEM 観察したところ、ペプチドがべん毛または繊毛に結合することが確認された。これより、このペプチドは TLR5 と同様にフラジェリン認識能があることが示唆された。

ポアセンサにペプチドを修飾して大腸菌がポアを通過した際に得られる波形について、波の高さと幅に着目して解析した。まず、野生株を用いて解析した結果、未修飾ポアと比較して FLLRVPHLGGGC ペプチドを修飾したポアセンサでは、ポア通過時の相互作用が増加することから、イオン電流の波幅が大きくなる傾向がみられた。これに対し、コントロール配列 GGGC では、大きな電流波形の変化はみられなかった。次に、*Δfli*C 株を用いて同様に検討した結果、FLLRVPHLGGGC ペプチドを修飾したポアセンサにおけるイオン電流波形の変化は小さく、本ペプチドにより大腸菌の野生株と *Δfli*C 株を判別できることが示唆された。以上のことから、ペプチドを用いることで微生物のポアセンサ通過時の相互作用をイオン電流波形の計測により評価できることが示され、ペプチドを利用したポアセンサによる細菌の個別計測の可能が示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C23

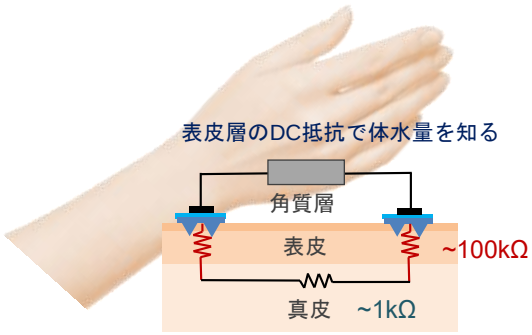
皮膚イオントロニクスデバイスの研究と開発-２

○西澤 松彦[1]、阿部 結奈[1]、今野 創[1]、熊田 裕希[1]、吉田 昭太郎[1]（1. 東北大学）

Skin Iontronic Device Engineering
Matsuhiko Nishizawa,[1] Yuina Abe,[1] Yuuki Kumata,[1] and Shotaro Yoshida[1] (Tohoku Univ.,[1])

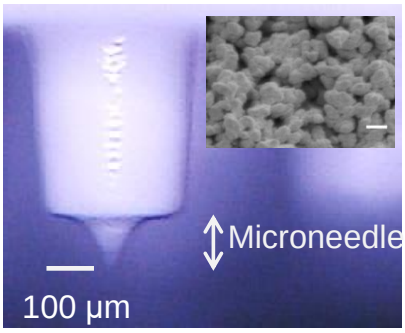
研究概要：体重の 16%を占める最大臓器である「皮膚」は，体内の恒常性維持を担う生命の根幹である。そして近年，体水分の蒸散を制御するバリア機能に留まらず，体外情報を感知して応答する自律的な機能を有することが注目されている。温度・光・圧力などを感知するための受容体が皮膚細胞（ケラチノサイト）に見出され，「皮膚感覚」が科学的に見直されようとしているのである。この皮膚科学の新展開に関連し，皮膚が神経や筋肉の様に電気的（イオニック）であり，表皮細胞のイオン輸送が造り出す 40~60mV の電位差「表皮電位」が，バリア機能をはじめとする皮膚機能および皮膚の構造維持の担い手であることが徐々に解明され始めている。前回は，バリア機能を中心とする皮膚機能を，表皮層のイオン構造（イオン局在）に対応付けて理解し，表皮電位を刺激応答の現場（in-situ）で計測する技術を開発し，さらに，独自に開発中のバイオ発電パッチによる表皮電位の制御による創傷治癒に促進や皮膚バル機能の回復治療の可能性を示した。

今回は，体水分量を表皮の含水量で推し測る低侵襲計測技術の開発を報告する（下図(c)）。体水分計測は，熱中症，日常むくみ，夜間頻尿症，循環器系疾患（心不全），腎不全など，健康医療の全般に必要であるが，現状では適切な計測法が存在しない。交流（AC）インピーダンスを体全体で測る体組成計は、AC 電流が細胞・組織を通して流れることを利用しており、細胞間の水分量変化には感度が低い。本研究では，局所の含水量を直流（DC）抵抗の計測で行うために，そのために必要な角質層を突破するイオン伝導性のマイクロニードルアレイ（MNA）の開発と応用を発表する。

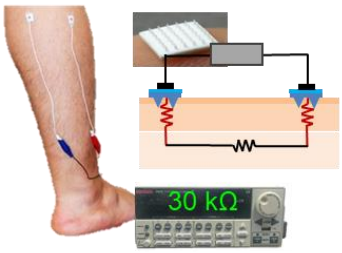


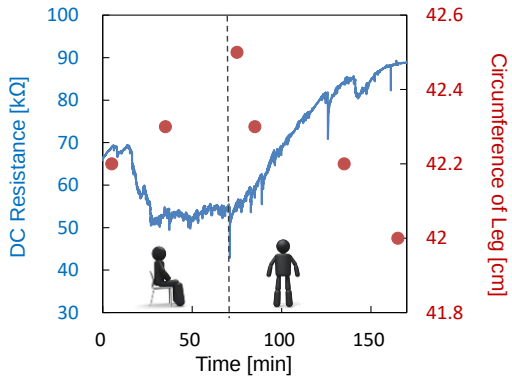
これら独自ツールを駆使して進める皮膚機能の電気的な計測・制御（診断・治療）技術の拡充によって，「皮膚イオニクス医工学」を開拓するのが長期目標である。

実験概要：角質層下へイオン伝導性の短絡を得るために、ポロジェン法で調製するマイクロポーラス材料によってマイクロニードルアレイを作製し、十分にイオン伝導性を有しながら、皮膚への刺入に耐える機械強度を持つニードルを実現する。メタクリレート樹脂のモノマー溶液に PEG 溶液を加えてモールドに流し込み、紫外線照射で固化する。その後、PEG を溶出させることで、平均ポア経 1μm の 6 x 6 ポーラスニードルを作製する。ニードル長さを 100μm にすると弾性体である皮膚への刺入は困難である。そこで、各ニードルに 400μm 長さの支柱を設けることで、弾性を有する皮膚への押し込みによる伸張によって高確度で刺入するようにすることで，刺入確率が 90%以上になった。イスに座り続けることによる足のむくみを，直流抵抗値で追跡した。



RSC Adv., 6, 48630, 2016
特願2016-086209





謝辞：本研究テーマは，JST 未来社会創造事業および JST-COI ストリームで行っている。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C24

MEMS 構造を適用した生体適合性マイクロ電池の開発

○シュタウス スヴェン[1], 吉田 慎哉[2,3], 中村 力[3], 本間 格[1]（東北大学多元物質科学研究所[1], 東北大学大学院工学研究科[2], 東北大学レジリエント社会構築イノベーションセンター[3]）

Development of biocompatible microbatteries incorporating a MEMS structure

Sven Stauss,[1] Shinya Yoshida,[2,3] Tsutomu Nakamura,[2] and Itaru Honma[1] (Inst. of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.,[2] Innovation Center for Creation of a Resilient Society, Tohoku Univ.[3])

1．目的 / Introduction

Biocompatible batteries[1] have a high potential as power sources for many different applications: medical implants, health monitoring devices, and environmental sensors. One promising approach is to use biofluids[2] as electrolytes, thus enabling longer shelf lives and removing the need for encapsulation of the batteries. On the other hand, microelectromechanical systems (MEMS) still predominantly rely on Si-based microfabrication techniques, making the integration of biofluid-powered batteries difficult. To address these problems and to enable the powering of MEMS devices by biocompatible batteries, we have developed microbatteries that are compatible with conventional MEMS fabrication. The AgCl/Zn microbatteries use gastric fluid[3,4] as electrolyte for powering ingestible sensors.

2．実験 / Experimental methods

The microelectrodes were realized on SiO_2 wafers (thickness 0.5 mm). The wafers contained W-vias for connecting front- and backsides [Fig 1(a)]. First, contact layers were realized on both the front and backsides by photolithography and RF sputtering. The cathodes were realized by first sputtering Ag with a thickness of ~3 μm. The Ag was then oxidized electrochemically to AgCl in 0.1 M KCl. The next step consisted in depositing the Zn anodes (thickness ~3 μm), before dicing the SiO_2 wafers to sizes of 5×5 mm^2. The performances of the individual microbatteries were then tested galvanostatically in simulated gastric fluid (SGF) at current levels of 5−20 μA.

3．結果および考察 / Results and Discussion

Figure 1(b) shows photographs of the Ag/AgCl and Zn microelectrodes before and after testing in SGF, while the variation of the cell potential is shown in Fig. 1(c). The maximum output is of the order of about 0.9 V, which would be sufficient for powering a boost converter that could then be used to power an ingestible sensor. Currently, the capacities are not yet sufficient for extended operation, but possible approaches to overcome these limitations, which are related to the thin film fabrication of the electrodes, will be discussed at the meeting.

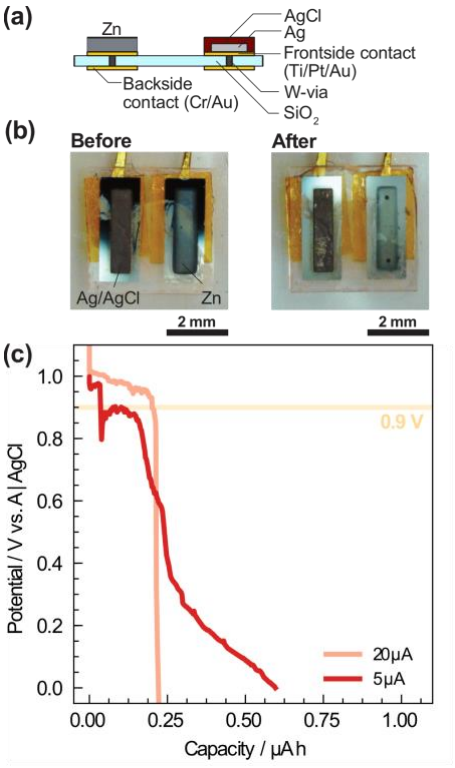


Fig. 1 Schematic of MEMS-microbatteries and example of discharge experiments.
(a) Schematic of microbatteries.
(b) Photographs of microelectrodes before and after discharge in simulated gastric fluid.
(c) Variation of potential as a function of capacity for the AgCl/Zn microbatteries.

(1) S. Stauss, and I. Honma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **11**, 111 (2018).
(2) E.F. Garay and R. Bashirullah, *J. Microelectromechanical Syst.* **24**, 70 (2015).
(3) P. Mostafalu and S. Sonkusale, *Biosens. Bioelectron*. **54**, 292 (2014).
(4) P. Nadeau, D. El-Damak, D. Glettig, Y.L. Kong, S. Mo, C. Cleveland, L. Booth, N. Roxhed, R. Langer, A.P. Chandrakasan, and G. Traverso, *Nat. Biomed. Eng.* **1**, 1 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

2018年9月25日(火) 10:00 ～ 11:00 D会場 (大講義室Ｂ)

主催：キャパシタ技術委員会

モバイル、電子機器用の小型コンデンサから、エネルギー用大容量キャパシタまで、キャパシタ(コンデンサ)の用途は広がりを見せています。これら広範囲にわたるキャパシタの基礎科学、材料技術および利用に関する研究発表を広く募集します。周辺領域からの話題提供も歓迎致します。

[1D01] 高導電化剤の浸透に伴う導電性高分子のインピーダンス変化

○白谷 貴明[1]、今井 直人[2]、鈴木 崇広[2]、伊藤 智博[3]、立花 和宏[3]、仁科 辰夫[3] （1. 山形大学院理工学研究科、2. 山形大学工学部、3. 山形大学学術院）

10:00 ～ 10:15

[1D02] マリモナノカーボン電極を用いた電気二重層吸着の原理による希薄イオンの吸脱着挙動

○穐田 貴士[1]、中川 清晴[1,2] （1. 関西大学大学院、2. 関西大学HRC）

10:15 ～ 10:30

[1D03] イオン液体複合キトサンゲル電解質の電気二重層キャパシタ特性

○荻野 真悠子[1]、鳥居 良紀[1]、四宮 慶人[1]、Kotatha Ditpon[1]、内田 悟史[1]、古池 哲也[1]、田村 裕[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

10:30 ～ 10:45

[1D04] 電気二重層キャパシタ用カーボンナノチューブ/グラファイト複合電極の作製

米田 大祐[1]、鈴木 誠也[1]、○原 正則[1]、吉村 雅満[1] （1. 豊田工業大）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1D01

高導電化剤の浸透に伴う導電性高分子のインピーダンス変化

○白谷貴明[1]，今井直人[2]，鈴木崇広[2]，伊藤智博[1]，立花和宏[1]，仁科辰夫[1]
（1. 山形大学大学院理工学研究科、2. 山形大学工学部）

Impedance change of conductive polymer accompanying penetration of highly conductive electrochemical

Takaaki Shiraya,[1] Naoto Imai,2 Takahiro Suzuki,2 Tomohiro Ito,3 Kazuhiro Tachibana,3 and Tatsuo Nishina,3
([1]Graduate School of Science and Engineering [2]Yamagata Univ [3]Academic Assembly Yamagata Univ)

１．目的

導電性高分子は本当に電気を流すのだろうか。導電性高分子（PEDOT/PSS）は高い電気伝導度を有する。これは導電性高分子にエチレングリコールなどの高沸点溶媒を添加することにより、導電性高分子表面のPSS が減少し、PEDOT 同士が結晶化することによって、PEDOT/PSS コロイド内外のキャリア輸送が促進されるためであるというのが一般的である。しかしながら、その過程をリアルタイムで追跡した研究は見当たらない。そこで筆者らは導電性高分子の高導電化過程のリアルタイム観察を試みることを目的とした。

２．実験

アルミニウム箔(30μｍ厚み,A4 シート)にホビー用ハケを用いて分散時間の異なる導電性高分子分散液を 2 種類塗工した。塗工箔を強制循環式恒温器（いすゞ,そよかぜ）中で 110℃で 20 分間乾燥させた。乾燥させた箔を適当な大きさに切り出し、試料極とした。対極には φ=11mm の皮ポンチで打ち抜いたアルミニウム箔を使用し、試料極の導電性高分子塗工部を乗せ、洗濯ばさみ画鋲セル（以下セル）の挟持部で挟むことでセルを作成した。LCR メーター（NF 社,ZM2355）のケルビンクリップでセルの針を挟み、周波数 f =1.1kHz,電圧 V=250mVrms の交流を印加してインピーダンス|Z|を測定した。高導電化剤として，n-ヘキサン、ジクロロメタン(塩化メチレン)、アセトン、エタノール(EtOH)、エチレングリコール(EG)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、水、エチレンカーボネート(EC)を使用した。そして、セルに高導電化剤を滴下し、スマートフォンで時間を測定し LCR メーターの表示画面を動画撮影した。撮影した動画をコマ送り再生して表計算ソフトに入力し、図１に示すように|Z|-t 曲線を作成し|Z|の半減期τをそれぞれ高導電化剤ごとに求めた。

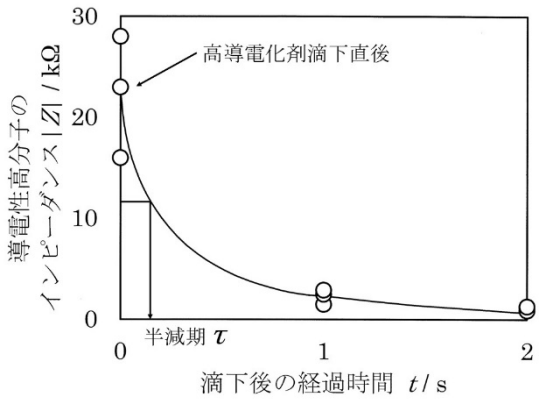


図１ |Z|の時間変化と半減期

３．結果および考察

図２にセルに高導電化剤を滴下した瞬間からのインピーダンスの半減期τと電気感受率χｅのグラフを示す。半減期について塩化メチレンは 0.5 秒、アセトンは 0.35 秒、EtOH は 0.33 秒、EG は 0.3 秒、DMSO は 0.2 秒、水は 0.4 秒となった。導電性高分子に高導電化剤を 1 滴滴下すると、n-ヘキサン以外では、セルのインピーダンスは指数関数的に減少した。滴下した高導電化剤の種類でインピーダンスの半減期が異なった。導電性高分子に高導電化剤を滴下してからの半減期の逆数と高導電化剤の電気感受率χｅ は比例関係にあるということが示唆された。

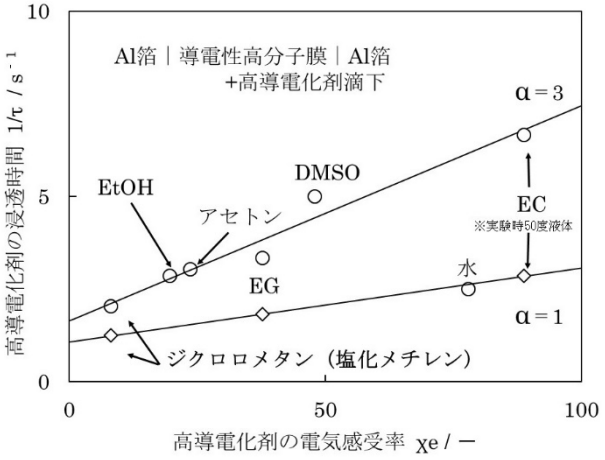


図 2 |Z|の半減期の高導電化剤電気感受率依存

$1/\tau = 0.066\ (\chi e + \chi e0)/\alpha + 0.93$

τ：時定数/s　χｅ：電気感受率/－、χe0＝8.7：高導電化剤の配向に関わる定数、α：導電性高分子粒子の拡面率（1～3）

(1) H. Okuzaki, 応用物理. 838 (2014)
(2) I. Kousuke, 非水溶液の電気化学. **3**, 276 (1995)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D02

マリモナノカーボン電極を用いた電気二重層吸着の原理による希薄イオンの吸脱着挙動

〇稚田貴士[1]，中川清晴[1,2]（関西大[1]，HRC[2]）

The adsorption and desorption of Cs ion in dilute aqueous solution by the principle of electric double layer absorption using electrode of Marimo nano carbon.

Takashi Akita,[1] Kiyoharu Nakagawa,[1,2] (Kansai Univ. ,[1]HRC[2])

１．目的

現在，セシウムや鉛などの有害なイオンが河川や海に流出し，その除去・回収が問題となっている．現在の除去技術としてはイオン交換法や逆浸透法などが用いられているが，低濃度においてプロセスが複雑であることや処理に時間がかかることなどのエネルギー面や効率面で課題がある．そこで，電気二重層キャパシタの原理を用いた希薄イオンの除去が注目されている．これまでは電極材料として，電気容量は比表面積に依存することから従来はマイクロ孔性材料か使用されてきた．しかし，希薄溶液中ではマイクロ孔よりもメソ孔が優れていると報告されている [1]．本研究ではマイクロ孔より大きいメソ孔に着目し，ナノ炭素繊維であるカーボンナノフィラメント(CNF)を高密度で球状に合成し，繊維間にメソサイズの空隙を持つ炭素材料であるマリモナノカーボン(MNC)を電気二重層吸着の電極材料としてとして用い希薄イオンの吸着·脱着の性能評価を行った．

２．実験

MNC の合成触媒には，担体に表面酸化ダイヤモンド，前駆体に $Ni(NO_3)\cdot 6H_2O$ を使用した．担持したニッケルの担持量が全重量の 2～5 wt%となるように触媒を調製し，横型回転式流動層反応装置を用い MNC の合成を行った. (合成した MNC は, MNC-Ni2～5 と命名した.) 比較材料として市販のマイクロ孔性のヤシ殻活性炭である YP50F(クラレケミカル㈱)を用いた. CNF の含酸素官能基の導入を目的として, MNC の表面改質を行った． HNO_3(10, 50 %)を用い MNC-Ni5 に液相酸化処理(処理した MNC は N10～50%-MNC と命名した.)を行った.比表面積及び細孔特性の評価は，77 K 窒素吸脱着測定を行った．電気化学特性の評価は，電極シートを作製しビーカーセルを組み立て 1 mM の CsCl 溶液を電解液に用いて, CV 測定を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に各サンプルの細孔径分布図を示した．いずれの MNC もメソ孔の発達していた．また，MNC 合成時の触媒金属の担時割合の増加に伴い，より大きな細孔(d_p)にピークを持つ MNC が合成される傾向が見られた．担持割合の増加により，太い繊維が発達したため，より大きな細孔が発達したと考えられる．Fig. 2 に 1 mM の CsCl 電解質溶液における CV 曲線を示した．理想的な電気二重層の形成を示す場合は，CV 曲線の形が対称な平行四辺形になるとされている [1]. Fig. 1(a)において，MNC-Ni5 の CV 曲線が平行四辺形に近いことから，良好な EDL が形成されたと考えられる．理由として，溶液が希薄になるにつれて電気二重層の拡散層の厚みが増し，1 mM 拡散層の厚みはそれぞれ 9.6 nm と推算される [2]．そのため MNC-Ni5 は，20 nm 付近の細孔の発達により，細孔内で良好な EDL が形成できた．一方，マイクロ孔及びメソ孔の中でも小さな細孔が発達した YP50F, MNC-Ni2～4 では，良好な EDL が形成できなかったと示唆された．Fig. 2(b) より N50%-MNC は，高い容量を持つことがわかった．酸化処理によって含酸素官能基が生成し，表面の親水性が向上したことなどが考えられる．

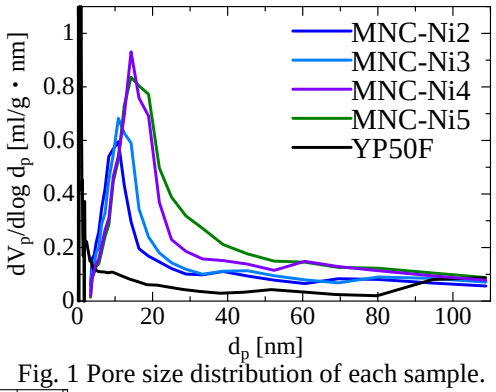


Fig. 1 Pore size distribution of each sample.

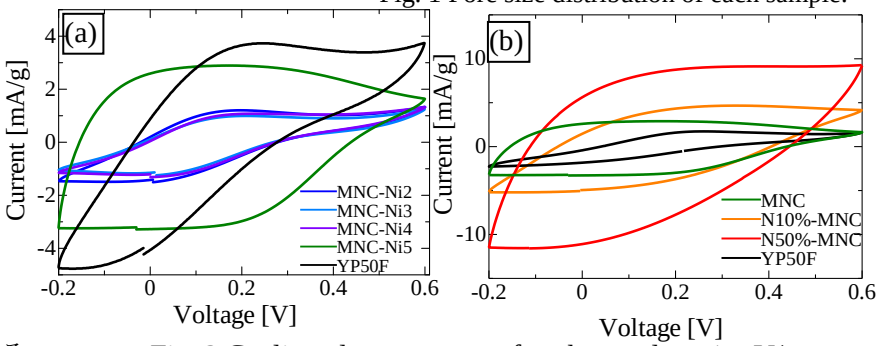


Fig. 2 Cyclic voltammogram of each sample at 1 mV/s.

参考文献

(1) S.Porada et al., *J. Prog. Mater. Sci.*, **58**, 1338-1442 (2013)
(2) A. Yamashita, S. Minoura, T. Miyake, N. Ikenaga and H. Oda, *TANSO*., **248**, 194-201 (2011)
(3) K.K. Mahanta, G.C. Mishra, M.L. Kansal, *Applied Clay Science*., **59**, 1-7 (2012)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D03

イオン液体複合キトサンゲル電解質の電気二重層キャパシタ特性

○荻野真悠子，鳥居良紀，四宮 慶人, Kotatha Ditpon，内田 悟史，古池 哲也，田村 裕，石川 正司
（関西大学）

Electrochemical Performance of Electric Double Layer Capacitor Using Chitosan-Based Gel Electrolytes Containing Ionic Liquid

Mayuko Ogino, Yoshiki Torii, Keito Shinomiya, Ditpon Kotatha, Satoshi Uchida, Tetsuya Furuike, and Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

非水系電気二重層キャパシタ (EDLC) の安全性向上に向けて、イオン液体を用いたゲル電解質の利用が効果的である。中でも、マトリクスに天然高分子であるキトサンを用いたイオン液体ゲル電解質は優れた EDLC 特性を示す [1] が、このゲル電解質はキトサンのゲル膜にイオン液体を含浸させて作製していたため漏液の懸念があった。本研究ではキトサンとイオン液体を含む前駆体溶液からゲル電解質を調製することで、漏液の問題を解消することに成功した。このキトサンゲル電解質を用いて物性評価や EDLC セルによる様々な電気化学試験を行い、その有用性について評価した。

２．実験

Table 1 に示す 3 種類のゲル前駆体溶液を調製し、PTFE 製の型にそれぞれを流し入れ、室温で一晩乾燥させた。その後、更に 2 日間減圧乾燥（0.3 Pa 以下）させることでゲル電解質を作製した。活性炭、acetylene black、sodium carboxymethyl cellulose、styrene-butadiene rubber を 90 : 5 : 3 : 2 (by weight) で混合したスラリーを etched Al に塗布した合材電極を作製し、それぞれのゲル電解質を用いてコインセルを構築した。また、一般的に用いられているセルロース系セパレータと $EMImBF_4$ を用いて比較用のセルを構築した。電流密度 2.5 – 100 mA cm^{-2} の定電流充放電試験を行い、それぞれの電解質を用いたセルのレート特性を評価し、交流インピーダンス試験でその要因を調査した。

Table 1 Composition of chitosam solution for chitosan gels.

Sample	Chitosan : $EMImBF_4$ (w/w)	Percentage of H_2O to total (wt.%)
CB46-gel	4 : 6	94
CB37-gel	3 : 7	92
CB28-gel	2 : 8	88

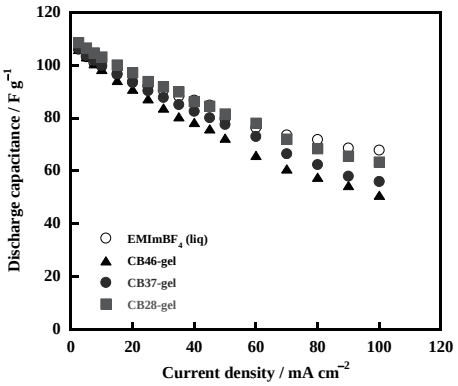


Fig. 1 Charge-discharge rate performance of EDLC cells assembled with various electrolytes.

３．結果および考察

Fig. 1 に $EMImBF_4$ (liq)、CB46-gel、CB37-gel、CB28-gel をそれぞれ電解質として用いたセルにおけるレート特性を示す。キトサンゲルに含まれるイオン液体量が多いほど放電容量が増加しており、CB28-gel 系は $EMImBF_4$ (liq) 系と同等のレート特性を示している。これより、ゲルに含まれるイオン液体量が多いほど、セルの抵抗低減に貢献していると考えられる。Fig. 2 にレート試験後の Nyquist プロットを示す。CB28-gel 系及び CB37-gel 系はプロットがほぼ一致しており、半円の大きさは $EMImBF_4$ (liq) 系と同等である。一方で、CB46-gel 系は他のキトサンゲル電解質に比べてバルク抵抗や半円が大きくなっている。これらの抵抗はゲルの膜厚や均一性に依存していると考えられ、CB46-gel 系は比較的厚い膜となっている可能性がある。よって、より良い電気化学特性を得るためには、ゲルに含まれるイオン液体量、均一な成膜、ゲルの膜厚などの様々なファクターを考慮したゲル電解質の作製が必要不可欠となる。発表ではこれらの因子についても考察する。

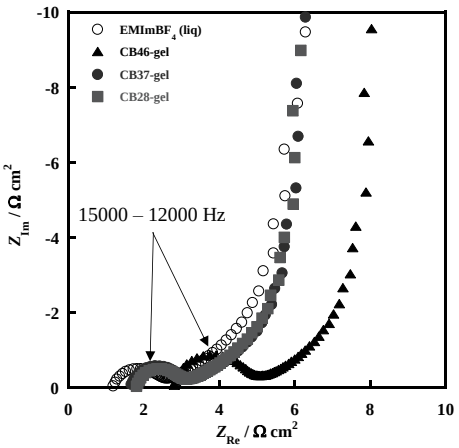


Fig. 2 Nyquist plots of EDLC cells assembled with various electrolytes.

(1) M. Yamagata et al., *Electrochim. Acta*, 100 (2013) 275.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D04

電気二重層キャパシタ用カーボンナノチューブ/グラファイト複合電極の作製

米田大祐，鈴木誠也，○原正則，吉村雅満（豊田工大）

Synthesis of Carbon Nanotubes / Graphite Composites for Electric Double-Layer Capacitors

Daisuke Yoneda, Seiya Suzuki, Masanori Hara, Masamichi Yoshimura (Toyota Tech. Inst.)

１．緒言

電気二重層キャパシタ（EDLC）は，二次電池に比べて急速での充放電が可能であり，電極上での化学反応がないため長寿命かつ低環境負荷といった利点を有する蓄電デバイスである[1]．しかし，EDLC の蓄電には電極表面のみが利用されるため，エネルギー密度が低く，電極表面積のさらなる向上が求められている．カーボンナノチューブ（CNT）は，高いアスペクト比により大きな比表面積を示すため，EDLC の新規な電極材料として期待されている．垂直配向 CNT の合成には，これまで担持層として絶縁体である Al_2O_3 を用いた合成や，金属基板上での CNT 合成が報告されているが[2,3]，電気抵抗が高いといった問題点がある．本研究では，CNT と同一材料である高配向性熱分解グラファイト（HOPG）上に CNT を合成し，静電容量の評価を行った．

２．実験

CNT と HOPG の複合電極（CNT/HOPG）の基板電極には，プラズマエッチング法により表面上に欠陥を導入した HOPG（欠陥導入時間：0 ~ 300 s）を用いた．HOPG 上に，アークプラズマ蒸着法にて Co 触媒膜を蒸着した後，エタノールを炭素源としたアルコール触媒化学気相成長（ACCVD）法により 650 ℃で 10 分間 CNT の合成を行った．欠陥導入後の HOPG 表面形状観察には原子間力顕微鏡（AFM）を，合成した CNT の構造観察と評価には走査型電子顕微鏡（SEM）およびラマン散乱分光法を用いた．CNT/HOPG の静電容量の測定は，クロノアンペロメトリー法（印加電圧 : 1 V）により行い，電極には 0.25 cm^2 の HOPG および CNT/HOPG を，電解液には 1 M H_2SO_4 溶液を用いた．

３．結果および考察

基板に用いた HOPG の AFM 測定より，HOPG 表面上では欠陥導入時間の増加に伴い，形成される欠陥構造（粒状構造や穴構造）が大きくなることが分かった．Fig. 1 に，欠陥を導入した HOPG 表面上に合成した CNT 膜の SEM 像を示す．欠陥を導入しない基板では熱凝集した Co 粒子が観察され，CNT は合成されなかった。一方、欠陥導入時間の増加に伴い，HOPG 上に合成される CNT の密度が増加し，導入時間 180 秒では 1.5×10^{10} 本/cm^2 の面内配向 CNT が，300 秒では 6.3×10^{10} 本/cm^2，約 1 μm 長の垂直配向 CNT が合成された．これは HOPG 上の欠陥が大きくなり，表面上での Co 粒子の熱凝集が抑制されたためと考えられる．さらに，ラマン分光測定より，グラファイト構造に由来する G ピークと欠陥構造に由来する D ピークに加え，面内配向 CNT の場合のみ，単層 CNT（直径：0.9 ~ 1.3 nm）を示す RBM ピークが観察されることが分かった．これより，面内配向 CNT では単層 CNT と多層 CNT（直径：約 5 nm）の混合 CNT 層，垂直配向 CNT では多層 CNT（直径：約 10 nm）層が合成されることが明らかとなった．

作製した CNT/HOPG のクロノアンペロメトリー測定より，HOPG，面内配向 CNT/HOPG，および垂直配向 CNT/HOPG の静電容量はそれぞれ 0.2, 0.8, および 1.5 mF / cm^2 であり，CNT/HOPG の静電容量は HOPG より大きくなることが分かった．これは，CNT/HOPG は HOPG よりも表面積が大きく，表面上のイオンの吸着量が多くなったためと考えられる．以上の測定より，CNT/HOPG は EDLC の有望な電極材料であることが示された．

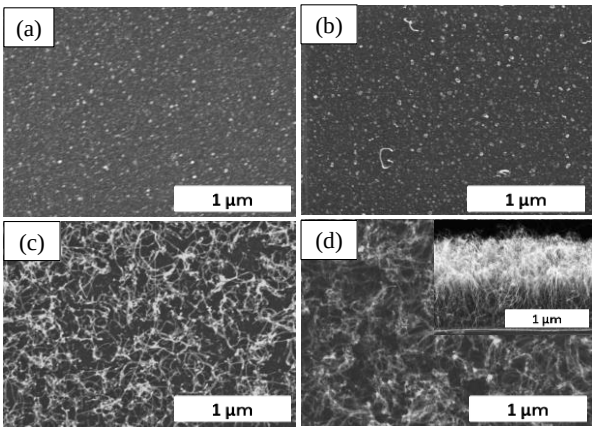


Fig. 1 SEM images of HOPG and CNT/HOPG after ACCVD synthesis of CNT on defect-induced HOPG. Duration of defect formation: (a) 0 s, (b) 30 s, (c) 180 s, (d) 300 s. Inset: Cross sectional SEM image.

(1) V. V. N. Obreja, *Physica E* **40**, 2596 (2008).
(2) C. Masarapu and B. Wei, *Langmuir* **23**, 9046 (2007).
(3) E. Kao, C. Yang, R. Warren, A. Kozinda, and L. Lin., *Sens. Actuators A: Phys.* **240**, 160 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション2（特別講演1）

2018年9月25日(火) 11:00 〜 11:45 D会場 (大講義室Ｂ)

主催：キャパシタ技術委員会

モバイル、電子機器用の小型コンデンサから、エネルギー用大容量キャパシタまで、キャパシタ(コンデンサ)の用途は広がりを見せています。これら広範囲にわたるキャパシタの基礎科学、材料技術および利用に関する研究発表を広く募集します。周辺領域からの話題提供も歓迎致します。

[1D05] 有機低分子を活かした高容量・高出力型の水系蓄電デバイス

○本間 格[1]（1. 東北大学）

11:00 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1D05

有機低分子を活かした高容量・高出力型の水系蓄電デバイス

○本間　格、小林　弘明、笞居　高明（東北大・多元研）

High capacity and high power type aqueous secondary battery employing organic redox molecules

Hiroaki Kobayashi, Takaaki Tomai and Itaru Honma (IMRAM, Tohoku University)

１．目的

近年、再生可能エネルギーである太陽光発電市場が劇的に成長し 2017 年には実に世界で１００ＧＷが導入された。これらの負荷変動の大きな発電システムを安定化させるためには高容量・高出力型の蓄電システムが必要であるが高安全性で安価かつレアメタルフリーな部材から構成するのが望ましい。本講演ではこれらの課題に対して多電子レドックス容量を有する有機低分子と水溶液電解質を用いた水系蓄電デバイスの研究例を報告する。電解液への高い溶解性と絶縁性が課題である複素多環式低分子化合物を多孔カーボンのナノ細孔内に担持することで可溶性の抑制と電気化学的活性化が可能であることを見出し、わずか５つの軽元素を用いて高容量かつ高出力密度のプロトンロッキングチェア型水系二次電池を開発した。

２．実験

アントラキノンなどのキノン系有機分子は芳香環に２つのカルボニル基を有しているため低分子化合物でありながら 2 電子反応に起因した大きなレドックス容量（257mAh/g）を有している。我々はナノ細孔を有する多孔炭素中に担持することで安定なレドックス反応を生じることを見出した[1]。図１はゼオライトを鋳型として規則ナノ多孔構造と大きな比表面積を有するナノポーラスカーボン（ＮＰＣ）を作製し、そのナノ細孔にキノン分子を担持した電極である。ＮＰＣはＹ型ゼオライト細孔内をパルスＣＶＤ（アセチレン、600-700℃）にて炭素材料で埋め込み、その後 900℃で熱処理し、最後に鋳型を除去して作製した。ＮＰＣは約 1.2nm 径の均一細孔と 3400m^2/g の大きな比表面積を有しているが約 60wt.%で有機低分子を埋め込むと比表面積と細孔体積が減少した（表１）。

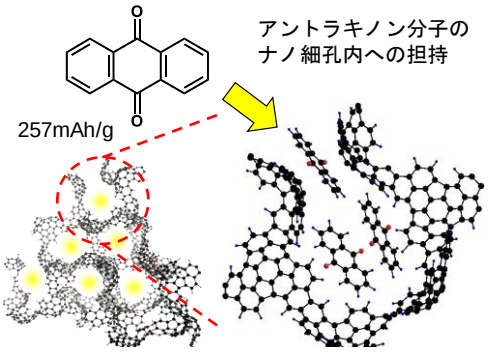


図１　ゼオライトを鋳型として作製したナノポーラスカーボンの細孔内に担持されたアントラキノン分子

表１　細孔の比表面積と体積の減少

ナノ多孔炭素電極	比表面積 / m^2 g^{-1}	細孔体積 / cm^3 g^{-1}
NPC	3400	1.65
AQ(60wt.%)/NPC	11	0.064

３．結果および考察

アントラキノン分子を 60wt.%でＮＰＣに担持した複合炭素電極を負極に（レドックス電位　-0.15V vs.Ag/AgCl）、テトラクロロハイドロキノン分子を 60wt.%でＮＰＣに担持した複合炭素電極を正極（0.45V vs.Ag/AgCl）に、0.5M H_2SO_4 を電解液に用いてプロトンロッキングチェア型二次電池を作製した。この水系二次電池は正負極それぞれのキノン分子のレドックス電位の差から 0.6V の起電力と両電極重量基準で約 70mAh/g の大きな電極容量を有しており、１Ｃレートでは 30.6 Wh/kg の大きな蓄電エネルギー密度が得られた。図２に５Ｃレートでの高出力充放電サイクル特性を示したが、５００回後も６０％以上の高い容量維持率を有していて、絶縁性かつ可溶性の有機低分子を用いながらも高容量・高出力型電池特性が得られることが判明した。当日はこれらの複合炭素粒子をスラリー化して液体活物質として利用したレドックスフロー電池のシステム設計と電池特性[2,3]および有機レドックス分子を担持した複合炭素電極の劣化メカニズム解析[4]に関しても報告する。

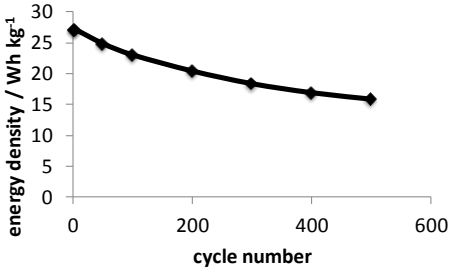


図２　アントラキノン/ＮＰＣを負極、テトラクロロハイドロキノン/ＮＰＣを正極、硫酸水溶液を電解質に用いて作製した水系二次電池の５Ｃレートでの充放電サイクル特性。縦軸は両電極重量基準の蓄電エネルギー密度

(1) K. Nueangnoraj, T. Tomai, H. Nishihara, T. Kyotani and Itaru Honma, ***Carbon***, 107, 831-836 (2016)
(2) Takaaki Tomai, Hayate Saito, Itaru Honma, ***Journal of Materials Chemistry A***, 5, 2188-2194 (2017)
(3) 小林弘明、笞居高明、本間格、「化学と工業」2018 年 6 月号　p.471-473　（2018）
(4) T. Tomai, H. Hyodo, D. Komatsu and Itaru Honma, ***The Journal of Physical Chemistry C***, 122, 2461-2466 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション3（特別講演2）

2018年9月25日(火) 13:30 〜 14:15 D会場 (大講義室Ｂ)

主催：キャパシタ技術委員会

モバイル、電子機器用の小型コンデンサから、エネルギー用大容量キャパシタまで、キャパシタ(コンデンサ)の用途は広がりを見せています。これら広範囲にわたるキャパシタの基礎科学、材料技術および利用に関する研究発表を広く募集します。周辺領域からの話題提供も歓迎致します。

[1D06] 『大阪ソーダの高分子材料の蓄電デバイスへの展開について』

〇松尾 孝[1]（1. 株式会社大阪ソーダ）

13:30 〜　14:15

©公益社団法人 電気化学会

1D06

大阪ソーダの高分子材料の蓄電デバイスへの展開について

松尾　孝（㈱大阪ソーダ　tmatsuo@osaka-soda.co.jp）

Development of Osaka soda's polymer materials as electric storage devices

Takashi Matsuo (Osaka Soda Co.,LTD.)

１．はじめに

地球温暖化対策と大気汚染対策はグローバルな経済発展と持続的な成長において必要不可欠であり、パリ協定でも日本を初め加盟各国は大きな削減目標が定められている。このような背景から世界的に自動車及びその部品の電動化が急速に進んでおり、キャパシタやリチウムイオン二次電池に代表される蓄電デバイスにおいても大型化、高エネルギー密度化や高出力化等を図りながら、安全性、低コスト化に向けた取組みが活発になされている。

当社でも化学メーカーとして新しい素材の開発により、微力ながらこの問題に取り組み、貢献したいと考えている。

２．大阪ソーダの取組み

当社は世界で初めて水銀法による苛性ソーダの工業的連続製造方法に成功した化学メーカーで、苛性ソーダ、塩素を始めとする多種多様な無機の基礎化学品や、アリルクロライドやエピクロルヒドリン等の有機化合物を原料とする一貫した生産プロセスで、ユニークで高機能なグローバルニッチ製品群(ゴム・プラスチック等)を製造販売している。

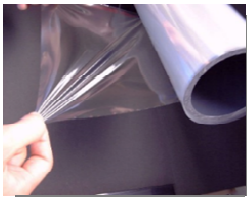
研究開発では創業当初からの電解技術、有機合成技術、ポリマー重合技術、ナノ技術、バイオ技術等を基盤技術にエネルギー環境分野、電子材料分野、ヘルスケア分野に独自技術を展開している。

エネルギー環境分野への取り組みとして、固体電池やリチウムイオン二次電池用のイオン伝導性ポリマー、ポリマー電解質、やアクリル系水系バインダーの開発、水銀ランプや蛍光管からの各種金属、ガラス、蛍光体等のリサイクル事業、低エネルギー硬化型ＵＶインキ用の新規アリル樹脂事業を独自技術で展開し、この分野で貢献できるよう努めている。

２．蓄電デバイスへの展開

（１）イオン伝導性ポリマーとポリマー電解質

独自のオキシラン環類の開環共重合技術と生産プロセスにより得たノンハロゲンタイプのポリエーテルはイオン伝導性を発現することから蓄電デバイスへの低抵抗化や固体・ゲル系電解質として応用展開が期待できる材料である。ポリマーの構造設計により架橋性基を側鎖に持つ架橋タイプは熱や光により３次元ネットワーク構造を有し、電解液を含まない高透明な高分子系固体電解質フィルム、また、各種電解液やイオン液体等を保液したゲル電解質に成型加工することが可能である。



当日は、ポリマーの基本物性や、各種デバイスに展開した結果について、電気化学特性と併せてご紹介する。

（２）水系バインダー

独自の重合技術およびポリマー電解質の開発で培ったポリマー設計技術を活用し、新たに蓄電デバイス用水系バインダーを開発した。このバインダーは直径数百ミクロンの微粒子が４０wt%程度、水中に分散したエマルション状態であり、有機溶媒を含まないことから環境負荷が小さいものである。電極合剤ペーストの安定化に優れ、少量でも高い結着性を発現する。デバイスの低抵抗、長寿命、高耐電圧等の性能の向上に寄与すると考えている。

当日は、微粒子の構造設計により電極合剤中での分散状態や結着状態を電子顕微鏡（ＳＥＭ）の観察により考察し、キャパシタ用の活性炭電極やＬＩＢの正極材料及び負極材料へ適用した事例を併せてご紹介する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション4（一般講演2）

2018年9月25日(火) 14:15 〜 15:00 D会場 (大講義室Ｂ)

主催：キャパシタ技術委員会

モバイル、電子機器用の小型コンデンサから、エネルギー用大容量キャパシタまで、キャパシタ(コンデンサ)の用途は広がりを見せています。これら広範囲にわたるキャパシタの基礎科学、材料技術および利用に関する研究発表を広く募集します。周辺領域からの話題提供も歓迎致します。

[1D07] 微細炭素繊維シートを電極に用いた電気二重層キャパシタの特性

○豊田 昌宏[1]、渡邊 裕貴[1]、津村 朋樹[1]、衣本 太郎[1] （1. 大分大学）

14:15 〜 14:30

[1D08] 電解液不純物の電気二重層キャパシタ特性に及ぼす影響

○白石 壮志[1]、武田 侃大[1]、多賀谷 ともみ[1]、筑木 雄也[1]、畠山 義清[1] （1. 群馬大学）

14:30 〜 14:45

[1D09] 単層カーボンナノチューブ電極を用いた電気二重層キャパシタの高電圧充電耐性

○島袋 出[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1] （1. 群馬大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1D07
微細炭素繊維シートを電極に用いた電気二重層キャパシタの特性

○豊田昌宏，渡邊裕貴，衣本太郎，津村朋樹　（大分大学）

Characteristics of electric double layer capacitor using fine carbon fiber sheet as electrode
Masahiro Toyoda, Hiroki Watanabe, Tarou Kinumoto and Tomoki Tsumura (Oita Univ.,)

１．目的

HPC（HyperPer Coal）をピリジンに溶解させ，粘稠溶液として電界紡糸法により炭素前駆体繊維を紡糸し，不融化，熱処理により微小炭素繊維が得られることを，また，その繊維が不織布状態（フィルム形状）で得られることから，EDLC の電極として用いることを提案し，バインダー，あるいは導電助剤を用いず，電極として用いたところ単位重量あたり 300 F g^{-1} を超える容量が得られることを報告してきた．本報告では，単位面積あたりの容量，また，高容量として得られる原因について報告する．

２．実験

出発原料には，石炭由来の各種 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} dm^3 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 ℃ 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|AgCl|3 mol dm^{-3} NaCl 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．また，比較として，キャパシタ用活性炭を用いてその容量を比較した．

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 ～ 600 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，炭素化工程後もフィルム形状を維持した．そのシートフィルムを EDLC の電極として用い，充放電特性を検討した結果を Fig.1（a：単位重量あたり）および（b：単位面積あたり）に示す．電流密度が 100 mA g^{-1} の時，300 F g^{-1} を示した．また，50 mA g^{-1} の場合 300 F g^{-1} 前後を示し，1000 mA g^{-1} の場合 270 F g^{-1} と比較的高い容量を維持することが明らかになった．さらに，単位面積あたりの容量では，50 mA g^{-1} の場合 45 mF cm^{-2} 前後を示し，1000 mA g^{-1} の場合 40 mF cm^{-2} を示した．活性炭電極と比較した場合，約 2 倍の容量を示した．得られた炭素繊維シートフィルムの表面特性からは，主にミクロ孔で占められていることが示され，ほとんどメソ孔を有していないことが明らかにされた．従って，容量が必ずしも比表面積に依存せず，これまでの電気二重層容量と異なった傾向を示した．

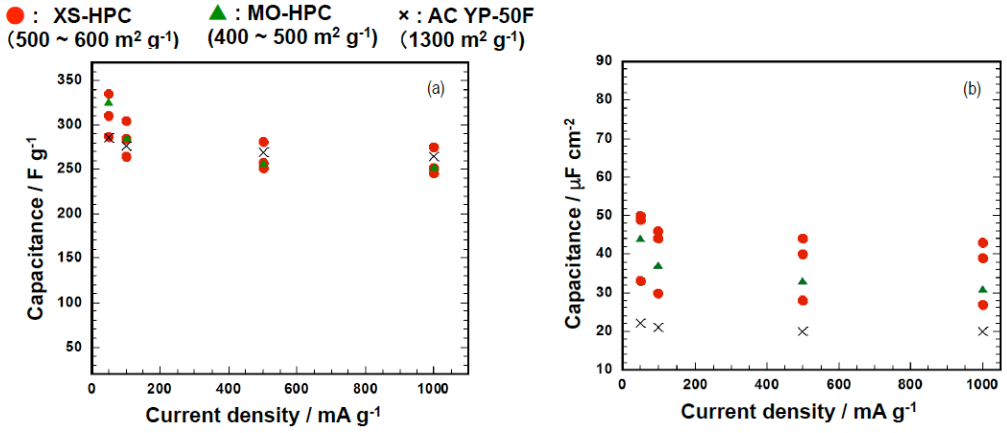


Fig 1. Current density dependence of electrostatic capacitance per unit mass (a) and unit area (b).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D08

電解液不純物の電気二重層キャパシタ特性に及ぼす影響

○白石壮志，武田侃大，多賀谷ともみ，筑木雄也，畠山義清
（群馬大院理工）

Influence of Impurities in Organic Electrolyte on Performance of Electric Double Layer Capacitor

Soshi Shiraishi, K. Takeda, T. Tagaya, Y. Chikugi, and Y. Hatakeyama
(Gunma Univ.)

1．目的

有機系電解液を用いた電気二重層キャパシタ（EDLC）において、電解液中に含まれる微量の水分、酸素、二酸化炭素等の不純物がキャパシタの特性に影響することが知られている [1,2]。しかしながら、高電圧充電耐性や自己放電などの具体的なデータはこれまでに必ずしも明らかにされていない。本発表では、電解液不純物が EDLC の容量、高電圧充電耐性、自己放電等の各特性に及ぼす影響について調べた結果について報告する。

2．実験

EDLC 用ヤシ殻活性炭（クラレケミカル製 YP50F）に所定量の導電補助剤（アセチレンブラック）を加え、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）系バインダー（テフロン 6J）を用いて電極化した。電解液には代表的な EDLC 用有機系電解液（1M のトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液，TEMABF$_4$/PC，水分量 20 ppm 以下）を用いた。TEMABF$_4$/PC に所定濃度になるよう水、二酸化炭素、酸素を溶解させて不純物入り電解液を調製した。YP50F 電極を Ar グローブボックス内にて二極式密閉セルに組み込み、電解液を注入して試験セルを作製した。試験セルを定電流法（80 mA g^{-1}, 0-2.5 V, 40℃）により充放電試験することで容量評価を行った。高電圧充電耐性はフロート充電法（3.2 V or 3.4 V, 100 h , 70 ℃）により評価した。

3．結果および考察

Fig.1 にオリジナル電解液ならびに水含有電解液におけるフロート耐久試験前後での充放電曲線を示す。耐久試験前の充放電曲線は、キャパシタに典型的な三角形のプロファイルであった。耐久試験後には曲線の傾きが増加しており、EDLC が劣化することが確認された。ただし、電解液の水分（約 1000 ppm, 0.5 mol%）の有無は今回の耐久試験の条件ではほとんど高電圧充電耐性に影響を与えないことが分かった。

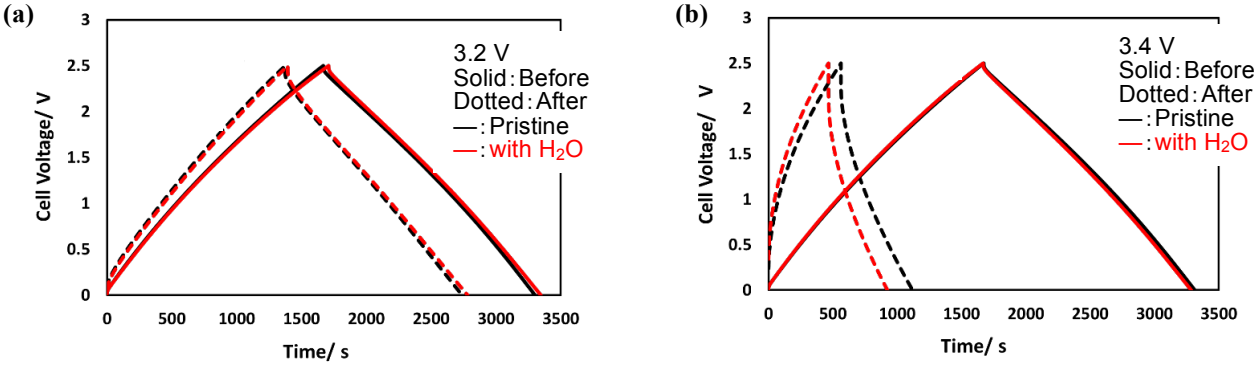


Fig.1 Charge and discharge curves (80 mA g^{-1} ,0-2.5 V, 40℃) of EDLC using pristine 1 M TEMABF$_4$/PC (pristine or 1000 ppm H_2O contained) before and after durability test (100 h, 70 ℃) with floating voltage of (a) 3.2 or (b) 3.4 V.

Fig.2 に各不純物入り電解液での耐久試験後の容量維持率をまとめた。この結果から、水、二酸化炭素に比べ電解液中の溶存酸素は低濃度であっても高電圧充電耐性を低下させることが明らかになった。発表当日は、電解液不純物が自己放電特性に及ぼす影響と併せて詳細を報告する。

(1) D. Cericola, et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 988-996 (2011).
(2) M. Tokita et al., *Electrochim. Acta*, **209**, 210-218 (2016).

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。

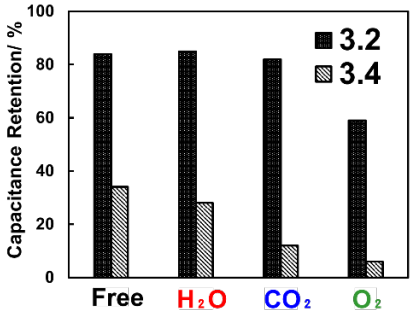


Fig.2 Correlation of capacitance retention after durability test (3.2 V or 3.4 V, 100 h , 70 ℃) for EDLC and Electrolyte impurities (H_2O 0.5 mol%, CO_2 1.5 mol%, O_2 0.02 mol%).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D09

単層カーボンナノチューブ電極を用いた電気二重層キャパシタの高電圧充電耐性

○島袋出，畠山義清，白石壮志（群馬大）

Durability against High Voltage Charging of Electric Double Layer Capacitor Using Single-Walled Carbon Nanotube

Izuru Shimabukuro, Yoshikiyo Hatakeyama, and Soshi Shiraishi (Gunma Univ.)

1．目的

電気二重層キャパシタ（EDLC）のエネルギー密度ならびにデバイスの信頼性の向上のために、充放電電圧の改善が必要不可欠である。既往の研究にて、スーパーグロース法によって合成された単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を電極材料に用いた EDLC は、優れた高電圧充電耐性を示すことが明らかになっている [1]。これは、スーパーグロース法によって合成された SWCNT の構造中に高電圧充電時に触媒的作用を示す酸素官能基や炭素六角網面の欠陥部位などの電気化学的活性点が少ないためだと推測される。しかしながら、この優れた高電圧充電耐性は SWCNT の一般的な性質であるかどうかは著者の知る限り報告されていない。したがって、本研究では、種々の化学気相析出法によって合成された SWCNT の高電圧充電耐性を同条件比較し、相対的に明らかにすることを目的とした。

2．実験

SWCNT として、スーパーグロース法由来の SWCNT（SG101，ゼオンテクノロジー製）ならびに HiPco 法由来の未精製 SWCNT（HCNT，Carbon Nanotechnology 製，Lot No. Hp-86）、精製された SWCNT（pHCNT，Carbon Nanotechnology 製，Lot No. Hp-93s17）の三種類を電極材料に用いた。また、比較試料として EDLC 用ヤシ殻活性炭（YP50F，クラレケミカル製）を用いた。各 SWCNT（40 mg）をメタノール 100 mL 中に分散させ、吸引ろ過を行うことにより SWCNT ペーパーを作製した。作製した SWCNT ペーパーは導電性ペーストを用いてエッチドアルミ箔集電体に接着し試験極とした。各 SWCNT 電極を 200 °C、2 h 熱真空乾燥を行い、その後 Ar グローブボックス内にて二極式密閉セルに組み込んだ。電解液には 1 M トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液（$TEMABF_4$/PC）を用いた。高電圧フロート耐久試験（3.4 V, 70 °C, 100 h 保持）前後に容量測定（0–2.5 V, 80 mA g^{-1}, 40 °C）を行い、耐久試験前後における容量維持率を算出し、高電圧充電耐性を比較するパラメータとして用いた。

3．結果および考察

Fig. 1 に高電圧フロート耐久試験前後の各 SWCNT および YP50F 電極を用いた EDLC の充放電曲線を示し、**Table 1** には耐久試験の結果をまとめた。HCNT は 3.2 V 以上の高電圧充電を行うことができなかった。HCNT には大量の鉄系触媒（約 25 wt.%）が含まれているため、充電によって鉄析出による短絡が生じたことが高電圧充電できない理由であると思われる。pHCNT は YP50F に比べて優れた高電圧充電耐性を示したが、SG101 には及ばなかった。フロート充電に要した電気量（漏れ電流積算値）も合わせて考えると、pHCNT では精製処理によって鉄系触媒の多くは除去されたが（約 1 wt.%）、構造中に酸素官能基や炭素六角網面の欠陥が多く存在するためだと推測される。これらの結果から、SWCNT が EDLC 用電極として優れた高電圧充電耐性を示すためには、残留触媒の除去ならびに電気分解を促進する活性点の定量的な制御が重要であると考えられる。

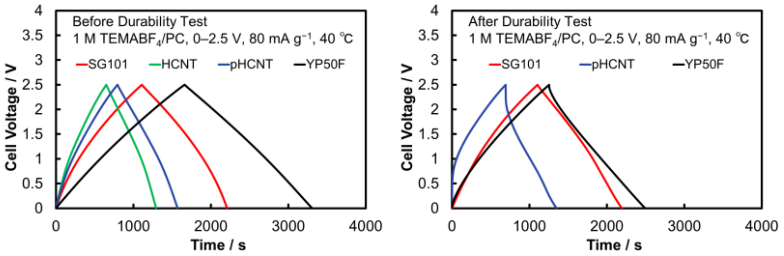


Fig. 1　耐久試験前後における各試料を用いた EDLC の充放電曲線

Table 1　高電圧フロート耐久試験結果（3.4 V, 70℃, 100 h）

サンプル	初期容量 [F g^{-1}]	容量維持率 [%]	漏れ電流積算値 [mAh]
SG101	18	99	16
HCNT	10	—	—
pHCNT	13	85	35
YP50F	26	70	15

(1) A. Izadi-Najafabadi, et al., *Adv. Mater.*, **22**, E235–E241 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション5（一般講演3）

2018年9月25日(火) 15:00 ～ 15:45 D会場 (大講義室Ｂ)

主催：キャパシタ技術委員会

モバイル、電子機器用の小型コンデンサから、エネルギー用大容量キャパシタまで、キャパシタ(コンデンサ)の用途は広がりを見せています。これら広範囲にわたるキャパシタの基礎科学、材料技術および利用に関する研究発表を広く募集します。周辺領域からの話題提供も歓迎致します。

[1D10] リチウムイオンキャパシタ用グラファイト負極における添加剤効果の検討

○福島 みのり[1]、中村 優友[1]、門間 聰之[1]、杉本 渉[2]、奈良 洋希[3]、逢坂 哲彌[3] （1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科、2. 信州大学繊維学部、3. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構）

15:00 ～　15:15

[1D11] 酸化グラフェンによるオールカーボン電気化学キャパシタの開発

○鯉沼 陸央[1]、安元 愛理沙[1]、黒木 るり子[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

15:15 ～　15:30

[1D12] 表面酸素官能基を制御した酸化グラフェン膜の電気化学キャパシタの評価

○本田 実佐希[1]、鯉沼 陸央[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

15:30 ～　15:45

©公益社団法人 電気化学会

1D10

リチウムイオンキャパシタ用グラファイト負極における添加剤効果の検討

○福島 みのり[1]，中村 優友[1]，門間 聰之[1,3]，杉本 渉[2]，奈良 洋希[3]，逢坂 哲彌[1,3]（早稲田大学大学院[1]，信州大学繊維学部[2]，早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構[3]）

Effect of carbonate-based additives on graphite anode for lithium ion capacitor

Minori Fukushima[1], Yusuke Nakamura[1], Toshiyuki Momma[1,3], Wataru Sugimoto[2], Hiroki Nara[3], Tetsuya Osaka [1,3]
(Waseda Univ. Graduate School,[1] Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,[2] Research Organization for Nano and Life Innovation, Waseda Univ.,[3])

１．目的

リチウムイオンキャパシタ（LIC）は，電気二重層キャパシタ（EDLC）の低エネルギー密度，リチウムイオン電池（LIB）の低出力密度・短寿命というそれぞれのデメリットを相互補完するデバイスとして，近年注目を集めている．LIC の充放電において，正極では電気二重層の仕組みを用いるのに対し，負極ではリチウムイオンの吸蔵放出反応を用いるため，EDLC と比較し，急速充放電が難しい，電極劣化が激しいという問題点を抱える．つまり LIC のサイクル特性を向上するためには，負極の問題改善が必要である．過去に LIB において，電解液に添加剤を入れることでサイクル特性が向上することが確認されている．[1] 本検討において，LIB の負極として用いられているグラファイトを LIC 負極に適用し，サイクル特性の向上を目的に，添加剤効果の検討を行った．

２．実験

グラファイト負極は，グラファイト: Acetylene black(AB): Polyvinylidene difluoride(PVdF) =90:5:5（wt.%）の割合で混合したスラリーを銅箔上に塗工乾燥することで作製した．作製したグラファイト電極は，対極を金属 Li，電解液として 1 M $LiPF_6$ in EC/DEC(=1:1 vol.)を用いた 2 極コインセルを用いてプレリチエーションを行い，LIC 用負極とした．（プレリチエーション条件：電圧範囲 0.01-1.2 V，0.1 C-rate にて 5 サイクル充放電後，満充電を行い，13.8 mAh $g^{-1}_{(graphite)}$分放電することで放電深度を調整した．また，Activated Carbon (AC) 電極は AC:AB:PVdF = 90:5:5(wt.%) の割合で混合したスラリーから作製した．容量比 AC : グラファイト＝1:3, 電圧範囲 2.2-3.8 V, 電流密度 0.1 A $g^{-1}_{(AC)}$ の条件にて LIC 評価を行った．本検討において，プレリチエーション時および LIC 評価時の添加剤 FEC（フルオロエチレンカーボネート）の有無が異なる Table 1 に記載の 4 種の LIC を作製した．尚，添加剤 FEC は電解液に 5 vol.%添加した．

Table 1 FEC addition timing

	プレリチエーション時	LICセル時
①	○	○
②	○	×
③	×	○
④	×	×

３．結果および考察

Fig.1 に各 LIC のサイクル特性評価結果を示す．Fig.1 より，LIC 評価時に，FEC が添加したされている①，③において，顕著な容量劣化が確認され，1000 サイクル後の容量維持率は①16.6 %，③12.5 %であった．一方で，LIC 構成時に，FEC が添加されていない②，④では，①，③でみられた顕著な容量劣化は確認されず，1000 サイクル後の容量維持率は②74 %, ④67.9 %であった．また，LIC 評価時の FEC 添加有無にかかわらず，プレリチエーション時の添加剤有無による容量維持率の大きな差は確認されなかった．

以上より，添加剤 FEC は，LIC の充放電においてサイクル特性を著しく低下させることが明らかとなった．

発表では，添加剤 FEC の有無による容量維持率への影響の原因について議論する．

謝辞　本研究は一部、JST-ALCA プロジェクトとして実施されたものであり，関係者各位に深く感謝します．

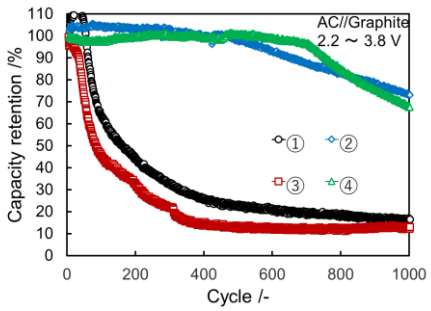


Figure 1 Cycle performance of AC//Graphite cells which are prelithiated with or without additive FEC and are cycled with or without additive FEC.

(1) M.-H. Ryou, et al., *Electrochim. Acta*, 55, (2010), pp.2073-2077.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D11

酸化グラフェンによるオールカーボン電気化学キャパシタの開発

○鯉沼 陸央、安元 愛理沙、黒木 るり子、伊田 進太郎（熊本大）

Development of supercapacitor with sulfo group substituted graphene oxide

Michio Koinuma, Arisa Yasumoto, Yuriko Kurogi, and Shintato Ida (Kumamoto Univ.)

１．目的（見出し，MS ゴシック 10 pt）

酸化グラフェン(GO)は、電子絶縁性・イオン伝導性を有する。また、還元した GO(rGO)は、高い表面積・電子伝導性を持つ。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、全固体型オールカーボンデバイスとして大きな期待を集めている 。これまでの研究で、GO 表面を電気化学的に処理することで、GO を固体電解質に、電気化学的に還元した rGO を電極として利用することで、バインダーを必要としないスーパーキャパシタが実現できることを示してきた [1]。また、固体電解質として利用する GO 内に H_2SO_4 を添加することによって静電容量が著しく増加することを見出してきた [2]。しかし、添加した H_2SO_4 が電圧の印加により rGO 電極付近に拡散することによって性能が大きく低下することが問題となった。このことから本研究では、SO_4^{2-}イオンと同様に高いプロトン伝導性を持つスルホ基を GO シート上に導入することによって、より安定で高活性なデバイスを作製し、電気化学特性を調査することを目的とした。

２．実験

代表的なスルホン化剤である塩化スルホン酸を用いて GO シート上にスルホ基を導入した。スルホ基導入 GO(SGO)と GO を任意の割合で水に分散させ、吸引濾過することで GO/SGO の自立膜を得た。この自立膜両面を光還元後、さらに各回数サイクリックボルタンメトリー(CV)スキャンを繰り返すことで両極を電気化学的に酸化還元し、eSGOSC を作製した。eSGOSC について電気化学試験(CV、充放電)、インピーダンス 、FT-IR、XRD、XPS を用いて評価・解析を行った。

３．結果および考察

塩化スルホン酸で GO を処理することによって、GO 上にスルホ基が導入された SGO が作成できたことを FT-IR 測定および XPS 測定によって確認した。また SGO ではスルホ基の導入に伴い酸素官能基(特にエポキシ基)が減少し、C=C が増加していることが XPS 測定で分かった。SGO のみで作製したデバイスはキャパシタ特性を示さなかった。これは SGO では、①プロトン伝導について重要な役割を果たすエポキシ基の不足②C=C sp^2 結合部分の増加によりプロトン伝導よりも電子伝導性が高くなったことが原因だと考えられる。また、SGO では、GO に比べて層間隔が増加していることが XRD 測定によってわかった。

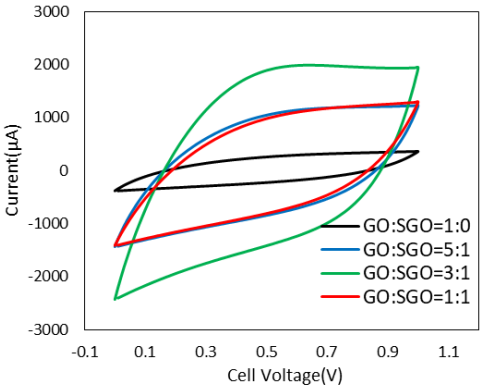


Fig. 1 Cyclic voltammograms of esGOSC

GO と SGO を様々な割合で作製した eSGOSC の CV 測定を行った結果、Fig.1 に示す通りキャパシタに特徴的な短形型のボルタモグラムが得られた。GO：SGO＝3：1 のとき最大で約 3.18 mF/cm^2 の静電容量であった(GOSC の 6.0 倍)。これは GO/SGO を固体電解質として用いることで、GO シート上の酸素官能基だけでなく導入したスルホ基を利用し、高速なプロトン伝導が起こったためである。固体電解質として利用する際に欠点となる SGO のエポキシ基の不足及び過剰な sp^2 結合による電子伝導性は、GO を適切な割合で混ぜることで解消されることが分かった。また、繰り返し寿命も H_2SO_4 を添加した場合に比べて、著しく向上することがわかった。これは、H2SO4 添加の場合では、SO_4^{2-}が電極表面へ移動するのに対して、スルホ基では、GO 膜内部に安定に存在できるためであると考えられる。

(1) C. Ogata *et al. Chem. Commun*., **52**, 3919 (2016)
(2) C. Ogata *et al. ACS Appl. Mater. & Interfaces,* **9**, 26151 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D12

表面酸素官能基を制御した酸化グラフェン膜の電気化学キャパシタの評価

○本田実佐希，鯉沼陸央，伊田進太郎（熊本大）

Evaluation of electrochemical capacitor of graphene oxide film with controlled surface oxygen functional groups

Misaki Honda, Michio Koinuma, and Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

１．目的

酸化グラフェン(GO)は、表面に様々な酸素官能基を持つため、電池やキャパシタなどへの用途が期待され、注目を集めている。これまでに我々は、エポキシ基は Grotthuss メカニズムによるプロトン伝導サイトとして有効に働き、[1] カルボキシ基は遷移金属イオンの透過サイトとして働くこと[2]を示唆してきた。したがって、GO 表面の酸素官能基を制御することは、GO を用いた材料の特性を向上させるために必要不可欠である。今回、GO の酸素官能基は、還元方法により制御した。特に、酸素通気しながらメタノール中で光還元することで、カルボキシ基を多く存在させられることが分かった。このことから、様々な有機溶媒中に分散した GO を光還元することによって、GO 表面の酸素官能基の種類や量を制御することを試みた。また本研究では、それぞれの GO 膜の電気化学的特性を評価することで、GO の酸素官能基がどのようにキャパシタンスに影響を及ぼすのか検討した。

２．実験

Hummers 法により作製した GO をメタノールに分散させた。それを吸引ろ過し GO/メタノール膜(mGO)を得た。それに加え、GO/メタノール分散液を、酸素通気しながら様々な時間で光還元を行った。それを吸引ろ過し GO/メタノール光還元膜(mGO t (h)、t：光還元時間)を得た。さらに、電気化学酸化還元処理として CV スキャンを繰り返し行うことで、emGO を得た。また、Brodie 法により作成した GO と Hummers 法により作成した GO を種々の重量比で混合させ、吸引ろ過することにより、Brodie/Hummers GO 膜(BHGO)を得た。そして、それぞれの膜を XPS、FT-IR、XRD、Raman により分析を行い、CV 測定、定電流充放電測定、インピーダンス測定により、電気化学的評価を行った。

３．結果および考察

Fig.1 は、GO をメタノール中に分散させ、酸素通気しながら Hg ランプで紫外線を照射し、光還元した場合の XPS の C1s スペクトルを示している。光還元の時間が増えることで 287.1eV 付近に存在するエポキシ基の量が減少し、289eV 付近に存在するカルボキシ基の量が増加することが分かった。この反応は酢酸エチル、安息香酸-メタノール溶液中などでも同様の結果が得られ、いずれの場合でも、不活性ガスとして窒素を用いた場合ではなく、酸素を通気させた場合においてのみ得ることができた。Fig.2 に eGO およびメタノール分散液中における様々な光還元時間においての emGO の CV 測定結果を示す。光還元時間が 0h、0.5h である emGO および emGO 0.5h では静電容量の増加は見られなかったが、1h 光還元を行った emGO 1.0h では、静電容量の値が 287μF/cm^2 と最大になった。これは、eGO の 164μF/cm^2 よりも大きい値となった。このことから、メタノール中での光還元時間が増えることで静電容量の増加が起こることが分かった。以上のことから、GO の官能基の制御が静電容量の向上につながることが示唆された。発表では、BHGO の測定も併せて官能基がキャパシタに及ぼす影響について説明する。

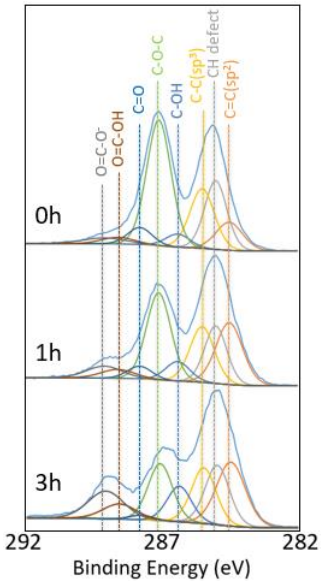


Fig.1. XPS C1s spectra of rGO in methanol under O_2 bubbling of various reduction times.

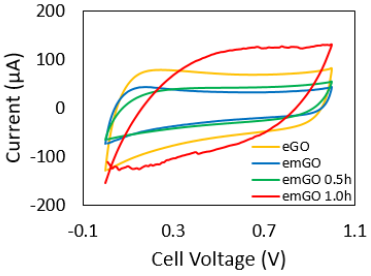


Fig.2. CV curves of GO film made from photoreduction in methanol.

(1) M. R. Karim et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8097 (2013)
(2) C. Ogata et al., *Scientific Reports.*, **4**, 3647 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション6（特別講演3）

2018年9月25日(火) 15:45 〜 16:30 D会場 (大講義室Ｂ)

主催：キャパシタ技術委員会

モバイル、電子機器用の小型コンデンサから、エネルギー用大容量キャパシタまで、キャパシタ(コンデンサ)の用途は広がりを見せています。これら広範囲にわたるキャパシタの基礎科学、材料技術および利用に関する研究発表を広く募集します。周辺領域からの話題提供も歓迎致します。

[1D13] リチウムイオンキャパシタ式短時間停電補償装置の開発と実用化

〇杉本 重幸[1]（1. 中部電力株式会社）

15:45 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1D13

リチウムイオンキャパシタ式短時間停電補償装置の開発と実用化

○杉本重幸[1]，浅野充俊[1]，山本隆之[2]，中島祐輔[2]（中部電力[1]，明電舎[2]）

Development of a Short-Term Power Interruption Compensator using Lithium-Ion Capacitors

Shigeyuki Sugimoto,[1] Mitsutoshi Asano,[1] Takayuki Yamamoto,[2] and Yusuke Nakajima[2]
(Chubu Electric Power Co., Inc.,[1] Meidensha Corp.[2])

１．はじめに

電力系統において落雷等により発生する瞬時電圧低下（以下，瞬低と記す.）や停電は，工場における製造機械の誤動作・停止の原因となり，需要家の生産活動に大きな影響を与える．この対策として実用化した電気二重層キャパシタを用いた瞬低補償装置は[1], 1～2 秒程度の瞬低の補償に特化した装置であったことから，停電時などの更なる長時間の補償や非常用発電機との組み合わせによる完全無停電化を望む声も多かった．

そのため，補償時間の長時間化を目的として，エネルギー密度の高いリチウムイオンキャパシタ（以下，LIC と記す.）を蓄電部に用いた短時間停電補償装置[2]を開発・実用化した．以下に開発の概要を紹介する．

２．本装置における開発技術と実証器の製作

LIC は下限電圧の管理が必要であり，装置の故障検出・停止時にセル直列接続部の電圧均等化回路を開放する回路や蓄電部を交直変換器から切り離す直流遮断器を新たに設けるとともに，充電状態のセルから工具を使わないでワンタッチで組み立て可能なモジュール構造を開発し，製作時の安全・効率化を図った．また，キャパシタの充電制御の改善（常時充電する方法から，キャパシタの電圧が数%低下した時に充電する方法に変更）により，常時の運転損失を従来の 1/2 以下（運転効率 99%以上）を実現した．これらの開発技術を反映し，停電補償性能や長期信頼性の検証を行うための LIC 式短時間停電補償装置の実証器（6,600V, 1,000kVA, 11 秒補償）を製作した．実証器の外観と LIC を収納したキャパシタ盤の内部を Fig.1 (a), (b)に示す．

３．フィールド実証試験

2011 年 12 月から 2013 年 9 月までの 2 年間に亘り，本装置の実証器を三重県内の需要家の工場構内に設置してフィールド実証試験を行い，実稼働状態での瞬低・停電補償性能や連続運転による長期信頼性が良好であることを確認した．フィールド試験の実施内容は以下の通りである．

①補償時の波形解析：フィールド試験期間中に落雷などによる電力系統の瞬低が 7 回，工場内の大型機器が始動するときの短時間の電圧低下が 9 回の合計 16 回発生し，いずれの場合も問題なく補償できた．

②実負荷模擬瞬低試験：実負荷へ電力供給した状態で模擬信号にて補償動作を行う試験を半年に 1 回，計 5 回実施し，商用電源からインバータ出力への切替時間（2ms 以下）および補償動作中の代表モジュールの分担電圧のバラツキについて検証し，仕様の範囲内であることを確認した．

③長期信頼性の検証：実負荷模擬瞬低試験の補償動作中のモジュール放電電圧・電流波形を基に，放電開始直後の電圧低下から内部抵抗を，放電に伴う直線的な電圧低下から静電容量を算出し，約 2 年間のフィールド試験完了時の経年による変化量を検証した．その結果，静電容量は平均 6.7%低下し，事前に実施した加速劣化試験に基づく推定の 7.1%より小さく，内部抵抗は平均 3.4%増加し，加速劣化試験による推定と同程度であった．そのため，15 年後の静電容量は 20%程度の低下，内部抵抗は 9%程度の増加が予想され，本装置ではこのキャパシタの経年変化を考慮して 15 年後も補償時間の仕様を満足するよう設計している．

４．まとめ

実証器によるフィールド試験の結果から，LIC をラミネート型からより堅牢な扁平角缶型とするなどの改良を行い，定格電圧 6,600V，容量 1,000～10,000kVA の高圧大容量の短時間停電補償装置として，2015 年 4 月から販売を開始した．現在までに半導体工場など多くの導入実績があり，今後さらに広範囲な分野への普及が期待される．

(a)実証器の外観　(b)キャパシタ盤の内部

Fig. 1 リチウムイオンキャパシタ式短時間停電補償装置の外観

(1)中部電力 技術開発ニュース, **125**, 5-8 (2007).
(2)杉本重幸, *Electrochemistry*, **85**(12), 806-810 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1（一般講演1）

2018年9月25日(火) 09:00 ～ 10:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1E01] イオン伝導率向上に向けた全固体 Li電池電解質75Li_2S-25P_2S_5ガラスセラミックスの構造制御

○陸 疎桐[1]、高坂 文彦[2]、塩谷 慎也[3]、大友 順一郎[1] （1. 東京大学、2. 産業技術総合研究所、3. トヨタ自動車）

09:00 ～ 09:15

[1E02] 高配向性熱分解黒鉛における溶媒和リチウムイオン共挿入挙動と表面被膜の関係

○稲生 朱音[1]、福塚 友和[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

09:15 ～ 09:30

[1E03] その場ラマン分光法による黒鉛合剤電極内電解液の解析（2）

○塩田 隆人[1]、宋 熹燁[1]、福塚 友和[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院　工学研究科）

09:30 ～ 09:45

[1E04] 中性子回折によるグラファイト負極のオペランド構造解析

○高木 繁治[1]、藤本 宏之[1]、中 貴弘[1]、米村 雅雄[2]、松永 利之[1]、右京 良雄[1]、福永 俊晴[1]、安部 武志[3]、小久見 善八[1]、松原 英一郎[4] （1. 京大産官学、2. 高エネ研、3. 京大地環堂、4. 京大院工）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1E01

イオン伝導率向上に向けた全固体 Li 電池電解質 $75Li_2S$-$25P_2S_5$ ガラスセラミックスの構造制御

○陸 疎桐[1]、高坂 文彦[2]、塩谷 真也[3]、大友 順一郎[1]（1. 東大院新領域、2. 産総研、3. トヨタ自動車）

Structural control of all-solid Li battery electrolyte $75Li_2S$-$25P_2S_5$ glass-ceramics for improving ionic conductivity
Shutong Lu,[1] Fumihiko Kosaka,[2] Shinya Shiotani,[3] and Junichiro Otomo, [1] (Univ. of Tokyo,[1] AIST.,[2] Toyota Motor Co.,[3])

１．目的

ガラスセラミックスは、熱処理により結晶化過程を制御することで、結晶子径や結晶化率を変化させることができ、固体電解質として注目されている[1]。絶縁体である多孔質の Al_2O_3 中に、リチウムイオン伝導体である LiI を導入することで導電率が 1 桁以上の上昇を示すことを報告されている[2]。その機構として、複合体の中 Al_2O_3 とリチウムイオン伝導体の間の高イオン伝導相の形成を考えられている[2]。本研究では、ガラスセラミックスにおけるガラス-結晶界面での高イオン伝導相の形成に着目した。硫化物系材料は酸化物系材料よりリチウムイオンが伝導しやすく、本研究では $75Li_2S$-$25P_2S_5$ ガラスを評価対象とし、ガラスの結晶化制御を通じて、結晶化がイオン伝導特性に与える影響の検討と電解質材料の開発指針を得ることを目的とした。

２．実験

所定の割合の Li_2S および P_2S_5 を ZrO_2 るつぼに入れ、ボールミルを用いて Li_2S: P_2S_5=75:25(mol 比)の 75 Li_2S-25 P_2S_5 ガラス粉末を合成した。得られた試料の熱挙動を、熱重量/示唆熱分析(TG-DTA)測定により観測し、透過型電子顕微鏡(TEM)により試料の結晶化状態の観測を行った。得られたガラスおよびガラス−結晶複合体試料の導電率は二端子法による交流インピーダンス測定により、周波数領域を 10 Hz~1 MHz とし、N_2 雰囲気中測定を行った。

３．結果および考察

結晶成長速度 U [m s^{-1}]は式 1 で表され、結晶核生成速度 I [m^{-3} s^{-1}]は式 2 で表すことができる[3]。

$$U = D_t / t \qquad (1)$$

$$It_N + N_q = \frac{3\left(\frac{A_1}{m_1} - \frac{A_2}{m_2}\right)}{4\pi U^3\left(\frac{A_1}{m_1}t_{G2}^3 - \frac{A_2}{m_2}t_{G1}^3\right)} \qquad (2)$$

ここで D_t, t_N, N_q, A, t_G はそれぞれ熱処理で施したガラス中の結晶子径、核生成時間、初期ガラスが持つ結晶子数、吸熱ピーク面積と結晶核成長時間である。式 1 で TEM 測定の結晶子径から算出した結果、220 ºC での結晶核成長速度 U は 0.67 nm/min となった。なお、I を求める際、初期ガラスの結晶子数 N_q は 0 と仮定した。式 2 を用いることで算出した 190 ºC での I は 1.5×10^{22} m^{-3} min^{-1} であった。次に核生成速度と結晶成長速度を用いて、ガラスセラミックスのイオン伝導率の評価を行った。熱処理により合成を行ったガラス−結晶複合体イオン伝導率の結晶化率依存性を図 1 に示す。熱処理を施す前のガラス試料のイオン伝導率の 1.7 倍になった。結晶化の進行に伴い導電率は上昇する傾向を示し、さらなる結晶化の進行により導電率は減少した。実線は有効媒質理論[2]に基づいたフィッティングした結果である。パラメータである界面イオン伝導率の(1.2×10^{-3} S cm^{-1})の値を用いたとき、イオン伝導率の結晶化率に対する依存性をよく説明することができた。

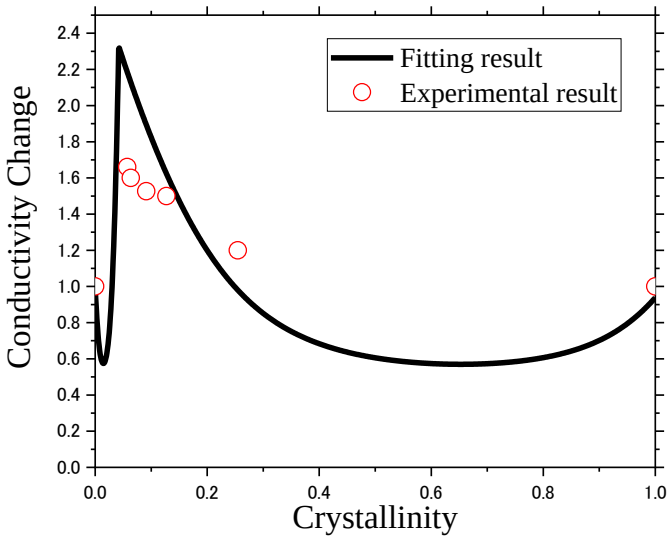


Fig.1 Crystallinity dependence of ionic conductivity for $75Li_2S$-$25P_2S_5$

(1) C. R. Mariappan *et al.*, *J. Power Sources*, **196** (2011) 6456.
(2) C.-W. Nan *et al.*, *Materials Science and Engineering*, **B10** (1991) 99.
(3) Chandra S. Ray *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 865.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E02

高配向性熱分解黒鉛における溶媒和リチウムイオン共挿入挙動と表面被膜の関係

○稲生朱音，福塚友和，宮原雄人，宮崎晃平，安部武志（京大院工）

Influence of surface film on co-intercalation reaction of solvated-lithium ion at highly oriented pyrolytic graphite
Akane Inoo, Tomokazu Fukutsuka, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池（LIB）の黒鉛負極上に形成される表面被膜（Solid electrolyte interphase；SEI）は安全性やサイクル特性などに対し重要な役割を果たす。SEI が溶媒和リチウムイオンの挿入を抑制し、リチウムイオンのみの挿入を進行させると考えられているが、なぜ SEI がそのような機能を有するのかなど詳細は分かっておらず、さらなる研究が不可欠である。原子間力顕微鏡により炭酸エチレン（EC）系電解液中で形成された SEI に関して、EC 由来の SEI に比べ炭酸ビニレン（VC）由来の SEI は薄く、硬いなど、SEI 原料により厚みや緻密性が異なることが報告されている [1, 2]。しかし、その性質と溶媒和リチウムイオンの挿入抑制との関係など詳細はわかっていない。一方、溶媒にモノグライム（G1）を用いた場合は炭酸エステルと異なり溶媒和リチウムイオンの挿入が明確に見られる[3]。すなわち、G1 を用いた溶媒和リチウムイオンの挿入挙動に対して SEI の影響を調べることで SEI の機能に関しての知見が得られると考えた。本研究では、高配向性熱分解黒鉛（HOPG）上に種々の添加剤を加えた EC 系電解液中で SEI を形成させ、リチウムイオンの共挿入挙動を調べた。

２．実験

作用極に HOPG または天然黒鉛（SNO-15）を用いた合剤電極、対極と参照極にリチウム金属を用いた三極式セルを構築した。以降の電位はリチウム金属基準で示す。電解液は 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+DEC(1:1 by vol.)とこれに 3 wt%の VC を加えたものを用い、サイクリックボルタンメトリーを 0–3.0 V、0.1 mV s^{-1} で 3 サイクル行い SEI を形成した。その後、電解液を 1 mol dm^{-3} $LiCF_3CO_3$/G1 に入れ替え、サイクリックボルタンメトリー（1.0–3.0 V、 0.1 mV s^{-1}）により共挿入挙動を調べた。

３．結果および考察

Figure 1 に $LiCF_3CO_3$/G1 中で得られた HOPG のサイクリックボルタモグラム（CV）を示す。SEI なしでは、約 1.2 V から大きな還元電流が流れ、溶媒和リチウムイオンの共挿入反応が進行した。また、VC なしで SEI を形成した場合は共挿入開始電位が低くなり、電流も低下した。さらに VC から SEI を形成した場合、さらに低い電位と小さな電流となった。すなわち、SEI の違いで G1 溶媒和リチウムイオンの共挿入挙動が大きく異なることが分かった。さらに合剤電極での違いを調べた。Figure 2 に $LiCF_3CO_3$/DME 中で得られた合剤電極の CV を示す。HOPG と異なり、VC から SEI が形成すると共挿入反応が明確に抑制されたことが分かった。これは合剤電極の方が HOPG より VC からの SEI 形成が進行しやすいことを示唆している。つまり、VC 由来の SEI には EC 由来の SEI よりもリチウムイオンの共挿入を抑制する効果が大きいことがわかった。

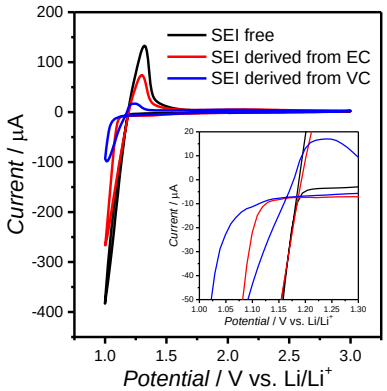


Fig. 1. Cyclic voltammograms of HOPGs in 1 mol dm^{-3} $LiCF_3CO_3$/G1.

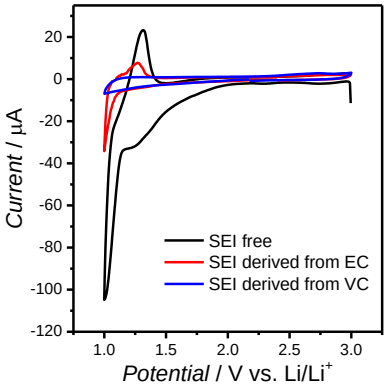


Fig. 2. Cyclic voltammograms of graphite composite electrodes in 1 mol dm^{-3} $LiCF_3CO_3$/G1.

参考文献

(1) Y. Domi et al., *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 25484.
(2) Y. Domi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) A1292.
(3) T. Abe et al., *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1120.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E03

その場ラマン分光法による黒鉛合剤電極内電解液の解析(2)

○塩田隆人，宋熹燁，福塚友和，宮原雄人，宮崎晃平，安部武志（京都大）

In situ Raman investigation of electrolyte solutions in the graphite composite electrodes (2)

Ryuto Shiota, Hee-youb Song, Tomokazu Fukutsuka, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．緒言

リチウムイオン電池黒鉛負極ではリチウムイオン挿入反応はリチウム金属基準で 0.25 V 以下で起こるため、このような還元性の高い状態では有機電解液の還元分解が熱力学的には進行するはずである。しかし炭酸エチレン（EC）のような溶媒を用いると初回充電時に電解液の還元分解生成物が黒鉛表面に電子伝導性を持たないがリチウムイオン伝導性は有する表面被膜（SEI）を形成する。一方、炭酸プロピレン（PC）を用いた場合は溶媒和リチウムの共挿入と黒鉛の剥離が進行し続け、良好な SEI が形成されず充電反応が進行しない[1)]。しかし PC を用いた電解液では濃度を 3.27 mol kg^{-1} まで上げることで溶媒和リチウムの溶媒和数が 4 から 2 へ低下させること[2)]やグライム系溶媒を添加し PreSEI を形成すること[3)]で黒鉛にリチウムイオンが挿入可能になることが報告されている。一方 EC は溶媒和数が 4 であっても黒鉛へリチウムイオンが挿入可能でありバルクの溶媒和数のみでリチウム挿入反応の可否を説明することはできない。そこで電気二重層が存在する電極電解液界面に焦点を当て、黒鉛合剤電極内部の電解液の構造をその場ラマン分光法により調べたところ、1 mol dm^{-3} の EC 系電解液やグライム系溶媒を添加した PC 系電解液では 1 mol dm^{-3} の PC のみを用いた電解液と異なり SEI 形成時に電極近傍で電解液の構造変化が起こることを見出した[3,4)]。これは界面ではリチウム塩の濃厚化現象に類する変化が進行していると考え、本研究では濃厚 PC 系電解液の充放電時の黒鉛電極近傍での構造変化との関係をその場ラマン分光法により調べることを目的とした。

２．実験

作用極に天然黒鉛の合剤電極、対極と参照極にリチウム金属、電解液には 4 mol kg^{-1} LiTFSA/PC を用い、その場ラマン分光測定用セルを構築し、37.2 mA g^{-1} の定電流で充放電測定を行いながら、測定時間 80 秒、積算回数 5 回の条件下で焦点を黒鉛合剤内部に合わせてその場ラマン分光測定を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に 4 mol kg^{-1} LiTFSA/PC 中での初回充電時の黒鉛電極の電位プロファイルを示す。1 mol dm^{-3} 程度の PC 系電解液中では充電時に 1 V vs. Li^+/Li 付近で電位が一定となり黒鉛の剥離のみが進行する[3)]のとは異なり、濃厚 PC 系電解液中では充電に伴い黒鉛の電位は 0 V まで電位が低下していった。このことからその場ラマン分光測定用セルを用いた場合でも、濃厚化させることにより PC 系電解液中で良好な SEI を形成することが示唆された。Figure 2 に初回充電時の各電位でのラマンスペクトルを示す。742 cm^{-1} のピークがフリーの $TFSA^-$アニオン、747 cm^{-1} 付近のピークはリチウムイオンと相互作用を持つ $TFSA^-$アニオンのものに帰属される。測定開始時の 2.89 V ではリチウムイオンが配位した $TFSA^-$アニオンのピークが確認された。電位を SEI 形成電位付近である 1 V 以下まで下げるとフリーのアニオンのピーク強度が大きくなり、さらにリチウムイオン挿入電位まで電位が下がると、フリーのアニオンのピークがリチウムイオンと相互作用を持つアニオンのピークより大きくなった。このことから、高濃度のリチウム塩を溶解させた PC 系電解液でも初回充電中に SEI 形成時やリチウムイオン挿入時に合剤電極近傍で電解液の構造変化が起こっていることが示唆された。1 mol dm^{-3} の電解液との相関については当日報告する。

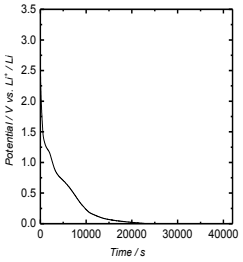


Fig. 1 Potential profiles of SNO-15 in 4 mol kg^{-1} LiTFSA/PC during the 1st reduction process.

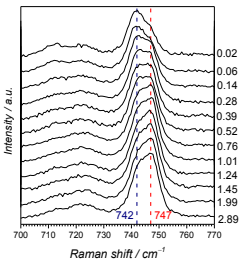


Fig. 2 In situ Raman spectra of 4 mol kg^{-1} LiTFSA/PC in the vicinity of the graphite composite electrode.

(1) D. Aurbach et al., *J. Power Sources*, **68**, 91(1997).
(2) S.-K. Jeong et al., *J. Power Sources*, **175,** 540 (2008).
(3) H.-Y. Song et al., *PhysChemChemPhys,* **18**, 27486 (2016).
(4) 塩田ら、電気化学会第 85 回大会、1C04 (2018)

謝辞 本研究の一部は科研費（16H04216）により行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E04

中性子回折によるグラファイト負極のオペランド構造解析

○高木繁治[1]，藤本宏之[1]，中貴弘[1]，米村雅雄[2]，松永利之[1]，右京良雄[1]，
福永俊晴[1]，安部武志[1]，小久見善八[1]，松原英一郎[1]
（京大[1]，高エネ研[2]）

Operando Structure Analysis of Graphite Electrode by Neutron Diffraction

Shigeharu Takagi[1], Hiroyuki Fujimoto[1], Takahiro Naka[1], Masao Yonemura[2], Toshiyuki Matsunaga[1], Yoshio Ukyo[1], Toshiharu Fukunaga[1], Takeshi Abe[1], Zempachi Ogumi[1], and Eiichiro Matsubara[1] (Kyoto University[1], KEK[2])

１．目的

電気自動車の普及を促進させるため、２次電池の更なる容量向上、低温特性向上、高率充放電特性向上が課題とされている．これらの電池性能を向上させるために、リチウムイオン電池のリチウム挿入脱離メカニズム解明が必須となり、温度を変えた際の電池反応状態解析が重要となる．そこで今回、中性子回折を用いてグラファイト負極のオペランド構造解析を行う．

２．実験

銅集電箔上に塗布したグラファイト極を作製、対極 Li を用いて単セルを作製した．電解液に 1mol/L の $LiPF_6$ を溶解させた EC/EMC=3/7（vol%）を用い、単セルを作製した．中性子回折測定は、J-PARC MLF BL09 (SPICA)[1] を用いた．単セルは RT において２サイクルの前処理（エージング処理）を行い、CC(0.1C)-CV(0.05V)にて充電（Li 挿入）を行った後、RT と 0℃において、0.05C(カットオフ電圧：2.5V）にて放電（Li 脱離）反応解析を行った．また、充放電時の充放電曲線から、dQ/dV 曲線を求め、dQ/dV ピークとの対応の解析を行った．

３．結果および考察

開発した温度制御可能な低温制御治具を Fig.1 に示す．この低温制御治具により、低温から室温までの温度制御を可能とできた．

RT におけるグラファイト負極の放電時（Li 脱離過程）の中性子回折結果を Fig.2 に示す．Fig.2 に示されるように、Li 脱離過程で、LiC_6（d 値: 3.7Å付近）から LiC_{12}（d 値: 3.5Å付近）を経て、C（d 値: 3.35Å付近）へ変化する様子が明瞭に確認でき、グラファイトのステージ構造変化を明確に確認できた．

充放電曲線から求めた dQ/dV 曲線を Fig.3 に示す．Fig.3 に示されるように、ステージ 2 以降において 0℃と RT におけるステージ構造変化に違いがあることが示唆された．また、dQ/dV と合わせた充放電時のオペランド構造解析が可能であることを確認できた．

当日は、0℃におけるグラファイト負極の放電時（Li 脱離過程）の中性子回折パターン、また SOC に対する中性子回折パターンの変化を示し、低温と室温との差異を解析、低温の電池性能との関連についても報告する．

Fig.1. Variable temperature attachment for *operando* structure analysis.

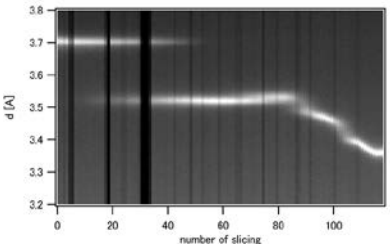


Fig.2. *Operando* neutron diffraction patterns of lithium-intercalated graphite (at room temperature).

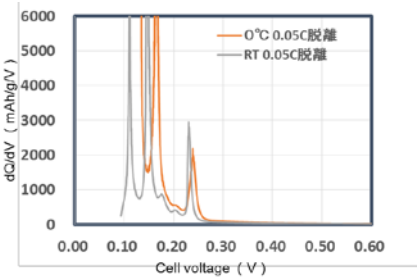


Fig.3. The dQ/dV curve in case of Li de-intercalation (at room temperature and 0℃).

謝辞

本研究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）において得られた成果であり、関係各位の皆様に深く感謝致します．

参考文献

(1) M. Yonemura *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* 502 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション2（一般講演2）

2018年9月25日(火) 10:00 ～ 11:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1E05] 密度汎関数理論と溶液理論を用いたグラファイト/溶液界面における Li挿入・脱離のシミュレーション

○春山 潤[1]、池庄司 民夫[1]、大谷 実[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:00 ～ 10:15

[1E06] リチウムイオン電池の負極特性に及ぼすケイ素含有多孔質炭素調製法の影響

○川口 諒[1]、山口 同通[1]、喜多條 鮎子[1]、藤井 健太[1]、森田 昌行[1]、吉本 信子[1] （1. 山口大学）

10:15 ～ 10:30

[1E07] 高密度高配向 CNTシートを用いたリチウムイオン電池負極の開発

○後藤 良輔[1]、浅生 智也[1]、苅田 基志[1]、中野 貴之[1]、井上 翼[1]、田中 康隆[1] （1. 静岡大学大学院）

10:30 ～ 10:45

[1E08] Ionic liquid tagged polymer as a binder material for Li-ion batteries

○Pindi Jayakumar Tejkiran[1]、Badam Rajashekar [1]、Matsumi Noriyoshi [1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1E05

密度汎関数理論と溶液理論を用いたグラファイト/溶液界面における Li 挿入・脱離のシミュレーション

○春山潤，池庄司民夫，大谷実（産総研）

Li Insertion/Desorption Simulation at Graphite/Solution Interfaces Using Density Functional Theory Calculations Combined with Implicit Solvation Theory

Jun Haruyama, Tamio Ikeshoji, and Minoru Otani (AIST)

１．目的

リチウムイオン電池(LIB)はエネルギー密度や充放電回数などの優れた特性から携帯機器や電気自動車などに広く利用されている．一般的な LIB の主なセル抵抗は電極/電解液界面の電荷移動抵抗に起因することが電気化学インピーダンス(EIS)法を用いた測定で示されている [1]．従って，LIB またはよりエネルギー密度の高い革新型蓄電池を電気自動車などに利用する場合，電荷移動反応のメカニズムを明らかにし，その活性化障壁を小さくすることが急速な充放電などを実現するために必要である．本研究では電極/電解液界面における電荷移動抵抗を制御するための基礎として，密度汎関数理論と溶液理論を組み合わせた方法を用いて電極/溶液界面における Li 挿入・脱離の微視的なシミュレーションとその反応過程の解析を行い，活性化障壁・反応の遷移状態等を計算科学的な観点から明らかにすることを目的とした．

２．実験

密度汎関数理論における有効遮蔽媒質(ESM)法と溶液理論における Reference Interaction Site Model (RISM)を組み合わせた方法(ESM-RISM 計算 [2])を用いて電極/電解液界面の電荷移動過程を扱った．すなわち，電極の電子状態は ESM 法による量子力学(QM)計算で，電解液は RISM による古典的な分布関数で表現する近似を導入した．電極・電解液として一般的に使用されているグラファイト(Li_xC_6)・1 M $LiPF_6$ EC 溶液をそれぞれ用意した．図 1. (a)に今回計算した Li_xC_6 | 1 M $LiPF_6$ EC 界面の一例と Li イオンの挿入・脱離反応として仮定した Li 移動経路を示した．

３．結果および考察

反応経路に沿って電子の化学ポテンシャル μ を一定に保つように ESM-RISM 計算を行ったところ，反応の始状態と終状態で電子数の変化はほぼ 1 になった．すなわち，Li 挿入・脱離反応の計算は電荷移動過程とみなせることが確かめられた．次に，異なる μ で ESM-RISM 計算を行い，系のグランドポテンシャル Ω を反応座標の関数として求めた．その中で，始状態と終状態の Ω が等しくなる μ を探索した．この条件を与える μ は電荷移動過程の平衡電位に対応しており，図 1. (b) に示すようにこの平衡電位での反応プロファイルの活性化障壁は 0.59 eV と求められた [3]．これは EIS 法により得られた値(0.6 eV 程度 [1])とよく一致している．発表では遷移状態における電解液の電荷分布などの解析と，活性化障壁・平衡電位の表面電荷等についてグラファイト表面の傾き角や Li 組成比を変化させて得られた結果を紹介し，その性質・振る舞いについて仕事関数などを用いた考察を行う．

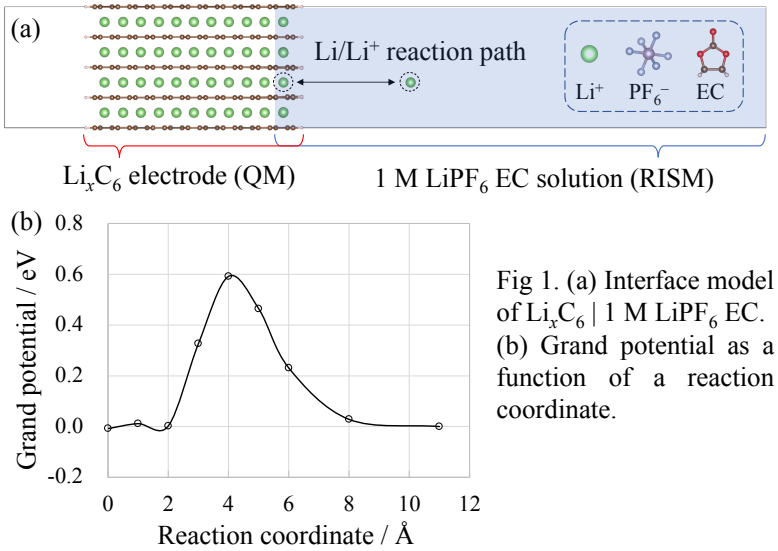


Fig 1. (a) Interface model of Li_xC_6 | 1 M $LiPF_6$ EC. (b) Grand potential as a function of a reaction coordinate.

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．

(1) T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1120 (2004); K. Xu, A. von Cresce, and U. Lee, *Langmuir* **26**, 11538 (2010). (2) S. Nishihara and M. Otani, *Phys. Rev. B* **96**, 115429 (2017). (3) J. Haruyama, T. Ikeshoji, and M. Otani, *J. Phys. Chem. C* **122**, 9804 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E06

リチウムイオン電池の負極特性に及ぼすケイ素含有多孔質炭素調製法の影響

○川口諒，山口同通，喜多條鮎子，藤井健太，森田昌行，吉本信子（山口大学）

Effect of synthesis method for silicon-containing porous carbon on electrochemical properties for lithium ion battery

Ryo Kawaguchi, Tomomichi Yamaguchi, Ayuko Kitajou, Kenta Fujii, Masayuki Morita, Nobuko Yoshimoto
(Yamaguchi Univ.)

１．目的

現行のリチウムイオン電池(LIB)の負極活物質として黒鉛が用いられているが、更なる高エネルギー密度化に向け、4200 mAh g^{-1} と大きな理論容量を有するケイ素(Si)を負極として利用することが検討されている。しかし、Si と Li の合金化反応が進行する際に、大きな体積変化を生じることからサイクル寿命に懸念がある。この課題に対し、当研究室では α-シクロデキストリン の熱分解で得られる多孔質炭素と Si ナノ粒子を複合化することにより、Si 負極のサイクル寿命の改善を試みてきた[1]。しかし、この手法では包接化合物が部分的に凝集し、多孔質炭素内での Si ナノ粒子の分散性が低いことから、サイクル寿命の向上には至っていない。そこで本研究では 多孔質炭素中の Si ナノ粒子の分散性を改善するため、多孔質炭素-Si ナノ粒子複合物の合成条件の最適化及び、得られた複合物の負極特性について評価した。

２．実験

Si ナノ粒子を取り込んだ包接化合物は、α-シクロデキストリンを溶解させたイオン交換蒸留水に、所定量の Si ナノ粒子（平均粒子径 100 nm）を分散した後、界面活性剤（SA）を加え調製した。これをろ過乾燥して得られた沈殿物を Ar 雰囲気化下で 1000 ℃、10 時間焼成することで多孔質炭素−ケイ素複合物（Si/CyDC-SA）を得た。試験電極は、導電補助剤と結着剤を混合してスラリーを調製し、銅箔上に塗布したものを用いた。負極特性は、対極として金属リチウムを備えた 2032 サイズのコインセルを用いて評価した。なお、電解液には、5 wt%のフロロエチレンカーボネート（FEC）と 1 mol dm^{-3} 濃度の $LiPF_6$ を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液を用いた（$LiPF_6$/EC+DMC+FEC）。

３．結果および考察

α-シクロデキストリン(CyDC)のみと、界面活性剤を添加した (CyDC-SA)ものをそれぞれ炭化処理した試料の SEM イメージを Fig. 1 に示す。その結果、CyDC の表面形態は平坦であるのに加え、一部結晶化しているような形状が見られた。これは炭化処理の過程でグラファイト化したものと推測される。一方、CyDC-SA の表面は階層構造であり、多数の空隙を有している形状を示していることから SA 添加が炭素試料の表面積増加に効果的であることが明らかとなった。この構造が Si の体積膨張に起因する応力の緩和に寄与するものと期待し、Si ナノ粒子を添加した CyDC-SA (Si/CyDC-SA) を炭化処理した試料を調製した。Fig. 2 に得られた Si/CyDC-SA 電極の定電流充放電試験の結果を示す。また、比較として CyDC-SA 電極の充放電プロファイルも示している。CyDC-SA 電極の初回放電容量は 294 mAh g^{-1} であるのに対し、Si/CyDC-SA 電極では 0.5 V 付近に Si の反応電位と考えられる電位プラトーが観測され初回放電容量は 556 mAh g^{-1} であった。すなわち炭素のみである CyDC-SA よりも Si/CyDC-SA では Si の添加効果により初回放電容量が大きく増加することが明らかとなった。また多孔質炭素と複合化することによるサイクル寿命の改善についても確認しており、当日は Si/CyDC-SA の調製条件とサイクル寿命の関係を詳細に議論する。

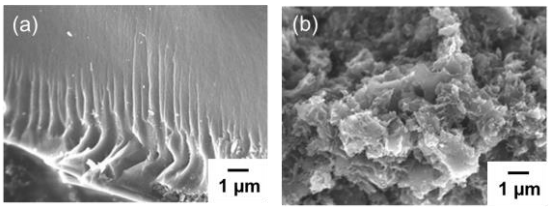


Fig. 1 SEM images of the obtained porous carbon from (a) CyDC, (b) CyDC-SA.

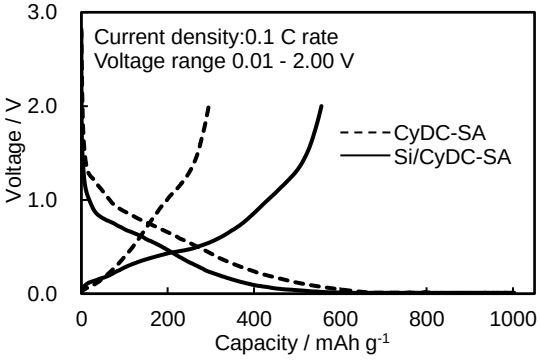


Fig. 2 Charge/discharge profiles of CyDC-SA and Si/CyDC-SA electrodes at a rate of 0.1 C between 0.01 V – 2.00 V.

参考文献 (1) 寶澤　諒、他，第 55 回電池討論会　3A20，(2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E07

高密度高配向 CNT シートを用いたリチウムイオン電池負極の開発

○後藤 良輔，浅生 智也，苅田 基志，中野 貴之，田中 康隆，井上 翼（静大院工）

The development of lithium ion battery anode with highly dense and aligned CNT sheet

Ryosuke Goto,Tomoya Asao,Motoyuki Karita, Takayuki Nakano,
Yasutaka Tanaka,Yoku Inoue (Shizuoka Univ.)

１．目的

カーボンナノチューブ(CNT)とは炭素原子が六角形に配置されたグラフェンを筒状に巻いた物質であり、直径は数 nm～100 nm 程度、長さは数十 μm～10 mm 程度の円筒状の炭素の結晶である。CNT は導電性が高く軽量であり、層状物質であることからリチウムイオン電池の負極や導電助剤への応用の期待が高い。本グループでは化学気相堆積(CVD)法を用いて紡績性を持つ CNT フォレストを合成し、乾式紡績して作製した高密度かつ高配向の CNT シートについて報告してきた[1]。本研究では CNT シートをバインダーや導電助剤、金属集電体を必要としない自立電極としてリチウムイオン電池の負極に応用した。

２．実験

CNT 合成には触媒となる鉄ナノ粒子の前駆体として $FeCl_2$ 粉末を用いた。原料ガスには C_2H_2 を用いて SiO_2/Si 基板上に合成した。紡績性 CNT フォレストからウェブを巻き取ることでシート状に加工し、電極として用いた。電解質に 1 M $LiPF_6$ in EC/EMC(1:1)V/V を使用し、CNT シートを正極、リチウム箔を負極としたハーフセルを作製し、CV 測定や充放電測定を行って CNT シート電極の特性を評価した。さらに CNT 高温熱処理や電解質添加剤の効果を検証した。

３．結果および考察

合成した CNT フォレストの SEM 像を Figure.1(a)に示す。紡績性を有しており CNT フォレストから CNT ウェブとして引き出せていることがわかる。CNT の直径は約 30 nm である。CNT シートの作製の様子と表面 SEM 像を Figure.1(b)に示す。対極にリチウム箔を用いたコイン電池を作成し、充放電試験を 0.01～2.0 V の範囲で行った結果を Figure.2 に示す。安定したサイクルを示しており、50 サイクル目の放電容量は 184 mAh/g を示した。

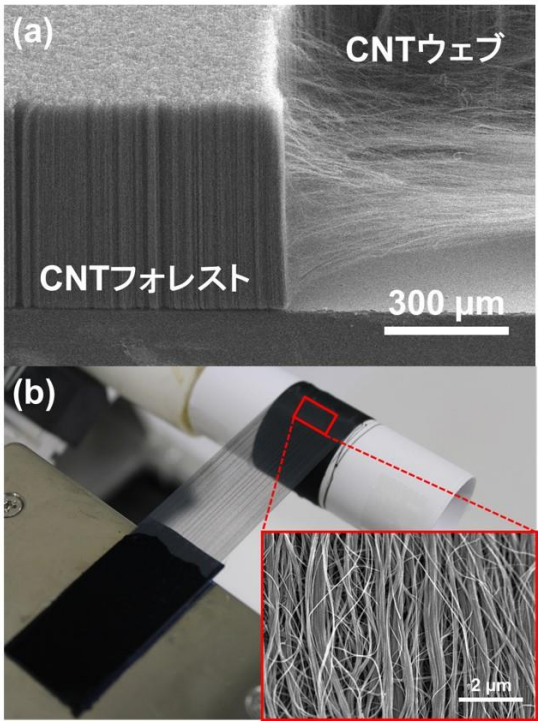


Fig.1 (a) SEM image of CNT forest and CNT web. (b) Fabricating an aligned CNT sheet and surface image of the CNT sheet.

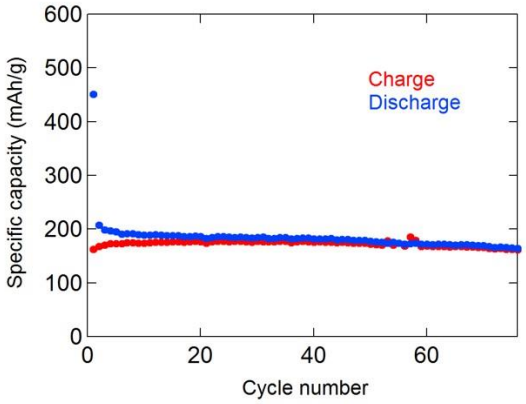


Fig.2 Charge/discharge cycle test.

(1) Y. Inoue, et al., Carbon, **49**, 2437-2443 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E08

Ionic liquid Tagged Polymer as Binder Material for Li-ion Batteries.

○Pindi Jayakumar Tejkiran[1], Badam Rajashekar[1], Matsumi Noriyoshi[1]（北陸先端科学技術大学院大学[1]）

Ionic Liquid Tagged Polymer as Binder Material for Li-ion Batteries.

Pindi Jayakumar Tejkiran,[1] Badam Rajashekar,[1] and Matsumi Noriyoshi[1] (Japan Advanced Institute of Science and Technology[1])

---

1. Introduction:

In the field of energy storage, lithium ion battery (LiB) technology has gained a considerable attention and a wide-ranging research has been undertaken to develop anode, cathode and the electrolyte. However, there is a limited amount of research that has been focused on developing novel binder materials, that form an integral part of any electrode composite utilized in batteries. Binders help on adhering of the electrode components with each other, as well as, onto the current collector, resulting in increased charge transfer, better stability and longer cyclability[1]. Poly(vinylidene fluoride) is the material of choice for almost all the commercially available LiBs due to its good electrochemical, chemical, thermal stability and other properties like good electrolyte absorption, adhesion to electrode material and the current collector. However, it suffers from major drawbacks like dissolution into non-aqueous electrolytes compromising the structural integrity of the electrode leading to capacity fade and short life cycle. Moreover, a fluorinated framework is an environmental threat and also it has been established that it forms fluorinated salt deposits on the electrode surface on long term cycling[1]. In this regard, the current work focusses on the development of polymerized ionic liquid (PIL) binder for LiBs. These materials reduce the charge transfer resistance by facilitating the ion movement at the electrode-electrolyte interface owing to the formation of the PIL/electrolyte nano-heterojunction[2].

2. Experiment:

Allylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide tagged polymer (PVBCAImTFSI) (Fig. 1(a)) was prepared by heating a solution containing allylimidazole and poly(vinylbenzyl chloride) solubilized in DMF followed by ion exchange reaction. The obtained polymer was characterized by NMR and IR spectroscopy. Coin cell LiBs were fabricated with graphite anodes made using the above polymer as binder. Cyclic-voltammetry (CV), dynamic electrochemical impedance spectroscopy (DEIS) and charge-discharge studies were carried out to evaluate the performance of the polymer as binder. The obtained results were compared with LiBs having graphite anodes made using PVDF as binder.

3. Results and Discussion:

Cyclic-voltammetry (Fig. 1(b)) studies were carried out in the potential range of 0.01-2.1V at a scan rate of 0.1 mV/S. It was found that the electrolyte degradation was considerably lesser than the conventionally used PVDF binder. Moreover, the over potential for the graphite anode with PVBCAImTFSI binder was found to be almost 0.1V lesser than that with the PVDF binder (as shown in Fig 1(b)). By charge-discharge studies, the cyclability of the LiBs were evaluated and was found that the LiBs with the PIL as binder exhibited enhanced cyclability as compared to the LiBs with PVDF as binder. The solid electrode interface (SEI) that forms with PVBCAImTFSI is expected to be thinner than that forms with PVDF as binder thus providing enhanced cyclability. Hence, the preliminary results indicate that synthesized PIL to be a better binder than the conventionally used PVDF.

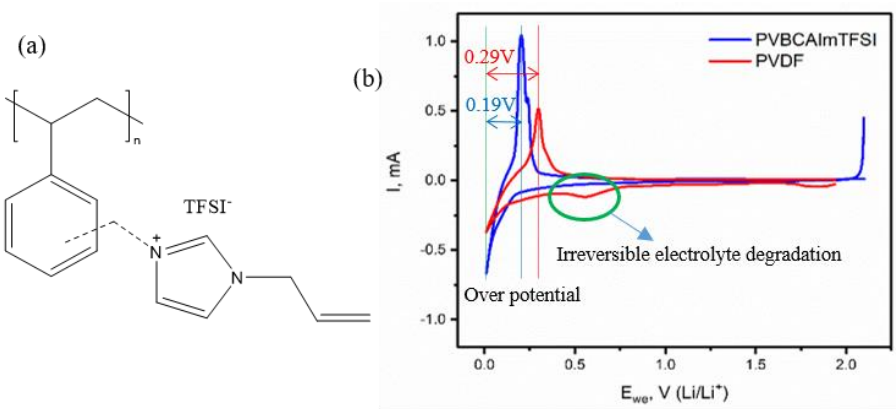


Fig. 1(a) Structure of PVBCAImTFSI, (b) Cycle 1 of CV with PVBCAImTFSI and PVDF as the binder in a graphite anode in 1 M LiTFSI/EC : DEC as the electrolyte at 0.1mV/S.

(1) S. G. Patnaik, R. Vedarajan and N. Matsumi, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 17909 (2017).
(2) K. Grygiel, J. S. Lee, K. Sakushi, M. Antonietti and J. Yuan, *ACS Macro. Lett*, **4**, 1312 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション3（一般講演3）

2018年9月25日(火) 11:00 ～ 12:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1E09] アークプラズマ堆積法を用いたSi系負極膜の合成、構造と電気化学特性評価

○畠 純一[1]、平山 雅章[1]、鈴木 耕太[1]、荒井 創[1]、菅野 了次[1] （1. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

[1E10] Li二次電池用Si電極の負極特性におよぼすSi粒子の結晶子サイズの影響

○杉本 海[1,3]、道見 康弘[2,3]、薄井 洋行[2,3]、坂口 裕樹[2,3] （1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター）

11:15 ～ 11:30

[1E11] 毬藻形状を有するTiO_2からなる電極のLi吸蔵ー放出特性

○田中 侑里[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、大谷 政孝[4]、小廣 和哉[4]、坂口 裕樹[2,3] （1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 高知工大環境理工）

11:30 ～ 11:45

[1E12] $Li_4Ti_5O_{12}$負極リチウムイオン二次電池のひずみイメージング

○水間 淳平[1]、永山 晶子[1]、中西 泰紀[1]、高田 啓二[1] （1. 関西大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1E09

アークプラズマ堆積法を用いた Si 系負極膜の合成、構造と電気化学特性評価

○畠純一，平山雅章，鈴木耕太，荒井創，菅野了次（東工大）

Structure and electrochemical properties of silicon anode synthesized by arc plasma deposition

Jun-ichi Hata, Masaaki Hirayama, Kota Suzuki, Hajime Arai and Ryoji Kanno

１．目的

高容量負極材料である Si は，Li 合金化による体積膨張収縮により活物質粒子が微粉化し，電子やイオンの導電経路が途切れることで容量が低下する．ナノ構造による体積膨張収縮の抑制[1,2]，導電助剤カーボンやイオン導電性物質との複合化[3,4]により導電経路を確保するとサイクル特性は改善される．一方，体積あたりの Si 含有量が小さくなることが課題である．本研究では，Si と Li を緻密に複合化させることで Si の利用率向上を目指した．ナノ粒子を高密度に堆積することが可能なアークプラズマ堆積(APD)法を用いて Si および Li-Si 複合体膜を合成し，構造と電気化学特性を調べた．

２．実験

Al_2O_3(0001)単結晶基板，Cu 箔(φ10)上にアークプラズマ堆積法により Si, Li-Si 膜を合成した．B-doped Si, Li-metal をターゲットに用い，基板温度は室温，チャンバー内圧力 3×10^{-4} Pa とした．ターゲットへの放電時の放電電圧 V，コンデンサ容量 C は Si: 100-150 V, 360 μF, Li: 100 V, 360 μF とした．Li の堆積レート 0.066 nm pulses^{-1}，Si の堆積レート 0.044 nm pulses^{-1} から，$Li_{1.4}$-Si となるよう放電回数(pulses)を制御した．得られた試料の構造は，XRR, XPS, AFM, TEM により評価した．電気化学特性は，2032 型コインセルを用いて，対極: Li, 電解液: 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC:DEC(3:7 vol.)とし電圧範囲 0.02-1.5 V(vs Li/Li$^+$)で充放電試験した．堆積レートから予測される含有 Si 量から，充放電容量(mAh g_{Si}^{-1})を算出した．充放電反応前後の電極構造を比較するため，サイクル後のセルを Ar 雰囲気グローブボックス内で分解し，SEM-EDX 観察した．

３．結果および考察

XRR, AFM および TEM より, Si および $Li_{1.4}$-Si 膜は厚さ 60 nm であり，空隙のない緻密な構造を有することがわかった．XPS スペクトルから Si 膜では，Si, SiC, SiO_x が存在した．$Li_{1.4}$-Si 膜では, Li-Si 合金は観測されなかったが, Si, SiO_x, Li-Si-O, Li_2CO_3 からなる複合体膜であった. ターゲットに含まれる C やチャンバー内の O を取り込んだためと考えられる．Fig. 1 に定電流充放電試験から得られたサイクル数に対する放電容量を示す．Si 膜は 130 サイクル目で 1286 mAh g_{Si}^{-1} まで容量が減少したのに対し，$Li_{1.4}$-Si 膜は 425 サイクル目でも 2776 mAh g_{Si}^{-1} を維持した. $Li_{1.4}$-Si 膜の体積あたりの放電容量は, 425 サイクル目で 347 μAh cm^{-2} μm^{-1} を示し，既報の Li-Si 膜（15 μm, 40 μAh cm^{-2} μm^{-1} @ 50th）に比べて優れた[5]．クーロン効率についても，$Li_{1.4}$-Si 膜は 425 サイクル目で 99.6%と高い値を示した．Ex-situ SEM-EDX から，Si 膜は充放電後に膜全体に亀裂が生じたが，$Li_{1.4}$-Si 膜は, 425 サイクル後も連続的な Si の分布が観測された．合成時に適切な量の Li-Si-O を含有した高密度な構造体を合成することで Si の容量維持率，活物質利用率を増大させることが可能であることを見だした．

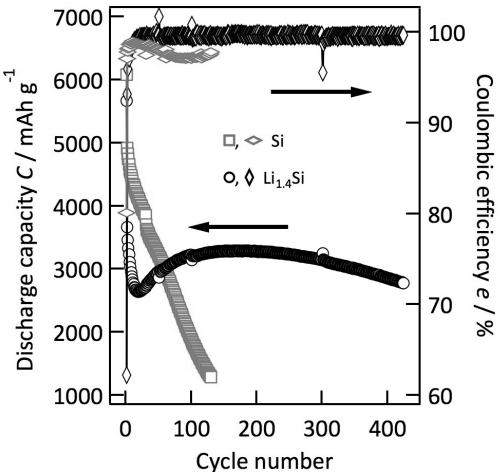


Fig. 1 Discharge capacity and coulombic efficiency of Si and $Li_{1.4}$-Si composite.

1. F. F. Cao, J. W. Deng, S. Xin, H. X. Ji, O. G. Schmidt, L. J. Wan and Y. G. Guo, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4415-4420.
2. H. Jia, P. Gao, J. Yang, J. Wang, Y. Nuli and Z. Yang, *Adv. Ener, Mater.*, 2011, **1**, 1036-1039.
3. S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S. Y. Chew and H. K. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11131-11138.
4. H. Takezawa, S. Ito, H. Yoshizawa and T. Abe, *Electrochim. Acta*, 2017, **229**, 438-444.
5. R. Lv, J. Yang, J. Wang and Y. NuLi, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 3868-3873.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E10

Li 二次電池用 Si 電極の負極特性におよぼす Si 粒子の結晶子サイズの影響

○杉本海 [1,3]，道見康弘 [2,3]，薄井洋行 [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]）
Effect of Silicon Crystallite Size on its Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries
Kai Sugimoto,[1,3] Yasuhiro Domi,[2,3] Hiroyuki Usui,[2,3] and Hiroki Sakaguchi[2,3]
(Graduate School of Sustainability Science[1] and Graduate School of Engineering[2], Center for Research on GSC[3], Tottori Univ.)

1．目的

現在，リチウム二次電池（LIB）は電気自動車や定置用電源などの応用に向けて，より一層のエネルギー密度の向上が求められている．Si は現行の LIB の負極活物質である黒鉛と比較して 10 倍もの高い理論容量（3600 mA h g^{-1}）を有するため次世代の活物質として大変有望である [1]．Si と Li との合金化は Li-poor な Li-Si 相が形成された後に，Li-rich な Li-Si 相が形成される [2]．この時 Si の体積が大きく膨張し，それにより生じる応力により電極が崩壊してしまう．このような欠点を改善すべく Si 粒子の結晶子サイズが異なる Si 電極の LIB 負極特性がこれまでに調べられてきているが [3]，結晶子サイズのみならず粒子サイズも同じではない Si 粒子を用いているため，負極特性の違いが両サイズのどちらに起因しているかは十分に明らかになっていない．本研究では同じ粒子サイズで結晶子サイズが異なる Si を用いて作製した電極の LIB 負極特性を調べた．

2．実験

粒子サイズがほぼ同じで結晶子サイズが異なる Si–30 および Si–80 粉末（Elkem 社提供）をガスデポジション法により銅箔基板上に製膜し電極を作製した（各数値は結晶子サイズを表す，また，Fig. 1 内に両サイズを示す）．いずれの電極も膜厚は約 2 μm に揃えた．これを試験極とし，対極に Li 箔を用いて二極式コインセルを構築した．電解液には lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) を *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA)に濃度 1 mol dm^{-3} (M)となるように溶解させたものを使用した．定電流充放電試験は電位幅 0.005－2.000 V vs. Li^+/Li, 初回の電流密度 0.360 A g^{-1} (0.1 *C*), 2 サイクル目以降の電流密度 1.44 A g^{-1} (0.4 *C*)の条件で，充電（Li 吸蔵）容量を 1000 mA h g^{-1} に規制して実施した．

3．結果および考察

Fig. 1 は結晶子サイズの異なる Si を用いて作製した電極のサイクル寿命を示す．いずれの電極も 1000 mA h g^{-1} の放電容量を 1000 サイクル以上維持する優れたサイクル寿命を示したが，結晶子サイズの小さい Si (Si–30) の方が 200 サイクル以上長寿命であった．この寿命の違いは充放電反応にともなう相転移挙動の違いにあると考えられる．それを明らかにするために放電曲線の微分容量プロットの解析を行った．ここでは例として各電極の 800 サイクル時における結果を示す（Fig. 2）．ピーク分離の結果，0.3 および 0.5 V 付近にそれぞれ Li-rich および Li-poor な Li-Si 相からの Li 放出に由来するピークを確認できた [2]．結晶子サイズが大きい Si–80 電極において Li-rich 相は多く存在し，粒子内に大きな応力が発生するため Si–30 電極よりも早く電極崩壊が起きたと推察される．したがって，結晶子サイズが小さい Si–30 電極では充電時に Li-rich 相の形成が抑えられ，体積変化により生じる応力が軽減されたためサイクル寿命が向上したと考えられる．

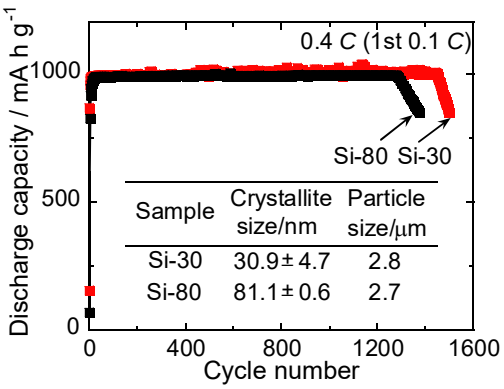


Fig. 1 Cycling performance of Si–30 and Si–80 electrodes in 1 M LiFSA/Py13–FSA under a charge capacity limit of 1000 mA h g^{-1}.

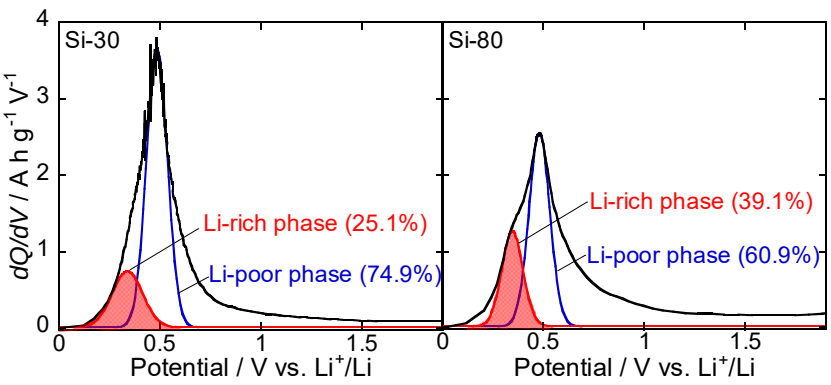


Fig. 2 dQ/dV plot of Si-30 and Si-80 electrodes for the discharge reaction at the 800th cycle.

(1) K. Yamaguchi, Y. Domi, H. Usui, T. Itoh, and H. Sakaguchi *et al.*, *J. Power Sources*, **338** (2017) 103–107.
(2) K. Ogata, E. Salager, C. P. Grey *et al.*, *Nat. Commun.*, **5** (2014) 3217.
(3) M. Gauthier, D. Mazouzi *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **6** (2013) 2145–2155.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E11

毬藻（まりも）形状を有する TiO_2 からなる電極の Li 吸蔵－放出特性

○田中侑里[1,3]，薄井洋行[2,3]，道見康弘[2,3]，大谷政孝[4]，小廣和哉[4]，坂口裕樹[2,3]
（鳥取大学持続性科学[1]，鳥取大院工[2]，鳥取大 GSC 研究センター[3]，高知工大環境理工[4]）

Li insertion-extraction properties of TiO_2 electrodes with MARIMO structure
Yuri Tanaka,[1,3] Hiroyuki Usui,[2,3] Yasuhiro Domi,[2,3] Masataka Ohtani,[4] Kazuya Kobiro,[4] and Hiroki Sakaguchi[2,3]
(Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[2] Center for Research on GSC, Tottori Univ.,[3] School of Environmental Science and Engineering, Kochi Univ. of Tech.[4])

１．目的

現在，リチウム二次電池の負極に高い安全性と優れたサイクル特性を有する $Li_4Ti_5O_{12}$ が一部採用されている．しかしながら，コストが高いという問題点を抱えている．これに対し当グループでは，$Li_4Ti_5O_{12}$ の 10 分の 1 以下の低いコストで入手できる TiO_2 を用いた負極の開発を行っている．特にルチル型 TiO_2 に着目しており，その形態を制御するとともに Nb のドープを行うことで，負極性能が飛躍的に改善されることをこれまでに見出してきた[1,2]．これは，TiO_2 粒子の内部にまで容易に Li が吸蔵されるようになったことに加え，その電子伝導性が向上したためと考えられる．本研究では同様の効果を期待して，特徴的な毬藻形状を有する TiO_2 を用いて電極を作製し，その Li 吸蔵－放出特性を調べた．ここではアナターゼ型のものについてのみ報告する．

２．実験

負極活物質として，ソルボサーマル法で合成した毬藻状アナターゼ型酸化チタン（MARIMO TiO_2）を使用した．また，7 at.%の Nb をドープしたもの（Nb-doped MARIMO TiO_2）も用いた．これらを Acetylene black（15 wt.%），Carboxymethyl cellulose（10 wt.%），Styrene-butadiene rubber（5 wt.%）とともに混合し，Cu 箔上に塗布することで合剤電極を得た．塗工量は 1.0 mg cm^{-2} 程度とした．これらの合剤電極を試験極とし，対極に Li 金属を用いた 2032 型二極式コインセルを構築した．電解液には Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide/propylene carbonate（LiTFSA/PC）を使用した．定電流充放電試験を電位範囲 1.000−3.000 V vs. Li^+/Li，電流密度 335 mA g^{-1}（1 *C*），温度 303 K の条件で実施した．

３．結果および考察

Fig. 1 は，Nb-doped MARIMO TiO_2 の電子顕微鏡写真を示す．毬藻状の TiO_2 は，5−10 nm 程度のナノ粒子の凝集体であり，粒子間隙に数 nm のサイズの細孔を持つことが確かめられた．その比表面積測定の結果，毬藻状の TiO_2 は市販のものの 20 倍以上に相当する 200−400 m^2 g^{-1} もの大きな比表面積を有することがわかった．Fig. 2 は毬藻状 TiO_2 からなる電極の長期サイクル性能を示す．比較として，実用化された実績を有する $Li_4Ti_5O_{12}$ 電極の結果も併せて示す．MARIMO TiO_2 を用いた電極は，市販の TiO_2 からなる電極よりも高い放電容量を示すことがわかった．これは，毬藻形状の細孔の内部にまで電解液が浸み込むことで，Li との反応場が増えたためと推察される．これに対し，Nb-doped MARIMO TiO_2 電極では期待した通りさらなる容量の増加が認められ，1000 サイクルにもわたり $Li_4Ti_5O_{12}$ 電極に匹敵する高い性能が得られることが明らかとなった．これは，Nb のドープにより TiO_2 の電子伝導性が向上することで，電極の集電性が大幅に改善されたためと考えられる．

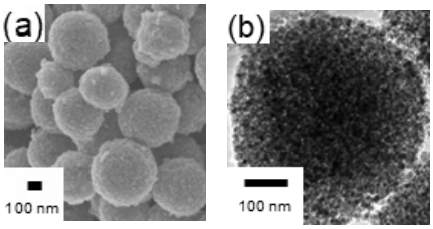


Fig. 1 (a) SEM image of Nb-doped MARIMO TiO_2 powder, (b) Transmission electron microscopic image of Nb-doped MARIMO TiO_2 particle.

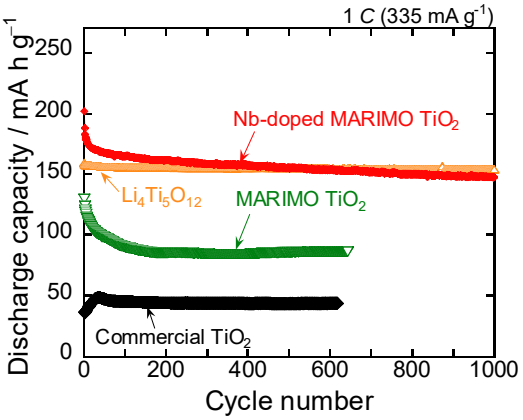


Fig. 2 Dependence of discharge capacity on cycle numbers for Nb-doped MARIMO TiO_2 electrode in 1.0 M LiTFSA/PC electrolyte.

(1) H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 6567.
(2) H. Usui, Y. Domi, S. Yoshioka, K. Kojima, H. Sakaguchi, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4** (2016) 6695.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E12

$Li_xTi_5O_{12}$ 負極リチウムイオン二次電池のひずみイメージング

○水間 淳平，永山 晶子，中西 泰紀，高田 啓二（関西大）

Strain-Imaging of a LTO anode in a Li-Ion Battery
Jumpei Mizuma, Akiko Nagayama, Taiki Nakanishi, Keiji Takata, (Kansai Univ.)

１．目的

我々は、リチウムイオン移動に起因する微小なひずみを、きわめて高い空間分解能を持つ走査型プローブ顕微鏡（SPM）で検出しイメージングする計測法を試みている。これにより、充放電に伴うイオン伝導等の現象を、非破壊高分解能で観察できる。

まず、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化が大きいグラファイト負極を計測対象とし、次に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を観察した。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思われた。しかし、粒間では、ほぼ一様な大きさのひずみを検出した。このひずみの発生原因として、リチウムイオン濃度変化による電解液流動が挙げられる。

活物質層中の電解液流動は、充放電によるリチウムイオン吸蔵放出を円滑に行い、大きいエネルギー密度を確保するために重要である。

我々は、この現象についての研究を進めている。コバルト酸リチウム同様に体積変化が極めて小さいチタン酸リチウム負極材料についての計測結果を示す。

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、負極側の銅集電板表面を原子間力顕微鏡（AFM）で走査し、表面形状と同時に負極の体積変化をイメージングした。

電池の構成は一般的なものである。負極は、銅集電板にチタン酸リチウムを塗工したものである。正極はアルミ集電板にコバルト酸リチウムを塗布した電極である。PP セパレータと一般的な電解液を使用した。

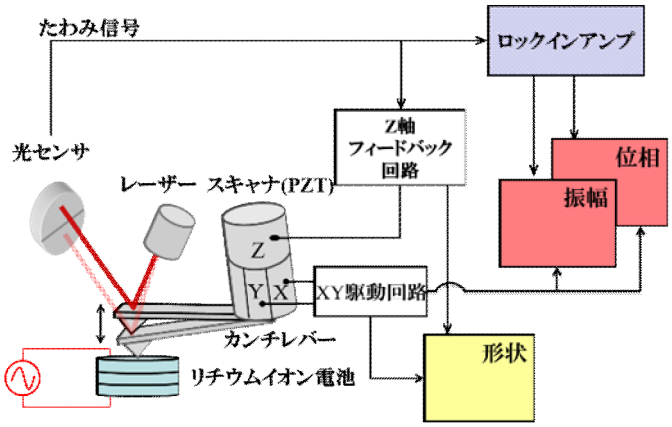


Fig. 1 ひずみイメージング概略図

３．結果および考察

試作したチタン酸リチウム塗工面を光学顕微鏡で観察すると、分散が十分でなく、いくぶんクラスター化していた。

インピーダンススペクトルでは、酸化還元反応を示す円弧と、拡散領域が明瞭に確認できた。そこで、拡散領域を含むいくつかの周波数でイメージングを行った。

Fig. 2 は、変調周波数500Hzでのひずみ像である。ひずみがほとんど検出されていない暗い領域と、ひずみが検出された明るい領域とに分かれている。これはコバルト酸リチウム正極のイメージングと同様である。両者に共通の特徴は、検出された歪の大きさが、ほぼ一定であるということである。この事実は、ひずみの発生原因が電解液流動であるという推論を支持している。

ひずみが検出されなかった暗い領域は、クラスター化したチタン酸リチウム粒子に対応していると考えている。画像の周波数依存性等について、当日報告する。

Fig. 2 チタン酸リチウム負極のひずみ像

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション4（一般講演4）

2018年9月25日(火) 13:00 ～ 14:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1E13] コロンバイト構造を有する TiO_2の充放電特性

○向 和彦[1]、山田 幾也[2] （1.（株）豊田中央研究所、2. 大阪府立大学大学院工学研究科）

13:00 ～ 13:15

[1E14] リチウム析出溶解反応におけるポリマー被覆効果の検討

○髙木 圭将[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、堀野 秀幸[1]、松本 充博[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

13:15 ～ 13:30

[1E15] マイクロ電極を利用したリチウム金属の電析・溶解反応の研究

○西川 慶[1]、篠田 啓介[1]、金村 聖志[2] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 首都大学東京）

13:30 ～ 13:45

[1E16] 配向性を制御した多孔質 TiO_2(B)/グラフェン電極の創製

○長谷 樹[1]、坂田 日和[1]、滝本 大裕[2]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大学大学院、2. 信州大学環境・エネルギー材料科学研究所、3. 信州大学繊維学部）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1E13

コロンバイト構造を有するTiO$_2$の充放電特性

○向和彦[1]，山田幾也[2]（（株）豊田中央研究所[1]，大阪府立大学[2]）

Electrochemical Properties of Columbite-Type TiO_2
Kazuhiko Mukai,[1] and Ikuya Yamada[2] (Toyota Central R&D Labs., Inc,[1] Osaka Prefecture University[2])

１．目的

二酸化チタンTiO$_2$は常圧でアナターゼ（正方晶$I4_1/amd$, A-TiO$_2$），ルチル（正方晶$P4_2/mnm$, R-TiO$_2$），ブルッカイト（$Pcab$）等，様々な多形を有する（図 1）[1]．一方、数GPa以上の高圧下ではコロンバイト（斜方晶$Pbcn$, C-TiO$_2$）及びバデライト（単斜晶$P2_1/c$）に転移し，C-TiO$_2$は常圧で安定に存在できる[2]．そこで本研究では，結晶造と充放電特性の相関性を明らかにするため、高温・高圧下でC-TiO$_2$を合成し，その充放電特性を調べた．

２．実験

A-TiO$_2$またはR-TiO$_2$粉末をPtカプセルに封入し，200 から 1000°C、12 GPaの温度・圧力で処理した．得られた試料のキャラクタリゼーションを，粉末X線回折（XRD）測定，ラマン分光等で行い，非水電解液中での充放電特性を調べた．

３．結果および考察

A-TiO$_2$またはR-TiO$_2$は 400°C以上の温度でC-TiO$_2$に転移し，リートベルト解析により求めた格子定数は，a_o = 4.533(1) Å，b_o = 5.493(1) Å，c_o = 4.903(1) Åであった．図 2 に(a)A-TiO$_2$，(b)R-TiO$_2$，(c)C-TiO$_2$の充放電曲線を示す．A-TiO$_2$では初回の放電時に約 190 mAh/gの容量が得られたが、正方晶と斜方晶間の構造変化により[1]，充放電容量（Q_{recha}）がサイクルを繰り返すに従い低下した．またR-TiO$_2$では殆どQ_{recha}が得られなかった．一方，C-TiO$_2$では初回の放電容量こそA-TiO$_2$よりも少なかったが（約 100 mAh/g），その後安定したサイクル特性を示し，30 サイクル後でも約 70 mAh/g のQ_{recha}を保持していた[3]．ここでR-TiO$_2$とC-TiO$_2$の酸化物イオンは同じ充填形式であるが，TiO$_6$八面体間で形成される空隙がR-TiO$_2$では直線的であるのに対して、C-TiO$_2$ではジグザグである。従って両者の充放電特性の違いには，Liイオンの配位環境の違いが関与していることが示唆された[3,4]．

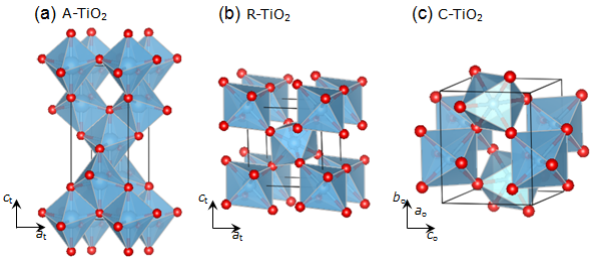


Fig. 1. Crystal structures of (a) A-TiO$_2$, (b)R-TiO$_2$, and (c)C-TiO$_2$.

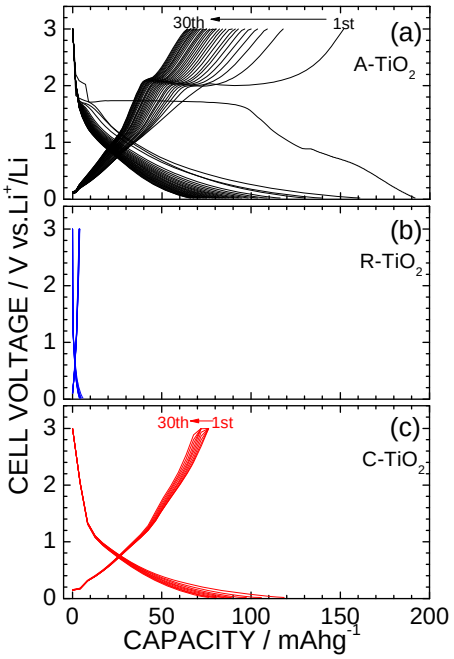


Fig. 2. Charge and discharge curves of nonaqueous lithium cells with (a) A-TiO$_2$, (b)R-TiO$_2$, and (c)C-TiO$_2$.

(1) M. Mancini et al., *J. Electrochem. Soc.* **157**, A164 (2010).

(2) T. Arlt et al., *Phys. Rev. B* **61**, 14414 (2000).

(3) K. Mukai and I. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A3590 (2017).

(4) K. Mukai and I. Yamada, *Inorg. Chem. Front.* in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E14

リチウム析出溶解反応におけるポリマー被覆効果の検討

○髙木 圭将、田港 聡、森 大輔、堀野 秀幸、松本 充博、今西 誠之（三重大院）

Investigation of polymer coating effect on deposition and dissolution for lithium metal anode

Keisuke Takagi, Sou Taminato, Daisuke Mori, Hideyuki Horino, Mitsuhiro Matsumoto and Nobuyuki Imanishi
(Mie Univ.)

１．目的

高エネルギー密度を実現できる次世代型二次電池としてリチウム−空気二次電池が注目されている。しかし、同電池におけるリチウム金属負極は、デンドライト状の析出や、不純物との副反応などの影響で安全性、サイクル特性が低い点に課題がある。そこで本研究では、電解液に安定でありリチウムイオン伝導性を有する架橋型のポリエチレングリコール（PEG）でリチウム負極表面を直接被覆する事で、上記の課題を解決し充放電特性の向上を目指した。本研究では、二元共重合ポリマーの組成比率を変え、架橋型ポリマーの被覆がリチウムの析出溶解反応に与える影響について報告する。

２．実験

被覆用ポリマーには、ポリエチレングリコールの一種である Poly(ethylene glycol)diacrylate (PEGDA、Sigma-Aldrich 製)と Poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate(PEGMA、Sigma-Aldrich 製)を用いた。

PEGDA と PEGMA を所定の比率で混合した後、架橋開始剤 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone(DMPA、東京化成)を加えて反応溶液を調製し、325 nm の UV 光照射によって架橋ポリマーを得た。合成したポリマーをアセトニトリルに浸漬させて、架橋していない PEG を除去することでゲル分率を算出した。試験電極は、リチウム金属に直接ポリマー溶液を塗布し、その後 UV 照射することで PEG 被覆リチウム電極を作成した。リチウム金属に塗布する二つのポリマーの組成比を変えることで様々な比率の被覆リチウム電極を作成し、被膜の組成比が析出溶解反応に及ぼす影響を調査した。測定に用いたセルの構成は PEG を被覆したリチウムを作用極とし、対極には未被覆のリチウムを用いた。セパレータには Polyethylene(PE)製を使用し、電解液には Lithium bis (fluorosulfonyl)imide (LiFSI、キシダ化学)を 1,2-Dimethoxyethane (DME、キシダ化学)に溶解し 1 mol dm^{-3} に調製した溶液を用いた。充放電サイクル特性は、TOSCAT-3100（TOYO SYSTEM 社製）を用い、電流密度 0.5 mA / cm^2 で析出溶解反応を行う事で評価した。

３．結果および考察

金属リチウム箔に被覆した共重合ポリマーは、電解液に溶出しないことを確認した。本検討では金属リチウムに直接ポリマーを被覆してもリチウムの析出溶解反応が起こる。充放電特性をみると、リチウムに被覆するポリマーは PEGMA に対して PEGDA の比率が増加するほど、過電圧が増加する傾向を示した。これは、2 点結合型の PEGDA が多くなるほどポリマー内の架橋構造が複雑になり、リチウムイオンの移動を妨げているためと考えられる。Fig. 1 にポリマー被覆と未被覆のリチウム電極を比較した充放電曲線を示す。PEGMA に PEGDA をモル比で 0.1 %添加した PEG を被覆したリチウム電極は未被覆のリチウム電極と比較して、過電圧が低下し 100 サイクル後においてもほとんど過電圧の増加は見られなかった。このような充放電特性の改善は、ポリマー被覆によって電解液の還元分解等の副反応が抑制されたためだと考えられる。本発表では、この共重合ポリマーは組成比によってその物性が大きく変化し、所定の比率でリチウム金属表面を直接被覆することが過電圧を低減させ、サイクル特性も改善することを示す。

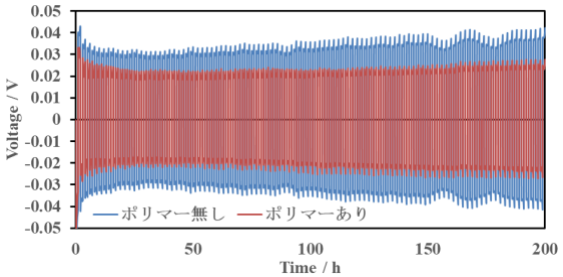


Fig. 1 Charge and discharge curves for the polymer coated and uncoated lithium electrode.

謝辞
本研究は、JST ALCA-SPRING の助成を受けて行われました。関係者各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E15

マイクロ電極を利用したリチウム金属の電析・溶解反応の研究

○西川慶[1]，篠田啓介[1]，金村聖志[2]（物材機構[1]，首都大[2]）

Fundamental Study of Electrodeposition and Electrochemical Dissolution of Li metal on a Micro-Electrode
Kei Nishikawa[1], Keisuke Shinoda[1], and Kiyoshi Kanamura[2] (NIMS,[1] Tokyo Metropolitan Univ.[2])

１．目的

リチウム金属は次世代蓄電池の負極材料として、非常に魅力的な金属であるが、充電時に不可逆的な形状となって析出することが知られている。さらに、充放電を繰り返すことで、析出したリチウムが基板から遊離するデッドリチウムや、最悪の場合は電池内部で短絡を引き起こすといった問題があるために、未だ実用化されていない。これまでに、蓄電池の電極利用を目指したリチウム金属の研究は数多く行われてきており、リチウム金属/電解液界面に存在する皮膜（SEI:Solid Electrolyte Interphase）が重要な役割を担っていることが明らかになりつつある。また、析出形態の観察には、SEM、AFM、光学顕微鏡などが利用されてきたが、リチウム金属の析出はムラが生じることが多く、コインセルなど比較的大きな電極を使った場合には、その形状について定量的に議論することが難しい。そこで、本研究では、SEM 観察時に電極全体を観察できるようなマイクロ電極上において、リチウム金属の電析および溶解実験を行い、電析・溶解反応に伴う形状の変化について、定量的な評価を行い、そのメカニズムを明らかにすることを目的とした。

２．実験

作用極にはマイクロ電極を用いた。作成方法は以下の通りである。直径 10 μm の白金線をガラスキャピラリーに封入し、先端を注意深く研磨し、同心円状の白金表面を露出させた。硫酸水溶液中で洗浄後、その表面に銅、もしくはニッケルを電析させて、マイクロ電極を作成した。析出・溶解実験には、2 極式のセルを用い、対極にはリチウム金属を使用した。電解液としては、様々なリチウム塩を EC:DEC=1:1 の混合溶媒に溶解させて使用した。これらの実験は全て給気露点-90℃のスーパードライルーム中で行った。尚、測定前後において、セル内の水分濃度はカールフィッシャー滴定により確認した。電析、及び溶解後に SEM 観察を行い、電析形態を確認した。試料の移送には、大気非暴露ホルダーを用い、かつ迅速に移送することで、移送による影響を最小限となるよう留意した。また、リチウム金属は電子線によるダメージを受けやすいため、加速電圧、照射電流ともに抑えて観察を行った。

３．結果および考察

リチウム塩の種類が電析形態に及ぼす影響を明らかにするため、溶媒を EC:DEC＝1:1 と固定し、リチウム塩として、$LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiTFSA, LiFSA を使用した。濃度は 1.0 mol/dm^3 と固定し、2.0 mA/cm^2 の電流を 15 分印加後の電析リチウム形態の観察を行ったところ、$LiPF_6$ のときのみ、柱状のリチウムが電極全体に均一に析出することが確認できた。形態を注意深く観察すると、$LiPF_6$ のときは電析初期から、基板全体に、リチウム金属の核発生が生じているのに対し、他の塩では、一部のみに析出が集中していることが確認できた。EDS スペクトルからは、$LiPF_6$ の系では、フッ素が非常に強く検出されたのに対し、他の塩では、フッ素よりも酸素が強く検出される傾向にあった。$LiPF_6$ をリチウム塩として用いた場合、微量の水分の存在が HF を生じさせることが知られており、アニオンの違いによる効果に加えて、HF の存在も析出形態の差異に影響していると考えられる。この点に関しては、今後詳細に検討を進める予定である。

また、1.0 mol/dm^3 の $LiPF_6$-EC:DEC=1:1 電解液中での溶解後、および、再析出後の電極表面観察を段階的に行った。その結果、1 回目の溶解後では、析出したリチウムの外側に形成された皮膜が残存している様子がはっきりと確認でき、EDS や TEM 観察から LiF が多く含まれていることが分かった。さらに、析出させた場合、1 回目の析出形態を完全には再現せずに、内部に空隙を残したような状態で析出し、表面もやや荒れた状態となることが確認できた。これは、残存した皮膜が一部絶縁層として存在して、均一な電流分布を形成できずに、リチウム金属が析出した結果であると考えられる。このような析出・溶解サイクルについて表面形態からの詳細な検討を当日報告する予定である。

本研究の一部は、JST ALCA-SPRING の支援を受けて行われた。関係各位に深く感謝する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E16

配向性を制御した TiO_2(B)/垂直配向グラフェン電極の創製

○長谷　樹[1]，坂田日和[1]，滝本大裕[2]，杉本　渉[1, 2, 3]（信州大院繊維[1]，信州大環エネ研[2]，信州大繊維[3]）
Porous TiO_2(B) /graphene electrode with controlled orientation
Itsuki Nagatani, Hiyori Sakata, Daisuke Takimoto, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

リチウムイオン二次電池の更なる性能向上には、出力密度とサイクル安定性の改善が必要である。TiO_2(B)は他のチタン系酸化物と比較して高い理論容量を有し (335 mAh g^{-1})、充放電時の体積変化が 2%と小さいためサイクル特性に優れる。しかしながら、TiO_2(B)は電子伝導性が低く、一般的に炭素材料との複合化が必要である。我々は、グラフェンの配向制御によって電解質の拡散性を向上できる垂直配向グラフェン電極を開発した。本研究では、TiO_2(B)電極の高出力密度と高容量化を目的として、電気泳動堆積と凍結乾燥を利用して、配向制御した垂直配向グラフェン電極と TiO_2(B)の複合電極を開発した。

２．実験

$H_2Ti_4O_9$[1]をはく離して TiO_2 ナノシートコロイドを合成した[2]。酸化グラファイトナノシートは、酸化グラファイトをはく離して得た[3]。酸化グラファイトナノシートを Au 板に電気泳動堆積させ、凍結乾燥と水素熱還元（200ºC）により垂直配向グラフェン集電体を作製した。集電体に TiO_2 ナノシートコロイドを真空含浸させ、不活性ガスフローで熱処理（350ºC）し、TiO_2(B)/垂直配向グラフェン電極を作製した。続いて、対極に Li 箔、電解液に 1M $LiPF_6$/EC-DEC を用いて 1.0 V vs. Li/Li^+で 5 時間定電位 Li^+ドープを行った後、電位範囲 0.5－3.0 V vs. Li/Li^+で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

FE-SEM 像で、グラフェンの細孔内に針状結晶の TiO_2(B)が堆積していることが観察できた。Figure 1 に TiO_2(B)/垂直配向グラフェン電極のサイクリックボルタモグラムを示す。1.5 V vs. Li/Li^+と 1.8 V vs. Li/Li^+のピークは、それぞれ TiO_2(B)への Li^+の挿入と脱離に起因するピークと考えられる。TiO_2(B)/垂直配向グラフェン電極は、2 mV s^{-1} で 323 mAh (g-TiO_2(B))$^{-1}$ と理論容量の 96%を示した。一方、垂直配向グラフェンを使用しなかった電極は、52 mAh (g-TiO_2(B))$^{-1}$@2 mVs^{-1})であった。この結果から、TiO_2(B)/垂直配向グラフェン電極を使用することで、容量を約 6 倍向上できた。この要因は電極構造を多孔質化し、TiO_2(B)の Li^+挿入脱離サイトの利用率が向上したためと考えられる。

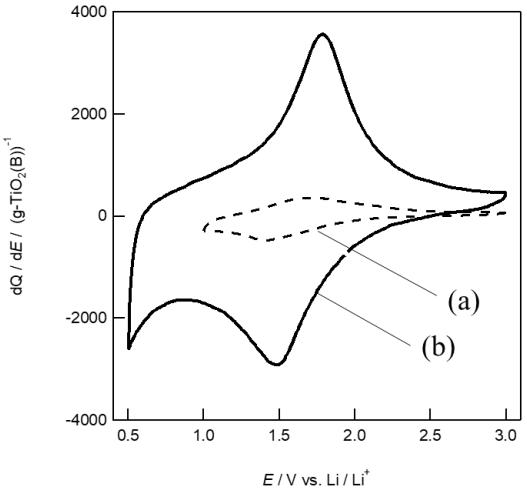


Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a) TiO_2(B), (b) TiO_2(B)/vertically aligned graphene electrode at 2 mVs^{-1}

Reference
1. T. P. Feist, and P. K. Davies, *J. Solid State Chem.*, **101**, 275 (1992).
2. W. Sugimoto, O. Terabayashi, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3814 (2002).
3. J. R. Potts, S. Murali, Y. Zhu, X. Zhao and R. S. Ruoff, *Macromolecules*, **44**, 6488 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション5（一般講演5）

2018年9月25日(火) 14:00 ～ 15:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1E17] 垂直配向 Ti_3C_2ナノシート電極の創製および電極構造と電気化学特性の関係

○川崎 裕介[1]、滝本 大裕[2]、Dall’Agnese Yohan[3,4]、Gogotsi Yury[5]、杉本 渉[1,2,3] （1. 信州大学大学院、2. 信州大学環境・エネルギー材料科学研究所、3. 信州大学繊維学部、4. Jilin Univ.、5. Drexel Univ.）

14:00 ～ 14:15

[1E18] カリウムイオンの黒鉛層間への電気化学的挿入ー脱離挙動と結晶性変化

○神谷 太郎[1]、清水 雅裕[2]、新井 進[2] （1. 信州大学大学院総合理工学研究科、2. 信州大学）

14:15 ～ 14:30

[1E19] 各種有機電解液を用いた黒鉛層間への Ca^{2+}の電気化学的インターカレーション

○中谷 直樹[1]、中川 清晴[2,3] （1. 関西大学大学院 理工学研究科、2. 関西大学、3. HRC）

14:30 ～ 14:45

[1E20] 炭素微小球体/電解液界面におけるナトリウムイオン移動反応（２）

○近藤 靖幸[1]、福塚 友和[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1,2]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学ESICB）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1E17

垂直配向 Ti_3C_2 ナノシート電極の創製および電極構造と電気化学特性の関係

○川崎裕介[1]，滝本大裕[2]，Yohan Dall'Agnese[3, 4]，Yury Gogotsi[4]，杉本　渉[1, 2, 3]（信大院繊維[1]，信大環境・エネルギー材料科学研究所[2]，信大繊維[3]，Jilin Univ.[4]，Drexel Univ.[5]）

Synthesis of vertically aligned Ti_3C_2 nanosheets electrode and relationship between electrode structure and electrochemical properties

Yusuke Kawasaki,[1] Daisuke Takimoto,[2] Yohan Dall'Agnese,[3, 4] Yury Gogotsi,[5] and Wataru Sugimoto[1, 2, 3] (Graduate school of Science and Technology, Shinshu Univ.,[1] Center for Energy and Environmental Science, Shinshu Univ.,[2] Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu Univ.,[3] Jilin Univ.,[4] Drexel Univ.[5])

１．目的

多孔質な電極構造は、蓄電デバイスの高容量化や充放電の高速化を導くと期待できる。Ti_3C_2 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 Ti_3C_2 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、物質移動を最大化できる多孔質構造が必要である。我々は電気泳動堆積(EPD)と凍結乾燥を用いて Ti_3C_2 ナノシートが垂直配向した電極を作製し、急速充放電可能であることを明らかにした。しかし、低レート時に容量が低い課題があった。そこで本研究では、垂直配向 Ti_3C_2 ナノシート電極の膜厚を制御し、電極構造が容量に与える影響を調査した。

２．実験

Ti_3C_2 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、Ti_3C_2 ナノシートを正極(Au/Ti)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、Ti_3C_2 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。電気泳動堆積時間と泳動浴濃度を変更することで膜厚の制御を行った。作製した電極構造を SEM で観察した。作用極に各膜厚の垂直配向電極または水平配向電極、対極に Li 箔、電解液に 1 M$LiPF_6$ /EC-DEC(体積比 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、電気化学特性を調査した。

３．結果および考察

Figure 1(a)より、泳動浴濃度 1 g L^{-1} で電気泳動を 30 min 実施すると、膜厚約 500 μm でナノシート堆積量 0.7 mg cm^{-2} の電極を作製できた。泳動浴濃度 10 g L^{-1} で電気泳動時間 1 min で作製すると、膜厚約 300 μm で堆積量 0.62 mg cm^{-2} の電極を作製できた(Fig. 1(b))。どちらの条件でも堆積量は同等であったため、泳動浴濃度を濃く、かつ電気泳動時間を短くすることで、電極基板上に Ti_3C_2 ナノシートが高密度に垂直配向したと考えられる。

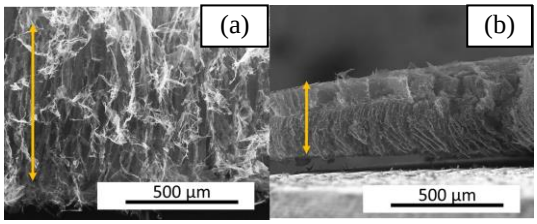


Fig. 1 Typical SEM images of vertically aligned Ti_3C_2 electrode. (a) concentration of 1 g L^{-1}, EPD time of 30 min, (b) concentration of 10 g L^{-1}, EPD time of 1 min.

各膜厚の垂直配向電極と水平配向電極の種々の C レートでの放電容量を Fig. 2 に示す。膜厚 300 μm の垂直配向電極は、水平配向電極や膜厚 500 μm の垂直配向電極と比べて、全ての C レートで高い放電容量と高い容量保持率を示した。Ti_3C_2 ナノシートの垂直配向と多孔質な電極構造を作製したことで、Ti_3C_2 ナノシートへの電解質イオンの拡散性が向上したため、水平配向電極より高い放電容量を示したと考えられる。また、膜厚が薄いことで導電パスが短くなったため、高レートでも高い放電容量を示したと考えられる。

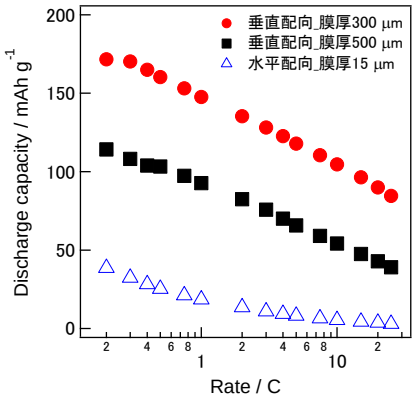


Fig. 2 Discharge capacity at various C rates of various thickness vertically and horizontally aligned Ti_3C_2 electrode.

謝辞：本研究の一部は科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発(JST ALCA)の委託による成果である。

(1) M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, *Adv. Mater.*, **26**, 992 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E18

カリウムイオンの黒鉛層間への電気化学的挿入－脱離挙動と結晶性変化

○神谷太郎[1]，清水雅裕[2,3]，新井 進[2,3]（信大院総合理工[1]，信大工[2]，信大カーボン研[3]）

Electrochemical Intercalation/Deintercalation Behavior of Potassium Ion on Graphite and Crystalline Change
Taro Koya,[1] Masahiro Shimizu,[2] and Susumu Arai[2] (Shinshu Univ.[1,2], Inst. Carbon Science and Technology[3])

１．目的

リチウムイオン電池は，スマートフォンなどの携帯電子機器や，電気自動車などの大型電源として普及しつつある．しかしながら，Li は偏在的な資源であるため，今後の原料の供給不安定化・価格高騰化が懸念される．そのため，Li に依存しない次世代の蓄電デバイスとして，資源の豊富な Na や K を電荷担体に用いることが検討されている．特にカリウムイオン電池は，標準電極電位の観点からリチウムイオン電池に比肩する作動電圧を達成できる可能性がある．加えて，K^+ はルイス酸性が小さく，電解液中における拡散が Li^+や Na^+より優位である[1,2]．これらの有望な性質から，カリウムイオン電池の開発が熱望されている．その負極材料としては黒鉛が適用可能であることが報告されているが[1,2]，K^+の黒鉛への挿入－脱離反応におけるステージ構造の変化や電解液における K^+の溶媒和環境についてはその報告例はほとんどない．本研究では，ラマン分光測定による結晶性変化の解析を含めた，K^+の黒鉛層間への挿入－脱離挙動について検討した．

２．実験

黒鉛粉末（平均粒径：10 μm），polyvinylidene difluoride (PVDF) を 90:10 の重量比で混合し，これを銅箔に塗布・真空乾燥することで黒鉛電極を得た．Potassium bis(fluorosulfonyl)amide (KFSA) を 1.0 mol kg^{-1} の濃度で ethylene carbonate:diethyl carbonate (EC:DEC) =50:50 v/v.% の混合溶媒に溶解させたものを電解液とした．また，0.5 mol kg^{-1} potassium hexafluorophosphate (KPF_6)/EC:DEC も比較として使用した．これらと K 金属（対極・参照極）からなる電気化学セルを構築し，電流密度 28 mA g^{-1}（0.1*C*），0.005−2.000 V (vs. K/K^+) の電位範囲において定電流充放電試験を実施した．また，各電極電位において交流インピーダンス測定を周波数範囲：100 kHz−10 mHz，交流振幅：5 mV の条件で行った．

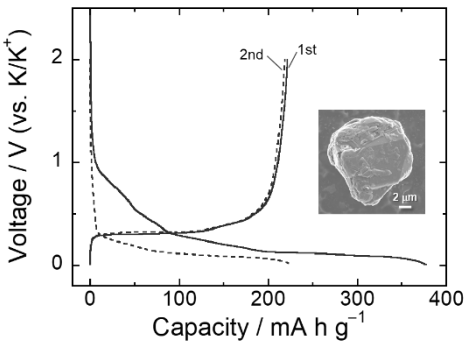


Fig. 1 Charge−discharge profiles of graphite electrode in 1.0 mol kg^{-1} KFSA/EC:DEC (50:50 vol.%) at a current density of 28 mA g^{-1} (0.1*C*). Inset: FE-SEM image of graphite powder.

３．結果および考察

Fig. 1 は黒鉛電極の初期充放電曲線を示す．初回サイクル充電側 1 V 以下に見られるショルダーは電解液の分解に起因するものと推察される．初回および 2 サイクル目の可逆容量は約 220 mA h g^{-1} であった．これは，電解質塩が KPF_6 であっても変化はなく同程度の容量が得られた．

Fig. 2 は黒鉛電極を作用極とする三極式セルにおいて，電位を変化させて得られたナイキストプロットを示す．交流インピーダンス測定は 0.1*C* で 1 サイクル分だけ定電流充放電を行った後に実施した．1.0−0.4 V vs. K/K^+ においては，円弧成分は認められなかったが，K^+ 挿入電位である 0.3 V 以下においては 1 つの円弧が確認できる．またその大きさは電極電位にともない小さくなっていることから，脱溶媒和反応をともなう黒鉛層間への K^+ のインターカレーション反応によるものと推察される．当日はこれらの詳細な解析も交えて議論する．

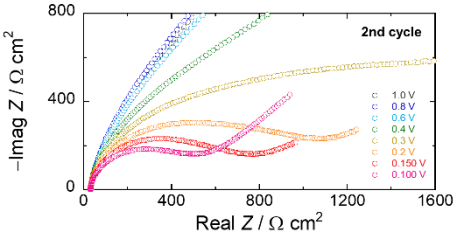


Fig. 2 Nyquist plots of graphite electrode (three-type electrode cell) at various potential vs. K/K^+ in 1.0 mol kg^{-1} KFSA/EC:DEC. In advance to the measurement, the cell was cycled at one cycle.

(1) S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, *Electrochem. Commun.*, **60**, 172 (2015).
(2) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 18450 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E19

各種有機電解液を用いた黒鉛層間への Ca^{2+} の電気化学的インターカレーション

○中谷直樹[1]，中川清晴[2]（関西大学大学院[1]，関西大学＆HRC[2]）

Electrochemical Intercalation of Ca^{2+} into Graphite Layers using Various Organic Solvents

Naoki Nakatani,[1] and Kiyoharu Nakagawa[2] (Kansai Grad. Sch.,[1] Kansai Univ. & HRC[2])

１．目的

近年リチウムイオン電池をはじめとする二次電池は更なる高容量化が求められている．そこで我々は，2 価のカチオンであるカルシウムイオンを電荷担体に用いた多価イオン電池に着目した．しかし，リチウムイオン電池に使用されている一般的な有機溶媒を用いた際に，形成される溶媒和カルシウムイオンは黒鉛負極との反応性に乏しく，充放電反応を示さない．これはルイス酸性が強いカルシウムイオンは有機溶媒との相互作用が強く，電極表面での脱溶媒和が進行しないことが原因の一つと考えられている [1]．そこで本研究では，黒鉛負極にカルシウムイオンの挿入が可能な有機電解液の検討を行った．

２．実験

乾燥雰囲気下のグローブボックス内でγ-ブチロラクトン(GBL)，炭酸プロピレン(PC)，炭酸エチレン(EC)と炭酸ジエチル(DEC)の混合溶媒(1：1 vol%)およびモノグライム(G1)に濃度が 1 mol L^{-1} になるように過塩素酸カルシウム($Ca(ClO_4)_2$)を加え電解液を調製した．正極に活性炭繊維布を，負極に球状化天然黒鉛を用いた．サイクリックボルタンメトリー(CV)測定で有機電解液と黒鉛負極との電気化学的反応を評価した．また，カルシウムー黒鉛層間化合物の形成および溶液構造を Raman 分光法により評価した．

３．結果および考察

各種有機溶媒を用いた黒鉛負極の CV 測定の結果を図 1 に示す. PC, EC-DEC および G1 を溶媒とした有機電解液を用いた際は黒鉛負極との可逆的な反応は確認できなかった．一方，GBL を溶媒に用いた際は，1～2 V 付近で還元反応が，2～0.5 V 付近で酸化反応が確認され可逆的な反応を示した．このことから，GBL を溶媒とした有機電解液は黒鉛層間に Ca^{2+} が電気化学的に挿入･脱離されている可能性が示唆された．

次に，充電過程後および放電過程後の黒鉛負極を Raman により測定を行った．GBL を溶媒に用いた電解液のみ充電過程後の黒鉛負極は，黒鉛構造に由来する G バンド(1580 cm^{-1})のピークに加え，1610 cm^{-1} に新たなピークが確認できた(Fig. 2)．そして，放電過程後は G バンドのみとなっていた．このことから，GBL を溶媒に用いた電解液は黒鉛層間に Ca^{2+} もしくは溶媒和した Ca^{2+} を可逆的に挿入･脱離できることが示唆された．

各有機溶媒および電解液の溶液構造を Raman 分光法で分析した．その結果，PC，EC-DEC および G1 を用いた電解液は溶媒分子に由来するピークに加え，Ca^{2+} に配位した溶媒和分子のピークが確認された．ピーク面積比から Ca^{2+} 1 個あたりに配位している溶媒分子数を算出すると，PC 分子に関しては 7 個の分子が Ca^{2+} に配位している試算された．しかし，GBL を用いた電解液はわずかにピークが高波数側にシフトしたのみで溶媒和分子に起因するピークは確認できなかった．このことから，Ca^{2+} と GBL の間に働く相互作用は弱く，黒鉛表面で容易に Ca^{2+} が脱溶媒和が可能であると考えられる．

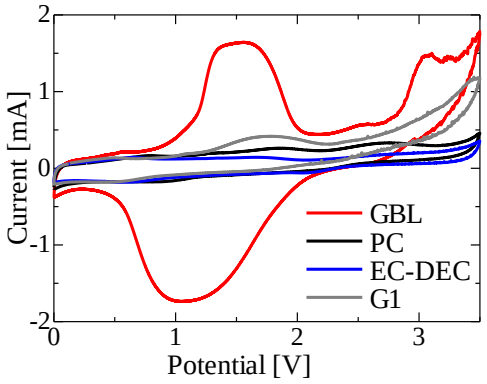


Fig. 1 Cyclic voltammogram of graphite electrode in each organic electrolyte.

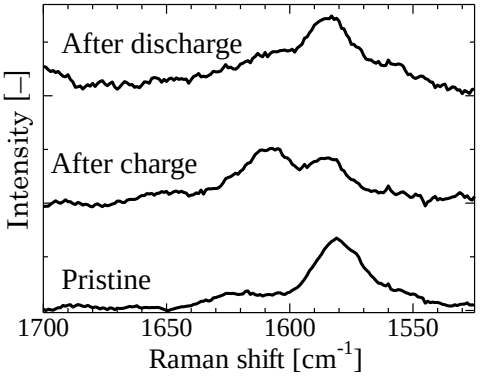


Fig. 2 Raman spectra of graphite electrode in 1 M $Ca(ClO_4)_2$/GBL.

参考文献

(1)T. Abe, *The Electrochemistry Society of Japan.* **80**, 2 (2012)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E20

炭素微小球体/電解液界面におけるナトリウムイオン移動反応（２）

○近藤靖幸[1]，福塚友和[1]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1,2]，安部武志[1,2]，（京大院工[1]，京大 ESICB[2]）

Sodium-ion transfer reaction at the interface between carbon nanosphere/electrolyte solutions (2)
Yasuyuki Kondo,[1] Tomokazu Fukutsuka,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1,2] and Takeshi Abe[1,2] (Kyoto Univ.,[1] ESICB, Kyoto Univ.,[2])

１．目的

ナトリウムイオン電池がポストリチウムイオン電池として注目されている。しかし、リチウムイオン電池用負極として使われている黒鉛へのナトリウムイオン挿入はほとんど進行しないため、電極活物質として使用できない [1]。しかし、黒鉛最表面では低ステージのナトリウムー黒鉛層間化合物が生成することを見出しており [2]、さらにナノサイズの黒鉛化炭素微小球体を用いることで明確なナトリウムイオン挿入脱離反応が見られ、その電極/電解液界面でのナトリウムイオン移動の活性化障壁が電解液組成に依存することを見出した [3]。本研究では、高出入力特性を有する負極材料の候補として期待できる炭素微小球体/電解液界面でのナトリウムイオン移動について詳細に検討することを目的とした。

２．実験

作用極に 1100°C で熱処理した炭素微小球体（CNS-1100）の合剤電極、対極に天然黒鉛を用いた合剤電極、参照極に Ag/Ag$^+$電極を用いて三極式セルを構築した。銀電極はフェロセン（Fc）の酸化還元電位により校正した。電解液には 4 mol kg^{-1} sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（NaTFSA）/炭酸エチレン（EC）+炭酸ジメチル（DMC）(1:1 by vol.)および 0.7 mol kg^{-1} NaTFSA/炭酸フルオロエチレン（FEC）を用いた。電気化学測定として、サイクリックボルタンメトリーを走査速度を 0.1 mV s^{-1} として行い、また交流インピーダンス測定を各電位で、印加交流電圧を 10 mV、周波数範囲を 100 kHz～10 mHz として行った。

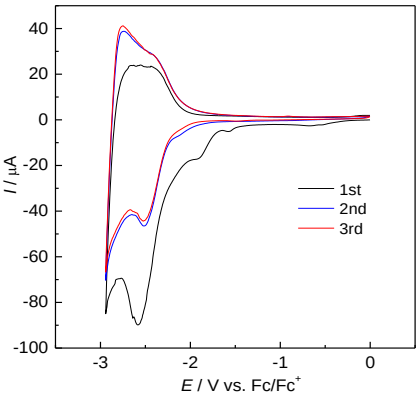


Fig. 1. Cyclic voltammograms of CNS-1100 composite electrode in 4 mol kg^{-1} NaTFSA/EC+DMC(1:1).

３．結果および考察

Figure 1 に 4 mol kg^{-1} NaTFSA/EC+DMC(1:1)中での CNS-1100 のサイクリックボルタモグラムを示す。−2 V 付近に不可逆な還元電流と−2.5 V 以下で可逆な還元酸化ピークが見られた。すなわち、初回サイクルにおいて CNS-1100 表面に表面被膜が形成し、可逆なナトリウムイオンの挿入脱離が起こることが示唆された。0.7 mol kg^{-1} NaTFSA/FEC 中でも同様の挙動が見られた。Figure 2 に 4 mol kg^{-1} NaTFSA/EC+DMC 中での CNS-1100 合剤電極の各電位の Nyquist プロットを示す。比較的高い電位である−2.14 V では円弧成分は見られなかったが、−2.54 V 以下の電位では中周波数領域に歪んだ半円が見られた。この円弧成分は電位依存性を示し、界面ナトリウムイオン移動に起因すると考えた。0.7 mol kg^{-1} NaTFSA/FEC 中でも同様に中周波数領域に電位依存性を示す円弧が見られた。界面ナトリウムイオン移動抵抗の活性化エネルギーは当日報告する。

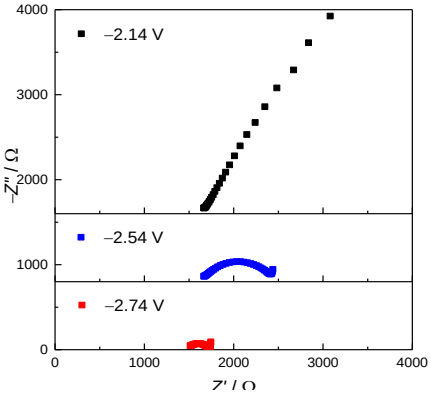


Fig. 2. Nyquist plots of CNS-1100 composite electrode in 4 mol kg^{-1} NaTFSA/EC+DMC(1:1).

参考文献

(1) S. Komaba *et al*., *Adv*. *Funct*. *Mater*., **21** (2011) 3859.
(2) Y. Kondo *et al*., submitted.
(3) 近藤ら、電気化学会第 85 回大会、1E13 (2018).

謝辞

本研究の一部は京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点により行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション6（一般講演6）

2018年9月25日(火) 15:00 ～ 16:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1E21] 液相から調製した Na_3SbS_4-NaCl系固体電解質の構造と特性評価

○蒲生 浩忠[1]、Nguyen Huu Huy Phuc[1]、松田 麗子[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

15:00 ～ 15:15

[1E22] Na伝導性高分子/無機複相固体電解質の作製及び特性評価

○平岡 紘次[1]、加藤 優輝[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院）

15:15 ～ 15:30

[1E23] メカニカルミリング法で合成した Na3FePO4CO3の正極特性

○謝 宝偉[1]、岡田 重人[2]、喜多條 鮎子 [3]、岡 伸人[4]、高橋 健一[5]、岡田 昌樹[6]、小林 渉[6]、高原 俊哉[6] （1. 九州大学総合理工学府、2. 九州大学先導物質化学研究所、3. 山口大学推進機構、4. 近畿大学産業理工学部生物環境化学科、5. 高橋技術士事務所、6. 東ソー株式会社）

15:30 ～ 15:45

[1E24] スピネル型ナトリウムチタン酸化物のナトリウムイオン電池負極材料としての可能性

○橘田 晃宜[1]、片岡 理樹[1]、田中 真悟[1]、竹市 信彦[1]、香山 正憲[1] （1. 産業技術総合研究所）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1E21

液相から調製した Na_3SbS_4-NaCl 系固体電解質の構造と特性評価

○蒲生浩忠，Nguyen Huu Huy Phuc，松田麗子，武藤浩行，松田厚範（豊橋技科大）

Structure analysis and characterization of Na_3SbS_4-NaCl solid electrolyte prepared from liquid-phase
Hirotada Gamo, Nguyen Huu Huy Phuc, Reiko Matsuda, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda
(Toyohashi Univ. Tech.)

１．目的

全固体ナトリウムイオン二次電池(ASSIBs) は埋蔵量の豊富なナトリウムを使用することから環境負荷の低減および低コスト化が期待でき、大規模エネルギー貯蔵システムの実現に向けた有望な電池である。ASSIBsに用いる無機固体電解質の中でも、高イオン伝導性と可塑性を示す硫化物系固体電解質の研究が盛んに行われている。2016年には固相合成法によって合成したNa_3SbS_4固体電解質が室温で10^{-3} S cm^{-1}以上の高い導電率を示すことが報告された[1]。加えて、優れた大気安定性を示すことも明らかになっている[2]。一方、正方晶Na_3PS_4にClをドープした$Na_{3-x}PS_{4-x}Cl_x$固体電解質が高い導電率を示すことも報告され、元素置換による導電率向上の検討が広く行われている[3]。さらに、高イオン伝導性を示す固体電解質の開発に加えて、固体電解質のより簡便で高い量産性の合成方法が求められている。本研究では、液相合成法に着目し、一部のSをClで元素置換したNa_3SbS_4-NaCl系固体電解質を水溶液から調製し、その構造および特性評価を行った。

２．実験

出発原料である Na_2S、Sb_2S_3 と S をモル比で 3：1：2 となるように秤量し、イオン交換水中で 70ºC、4 時間撹拌することで Na_3SbS_4 懸濁液を得た。得られた懸濁液を濾過することで黄色い透明水溶液が得られ、貧溶媒としてアセトンを加えることで Na_3SbS_4 前駆体を析出させた。得られた Na_3SbS_4 前駆体と NaCl をイオン交換水中に溶解させて凍結乾燥を行うことで Na_3SbS_4-NaCl 前駆体を調製した。得られた前駆体を 130ºC で 1 h 真空乾燥を行うことで Na_3SbS_4-NaCl 系固体電解質を調製し、XRD による構造解析と特性評価を行った。

３．結果および考察

XRD測定の結果、(100-x)Na_3SbS_4・xNaCl ($0 \leq x \leq 15$)は$P42_1c$構造を維持していることが分かった。また、リートベルト解析より、Na_3SbS_4-NaClの初期構造モデルを用いることで観測パターンとよく一致する精密化したXRDパターンが得られた。この結果から、Na_3SbS_4-NaClはNa_3SbS_4の一部のSがClに置換されていることを確認した。Fig.1に、(100-x)Na_3SbS_4・xNaCl ($0 \leq x \leq 15$)の室温導電率組成依存性を示す。NaCl含量が7～10の組成範囲において導電率の大幅な向上が見られた。93Na_3SbS_4・7NaClは、室温で7.6×10^{-4} S cm^{-1}の非常に高い導電率を示した。この導電率向上は、Cl置換に伴う電荷補償によるNa欠陥の導入に起因すると考えられる。

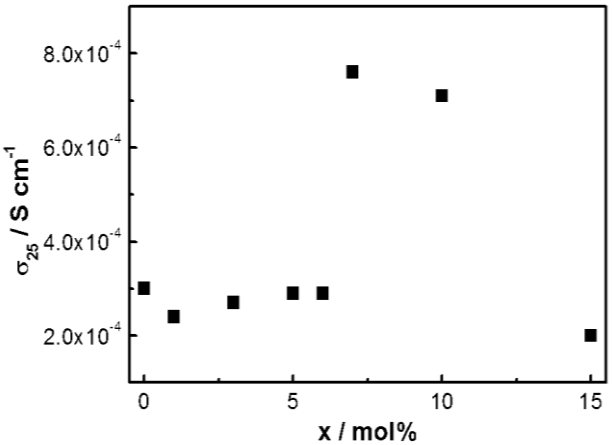


Fig.1 Composition dependence of the ionic conductivity of (100-x)Na_3SbS_4・xNaCl ($0 \leq x \leq 15$) solid electrolytes at 25ºC.

謝辞

本研究は(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領域次世代蓄電池(ALCA-SPRING)によって実施された。

(1) A. Banerjee et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9634-9638 (2016).
(2) H. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9551-9555 (2016).
(3) I.-H. Chu et al., *Sci. Rep.*, **6**, 33733-33742 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E22

Na 伝導性高分子/無機複相固体電解質の作製及び特性評価

○平岡 紘次，加藤 優輝，関 志朗（工学院大院工）

Preparation and characterization of Na conductive polymer/inorganic composite electrolytes

Koji Hiraoka, Masaki Kato, Shiro Seki (Kogakuin University)

１．目的

近年、Li イオン二次電池の需要増加に伴い Li 金属の資源枯渇が懸念されている。一方で、Na は地殻中に豊富に存在し資源制約が少ないため、Na を反応イオン種とした Na 二次電池が注目されている。しかし、液体から成る電解質では可燃性のため、難燃性・難揮発性の固体電解質を用いた全固体型 Na 二次電池が安全性の観点から期待されている。固体電解質として主に研究されている無機電解質は比較的高いイオン伝導率を示すが、粒界を有し電極との安定性が低く界面形成が困難である。一方で、高分子電解質は界面形成が容易だがイオン伝導率が低いという課題がある。そこで、本研究では双方の利点を活かした全固体型 Na 二次電池の実現を目指し高分子/無機複相固体電解質を作製し、その特性を評価した。

２．実験

高分子電解質としてポリエーテル系高分子(EO:PO=8:2)に対し、$Na(SO_2CF_3)_2$ を[Na]/[O]=0.1 の比でアセトニトリルを用いて溶解させた。この際に無機電解質として $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$(NASICON)を高分子電解質に対する重量割合を変化させ複相化した。高分子電解質が 10^{-5} Scm^{-1}程度のイオン伝導率を示すのに対して、$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ はナシコン構造を取り、10^{-3} Scm^{-1} 程度と比較的高い値を有する [1]。光開始剤として 2, 2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone を加えた後、真空乾燥によりアセトニトリルを揮発させた。調製した溶液は膜厚を規定したガラス板の間に注ぎ込み、UV 照射により重合させ複相固体電解質膜とした。複相固体電解質は熱物性を示差走査熱量計(DSC)、イオン伝導率(σ)を AC インピーダンス法により測定した。

３．結果および考察

Fig.1 において、複相固体電解質膜は NASICON との複相化により白色不透明かつ高柔軟性を示した。加えて、高分子中への NASICON 組成が大きくなるにつれて剛性が増加した。従って、NASICON の複相化により、力学的特性が変化したと推察される。Fig.2 に複相固体電解質の DSC 曲線を示す。ガラス転移温度(T_g)は約-25ºC 付近に現れ、0wt.%と比較して T_g の 3~5ºC の低下が確認された。T_g の低下は複相固体電解質における自由体積の増加に寄与し、セグメントの運動性が向上する可能性がある。次に、複相固体電解質のσの温度依存性を Fig.3 に示す。σは 30wt.%の時が最も高い値を示し、特に低温域で顕著な増大が認められた。高分子中における Na^+の伝導機構は NASICON の複相化により変化し、Na^+のキャリア密度や移動度が変化した可能性が示唆される。一方で、NASICON 組成が高い系では、σが 0wt.%と比較して低くなった。複相固体電解質は複相量が増加するにつれ粒界が生じ、粒界に起因する抵抗も高くなったことでσが低下したことが考えられる。従って、複相固体電解質は複相化量が 30wt.%の時、イオン伝導率の向上が確認され、特に低温域のσが改善されたことで全固体型 Na 二次電池の低温作動を可能とすることが示唆された。当日は、電解質内の抵抗成分の詳細解析をナイキストプロットを用いた検討なども含め、報告を行う予定である。

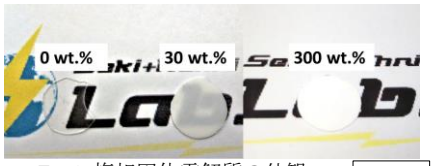


Fig.1 複相固体電解質の外観.

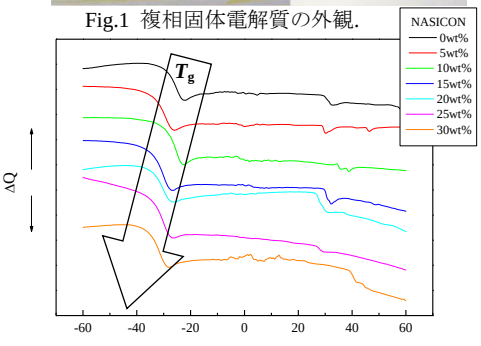


Fig.2 複相固体電解質の DSC 曲線.

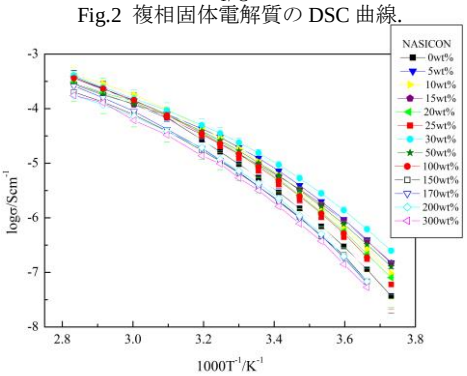


Fig.3 イオン伝導率の温度依存性.

1) H. Park, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface*, **8**, 27814 (2016).

本研究の一部は(公財)日本板硝子材料工学助成会の支援を受け実施した。
関係各位に謝意を表す。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E23

メカニカルミリング法で合成した $Na_3FePO_4CO_3$ の正極特性

○謝 宝偉[1], 岡田 重人[1], 喜多條 鮎子[2], 藤田 裕樹[3], 岡 伸人[3], 西田 哲明[3], 高橋 健一[4],
岡田 昌樹[5], 小林 渉[5], 高原 俊哉[5]（九大[1], 山口大[2], 近大[3], 高橋技術士事務所[4], 東ソー[5]）

Cathode properties of $Na_3FePO_4CO_3$ obtained by mechanical milling method
Baowei Xie,[1] Shigeto Okada,[1] Ayuko Kitajou,[2] Yuki Fujita,[3] Nobuto Oka,[3] Tetsuaki Nishida,[3] Kenichi Takahashi,[4]
Masaki Okada,[5] Wataru Kobayashi,[5] Shunya Takahara,[5]
(Kyushu Univ.,[1] Yamaguchi Univ.,[2] Kindai Univ.,[3] Takahashi Professional Engineer.,[4] Tosoh Corp.,[5])

１．目的

近年報告された新規ナトリウム二次電池系正極のカーボンフォスフェート($Na_3MePO_4CO_3$, Me = Fe, Mn)は二電子反応の理論容量が 190 mAh/g を凌ぐ魅力的な正極物質である. Me = Mn の既報では, 水熱合成法による合成が報告されているが, その利用率は理論容量の半分程度である [1]. 我々は, これまでにメカニカルミリング法を用いて, $Na_3MnPO_4CO_3$ の合成 [2] を試みてきたが, 今回マリサイト構造の $NaFePO_4$ と Na_2CO_3 を出発原料として, メカニカルミリング法による $Na_3FePO_4CO_3$ の合成とその電気化学特性について新たに検討した結果を報告する.

２．実験

出発原料として用いた $NaFePO_4$ は既報 [3] を参考に固相反応法で作製し, XRD 測定によりマリサイト構造であることを確認した. $Na_3FePO_4CO_3$ の合成は, Ar 雰囲気下において, $NaFePO_4$: Na_2CO_3 = 1 : 1(モル比)で量りとり, 雰囲気制御容器に入れて密閉し, 600 rpm で 12 時間混合した. その後, アセチレンブラック(AB, 30 wt%)を $NaFePO_4$-Na_2CO_3 に 2 回に分けて, 混合することで均一なカーボンとの複合体を得た. 得られた試料に対し, 90 : 10 の重量比でポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を混合し, これを 10 ϕのディスク状に成形したものを正極に用いた. その正極特性の評価は, 電解液に非水系電解液（1M $NaPF_6$/EC : DMC = 1: 1 in vol.）, 負極に Na 金属を用いた 2032 コインタイプセルにて評価した.

３．結果および考察

得られた試料の充放電測定を行った結果を Fig. 1 に示す. 測定条件は, 電流密度 0.4 mA/cm^2, 電圧範囲 1.5 - 4.5 V にて室温で行った. その結果, 得られた試料の初回放電容量は 116 mAh/g であり, Na_3PO_4 と $MnCO_3$ を 1: 1 のモル比でメカニカルミリングして合成した $Na_3MnPO_4CO_3$ の既報初回放電容量 [2], 123 mAh/g に比べ小さいことがわかった. 1 サイクル目の充電プロファイルに二段のプラトーは観察されないものの, 2 サイクル目以降で, 2.6 V と 4.2 V 付近に二段の平坦部が観察された.これはメスバウア測定による合成試料の同定結果が Fe^{3+}が 90%, Fe^{2+}10%であったことと矛盾しない. また, 2 サイクル目の 2 段の平坦部は, 第一計算原理計算 [4] により算出された Fe^{2+}/Fe^{3+}と Fe^{3+}/Fe^{4+}のレドックス電位とよく一致した. 今回得られた $NaFePO_4$-Na_2CO_3 混合試料および $Na_3MnPO_4CO_3$ のサイクル特性を比較した結果を Fig. 2 に示す. 今回得られた試料は $Na_3MnPO_4CO_3$ と比べ良好で, 30 サイクル後の容量維持率は $Na_3FePO_4CO_3$ の過去の文献値と比較しても 97.5%と高いことが分かった.

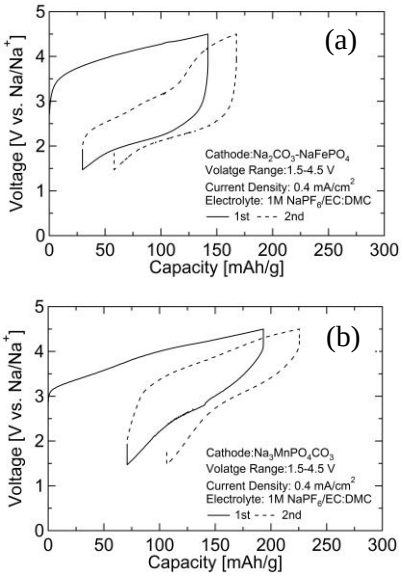


Fig. 1 Charge/Discharge profiles of (a) $NaFePO_4$-Na_2CO_3 and (b) $Na_3MnPO_4CO_3$ at 0.4 mA/cm^2 between 1.5 V and 4.5 V.

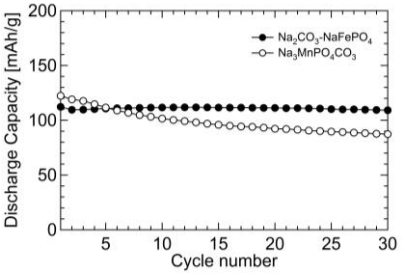


Fig. 2 Cyclabilities of $NaFePO_4$-Na_2CO_3 and $Na_3MnPO_4CO_3$ at 0.4 mA/cm^2 between 1.5 V and 4.5 V.

参考文献

(1) H. Chen, *et al.*, *Chem. Mater.*, **25**, 2777 (2013).
(2) 謝 他, 電気化学学会第 85 回大会講演要旨集, PS64 (2018).
(3) M. Avdeev, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **52**, 8685 (2013).
(4) W.F. Huang, *et al.*, *Sci. Rep.*, **4**, 4188 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E24

スピネル型ナトリウムチタン酸化物のナトリウムイオン電池負極材料としての可能性

○橘田 晃宜、片岡 理樹、田中 真悟、竹一 信彦、香山 正憲 （産総研）
Spinel-type sodium titanium oxide for negative electrode of sodium-ion batteries.
Mitsunori Kitta, Kataoka Riki, Shingo Tanaka, Nobuhiko Takeichi, Masanori Kohyama (AIST)

1．目的

スピネル型構造を有するチタン酸リチウム $(Li_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ はリチウムイオンの吸蔵と放出の過程で格子体積の変化が殆ど生じない無歪材料として知られている。その機構は、充放電過程におけるリチウムイオンのシンプルなサイト移動 (8a-site ⇔ 16c-site) で説明されている。このような機構を、仮にナトリウムイオン電池でも実現できれば、理想的であると考えられる。ところで、上記の反応を実現するためには、スピネル型構造を有するナトリウムチタン酸化物 $(Na_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ が必要であると考えられるが、これまでにそのような化合物は発見されていなかった。我々は、チタン酸リチウムのナトリウムイオン電池サイクルで、ある特殊な放電プロセスを経ることで、現実に $(Na_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ が部分的に合成されることを見出した。本発表ではこのようにして作製した $(Na_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相を含有する電極に関して調査した。

2．実験

$(Na_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相の生成方法およびその生成メカニズムは文献[1] にて報告済みである。本プロセスにおいて、$(Na_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相と $(Li_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相の両相を含む電極が得られる。本電極に対して対極に金属ナトリウム、電解液に 1M $NaPF_6$ EC-DEC を用いたハーフセルを作製し、電池評価を行った。

3．結果および考察

作製した $(Na_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相と$(Li_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相を含む電極の XRD プロファイルを図 1 に示した。赤線で示した電極の XRD プロファイル中には $(Na_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相 (Na_3LTO 相) と $(Li_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相 (Li_3LTO 相) に帰属されるピークが明瞭に確認されている。これらのピーク位置や強度はシミュレーションと良い一致を示した。さらに、作製した $(Na_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相を含んだ電極の充放電プロファイルを、$(Li_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相電極と比較したものを、図 2 に示した。カットオフ電位 2 V - 0.3 V (vs. Na^+/Na) で充放電カーブを比較したところ、作製した電極では、元の $Li_4Ti_5O_{12}$ 電極に比べて何れのレートでも容量が向上することが確認できた。このような特性の向上は電極内部に部分的に生じた $(Na_3)^{8a}(LiTi_5)^{16d}(O_{12})^{32e}$ 相 の優れた電池特性に起因すると考えられた。

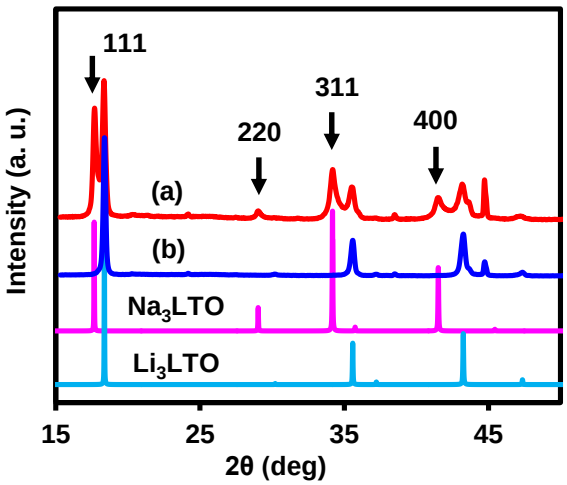


図 1. (a) 作製した電極と (b) $Li_4Ti_5O_{12}$ 電極の XRD プロファイル。粉末回折線のシミュレーションを下段に示している。

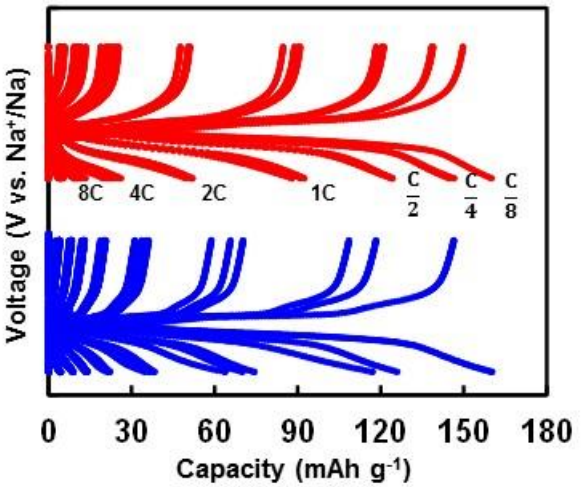


図 2. 作製した電極（上段）と $Li_4Ti_5O_{12}$ 電極（下段）の電流密度ごとの電位プロファイル。

[1] M. Kitta and M. Kohyama *Electrochemistry* **86** (2018) 194-197.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション7（一般講演7）

2018年9月25日(火) 16:00 ～ 17:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1E25] Mg, Tiで共置換した O3型 $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$の電極特性と充放電反応機構

○藤谷 尚也[1]、依田 祐輔[1]、黒木 和俊[1]、久保田 圭[1]、福満 仁志[2]、駒場　慎一[1]（1. 東京理科大学　、2. BASFジャパン）

16:00 ～　16:15

[1E26] 酸処理による $MgMn_2O_4$の Mg脱離機構の検討

○増田 俊平[1]、山田 裕介[1]、有吉 欽吾[1]（1. 大阪市立大学大学院）

16:15 ～　16:30

[1E27] ホットインジェクション法を用いて合成したマンガンスピネル複酸化物ナノ結晶の Mg二次電池正極特性

○寒川 洸太[1]、小林 弘明[1]、本間 格[1]（1. 東北大学）

16:30 ～　16:45

[1E28] カーボンナノ構造体を用いた多価イオン二次電池正極の設計

○折笠 有基[1]、山口 裕介[1]、木須 一彰[2]、岩間 悦郎[2]、直井 和子[3]、Rozier Patrick[4]、Simon Patrice[4]、直井 勝彦[2]（1. 立命館大学、2. 東京農工大学、3.（有）ケー・アンド・ダブル、4. CNRS）

16:45 ～　17:00

©公益社団法人 電気化学会

1E25

Mg, Ti で共置換した O3 型 $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ の電極特性と充放電反応機構

○藤谷尚也[1]，依田祐輔[1]，黒木和俊[1]，久保田圭[1]，福満仁志[2]，駒場慎一[1]
（東京理科大学[1]，BASF ジャパン株式会社[2]）

Electrode Performance and Charge/Discharge Mechanism of Mg and Ti Co-substituted O3-Type $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ for Sodium-Ion Battery

Naoya Fujitani,[1] Yusuke Yoda ,[1] Kazutoshi Kuroki[1], Kei Kubota[1], Hitoshi Fukumitsu[2], and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo university of science,[1] BASF Japan Ltd.[2])

１．目的

近年、高容量かつ長寿命な Na イオン電池用正極材料の開発において、特に層状酸化物は、他の正極材料と比較して高容量を示すため広く研究されている。中でも O3 型 $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ は 200 mAh g^{-1} を超える放電容量を示すため有望であるが、充放電サイクルに伴う容量の急激な減少が課題である(1)。そこで、同じく Ni-Mn 系の P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ で、Mg や Ti 置換によってサイクル寿命が向上した知見を踏まえて(2)、本研究では Mg, Ti で共置換した O3 型 $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ を合成し、電極特性の向上を目指した。

２．実験

Mg, Ti で共置換した $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ は Na_2CO_3, $Ni(OH)_2$, Mn_2O_3, MgO, TiO_2 を出発物質とし、ボールミルで湿式混合・乾燥後、ペレット成型し、800 °C で 24 時間空気中で焼成して合成した。合成した試料は粉末 X 線回折(XRD)装置、走査型電子顕微鏡などを用いて評価した。電気化学測定には、正極に合成した試料を活物質とした合剤電極(活物質 : 導電剤 : 結着剤 = 8:1:1 w/w)、負極に金属 Na、電解液に 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$/EC:PC(1:1 v/v)を用いたコインセルを使用した。

３．結果および考察

Figure. 1(a)に $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 及び Mg, Ti 共置換体の XRD 図形を示す。どちらの試料もすべての回折線は空間群 *R*-3*m* で帰属でき、O3 型層状酸化物の単相をそれぞれ得た。それらを活物質とした電極の初回充放電曲線を Fig. 1(b)に示す。$NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ は階段状の電圧変化を示したのに対し、Mg, Ti 共置換体は比較的単調な電圧変化が見られた。また、どちらの試料も初回放電容量は約 200 mAh g^{-1} であるが、$NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ は充電容量が大きく、Mg, Ti 共置換体の方が無置換体よりも高い初回クーロン効率を示した。さらに、サイクル特性は Mg, Ti 共置換体の方が $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ よりも優れることがわかった。この電極特性向上の要因を、*Operando* XRD 測定等で調査したので当日詳細に発表する。

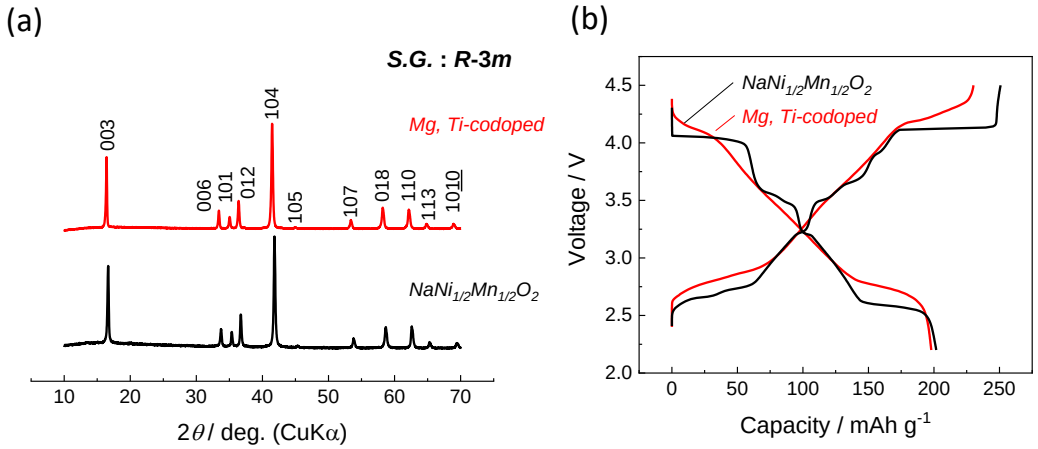


Fig. 1 (a) X-ray diffraction patterns and (b) galvanostatic charge/discharge curves of $NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ and $NaNi_{4/9}Mn_{1/3}Ti_{1/6}Mg_{1/18}O_2$ in Na cells.

(1) S. Komaba *et al.*, *Inorg. Chem.*, **51**, 6211 (2012).
(2) K. Kubota, S. Komaba *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703415 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E26

酸処理による $MgMn_2O_4$ の Mg 脱離機構の検討

○増田　俊平，山田　裕介，有吉　欽吾（大阪市立大学）

Mechanism of Mg Extraction from $MgMn_2O_4$ by Acid Digestion

Shumpei Masuda, Yusuke Yamada, and Kingo Ariyoshi (Osaka City Univ.)

１．目的

現在、二次電池として広く普及している Li イオン電池には、リチウムインサーション材料が用いられており、この材料では充放電時にトポタクティックに Li^+の挿入・脱離が起こる。これまで新しいインサーション材料が発見される度に Li イオン電池も進化してきた。近年注目を集めている多価カチオン電池の研究においても、いかに新たな多価カチオンのインサーション材料を見出すことができるかが重要となる。本研究では、スピネル型構造を有する $MgMn_2O_4$ に着目し、酸処理による Mg 脱離機構を検討することでインサーション材料としての可能性を検討したので報告する。

２．実験

$MgMn_2O_4$ は、$Mg(OH)_2$ と MnOOH を物質量比 1：2 で乾式混合し、1000 °C で 16 時間焼成することで合成した。酸処理は、試料を種々の濃度に調整した硝酸水溶液に 24 時間浸漬することで行った。得られた試料のキャラクタリゼーションは、粉末 X 線回折により行った。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定の結果から、合成した $MgMn_2O_4$ は正方晶に歪んだスピネル型構造を有していた(Fig. 1a)。この試料を 0.5 および 1.0 M の硝酸水溶液に 24 時間浸漬した後の X 線回折図形をそれぞれ Fig. 1b および 1c に示す。1.0 M の硝酸水溶液に浸漬した試料では、歪みが解消された立方晶のスピネル型構造を有する λ-MnO_2 へと変化していた。これは、Mg 脱離に伴い Mn が 3 価から 4 価へと酸化されたことによりヤーンテラー歪みが解消されたためである。したがって、$MgMn_2O_4$ は酸処理によってトポタクティックな様式で Mg 脱離反応が進行することがわかった。また 0.5 M の硝酸水溶液に浸漬した試料では、$MgMn_2O_4$ と λ-MnO_2 のどちらにも帰属されない新たな回折線がみられた。この新たな回折線は立方晶に帰属することができ、格子定数ならびに格子体積を算出したところ、その格子体積は、$MgMn_2O_4$ と λ-MnO_2 の中間の値を示した(Fig. 2)。このことから、新たに現れた立方晶の化学組成は $Mg_{0.5}Mn_2O_4$ であると考えられる。したがって $MgMn_2O_4$ の酸処理による Mg 脱離反応は、$Mg_{0.5}Mn_2O_4$ の中間相を経由して最終生成物である λ-MnO_2 へとトポタクティックな様式で進行することが明らかとなった。

発表では、酸処理における $MgMn_2O_4$ の Mg 脱離反応機構のメカニズムならびに速度論的解析もあわせて報告する。

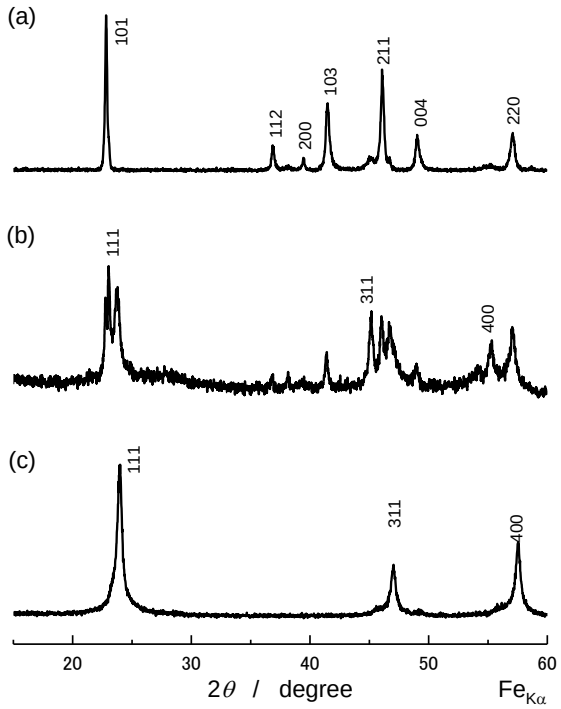


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of $MgMn_2O_4$ (a) as-prepared, (b) immersed in 0.5 M HNO_3 and (c) immersed in 1.0 M HNO_3 for 24 h.

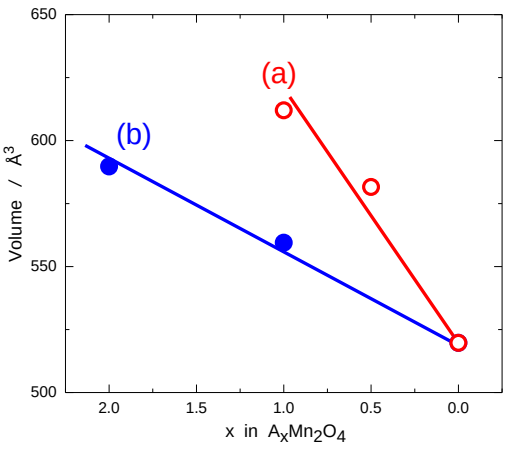


Fig. 2 Unit cell volume of $A_xMn_2O_4$ during extraction reaction; A = (a) Mg and (b) Li.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E27

ホットインジェクション法を用いて合成した マンガンスピネル複酸化物ナノ結晶の Mg 二次電池正極特性

○寒川洸太，小林弘明，本間格（東北大・多元研）

Cathode properties of manganese spinel oxide nanocrystals synthesized by hot injection method for Mg secondary battery

Kouta Samukawa, Hiroaki Kobayashi and Itaru Honma (IMRAM, Tohoku University)

１．目的

二次電池は軽量、高い電位と容量密度の観点で優れたリチウムイオン電池が広く普及しているが、原料の Li は埋蔵量が限られるためコストの上昇等の問題を抱えている。ポストリチウムイオン電池の材料として、豊富な資源であり Li よりも高い理論体積エネルギー密度を有する Mg が注目されている。Mg 二次電池の実用化に向けて課題となっているのが正極中での Mg^{2+}イオンの拡散及び挿入脱離の緩慢さであり、本研究では Mg 二次電池正極を指向しレート特性に優れたナノ結晶の合成を目指した [1]。Hot Injection 法による酸化物ナノスピネル合成法 [2] を基にスピネルマンガン複酸化物を合成し、正極特性評価を行った。

２．実験

$MgCl_2$, $Mn(CH_3COO)_2$, ステアリン酸, オレイルアミンをキシレンに溶解し、30 分間 80°C で保った後に水を注入し、さらに 3 時間反応させ、遠心分離しエタノールで洗浄後、吸引濾過し乾燥させることでマンガン複酸化物(MMO)を得た。また合成したナノ粒子の凝集を避けるため、反応後試料のヘキサン分散液とカーボンナノチューブ(CNT)のジメチルホルムアミド分散液とを混合後、超音波処理し担持体（MMO/CNT）を作製した。電気化学測定は合成試料:アセチレンブラック(AB):ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)=70:20:10 で混練し Al メッシュに圧着した正極、活性炭:AB:PTFE=80:10:10 で作製した負極、0.5 M $Mg(ClO_4)_2/CH_3CN$ 電解液を用いたコインセルを作製し、25°C で定電流充放電測定を行った。

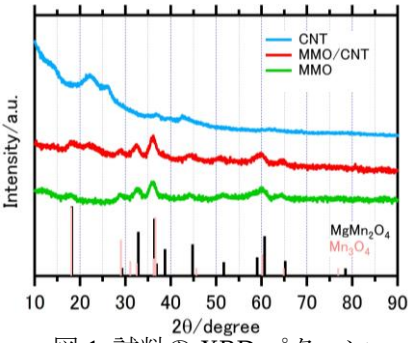


図 1 試料の XRD パターン

３．結果および考察

試料の SEM/EDX 観察から試料中での Mg,Mn,O の均一な分散を、TEM の観察からサイズが 5 nm 程度のナノ結晶の合成を確認した。図 1 に XRD パターンを示す。ピークはスピネル型の構造に帰属され、また CNT への担持を確認し、担持前後で構造の変化は見られなかった。一方で 18°の(101)回折に帰属されるピーク強度はかなり小さかった。ICP の分析から Mg/Mn=0.16(mol)と見積もられたこと及び Mn K-edge XANES スペクトルから Mn は 2 価と 3 価の間であったことから、合成した試料は $MgMn_2O_4$ と Mn_3O_4 の固溶スピネル$(Mg_xMn_{1-x})Mn_2O_4$だったことが示唆された。

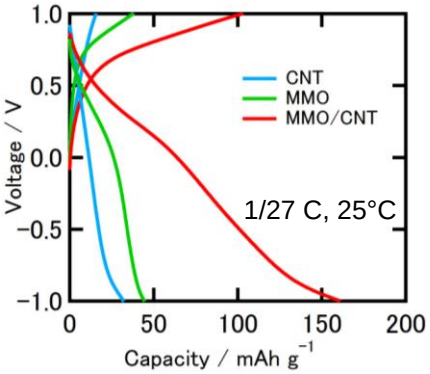


図 2 定電流充放電測定

各試料の 1 サイクル目の 1/27 C における充放電時の電圧変化を図 2 に示す。マンガン複酸化物のみからなる正極の充放電容量は 45 mAh/g と理論容量(270 mAh/g)と比べて小さく、活物質利用率が低い。一方でマンガン複酸化物と CNT の複合体では 161 mAh/g と大きな充放電容量を示し、CNT のみの電気二重層容量を差し引いた値よりもはるかに大きかった。ここから CNT に担持することでナノ粒子の凝集が抑えられ、活物質利用率が向上したと考えられる。また、本正極は 0.5 C とレートを増大させても放電容量は大きく低下せず 100 mAh/g の可逆容量を示し、極小のナノ粒子の合成によって粒子の拡散長が短くなったことが考えられる。また当日は Mn K-edge XANES スペクトルによる Mn のレドックス反応についても報告する。

(1) Quang Duc Truong, *et al.*, *Chemistry of Materials*, **2017**, *29*, 6245.
(2) J. Shi, *et al.*, *Nano Research*, **2017**, *10(11)*, 3836.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E28

カーボンナノ構造体を用いた多価イオン二次電池正極の設計

○折笠有基[1]、山口裕介[1]、木須一彰[2]、岩間悦郎[2]、直井和子[3]、Patrick Rozier[4]、Patrice Simon[4]、直井勝彦[2]
(立命館大学[1]、東京農工大学[2]、(有) ケー・アンド・ダブル[3]、CNRS[4])

Multivalent-ion Rechargeable Battery Cathode using Carbon-Nano Composite

Yuki Orikasa[1], Yusuke Yamaguchi[1], Kazuaki Kisu[2], Etsuro Iwama[2], Wako Naoi[3], Patrick Rozier[4], Patrice Simon[4], Katsuhiko Naoi[2] (Ritsumeikan Univ.[1], Tokyo Univ. of Agriculture & Technology[2], K & W Inc.[3], CNRS[4])

1．目的

多価金属を負極に用いる多価イオン二次電池は次世代リチウムイオン電池の候補の一つとして期待されている。しかしながら、2 価のイオンは、固体内拡散が容易ではなく、室温付近、速いレートでの充放電可能なインターカレーションホストはシェブレル化合物に限られるのが現状である。Rong らは第一原理計算により、典型的なリチウムイオン二次電池正極活物質における多価イオンの拡散障壁を求めている[1]。典型的な正極材料におけるリチウムイオンの活性化エネルギーは 200 から 500 meV であるが、マグネシウムイオンではオリビン型 $FePO_4$ で 700 meV（他の構造ではこれを上回る）である。図 1 は、Canepa らの報告をもとに[2]、遷移状態理論から求めた活性化エネルギーと拡散長のプロットであり、作動温度、レートによって、可能な拡散長が異なる。この拡散長が必要な「活物質粒径の小ささ」に対応する。700 meV では 25℃、1C の条件下でおおよそ 10 nm 程度である。つまり、活物質粒子の設計としては、10 nm 以下のものを安定に充放電させることが必要であるが、一般的に凝集によりその合成は難しく、充放電反応中のナノ粒子安定性にも大きな課題がある。本研究では、ナノハイブリットキャパシター用に用いられている超遠心法（UC 法）を利用した $FePO_4$－カーボン複合体を多価イオン挿入脱離のホスト構造として検討した。これまでに報告されている UC 法により作製された電極材料は、カーボン中に 10 nm 程度の活物質が存在する構造体を有することが明らかになっており[3]、超高速のリチウムイオン挿入脱離反応が可能である。そのため、固体内拡散が非常に遅い多価イオンであっても、比較的良好に動作する可能性を有している。多価イオンの挿入脱離に対して、安定な骨格構造を有し、比較的作動電位が高い $FePO_4$ をターゲットとし、充放電特性とその反応機構を解析した。

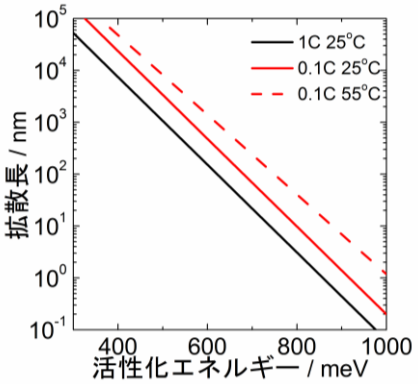


図 1 作動温度、レートが変化した際の活性化エネルギーと拡散長の関係

2．実験

UC 法で作製したカーボン－$FePO_4$ 複合体（カーボンが 50 重量%）、ポリテトラフルオロエチレンを 90:10 の質量比で混合し合剤電極を作製した。合剤電極をエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートを 3:7 の体積比で溶解した 1 M $LiPF_6$ を用いて充電し、残存するリチウムを完全に脱離させた。充電した電極をアセトニトリル（AN）で洗浄し、Ag^+ /Ag ダブルジャンクション電極を用いた三極式セルを組み立てた。対極を活性炭シート、電解液を AN に溶解した 0.5 M 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（$Mg(TFSA)_2$）とした。上限電圧を 1.0 V（～3.5 V vs Mg）、下限電圧を-1.0 V（～1.5 V vs Mg）で充放電測定を行った。

3．結果および考察

カーボン－$FePO_4$ 複合体のマグネシウムイオン挿入脱離反応はレート 0.05 C で放電容量 150 mAh g^{-1}（活物質当たり）、平均電位は 2.5 V であり、20 サイクル後でも 130 mAh g^{-1} 程度の放電容量が得られた。レート特性試験の結果、レート 5C において、50 mAh g^{-1} が得られた。活物質を含まないケッチェンブラックのみでの同条件における充放電測定では、得られた容量はおおよそ 30 mAh g^{-1} であり、これがケッチェンブラック由来の非ファラデー反応による容量寄与分であると推定される。したがって、活物質の酸化還元反応寄与分はおおよそ 120 mAh g^{-1} であると推定される。

(1) Z. Rong R. Malik, P. Canepa, G. Gautam, M. Liu, A. Jain, K. Persson, G. Ceder, *Chem. Mater.*, **27**, 6016 (2015).
(2) P. Canepa, G. Gautam, D. Hannah, R. Malik, M. Liu, K. Gallagher, K. Persson, G. Ceder, *Chem. Rev.*, **117**, 4287 (2017).
(3) K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, S. Nakashima, Y. Sakai, Y. Orikasa, P. Leone, N. Dupré, T. Brousse, P. Rozier, W. Naoi, W, P. Simon, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2143 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション8（一般講演8）

2018年9月25日(火) 09:00 ～ 10:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1F01] 黒鉛系材料を正極支持体に用いた鉛蓄電池の特性

○大久保 太智[1]、中村 優太[1]、岡野 寛[1]、井上 崇[2]、細川 敏弘[2]、武田 章義[2]、岩井 太一[3]、薮塚 武史[3]、高井 茂臣[3]、八尾 健[1] （1. 香川高等専門学校、2. 東洋炭素（株）、3. 京都大学）

09:00 ～ 09:15

[1F02] 黒鉛系複合材料を正極支持体に用いた鉛蓄電池の特性

○中村 優太[1]、大久保 太智[1]、岡野 寛[1]、井上 崇[2]、細川 敏弘[2]、武田 章義[2]、高井 茂臣[3]、八尾 健[1] （1. 香川高等専門学校、2. 東洋炭素(株)、3. 京都大）

09:15 ～ 09:30

[1F03] オペランド X線回折法を用いた $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$正極の結晶相変化

○紺谷 貴之[1,2]、白又 勇士[2]、小林 陽[3]、田渕 光春[4]、中村 龍哉[1] （1. 兵庫県立大学、2. 株式会社リガク、3. 電力中央研究所、4. 産総研関西センター）

09:30 ～ 09:45

[1F04] Alドープしたスピネル型鉄酸化物の合成と電気化学特性

○森 愛[1]、塚田 哲也[1]、園山 範之[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1F01

黒鉛系材料を正極支持体に用いた鉛蓄電池の特性

○大久保太智[1]，中村優太[1]，岡野寛[1]，井上崇[2]，細川敏弘[2]，武田章義[2]，岩井太一[3]，
薮塚武史[3]，高井茂臣[3]，八尾健[1]
（香川高専[1]，東洋炭素(株)[2]，京都大[3]）

Characteristics of Lead-Acid Batteries using Current Collectors of Graphite-Based Materials

Taichi Ohkubo,[1] Yuta Nakamura,[1] Hiroshi Okano,[1] Takashi Inoue[2] , Toshihiro Hosokawa[2] , Akiyoshi Takeda[2] ,
Taichi Iwai[3],Takeshi Yabutuka[3], Shigeomi Takai[3] and Takeshi Yao[1]
(NIT Kagawa[1] , Toyo Tanso Co.,Ltd.[2] , Kyoto Univ.[3])

１．目的

鉛蓄電池は100年以上もの歴史があり, 自動車用バッテリーやバックアップ電源などをはじめ, 多くの用途で用いられている． しかし, 過放電に弱く, 過放電が発生すると性能が大きく低下し再充電ができないという課題がある． 近年, 正極支持体の材料を鉛から標準電極電位の高い金や白金に変更することで局部電池反応を制御し, 過放電後も再充電可能であることが報告されている.[1] しかし, 金や白金はコスト面で実用化に適さないことも考えられる． 本研究ではコスト面はもちろん, 軽量化にも有利な天然膨張黒鉛シート（以下, 黒鉛シート）や等方性黒鉛等の黒鉛系材料を正極支持体とし, 過放電に対する高い耐性を有する鉛蓄電池実現の可能性を検討した.

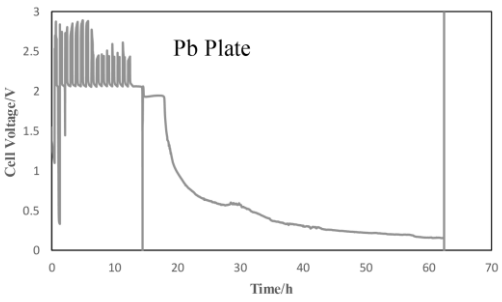


Fig1. Cell Voltage during charge-discharge cycles using the CC of Pb Plate.

２．実験

市販のPbO_2を自動乳鉢で24時間以上粉砕し, PbO_2:AB:PTFE=80:15:5wt%の割合で混合し正極活物質とした. AB には導電性を向上させる役割があり, PTFE は粘着性を持たせるために含有している.正極支持体には厚さ0.3mm の鉛プレート, 黒鉛シート,等方性黒鉛の 3 種類を用いた． それらの電極支持体に正極活物質を塗布し正極とした． 負極には鉛プレートを使用し,35wt%の硫酸を電解液として自作のセルを用いて鉛蓄電池を作製した． 充放電速度は正極活物質である PbO_2 の質量をもとに設定し, 放電時の電流は約 0.1C に相当する$9mAg^{-1}$, 電時には$180mAg^{-1}$とした． また,黒鉛シートは, 天然黒鉛を酸処理し, それを高温・短時間の熱処理により膨張化黒鉛としたものをロール圧延したものである.

３．結果および考察

Fig.1 に鉛畜電池の充放電特性, Fig2(a),(b)には電極支持体に等方性黒鉛および黒鉛シートを用いた場合の充放電特性を示す． 電池の挙動安定化のために 15 サイクルで充放電を行った後, 0V になるまで完全に放電をした． その後, 開回路期間を設けて再度 15 サイクルの充放電を行った． 従来の鉛蓄電池の場合, 開回路期間後は再度充電ができていないが, 電極支持体に等方性黒鉛, 黒鉛シートを用いた場合, 金や白金を正極支持体に用いた場合と同様に開回路期間後も再度充電ができることが分かった.

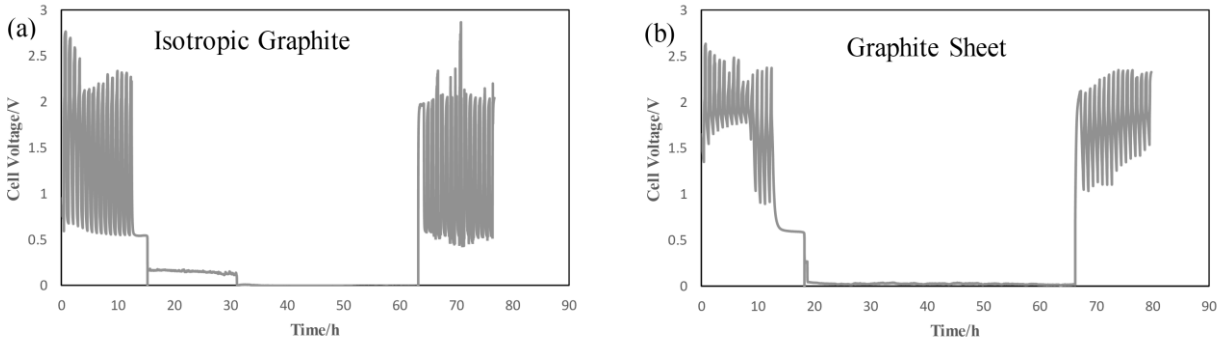


Fig2. Cell Voltage during charge-discharge cycles using the CC of (a)Isotropic Graphite, (b)Graphite Sheet.

(1) T. Iwai, D. Kitajima, S. Takai, T. Yabutsuka and T. Yao, *J. Electrochem. Soc.,* **163**, 14(2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F02

黒鉛系複合材料を正極支持体に用いた鉛蓄電池の特性

○中村優太[1]，大久保太智[1]，岡野寛[1]，井上崇[2]，細川敏弘[2]，武田章義[2]，高井茂臣[3]，八尾健[1]
（香川高専[1]，東洋炭素(株)[2]，京都大[3]）

Characteristics of Lead-Acid Batteries using Current Collectors of Graphite-Based Composite Materials

Yuta Nakamura,[1] Taichi Ohkubo,[1] Hiroshi Okano,[1] Takashi Inoue,[2] Toshihiro Hosokawa,[2] Akiyoshi Takeda,[2] Shigeomi Takai,[3] and Takeshi Yao[1] (NIT Kagawa[1], Toyo Tanso Co., Ltd.[2], Kyoto Univ.[3])

１．目的

鉛蓄電池は 100 年以上もの歴史があり，自動車用バッテリーやバックアップ電源をはじめ，多くの用途で用いられている．しかし，過放電に弱く，過放電が発生すると性能が大きく低下し再充電ができないという課題がある．近年，正極支持体の材料を鉛から標準電極電位の高い金や白金に変更することで局部電池反応を制御し，過放電後も再充電可能であることが報告されている[1]．また，我々は，正極支持体に天然膨張黒鉛シート(以下 黒鉛シート)を用いることで過放電に強い鉛蓄電池が実現できることを報告した．しかし，黒鉛シートを正極支持体に用いると硫酸が膨潤してしまい，サイクルを繰り返すごとに起電力が低下することが確認されている．本報告では，正極支持体である黒鉛シートに様々な樹脂を分散させ，撥水性を持たせ特性の改善を試みた．

２．実験

黒鉛シートに樹脂系材料である，ポリエチレン，ポリプロピレン，エチレンプロピレンコポリマー，フッ素樹脂を混合し大気中で 100℃，10 分間の予備過熱を行った後，160℃～200℃，10 分間加熱することで正極支持体となる黒鉛系複合材料を作製した．黒鉛系複合材料を硫酸に浸漬し，その重量変化を測定する浸漬試験を行った．正極活物質は，市販の PbO_2 を自動乳鉢で 24 時間以上粉砕し，PbO_2:AB:PTFE=80:15:5wt%の割合で混合し作製した．正極支持体に正極活物質を塗布し，正極とした．負極には鉛プレートを使用し，35wt%の硫酸を電解液として鉛蓄電池を作製した．充放電速度は正極活物質である PbO_2 の質量をもとに設定し，放電時に 9mA/g(約 0.1C 相当)，充電時には 180mA/g(約 2C 相当)とした．

３．結果および考察

Fig. 1 にポリプロピレン(PP)を添加した黒鉛シートの浸漬試験の結果を示す．PP を 5%以上添加した黒鉛シートでは，硫酸による膨潤が確認されなかった．これらの黒鉛シートを正極支持体に用いて 15 サイクルで充放電を行い，電池の挙動の安定化を行った後 0V まで完全に放電した.さらに 48 時間開回路にし，その後充放電を再開した． Fig. 2 に充放電再開後 1 サイクル目の PP 無添加および PP を 5%添加した黒鉛シートを正極支持体として用いた場合の充電及び 0V までの放電特性を示す．いずれも開回路期間後も再充電が行われていることが確認でき，各サイクルにおいてこの充放電特性を維持した．特に PP を 5%添加した黒鉛シートを用いた場合は，高い電位において平坦な放電曲線が得られ，優れた性能が示された．これは，PP を黒鉛シートに添加することで正極支持体の撥水性が向上し正極支持体の劣化が抑えられたためと考えられる．

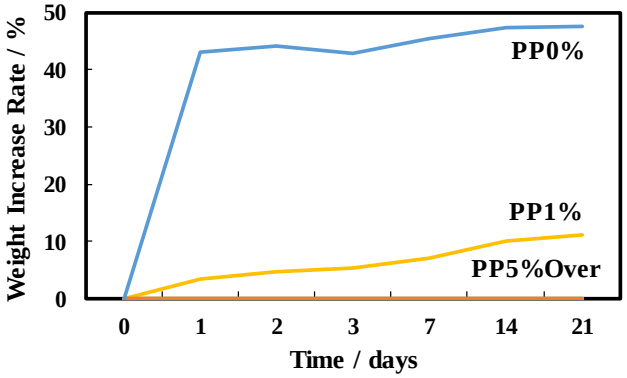


Fig.1 Sulfuric Acid Dipping Test of Graphite Sheet with PP Added

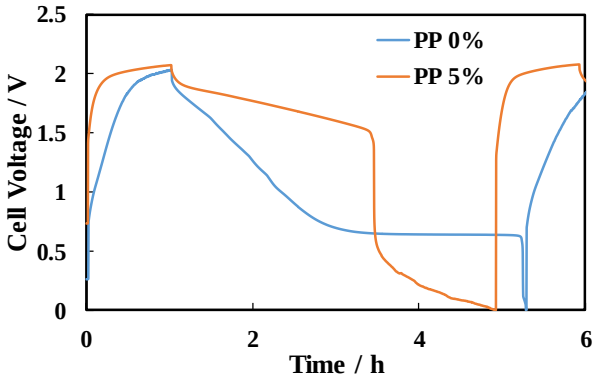


Fig.2 Charge and Discharge Characteristics with Modified Current Collectors after 0V discharge and 48h open circuit.

(1) T. Iwai , D. Kitajima, S. Takai , T. Yabutsuka and T. Yao
J. Electrochem. Soc. **2016**volume 163, issue 14, **A3087-A3090**

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F03

オペランドX線回折法を用いた $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 正極の結晶相変化

○紺谷 貴之[1,2]，白又 勇士[2]，小林 陽[3]，田渕 光春[4]，中村 龍哉[1]
（兵庫県立大学[1]，株式会社リガク[2]，電力中央研究所[3]，産総研関西センター[4]）

Crystal phase transition behavior of $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ cathode material with operando X-ray diffraction method

Takayuki Konya,[1,2] Yuji Shiramata,[2] Yo Kobayashi,[3] Mitsuharu Tabuchi[4] and Tatsuya Nakamura[1]
(University of Hyogo,[1] Rigaku Corp.,[2] CRIEPI,[3] AIST[4])

１．目的

車載用、電力安定化用などの大型電源への応用のために、リチウムイオン二次電池に対する高エネルギ-密度化の要求は、ますます大きくなっている。高エネルギー密度の電池を実現するためには、電池の高電圧化が有効であり、高電圧正極材料に対する関心が高まっている。我々は、これまでに報告したように高純度・高結晶性の $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 酸化物粒子を合成に成功している[1,2,3]。本研究では、この高電圧正極のひとつであるスピネル酸化物 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ を対象とし、その充放電過程における結晶構造変化と電池の特性との関連を調べている。今回は、これまでに報告した 5V 領域での結晶相変化に加えて、新たに 3V 領域での結晶相変化に関する結果を報告する。

２．実験

二段階合成法により平均粒子径が約 1μm、きわめて化学量論組成に近い $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 高結晶性粒子を作製した。この高結晶性粒子を正極に用いて、オペランドX線回折によって充放電中の結晶構造変化を調べた。負極には金属リチウム、電解液には 1.0 M-$LiPF_6$/EC-DMC(3:7)有機電解液を用いた。高電圧 5V 領域においては上限電圧 4.9V、下限電圧を 3.5 V、定電流レート 0.1C～1C での充放電中の結晶構造変化を追跡した。また、低電圧の 3V 領域においては、上限電圧 3.5V、下限電圧 2.2 V、0.1C の定電流レートでの結晶構造変化を調べた。

３．結果および考察

5V 領域における充電・放電反応では三つの立方晶スピネル相が現れ、電流レートが 0.5C 以下と低い場合には二つの連続した二相反応で進行するが、電流レートが高くなり 0.5C 以上になると、この二つの二相反応が混在することが認められた。特に放電反応時に二つの二相反応の混在が顕著であった。見かけの拡散係数から予想される結果とおおよそ一致していた。

一方、3V 領域においては立方晶および正方晶スピネル化合物間の二相反応が観測された。立方晶スピネルの格子定数は a=0.8166[nm]、正方晶スピネルの格子定数は a=0.5742[nm]、c=0.8661[nm] であり、この二相反応における格子体積変化は約 4.9 %であった。また、この 3V 領域の充放電反応の現れ方が、充放電の履歴によって変化することも見られており、その詳細については当日報告する。

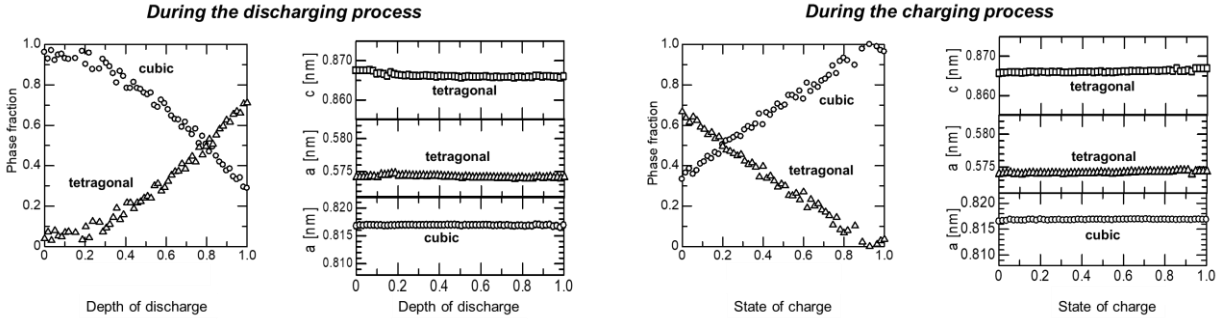


Fig. 1 The experimental results of operand XRD measurement of $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ in 3V region.

References
(1) T. Nakamura, M. Tabuchi and Y. Yamada, *J. Appl. Phys.*, Vol. 98 (2005), 093905.
(2) R. Hanafusa, K. Kotani, K. Ishidzu, Y. Oka and T. Nakamura, *Solid State Ionics*, Vol. 288 (2016), 180.
(3) T. Nakamura, T. Konya, Y.Shiramata, Y. Kobayashi and M.Tabuchi, *Solid State Ionics*, Vol. 319 (2018) 105.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F04

Al ドープしたスピネル型鉄酸化物の合成と電気化学特性

○森　愛，塚田　哲也，園山　範之（名工大 院工）

Synthesis and Electrochemical Properties of Al-Doped Spinel Type Iron Oxide

Ai Mori, Tetsuya Tsukada, and Noriyuki Sonoyama (Nagoya Institute Technology)

１．緒言

電気自動車などの大型デバイスへの応用に向けてリチウムイオン電池の需要が高まっている一方で、多くの正極材料は高価な Co を含むため、Co 不足による材料コストの上昇が懸念されている。そのため、Fe や Mn などのより安価な元素を用いた正極材料の研究が行われている。これらの遷移金属酸化物は電気化学的に不活性なものや不安定なものが多く報告されているが、これらの活性化、安定化のためには微粒子化や異種金属の導入等が特性改善に有効であると考えられる。本研究では、Li-Al_2 LDH 及び $Fe(OH)_2$ の低温焼成によりスピネル構造を有する微粒子酸化物を合成した。これらの試料の電気化学的酸化還元過程中で XAFS 測定を行うことにより、LDH 焼成体がリチウムイオン電池正極材料として動作する際の遷移金属における価数変動や構造変化を追跡した。

２．実験

グローブボックス中で Li 及び Fe、Al の塩化物を溶解させた水溶液に NaOH・Na_2CO_3 混合溶液を滴下し、洗浄・乾燥して LDH を得た。得られた LDH を 500°C で焼成し、X 線回折測定により試料を同定した。得られた LDH 焼成体をケッチェンブラック及び PTFE と混合して電極合剤を作成し、ペレッターで表面を平滑化した後に、充放電試験及び XAFS 測定を行った。充放電試験は、対極に金属リチウム、電解液に 1M $LiPF_6$（EC:DEC = 3:7 in vol）を用いてハーフセルを作成して行った。1.5 V から 4.2 V までの範囲で充放電試験を行った電極をグローブボックス中で取り出し、測定用セルへ封入した後に、Fe の *K* 端における ex-situ XANES 及び EXAFS 測定を行った。XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-9C において Si（111）結晶モノクロメーターを用いて行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に Li-Al-Fe 酸化物の X 線回折図形を示す。スピネル型構造を有する Fe_3O_4 の回折パターンが観測されたが、Li 及び Al 酸化物の回折が確認されないことから、Li 及び Al が固溶したスピネル型 Fe 酸化物が得られたと考えられる。LDH の加熱により、180～300°C の温度範囲で層間の水の脱離が起こり、300～450°C の温度範囲で水酸基の脱水縮合及び層間アニオンの分解脱離が生じることが知られている。[1]この温度領域では置換金属が母体である遷移金属に固溶した酸化物が生成していると考えられる。Fig. 2 に Li-Al-Fe 酸化物の充放電曲線を示す。1 サイクル目は 90 mAh/g の容量に留まったものの、2 サイクル目では 190 mAh/g の容量が得られ、その後のサイクルも安定して容量を維持した。しかし、明確なプラトーは観察されなかったため、充放電中に構造の相転移等は生じていないと思われる。発表では、XAFS 測定結果から推定される反応機構について考察する。

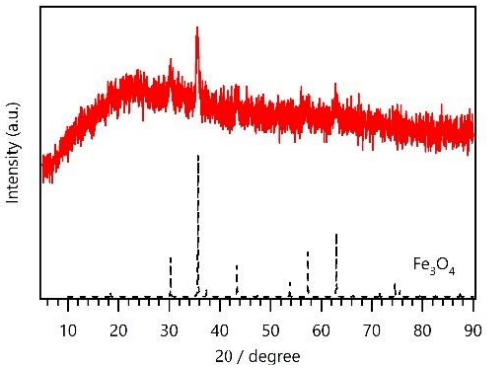


Fig.1　XRD patterns for multiple metal oxides obtained from calcination of Li-Al_2 LDH and $Fe(OH)_2$ at 500°C.

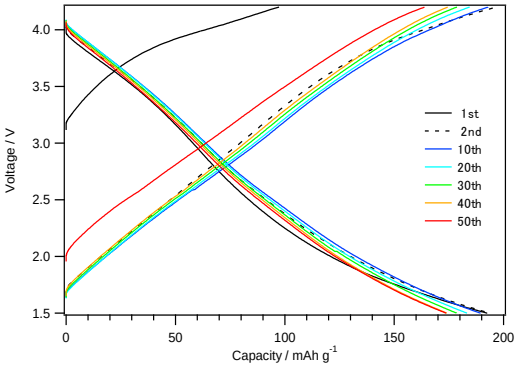


Fig.2　Charge-discharge curves of Li-Al-Fe oxides.

[1] Z. Quan, *et al.*, *Solid State Ionics.*, **262**, (2014) pp128–132.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション9（一般講演9）

2018年9月25日(火) 10:00 ～ 11:00 F会場 (大講義室A)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1F05] γ-Fe_2O_3の Li挿入時における Feおよび Li占有サイト変化

○高井 茂臣[1]、山田 圭介[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[1] （1. 京都大学）

10:00 ～ 10:15

[1F06] 水熱法による $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ の合成とその電気化学特性評価

○松澤 将希[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

10:15 ～ 10:30

[1F07] リチウム欠損型ケイ酸鉄リチウムの電気化学特性評価

○松井 瞭治[1]、片山 真祥[1]、稲田 康宏[1]、折笠 有基[1] （1. 立命館大学）

10:30 ～ 10:45

[1F08] 輝石型 $LiFe_{1-x}Mn_x(Si,Ge)_2O_6$の単一相合成と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

○田島 武俊[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1F05

γ-Fe_2O_3 の Li 挿入時における Fe および Li 占有サイト変化

○高井茂臣、山田圭介、薮塚武史、八尾健 （京大）

Variation of Fe and Li site occupancy in the g-Fe_2O_3 after the lithium insertion

Shigeomi Takai, Keisuke Yamada, Takeshi Yabutsuka and Takeshi Yao (Kyoto Univ.)

1．目的

スピネル型構造を示す γ-Fe_2O_3 に対して電気化学的にリチウムイオンを挿入し，その後電流を停止すると，電極電位は 100 時間程度のオーダーで時間とともに緩やかに上昇する．我々はこの電位変化が γ-Fe_2O_3 の構造の変化によるものであると考え，リチウム挿入後の試料を取り出し，所定の時間間隔ごとに X 線回折実験を行った．Rietveld 解析により得られた Fe の占有率の時間変化を Fig. 1 に示す．リチウム挿入前は，四面体サイトと正規の八面体サイトに存在していた Fe イオンは，リチウム挿入直後には四面体と空の八面体サイトに移動し，その後緩やかに空の八面体から正規の八面体に移動した．このことからこの領域では，リチウム挿入時には Li は四面体サイトの Fe を空の八面体サイトに押し出して四面体を占有し，リチウム挿入を停止すると Fe は最安定な四面体サイトに緩やかに戻るものと考えた [1]．我々はこの研究をはじめとして，様々なリチウムイオン電池電極材料についてリチウム挿入・脱離後の緩和現象を解析してきた．しかしこの γ-Fe_2O_3 系の緩和解析では，X 線回折を用いたため Fe のサイト占有率の変化のみの情報しかなく，Li のサイト移動については明らかでない．そこで本研究では中性子回折実験を行い，Li のサイト占有率も含めてリチウム挿入と緩和のモデルを検討することにした．

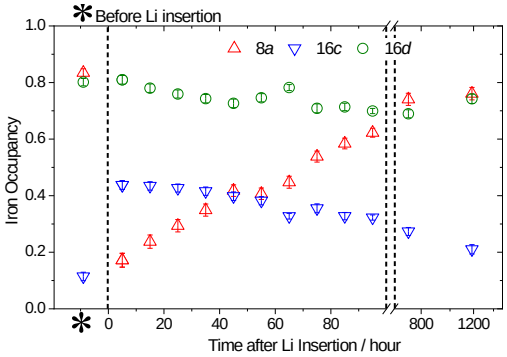


Fig. 1 Variation of Fe site occupancy with relaxation time in γ-Fe_2O_3.

2．実験

γ-Fe_2O_3，導電剤(AB)および結着剤(PTFE)を 70: 30: 5 の重量比で混合し，集電体の Ni メッシュに圧着して試験極を得た．対極および参照極にはリチウムを，電解液には 1 M $LiPF_6$ EC+DMC (2:1) を用いてセルを作製し，0.01 Ag^{-1} の電流密度で γ-Fe_2O_3 に電気化学的に Li を挿入して $Li_{1.5}Fe_2O_3$ を得た．

Li 挿入停止後十分時間が経過した試料および Li 挿入停止直後の試料を取り出し，グローブボックス内でそれぞれ Ni メッシュごとバナジウム製の気密ホルダに入れ，中性子回折実験を行った．中性子回折計は J-PARC の iMATERIA を用いて後方バンクのデータを収集した．得られたデータは Z-Rietveld を用いて解析した．

3．結果および考察

Fig. 2 に中性子回折パターンの拡大図を示す．主なピークは集電体のニッケルによるものであるが，スピネル相のピークも検出できており，$Li_{1.5}Fe_2O_3$ によるピークについては(a)の Li 挿入直後の試料と(b)の緩和後の試料で強度比に僅かな差異がある．現在解析を進めており，発表では X 線回折で得られたモデルと比較する．

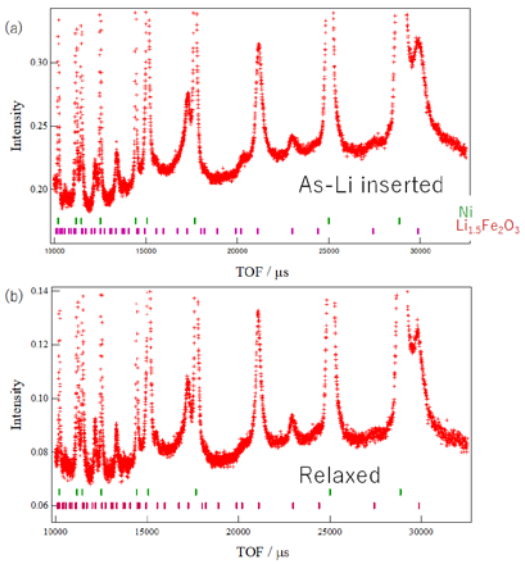


Fig. 2 TOF-neutron diffraction patterns of (a) as-Li inserted and (b) relaxed samples of γ-$Li_{1.5}Fe_2O_3$. Diffraction peak positions of Ni and γ-Fe_2O_3 are depicted in the bottom.

(1) S. Park, M. Oda, T. Yao, *Solid State Ionics*, **203**, 29-32 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F06

水熱法による $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$ の合成とその電気化学特性評価

○松澤将希　金村聖志（首都大院都市環境）

Evaluation for Electrochemical Performance of Hydrothermally Synthesized $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ for Lithium Ion Batteries

Masaki Matsuzawa, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池の大型化が求められており、熱的安定性やコストの観点からリン酸塩系材料が注目されている。オリビン系正極材料である $LiMnPO_4$ (4.1 V) は、既に実用化されている $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (3.8 V) や $LiFePO_4$ (3.5 V)よりも高い作動電位を示すことから、次世代正極材料として期待されている[1]。しかし、リン酸塩系材料 ($LiMPO_4$) の低い電子伝導性とイオン伝導性が問題になっている。$LiFePO_4$ に関する先行研究で、微粒子化によりイオン伝導性を改善し、炭素コーティングにより電子伝導性を改善している報告がある[2]。しかし、$LiMnPO_4$ のイオン伝導性と電子伝導性は $LiFePO_4$ よりも低いため、これらの手法を用いても実用化は難しい[3]。この問題を解決するために本研究では、微粒子化とカーボンコーティングに加え $LiMnPO_4$ 中の Mn を一部 Fe に置換した $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ を水熱法によって合成し、電気化学特性の向上を図った。

２．実験

Li_2SO_4、$MnSO_4・5H_2O$、$FeSO_4・7H_2O$、$(NH_4)_2HPO_4$、Carboxy Methyl Cellulose を用い、N_2 雰囲気下にて 200 ºC、3 時間の条件で 6 種類の $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) を水熱法により合成した。遠心分離と凍結乾燥により単離し、溶媒をエタノールとして遊星ボールミル (400 rpm, 1 h×10) により粉砕した後、Ar /3% H_2 雰囲気下にて 700 ºC で 1 時間熱処理を行った。粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡により、粒子の構造及び形状を調べた。また、Raman 分光法、熱重量測定によって粒子表面に被覆されている炭素の状態と定量評価を行った。$LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ に導電助剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを重量比 75 : 15 : 10 の割合で混合し、溶媒に N-メチルピロリドンを用いてスラリーを作製した。これをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥して電極を作製した。この電極及び対極に Li 金属、セパレーターにポリプロピレンを用いて 2032 型のコインセルを作製し、電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

水熱法によって合成された $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ 粒子の FE-SEM 像から、粒子径が 500 nm 程度であり、Fe を置換することによる大きな形状変化は見られなかった。ボールミル、熱処理後の FE-SEM 像から粒子径が 100 nm 程度であり、ボールミルによる微粒子化が確認された。XRD の結果から、全て単相（オリビン構造）の粒子が合成され、Le Bail 解析によって Fe の置換量の増加とともに格子定数 a, b, c の減少が確認された。Fig. 1(a) に $LiMnPO_4$、(b) に $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ の充放電曲線を示す。$LiMnPO_4$ の放電容量は 107 mA h g^{-1} であったが、Fe 置換した $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$、$LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$、$LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ の放電容量は約 150 mA h g^{-1} であった。これは Fe 置換によって Li^+イオンの拡散方向である b 軸の格子定数が減少したことにより、Li^+イオンの拡散距離が短くなったためであると考えられる。また、これらの初期放電曲線を 2.5 V から 4.5 V の範囲で積分し、面積を求めることで $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ のエネルギー密度（Li 金属対極基準）を算出した。その結果、$LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ のエネルギー密度が最も高い値を示したことにより、最適なマンガン鉄比は 7 : 3 であることがわかった。

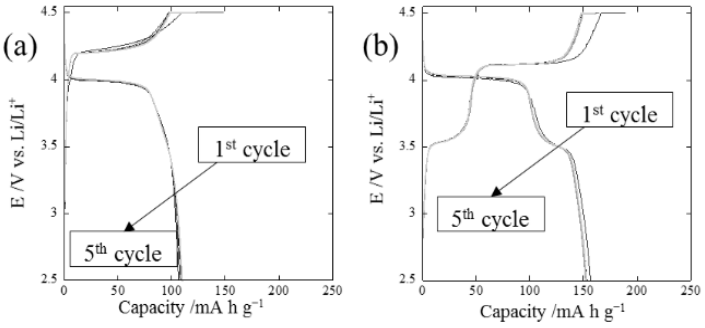


Fig. 1. Charge-discharge curves of (a) $LiMnPO_4$ and (b) $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$.

(1) H. Noh, S. Youn, C. Yoon, Y. Sun, *Journal of Power Sources*. **2013**, 233, 121-130
(2) R.Malik, D.Burch, M.Bazant, G.Ceder, *Nano Lett*. **2010**, *10*, 4123
(3) B. Zou, R. Yu, M. Deng, Y. Zhou, J. Liao, C. Chen, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 52271‑52278

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F07

リチウム欠損型ケイ酸鉄リチウムの電気化学特性評価

○松井 瞭治[1]、片山 真祥[1]、稲田 康宏[1]、折笠 有基[1]（1. 立命館大）

Electrochemically property evaluation of lithium-deficient lithium iron orthosilicate
Ryoji Matsui,[1] Misaki Katayama,[1] Yasuhiro Inada,[1] Yuki Orikasa[1] (Ritsumeikan Univ.[1])

１．ケイ酸鉄リチウムの特性と不定比組成制御の材料設計の可能性

ケイ酸鉄リチウム（Li_2FeSiO_4）は式量あたりのリチウム含有量が、既存の正極材料に比べて 2 倍であり、鉄の 2 価－4 価の酸化還元反応が利用できれば、劇的なエネルギー密度の向上が期待できる [1,2]。また、地殻中に豊富な原料を用いているため、低コスト化に有利であり、SiO_4 の強固な共有結合により安定な結晶構造を有している。しかしながら、鉄の 4 価が不安定であるために、現状では、2 電子の反応を可逆に実現できていない [3]。その一方で、近年 J. Billaud らは、ケイ酸鉄リチウムのリチウム組成が、過剰になるように不定比を制御することで、イオン伝導パスが拡張することを報告している [4]。そのため、ケイ酸鉄リチウムの場合、不定比組成制御の材料設計が電気化学特性を改善する可能性がある。そこで本研究では、鉄の 2 価－3 価の酸化還元反応を最大限活用することを目的として、ケイ酸鉄リチウムの不定比組成化合物を合成した。得られた試料の結晶構造を解析し、充放電特性とともに、ケイ酸鉄リチウムの材料設計の指針を検討した。

２．実験

$Li_xFe^{2+}{}_{4-x/2}SiO_4$（x = 2.2, 2.1, 2, 1.9, 1.8, 1.7）を固相法により合成した。Li_2CO_3、$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$、SiO_2 を所定比で秤量し、遊星ボールミルにて、600 rpm で 24 時間粉砕混合した。その後、回収した粉末を 10 MPa の圧力でペレット成型し、Ar 気流下で、800℃、6 時間で焼成した。生成物は、放射光 X 線回折測定（SXRD）及び走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて結晶構造とモルフォロジーを観察した。

次に、電気化学的測定のために、$Li_xFe^{2+}{}_{4-x/2}SiO_4$、AB、およびポリフッ化ビニリデンを 1-メチル-2-ピロリドンと 80:10:10 の比率で混合した。このスラリーを Al 箔上に塗布し、80℃の真空オーブン中で乾燥させた。充放電測定のために、電極、リチウム金属、および電解液を浸したセパレーターをステンレススチールフラットセルに組み立てた。電解液は、エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート（3 : 7 体積比）溶媒に $LiPF_6$ を 1 mol dm^{-3} 溶解させたものを用いた。セルは、Ar 雰囲気のグローブボックス内で組み立てた。定電流充放電測定は 55℃の恒温下で行った。

３．結果および考察

合成した $Li_xFe^{2+}{}_{4-x/2}SiO_4$（x = 2.2, 2.1, 2, 1.9, 1.8, 1.7）の SXRD の測定結果を Fig.1 に示す。合成した試料のピーク位置は、報告されているケイ酸鉄リチウムの X 線回折データを用いて指数付けを行った。その結果、$Li_{2.2}Fe_{0.9}SiO_4$ と $Li_{2.1}Fe_{0.95}SiO_4$ の SXRD の結果について、斜方晶系の空間群 Pmnb に帰属されるピーク、それ以外の $Li_xFe^{2+}{}_{4-x/2}SiO_4$（x = 2, 1.9, 1.8, 1.7）の SXRD の結果について、単斜晶系の空間群 $P2_1/n$ に帰属されるピークが確認された。しかしながら、$Li_xFe^{2+}{}_{4-x/2}SiO_4$（x = 1.9, 1.8, 1.7）では、$Fe_2SiO_4$ に帰属されるピークが確認され、ピーク位置とピーク面積比から $Li_{1.8}Fe_{1.1}SiO_4$ と $Li_{1.7}Fe_{1.15}SiO_4$ は、$Li_xFe^{2+}{}_{4-x/2}SiO_4$ の固溶体と Fe_2SiO_4 の二相が共存していることが示された。

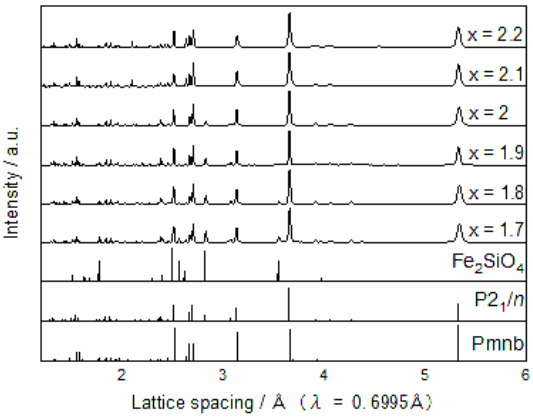


Fig. 1 Synchrotron X-ray diffraction pattern of $Li_xFe_{4-x/2}SiO_4$ (x = 2.2, 2.1, 2, 1.9, 1.8, 1.7)

(1) A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *Electrochem. Commun.* **7**, 156-160 (2005).
(2) A. Nyten, S. Kamali, L. Haggstrom, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *J. Mater. Chem.* **16**, 2266-2272 (2006).
(3) D. P. Lv, J. Y. Bai, P. Zhang, S. Q. Wu, Y. X. Li, W.Wen, Z. Jiang, J. X. Mi, Z. Z. Zhu, Y. Yang, *Chem. Mater.* **25**, 2014-2020 (2013).
(4) J. Billaud, C. Eames, N. Tapia-Ruiz, M.R. Roberts, A.J. Naylor, A.R. Armstrong, M.S. Islam, and P.G. Bruce, *Adv. Energy Mater*. **7**, 1601043 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F08

輝石型 $LiFe_{1-x}Mn_x(Si,Ge)_2O_6$ の単一相合成と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

○田島 武俊，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

Synthesis of Pyroxene Type $LiFe_{1-x}Mn_x(Si,Ge)_2O_6$ ($0 \leq x \leq 0.2$) and Analysis of Average, Electronic and Local Structure Using Quantum Beam

Taketoshi Tajima, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

リチウム二次電池は高容量化が求められている一方で、大型蓄電池への利用に向けて高い熱安定性が求められている。近年、リチウム二次電池の正極材料として実用されているオリビン型構造よりもさらに優れた熱安定性が期待されて、新規ポリアニオン系正極材料として輝石型構造の $LiFeSi_2O_6$ が報告された[1]。しかし、導電性が低く理論容量まで充放電容量が引き出せていないことと、放電電位が 2.0 V vs. Li/Li^+ 以下であり正極材料としては低いこと、そして Fe の価数が 3 価であり充電時の Li 脱離による価数の変化を Fe の価数の変化で補償できないことが課題である[2]。そこで本研究の目的は、4 価まで酸化される遷移金属として Mn を Fe サイトに置換した $LiFe_{1-x}Mn_xSi_2O_6$ と、骨格の Si を Ge に置き換えた $LiFeGe_2O_6$ を合成して電気化学特性を検討して、さらに放射光 X 線と中性子線を用いた平均・局所・電子構造解析を明らかにすることである。

２．実験

$LiFe_{1-x}Mn_xSi_2O_6$ の合成のため、出発物質として $LiOH・H_2O$ と $FeC_2O_4・2H_2O$ と $MnC_2O_4・2H_2O$ と SiO_2 を所定比となるよう精秤し、二次蒸留水を加えた後、オートクレーブを用いて 200 ℃で 72 時間水熱反応を行った。加える二次蒸留水は 25~40 mL まで 5 mL 刻みで合成条件を検討した。得られた前駆体を 100 ℃で乾燥させた後、粉砕して大気中において 500 ℃で 6 時間仮焼し、950 ℃で 12 時間本焼した[2]。一方、$LiFeGe_2O_6$ は $LiOH・H_2O$ と $FeC_2O_4・2H_2O$ と GeO_2 を所定比で湿式混合し、40MPa で 2 分間ペレットを成型し、大気中において 1000 ℃で 96 時間焼成した。得られた試料について XRD により相の同定を行い、SEM により粒子形態を観察した。電気化学測定は、HS セルを用いた充放電試験を実施した。充放電試験は電圧範囲 4.8~1.5 V または 4.8~2.2 V vs. Li/Li^+、正極は活物質と導電材(SuperC65)と結着材(PTFE)を 5:5:1 の重量比の合剤電極を用いた。負極は金属 Li、電解液は 1M-$LiPF_6$/EC:DMC(体積比 1:2)、セパレーターはポリプロピレンを用いた。また、試料の導電性を改善するために、遊星ボールミルを用いて試料と導電材の複合化を行った。これらの試料と電極について、放射光 X 線回折(BL19B2, SPring-8)測定、中性子回折(iMATERIA, J-PARC)測定より Rietveld 法を用いて結晶構造解析を行った。さらに MEM により電子密度分布を解析した。また、XAFS(BL14B2, SPring-8)測定から遷移金属の価数の評価を行った。無置換体については、放射光 X 線全散乱(BL04B2, SPring-8)測定、中性子線全散乱(NOVA, J-PARC)測定を行い、Pair Distribution Function(PDF)解析を行った。

３．結果および考察

粉末 X 線回折を行った結果、$LiFe_{1-x}Mn_xSi_2O_6$ の x=0.5 未満の主相は輝石型 *C*2/*c* に帰属され、$LiFeGe_2O_6$ は輝石型 *P*2$_1$/c に帰属された。また、x=0、0.1 は水分量 25 mL、x=0.2 は水分量 40 mL の条件下でそれぞれ単一相が得られた。充放電試験の結果、x=0~0.2 それぞれで約 38 mAh/g の可逆的な充放電容量が得られた。Fe サイトに Mn を置換することで 3.1 V~3.5 V 付近のプラトーが延び電極特性が改善された。XANES スペクトルの結果、Mn 置換体は粉末に対して電極の Mn の価数が変化していることから、充放電過程において Mn が酸化還元し、充放電に寄与したと考えられる。

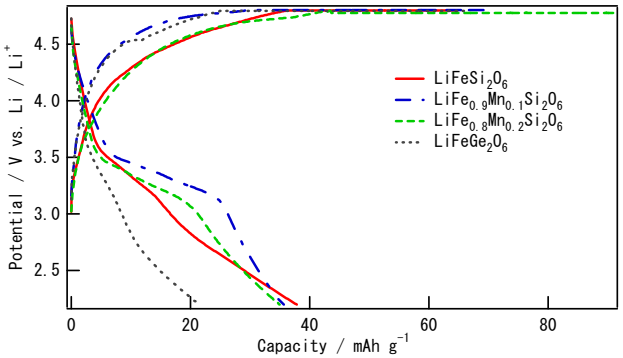


Fig. 1 First charge and discharge curves of $LiFeSi_2O_6$/Li cell, $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}Si_2O_6$/Li cell, $LiFe_{0.8}Mn_{0.2}Si_2O_6$/Li cell and $LiFeGe_2O_6$/Li cell.

参考文献

1) S. Zhou, G. King, D. O. Scanlon, M. T. Sougrati and B. C. Melot, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, 1642 (2014).
2) N. Ishida, K. Sakatsume, N. Kitamura and Y. Idemoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 281-286 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション10（一般講演10）

2018年9月25日(火) 11:00 ～ 12:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1F09] Na/Liイオン交換による $Li_x(Mn, Ni, Ti)O_2$の化学組成の検討と平均・局所構造解析

○川越 康太郎[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、秋本 順二[2]、井手本 康[1] （1. 東理大理工、2. 国立研究開発法人産業総合研究機構）

11:00 ～ 11:15

[1F10] 量子ビームを用いた$0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_xNi_yCo_zO_2$の定常状態における平均・電子・局所構造の遷移金属組成依存

○桐林 夢徳[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

11:15 ～ 11:30

[1F11] 量子ビームと第一原理計算を用いた$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$の急速充放電過程における平均・電子・局所構造変化

○濱田 大輔[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

11:30 ～ 11:45

[1F12] 量子ビームを用いた$0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$の定常状態における平均・電子・局所構造の作動温度依存

○小板橋 惟子[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1F09

Na/Li イオン交換による $Li_x(Mn,Ni,Ti)O_2$ の化学組成の検討と平均・局所構造解析

○川越 康太郎[1], 石田 直哉[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]）

Examination of chemical composition and average / local structure analyses of $Li_x(Mn, Ni, Ti)O_2$ prepared by Na/Li ion exchange

Kotaro Kawagoe[1], Naoya Ishida[1], Naoto Kitamura[1], Junji Akimoto[2] and Yasushi Idemoto[1]
(Tokyo Univ. of Science,[1] AIST[2])

１．目的

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期待されている。代表的なものに $LiMn_2O_4$ があるが、低容量であるため、より高容量な正極材料が望まれる。イオン交換法でのみ合成される層状岩塩型 $Li_x(Mn,Ni,Ti)O_2$ は Co フリーな正極材料でありながら 250 mAh/g 程度の高い放電容量が得られる [1]。イオン交換法では Li 組成が約 0.6apfu と不十分であるが、イオン挿入法との併用で構造中に Li を最大まで固溶させることができる。しかし、イオン交換とイオン挿入で合成されるいずれの試料も結晶構造の精密化はなされていない [1]。本研究では、イオン交換で合成された $Li_x(Mn,Ni,Ti)O_2$ に着目した。高い電極特性を示す遷移金属組成を検討すると共に、放射光 X 線と中性子を併用した平均・局所構造解析で本材料の結晶構造の精密化と、Mn/Ni/Ti 比と結晶構造及び電極特性の関係について検討した。

２．実験

試料は $Li_xMn_{0.8}Ni_{0.1}Ti_{0.1}O_2$ 及び $Li_xMn_{0.75}Ni_{0.15}Ti_{0.1}O_2$ 及び $Li_xMn_{0.75}Ni_{0.125}Ti_{0.125}O_2$ の 3 組成を対象とした。合成は、既報 [1]と同様に前駆体 $Na_{0.7}(Mn,Ni,Ti)O_2$ を合成し、得られた前駆体を LiBr を溶解させたエタノール中で還流(80 ℃, 24 h)し、Na/Li イオン交換を行った。イオン交換体の $Li_x(Mn,Ni,Ti)O_2$ ($x \leq 0.7$)は、二次蒸留水とエタノールでろ過・洗浄し、乾燥(100 ℃, Air, 24 h)することによって得た。各試料は、XRD、ICP によって同定された。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電極を用いて、測定条件は 25 ℃、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^+の条件で充放電サイクル試験(負極: 金属 Li, 電解液: 1 M $LiPF_6$-EC:DMC(体積比 1:2), セパレーター: PP)を行った。試料の平均構造は、放射光 X 線回折(BL19B2, SPring-8)及び中性子回折(J-PARC, iMATERIA) パターンに対する Rietveld 解析によって検討された。局所構造の検討は XAFS(BL14B2, SPring-8)と、放射光 X 線全散乱(BL04B2, SPring-8)及び中性子全散乱(J-PARC, NOVA)により得られた二体分布関数 *G(r)*への PDF 解析にて行った。

３．結果および考察

XRD パターンにより、Na 前駆体は六方晶 $R3m$ の P3 構造に、イオン交換体は六方晶 $R\bar{3}m$ の O3 構造に帰属された。ICP-AES では Na^+と Li^+が交換されたことを確認した。イオン交換体の各試料について充放電試験を行った結果、いずれの試料も 250mAh/g 程度の放電容量が得られたが、特に $Li_xMn_{0.75}Ni_{0.125}Ti_{0.125}O_2$ の試料で高いサイクル特性を示した (Fig. 1)。Rietveld 解析では、イオン交換体はいずれも O3 型構造で十分にフィッティングされなかった。そこで通常の O3 構造に 4 配位サイトを追加し、そこへ Li を占有させた結果、いずれの試料においてもフィッティングが改善した。XAFS 測定では全てのイオン交換体で Mn が 4 価、Ni が 2 価、Ti が 3~4 価程度であったが、遷移金属の組成の違いで各遷移金属の価数に大きな違いが見られなかった。そこで Mn/Ni/Ti 比と電池特性の関係性をさらに検討するために、局所構造解析を行った。解析の初期モデルには、4 配位サイトを追加した平均構造解析で得られた構造モデルを採用した。より精密化された構造モデルと、放射光 X 線及び中性子全散乱データを用い、PDF 解析にて本材料の局所構造を詳細に検討した。

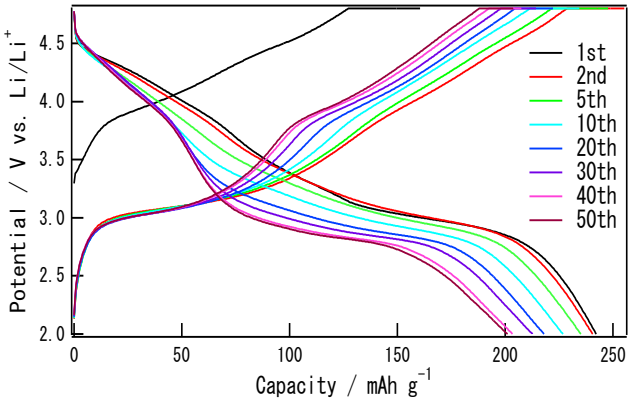


Fig. 1 Charge and discharge curves of $Li_xMn_{0.75}Ni_{0.125}Ti_{0.125}O_2$.

参考文献

1) N. Ishida, H. Hayakawa, H. Shibuya, J. Imaizumi, J. Akimoto, *J. Power Sources,* **244**, 505-509 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F10

量子ビームを用いた $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_xNi_yCo_zO_2$ の定常状態における平均・電子・局所構造の遷移金属組成依存

○桐林夢徳，石田直哉，北村尚斗，井手本　康（東理大理工）

Dependence of average, electronic and local structures on transition metal composition using quantum beam of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_xNi_yCo_zO_2$ in steady state

Yumenori Kiribayashi, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, 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、正極材料の高エネルギー密度化が求められている。このような背景から、当研究室では高容量を示す αLi_2MnO_3-$(1-\alpha)Li(Mn, Ni, Co)O_2$ に着目し、$\alpha = 0.4, 0.5$ において比較的良好な特性が得られていることから、$\alpha = 0.4$ の電池特性と初期充放電過程における結晶構造の変化についての遷移金属の組成依存性を検討してきた[1]。また、これまでに $\alpha = 0.5$ について、Mn を増加させ、Ni, Co を同程度減少させた組成の試料を合成し、各試料の電池特性、及び結晶構造変化を検討してきた。本研究では、その中で最も特性が良かった試料の Mn 組成を固定し、Ni と Co の量を変えた試料を合成し、それぞれの電池特性を評価するとともに、充放電サイクルの定常状態において中性子および放射光 X 線回折測定による平均・電子構造解析と中性子および放射光 X 線全散乱測定による局所構造解析を行った。これにより、定常状態における詳細な構造変化の組成依存性について検討することを目的とした。

２．実験

各遷移金属の硝酸塩と水酸化リチウムを用いた共沈法により、$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{x/24}Ni_{y/24}Co_{z/24})O_2$ (x : y : z = 10 : 7 : 7, x : y : z = 10 : 6 : 8, x : y : z = 10 : 8 : 6)の 3 試料(以下、MNC1077, MNC1068, MNC1086 と表記)を合成した。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。電池特性を評価するため、充放電サイクル試験を行った。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、中性子全散乱測定 (NOVA, J-PARC)、放射光 X 線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)を行い、PDF 解析(PDFgui)により局所構造を検討した。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定の結果から Li_2MnO_3 型(単斜晶 *C*2/*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、充放電試験の結果から、各試料共、高い初期放電容量が得られたが、MNC1077 が高い容量維持率を示したのに対し、MNC1068, MNC1086 共比較的低い維持率を示した(Fig.1, 2)。各試料の充放電前と定常状態(5th 放電後)の電極について平均構造解析を行った結果、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 2*c* 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、MNC1068, MNC1086 共に大きいことが分かった。また、各試料の定常状態における歪みパラメータについても MNC1077 が小さく、MNC1068, MNC1086 共比較的大きい結果となった。さらに、各試料の充放電前と 5th 放電後の電極について局所構造解析を行った結果、NiO_6, CoO_6 八面体の歪みパラメータは平均構造解析結果と同様に、充放電前から 5th 放電後にかけて MNC1077 が最も小さい結果となった。これらのことから、Ni, Co の組成のバランスが結晶構造、及び電池特性に影響することが示唆される。

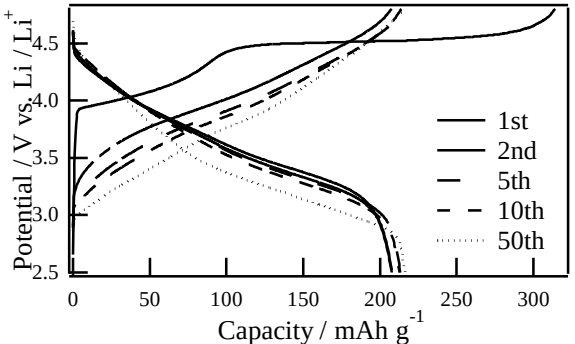


Fig.1 Charge and discharge test result of MNC1077

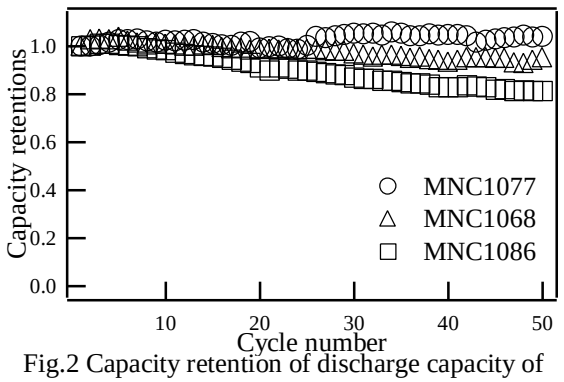


Fig.2 Capacity retention of discharge capacity of each sample

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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F11

量子ビームと第一原理計算を用いた $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ の急速充放電過程における平均・電子・局所構造変化

○濱田　大輔，石田　直哉，北村　尚斗，井手本　康（東理大理工）

Change of Average, Electronic and Local Structures of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ in Rapid Charge-Discharge Process by Using Quantum Beams and First-principle Calculation

Daisuke Hamada, Naoya Ishida, Naoto Kitamura and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

近年、リチウムイオン電池は小型機器の電源として幅広く用いられてきたが、大型蓄電システムなどのさらなる使用用途の拡大が求められている。その実現のためには、既存の正極材料よりも高エネルギー密度を有する新規材料の創製が必要不可欠である。zLi_2MnO_3-$(1-z)LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 系固溶体材料は 4.6V 以上の充電で 200mAhg^{-1} 以上の高放電容量を示すため、実用化が期待されているが、初回充電過程における酸素脱離による不可逆容量や放電電位の低下、サイクル特性の低下などが問題点として挙げられる。さらに、電気自動車などへの応用を考えた場合、急速充放電を行う必要があるが、急速充放電時における容量の低下は著しい[1]。このような背景から先行研究では、この固溶体材料の中で特に良好な特性が得られた z=0.5 の初回急速充電過程における構造の変化について検討してきた[2]。しかし、高容量が得られる定常状態（5 サイクル目）における詳細な構造の変化は未だ検討されていない。そこで、本研究では $0.5Li_2MnO_3$-$0.5LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ の定常状態に着目し、量子ビームと第一原理計算を用いた平均・電子・局所構造解析を行うことで、急速充放電が平均・電子・局所構造に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

共沈法により試料を合成した。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。電気化学測定では、HS セルを用いて 0.1C(20mAg^{-1}) 、1C(200mAg^{-1}) 、3C(600mAg^{-1}) における充放電作動試験を行い、電池特性を評価した。粉末、1C、3C の 5 サイクル充電後及び放電後電極について、放射光 X 線回折測定（BL19B2, SPring-8）及び中性子回折測定（iMATERIA 及び SPICA, J-PARC）を併用した Rietveld 解析（RIETAN-FP 及び Z-code）を行い、平均構造変化について検討した。さらに 1C と 3C の 5 サイクル充電後及び放電後電極について、遷移金属層内の原子配列を検討するため、Rietveld 解析から得られた単位胞を 5×1×1 倍に拡張した複数のモデルを作成した。各モデルについて第一原理計算(VASP)を用いて構造緩和を行い、最も安定なモデルを検討した。また、放射光 X 線全散乱測定（BL04B2, SPring-8）による Pair Distribution Function（PDF）解析（PDFgui）を行った。

３．結果および考察

粉末 X 線回折より主要なピークは全て Li_2MnO_3 型構造(空間群:*C2/m*)で帰属された。また ICP より試料の組成が制御されていることを確認した。充放電試験では急速充放電を行うことで顕著な容量の低下が見られた。この原因を検討するために、Rietveld 解析から構造パラメータの精密化と占有率の変化を検討した。5 サイクル目において、充放電に伴う遷移金属の占有率の変化はレートには依存せず、大きな変化は見られなかった。そこで、より詳細な構造を検討するために、1C と 3C の 5 サイクル充電後及び放電後電極について、第一原理計算から最適なモデルを検討し、PDF 解析を行った(Fig.1)。これらより $M\text{-}O_6$ 八面体の歪みパラメータ σ^2 を算出したところ、1C と比べて 3C の充電後及び放電後では $M\text{-}O_6$ 八面体の歪みが増加した。この $M\text{-}O_6$ 八面体の歪みの増加が急速充放電過程における容量の低下の一因と考えられる。

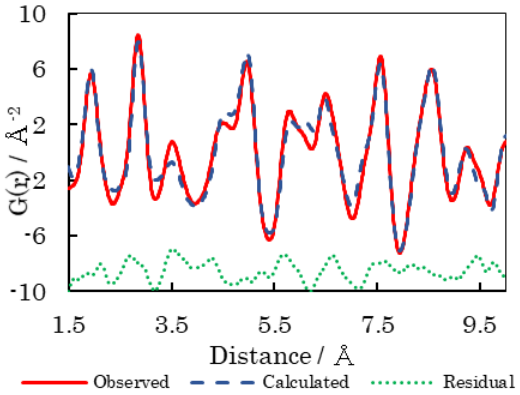


Fig.1　PDF analysis for discharged electrode at 3C rate using synchrotron X-ray total scattering data. (R_w=19.8%).

参考文献

1) X. Wei, S. Zhang, Z. Du, P. Yang, J. Wang and Y. Ren, *Electrochim. Acta*, **107**, 549 (2013).
2) Y. Idemoto, T. Sekine, N. Ishida and N. Kitamura, *J. Mater. Sci.*, **52**, 8630 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F12

量子ビームを用いた $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ の定常状態における平均・局所・電子構造の作動温度依存

○小板橋惟子，石田直哉，北村尚斗，井手本　康（東理大理工）

Operating temperature dependence of average, local, electronic structures of $0.4Li_2MnO_3$ - $0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ in steady state using quantum beam

Yuiko Koitabashi, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

当研究室では $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ において高温（60℃）での初期充放電過程における結晶構造変化の検討を行ってきた [1]。その結果、温度による電池特性の違い、すなわち高温の方が容量は高く、容量維持率は低いことが確かめられた。容量が高くなる理由として、初期放電後において高温の方が Li 層内にミキシングした NiO_6 八面体のひずみが小さいことが影響していることが示唆されている。しかし、容量維持率のサイクルに伴う低下については未解明である。そこで、本研究では、各温度（25℃，60℃)において高容量が保持する定常状態（5th，充放電後）について、充放電過程における詳細な平均・局所・電子構造の変化を検討する。

２．実験

試料は共沈法により合成した。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。電気化学測定として、HS セルを用いて常温 (25℃)及び高温 (60℃)作動における充放電サイクル試験 (2.5~4.8V vs. Li/Li$^+$, 0.1C)により電池特性を検討した。また、放射光 X 線回折測定 (BL19B2, SPring-8)及び中性子回折測定 (BL20, J-PARC)から Rietveld 法 (RIETAN-FP 及び Z-code)を用いて、各状態における平均構造解析を行い、MEM により電子構造を検討した。さらに、XAFS 測定 (BL14B2, SPring-8)を行い、電子・局所構造を検討した。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定により、得られた試料の主要なピークは全て、単斜晶 *C*2/*m* で帰属できた。また、ICP により組成が制御されていることを確認した。*dQ*/*dV* プロットより、初期サイクルにおいて 4.5V 付近に固溶体特有の酸素脱離に起因する大きなピークが確認できた。充放電曲線より 常温作動に比べて高温作動では初期放電容量が増加したが、サイクル特性は著しく低下した。そこで、各温度での 5th 充放電後の電極について Rietveld 解析を行い(Fig.1)、各サイトにおける八面体の歪みパラメータを算出した結果、高温作動のものが全体的に大きく、これがサイクル特性が劣化した一因であると考えられる。また、充放電前と 5th 充放電後では遷移金属層の 2*b* サイトの Ni 占有率が減少して 2*c* サイトへ優先的にカチオンミキシングが起こっており、さらに、その Ni の変化量は高温での方が大きいことがわかった。これがサイクル特性に影響を及ぼすと考えられる。また、MEM により電子密度分布の違いも検討した。さらに、詳細な構造変化を検討するため、XAFS 測定から得られた EXAFS のフーリエ変換スペクトルを比較した結果、Mn-O_6 八面体が大きく歪んでいる傾向がみられ、これらより 5th 放電後における局所構造に対する Mn の影響が大きいことが示唆された。また、高温作動のものが Mn-O_6, Co-O_6 八面体の歪みが増加していることもわかった。

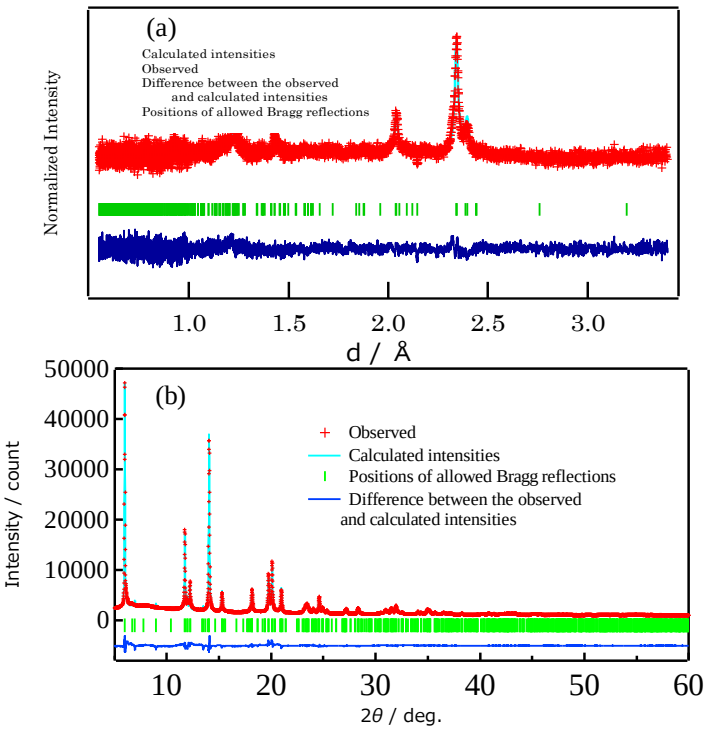


Fig.1 Rietveld refinement patterns of LMNC(60℃) in space group *C*2/*m* : (a) neutron diffraction and (b) synchrotron X-ray diffraction.

参考文献

1)Yasushi Idemoto, Takuya Hiranuma, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, *J. Power Sources*, **378**,198-208(2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11（一般講演11）

2018年9月25日(火) 13:00 ～ 14:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1F13] 組成探索に基づく LIB用 Li_2MnO_3-$LiMO_2$ Li過剰系固溶体正極材料の高性能化および合成条件の最適化

○野村 文洋[1]、津田 喬史[1]、田邊 豊和[1]、郡司 貴雄[2]、金子 信悟[2]、大坂 武男[2]、松本 太[1]（1. 神奈川大学工学研究科、2. 神奈川大学　工学研究所）

13:00 ～ 13:15

[1F14] メカニカルアロイングによって合成した新規正極活物質 $Li5Al_{(1-x)}ICo_xO_4$の電気化学特性の調査

○奥田 大輔[1]、小林 弘明[2]、本間 格[2]、石川 正司[1]（1. 関西大学、2. 東北大学）

13:15 ～ 13:30

[1F15] フレキシブルプロトン電池用ポリマー電極の作製と評価

○大畑 暁[1]、鈴木 真也[1]、宮山 勝[1]（1. 東京大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1F13

組成探索に基づくLIB用 Li_2MnO_3-$LiMO_2$ Li過剰系固溶体正極材料の高性能化および合成条件の最適化Ⅱ

○野村 文洋[1], 津田 喬史[1], 田邊 豊和[1], 金子 信悟[2], 大坂 武男[2], 松本 太[1]
(神奈川大学 工[1], 神奈川大学 工学研[2])

Improvement of the battery performance of Li-rich solid-solution Li_2MnO_3-$LiMO_2$ cathode material and optimization of synthesis conditions.

Fumihiro Nomura,[1] Takashi Tuda,[1] Toyokazu tanabe,[1] Shingo Kaneko,[2] Takeo Ohsaka,[2] Futoshi Matsumoto[1]
(Faculty of Engineering, Kanagawa University,[1] Institute of Engineering, Kanagawa University[2])

1. 目的

Li過剰系固溶体正極材料は250 mAh/gと高い実効容量を有しているが複雑な結晶構造のため高容量が得られるための構造がまだ特定されておらず、多くの研究者が様々な方法で検討を重ねている。このような状況において、我々の研究グループでは、結晶構造と電池性能の相関について検討を行ってきた[1]。これまでの組成探探索の結果から $Li[Li_{0.2}Mn_{0.58}Ni_{0.18}Co_{0.03}]O_2$ の組成において高くて、安定な充放電容量が得られることが確認されている。そこで、本研究では $Li[Li_{0.2}Mn_{0.58}Ni_{0.18}Co_{0.03}]O_2$ の組成で合成条件の焼成温度、冷却条件の検討を行い最適合成条件をより明確にすることを目的とした。また、冷却条件による容量変化と組成条件の相関を確認するため $Li[Li_{0.2}Mn_{0.58}Ni_{0.18}Co_{0.03}]O_2$ 以外の組成においても検討を行った。

2. 実験

高い放電容量を有している $Li[Li_{0.2}Mn_{0.58}Ni_{0.18}Co_{0.03}]O_2$ の組成について液体窒素を用いた冷却、室温による冷却、炉内での冷却(100℃/h)で処理を行い、得られたサンプルを充放電試験、粉末X線回折測定、Rietveld解析および透過型電子顕微鏡観察を用いて評価した。また、その他の組成については液体窒素による冷却と炉内放冷で合成を検討し、充放電試験、粉末X線回折測定およびRietveld解析を用いて評価を行った。合成においては複合炭酸塩法を用い、試料に対し、$Li[Li_{0.2}Mn_{0.58}Ni_{0.18}Co_{0.03}]O_2$ は最適焼成温度である1000℃で、他の組成では900℃で焼成を行った。電池特性は電気化学的前処理を行った後、0.1 Cで充放電を繰り返し、サイクル安定性について評価を行った。

3. 結果および考察

$Li[Li_{0.2}Mn_{0.58}Ni_{0.18}Co_{0.03}]O_2$ 組成の試料は急冷を行うと、Fig.1に示すように遷移金属層上の Li^+ と遷移金属イオンとの間の積層欠陥の程度が少なく、遷移金属層における原子配列においても規則的な配列を保っていた。Fig. 2 のXRDの解析結果から、急冷の場合、放冷の場合と比べて *a*, *b* 軸の格子定数が大きくなっていることが分かった。また、充放電サイクル試験 (Fig. 3)の結果から、急冷した場合の方が高くて、安定な充放電容量が観察されることが分かった。これらの結果から急冷することにより、積層欠陥やカチオンミキシングが少ない結晶構造が得られ、高くて、安定な充放電容量が得られると考えられた。急冷の必要性は、Li過剰系材料における Li_2MnO_3 の含有率によって大きく変化する傾向も観察することができた。

[1] F. Nomura Y. Liu, T. Tanabe, N. Tamura, T. Tsuda, T. Hagiwara, T. Gunji, T. Ohsaka, F. Matsumoto, *Electrochim. Acta*, **269**, 321-330 (2018).

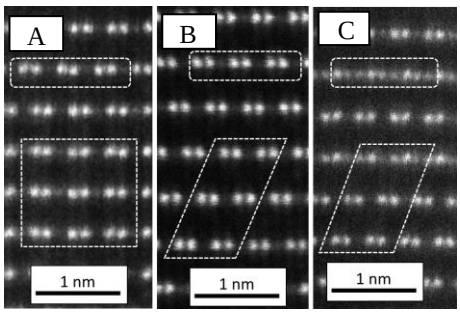


Fig.1 各冷却条件による HAADF - STEM像 (A)液体窒素による急冷 (B)室温冷却 (C)炉内冷却

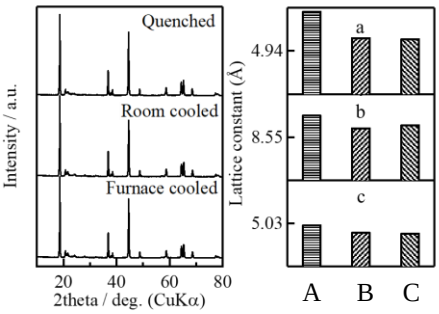


Fig.2 各冷却条件での XRD の解析結果. (A)液体窒素による急冷、(B)室温冷却 (C)炉内冷却

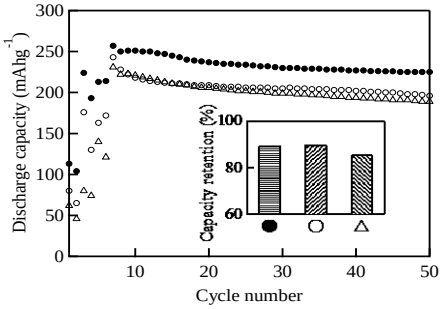


Fig.3 各冷却条件による充放電試験の結果 (●)液体窒素による急冷 (○)室温冷却 (△)炉内冷却

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F14

メカニカルアロイングによって合成した新規正極活物質 $Li_5Al_{(1-x)}Co_xO_4$ の電気化学特性の調査

○奥田　大輔[1]，小林　弘明[2]，本間　格[2]，石川　正司[1]（関西大学[1]，東北大学[2]）

Electrochemical characteristics of $Li_5Al_{(1-x)}Co_xO_4$ as novel cathode active material synthesized by mechanical alloying

Daisuke Okuda,[1] Hiroaki Kobayashi,[1] Itaru Honma[2] and Masashi Ishikawa[1] (Kansai Univ.,[1] Tohoku Univ..[2])

１．目的

従来のリチウムイオン電池に比べ、高いエネルギー密度を有する同電池を実現するための新規材料開発が行われている。蓄電デバイス高エネルギー密度化の手段として、活物質の高容量密度化が挙げられる。高容量正極活物質として、Co ドープ Li_2O が 450 mAh g^{-1} 以上の可逆容量を示すことが報告されている[1]。しかしながら、過充電時に活物質の分解反応が進行するため、可逆に充放電可能な容量が理論容量に対して低い問題がある。Li_2O の電気化学的安定性向上を目的として、Li_2O に Al^{3+}が置換固溶した Li_5AlO_4 および Li_5AlO_4 に対して、電子伝導性向上を目的として Co 酸化物を固溶させた Co ドープ Li_5AlO_4 について検討した。

２．実験

α-Li_5AlO_4 と $LiCoO_2$ を種々の割合で WC 製ボール(5φ)50 個とともに WC 製ボールミル容器に投入し、Premium line P7(Fritsch)をもちいて、400rpm の回転数でメカニカルアロイングをおこない、α および β-Li_5AlO_4 を合成した。粉末 X 線回折(XRD)により、合成した化合物の XRD パターンを得た。その化合物の電気化学特性を 20 mA g^{-1} の電流密度を用いた定電流充放電試験により明らかにした。

３．結果および考察

α-Li_5AlO_4 および $LiCoO_2$ を 2:1 の割合(物質量比)でメカニカルアロイングし、得られた生成物の XRD パターンをそれぞれ Fig. 1 に示す。図より、12 時間粉砕したものには $LiCoO_2$ および α-Li_5AlO_4 に帰属されるピークが確認できた。しかしながら、24 および 36 時間粉砕したものにおいては、$LiCoO_2$ に帰属されるピークのみが確認できた。その結果から、Co 源として使用した $LiCoO_2$ の一部が未反応の状態で残ったと考えられる。Fig. 2 に 36 時間メカニカルアロイングし、得られた生成物および α-Li_5AlO_4 の充放電曲線を示す。図より、α-Li_5AlO_4 がほとんど可逆容量を示さないことがわかった。一方、Co ドープ Li_5AlO_4 は約 120 mAh g^{-1} の放電容量を示すことがわかった。それらの結果は、α-Li_5AlO_4 の電子伝導性が $LiCoO_2$ とのメカニカルアロイングによって、向上したことに由来すると考えられる。

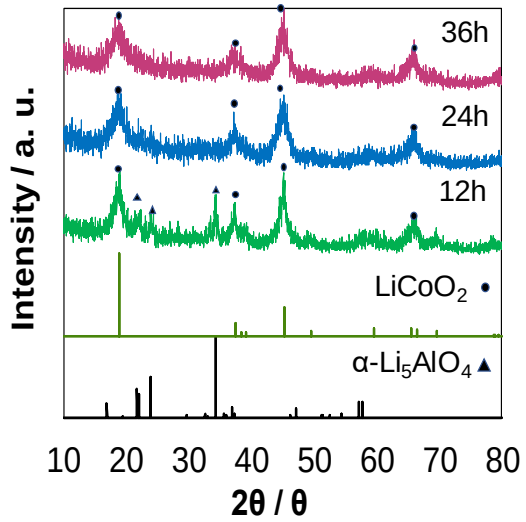


Fig. 1 XRD patterns of Co doped α-Li_5AlO_4

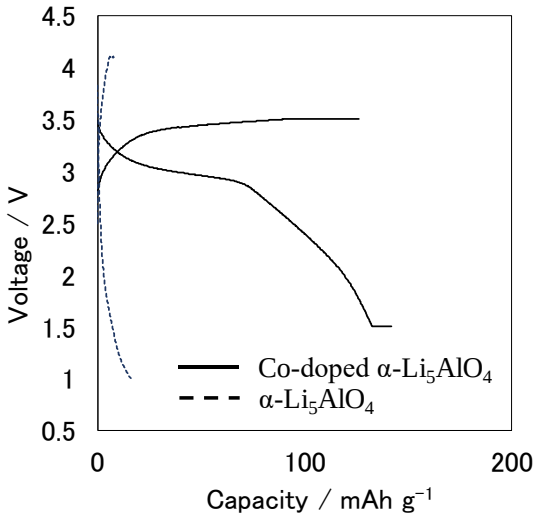


Fig. 2 Charge discharge curves of α-Li_5AlO_4 and Co-doped α-Li_5AlO_4 at 20 mA g^{-1}

(1) T. Tsukasaki, M. Hibino, Y. Ogasawara, K. Yamaguchi, T. Kudo, S. Okuoka, H. Ono, K. Yonehara, Y. Sumida, N. Mizuno, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1971–A1974 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F15

フレキシブルプロトン電池用ポリマー電極の作製と評価

○大畑　暁，鈴木真也，宮山　勝（東京大学）

Fabrication and evaluation of polymer electrodes for flexible proton batteries

Akira Ohata, Shinya Suzuki, and Masaru Miyayama (The University of Tokyo)

１．目的

近年、デバイスの小型化・柔軟化が進み、その電源としてのフレキシブル電池の開発が期待されている。液漏れの恐れがなく安全性が高いことから、プロトンをキャリアとする全固体の電池はその有望な候補となる。キノン化合物はプロトン二次電池の有望な有機系電極活物質であるが、電子導電性の低さが課題となっている[1]。そこで、優れた導電性と柔軟性をもつ導電性高分子、ポリスチレンスルホン酸をドープしたポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT/PSS)との複合化を考えた。PEDOT/PSS は、極性溶媒やイオン性物質の添加により高次構造が変化し、電子伝導度が大幅に向上することが報告されている[2,3]。本研究では、イオン性物質であるアントラキノンスルホン酸ナトリウム(AQS)を電極(負極)活物質として用い、PEDOT/PSS と静電相互作用を利用して複合化させることで、活物質の高分散化と電極の電子伝導度の向上が同時に実現された、大容量かつフレキシブルなプロトン二次電池用電極の作製を試みた。また、実際にプロトン伝導性固体電解質(パーフルオロスルホン酸ポリマー：ナフィオン)を用いて、それらの電極特性評価を行った。

２．実験

PEDOT/PSS 水分散液に、活物質量が 20~50 wt%となるように AQS を混合し、溶媒を蒸発させることで厚さ約 30 μm のフレキシブルなシート状電極(AQS/PEDOT/PSS)を作製した。X 線回折法(XRD)による構造評価と、直流 4 端子法による電子導電率の測定を作製した電極に対して行った。また、作製した電極を作用極とし、電解質にナフィオン膜、対極に酸化ルテニウム電極(金属集電体上に製膜)を用い、これらをホットプレスにより接合して全固体型セルを作製した。電極特性を 35ºC、RH90%環境下で評価した。

３．結果および考察

XRD 測定結果(Fig.1)において、AQS 添加量が 40 wt%以下では AQS 結晶由来のピークは見られなかった。これは、アニオン性の AQS とカチオン性の PEDOT の間に静電相互作用が働くことで、電極作製の際に AQS の再結晶化が抑制され、AQS が微小な粒子として PEDOT/PSS 中に高分散しているからだと考えられる。また、AQS の添加により 2θ=26°の回折ピーク強度が増加した。このピークは PEDOT 分子の π スタックに由来する(020)面からの回折に帰属される[4]ので、AQS を添加することで PEDOT の結晶性が向上することが分かった。また、AQS 無添加の PEDOT/PSS では 0.9 S/cm であった導電率が、AQS 添加量が 40 wt%の際には 122 S/cm まで上昇した。PEDOT の結晶性の向上が電子伝導度向上の一因だと考えられる。

AQS 添加量が 40 wt%の電極の定電流充放電試験結果を Fig.2 に示す。負極として用いた場合の放電容量は 140 mAh/g-AQS であり、AQS の理論容量の 81%に相当する大容量を全固体型のセルにおいて発揮することが分かった。これは、高い電子伝導度をもつ電極中に活物質粒子が高分散化されたことで、高効率に活物質の充放電反応を利用できているからだと思われる。

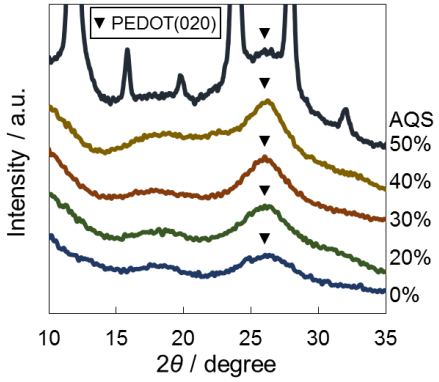


Fig. 1 XRD patterns of AQS/PEDOT/PSS films with various amounts of AQS.

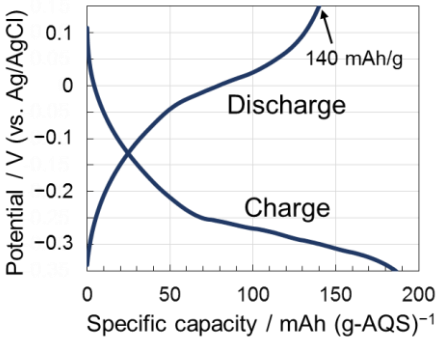


Fig. 2 Charge and discharge curves of AQS/PEDOT/PSS film with 40 wt% of AQS at 1 A/g.

(1) T. Tomai *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 3591 (2014).
(2) T. Murakami, Y. Mori, and H. Okuzaki, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **36**, 165(2011).
(3) B. H. Fan, X. G. Mei, and J. Ouyang, *Macromolecules* **41**, 5971(2008).
(4) K. E. Aasmundtveit *et al.*, *Synth. Met.* **101**, 561(1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション12（一般講演12）

2018年9月25日(火) 14:00 ～ 14:45 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1F16] リチウムイオン電池のエネルギー密度向上のための AI短繊維分散正極

○水田 圭祐[1]、蓮尾 俊治[2]、石原 達己[1] （1. 九州大学、2. I&Tニューマテリアルズ（株））

14:00 ～ 14:15

[1F17] リチウムイオン二次電池(LIB)における正極用集電箔の新グレード SDX®-PTの開発

○武田 彬史[1]、横内 仁[1]、武内 正隆[1] （1. 昭和電工株式会社）

14:15 ～ 14:30

[1F18] 等価回路モデルによる分極性電極の電気化学インピーダンス解析

○谷本 真望[1]、山田 裕介[1]、有吉 欽吾[1] （1. 大阪市立大学大学院）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

1F16

リチウムイオン電池のエネルギー密度向上のための Al 短繊維分散正極

○水田 圭祐[1]，蓮尾 俊治[2]，石原 達己[1]（九大[1]，I&T ニューマテリアルズ（株）[2]）
Short Al fiber dispersed positive electrode for high energy density of lithium ion battery
Keisuke Mizuta[1], Toshiharu Hasuo[2] and Tatsumi Ishihara[1](Kyushu Univ.,[1] I&T New materials Ltd.[2])

1．目的

リチウムイオン電池（LIB）はエネルギー密度が大きく、充放電のサイクル劣化の少ない電池であるため、移動体の電源として広く使用されてきた。しかし、移動機器の高性能化に伴い、よりエネルギー密度の高い電源への強い要求がある。LIB のエネルギー密度を高めるためには、電極を構成している物質の内、活物質の割合を増やすことが有効である。[1,2]そこで、本研究では本来、充放電に関与しない集電体を、Fig.1 に示すように従来の金属箔から金属短繊維に変えることで、3 次元的な集電を実現するとともに、使用量の低減を検討した。

2．実験

正極に使用される Al 箔の代わりに、吹き出し法で作製した 2mm 程度の長さの Al 短繊維を分散した電極を作成した。電極としては、正極に $LiCoO_2$（LCO）スラリーを、Al 短繊維と混錬後、セパレーター(セルガード#2500)に所定の厚さで塗工し、80°C で 1h 乾燥して作製した。スラリーは既成品 LIB 正極【活物質($LiCoO_2$) : 導電助材(AB) : バインダー(PVdF/NMP) : 集電体(Al) = 100 : 5 : 3 : 19.5（重量比）】を基準とし、金属短繊維集電体の量を変えて調製した。電池特性は 1M$LiPF_6$ / EC-DMC を電解液として,Li を対極に用いてコインセルを作成して評価した。

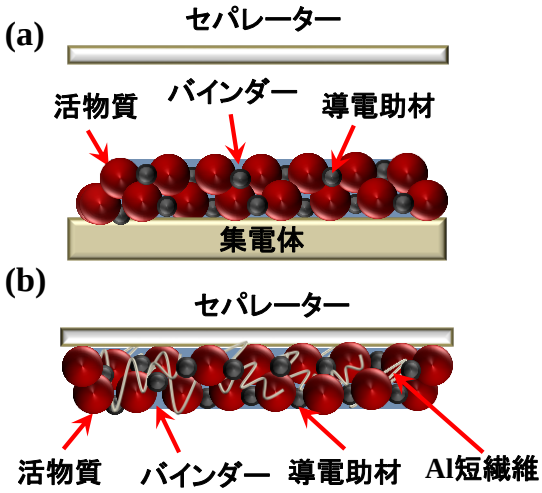


Fig. 1. Schematic image of Al short fiber dispersed electrode

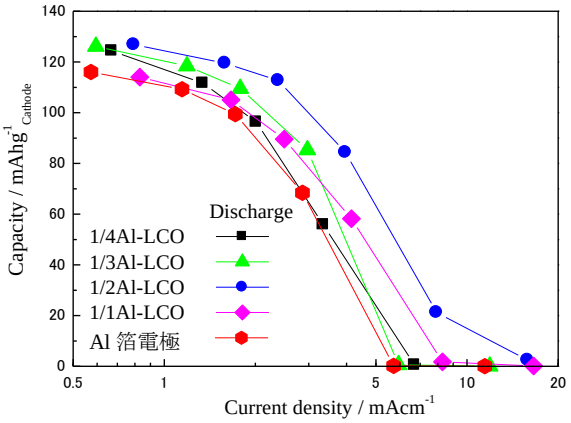


Fig. 1. Rate test results of Al short fiber dispersed electrode (cycle characteristics)

3．結果および考察

吹き出し法で作製した直径 20 μm, 長さ 2 mm の Al 短繊維を混合したスラリーを用いてドクターブレード法でセパレーター上に製膜した。SEM 観察から、Al 短繊維はやや分散は悪いものの、ある程度の均一な分散は出来ていることが分かった。また Al 短繊維は柔らかいので、ロールプレス後、セパレーターを貫通している繊維は、まったく確認されなかった。そこで、Al 短繊維分散型正極について、異なるレートの定電流により充放電特性の評価を行った。Fig.2 には異なる Al 短繊維混合量の LCO 正極での放電容量の電流密度依存性を示した。比較として市販の Al 箔に塗布された電極を用い、図中の 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 はスラリーに加えた Al 短繊維量の既成品 LIB 正極の集電体量に対する割合を示している。放電容量は Al も含めた電極全体の重量で算出した。**Fig. 2** の結果から、Al 短繊維分散型正極は Al の使用量をかなり減らした場合でも十分な集電効果を示しており、定電流密度化では 130 $mAhg^{-1}$ の容量を得た。一方、レートが大きくなると放電容量は低下するが、**Fig. 2** に示すように従来の Al 箔を用いた正極で、放電できなくなる 5mA/cm2 でも放電を行うことができた。以上より Al 短繊維の分散により、Al 集電体の使用量を 1/4 程度まで削減できることがわかった。

4．参考文献

(1) K.Hasegawa, S.Noda, Journal of Power Sources 321 (2016) 155-162
(2) R.Bittihn, R.Herr, D.Hoge, Journal of Power Sources, 43 (1993), 223-231

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F17

高機能性集電箔 SDX® の新グレード「SDX®-PT」による High-Ni 正極材の水系電極スラリーに対するアルミニウム箔の腐食抑制の効果

〇武田 彬史，横内 仁，武内 正隆（昭和電工株式会社）

Development of SDX®-PT against aluminum foil corrosion in water-based slurry of High-Ni cathode materials

Akifumi Takeda, Hitoshi Yokouchi, Masataka Takeuchi (Showa Denko K.K.)

１．目的

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導電層がコートされた高機能性集電箔である。SDX® を正極集電体として、活物質層と集電箔の界面の抵抗低減およ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, 3]。

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、欧州で化学物質規制「REACH」が本格的に施行され VOC 削減の観点から、正極においても水系化の要望が高まっている。しかし、ニッケル酸化物を含む正極においては、残存する酸化リチウムの影響でスラリーpH が高くなり、スラリー塗工後に Al 箔が腐食するというプロセス課題がある [4]。

本稿では、High-Ni 正極材の水系電極スラリーに対して Al 箔の腐食抑制の効果を有する SDX® の新グレード「SDX®-PT」を開発し、その検証結果について報告する。

２．実験

水系電極スラリーは、正極活物質 NCA($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$) ： 導電助剤 CB ： 増粘剤カルボキシメチルセルロース ： バインダー = 94 ： 3 : 1 : 2 となるように調製した。得られた水系電極スラリーをドクターブレード法によって Al 箔, SDX® および SDX®-PT の各種集電箔に塗布後、80℃のホットプレート上で乾燥させた。また、水系電極スラリーに対する各種集電箔の腐食挙動の観察を行った。その後、プレスした正極を作製した。

これらの正極および人造黒鉛 SCMG® を用いた負極, セパレーター, 電解液で単層ラミネートセルを作製し、25℃雰囲気にて、充放電評価を行った。

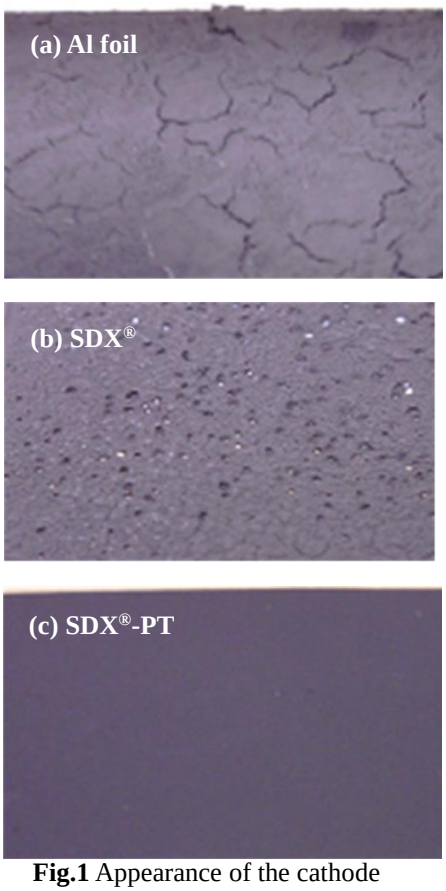


Fig.1 Appearance of the cathode with (a)Al foil (b)SDX® (c)SDX®-PT after drying

３．結果および考察

Fig.1 に水系電極スラリーを(a)Al 箔 (b)SDX® (c)SDX®-PT に塗布, 乾燥した後(プレス前)の電極表面の観察結果を示す。(a)Al 箔に形成された電極は、Al 箔の腐食と同時に発生する水素ガスにより、めくれて浮き上がっている様子が観察された。(b)SDX® に形成された電極は、(a)Al 箔と比べて腐食の進行が抑えられた様子であるが、表層に気泡痕が無数に観察された。(c)SDX®-PT は、(a)Al 箔のように電極が浮き上がることなく、また(b)SDX® のように電極表層に気泡痕が観察されず、良好な状態で電極形成されていることが分かる。

当日は、これらの電極を用いたセルの充放電評価の結果とともに、SDX®-PT の High-Ni 正極材の水系電極スラリーに対する腐食抑制のメカニズムの考察についても報告する。

1) A. Takeda *et al.*, *Electrochemistry*, 2C25, (2015)
2) A. Takeda *et al.*, *Prime2016*, A06-0898
3) A. Takeda *et al.*, *232nd ECS Meeting*, A04-336, (2017)
4) 助口大介他、JSR 株式会社、第 54 回電池討論会、講演要旨集、2C18

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F18

等価回路モデルによる分極性電極の電気化学インピーダンス解析

○谷本真望，山田裕介，有吉欽吾（大阪市立大学）

Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis for Polarizable Electrodes Using Equivalent Circuit Models

Masumi Tanimoto, Yusuke Yamada, and Kingo Ariyoshi (Osaka City Univ.)

１．目的

リチウムイオン蓄電池に用いられる電極は、活物質であるインサーション材料と、導電助剤、結着材の 3 つが混合した集合体電極であるため、電極のインピーダンス挙動は複雑なものとなっている。本研究では集合体電極のインピーダンス挙動を理解するために、インサーション材料をあえて不活性なアルミナ（Al_2O_3）に置き換えた電極を用いることで電荷移動過程を切り離し、集合体電極であることに由来する抵抗成分について基礎的な立場から検討を行った。

２．実験

電極はアルミナを導電助剤であるアセチレンブラック(AB)と結着材である PVdF と種々の比率で混合して作製した。電気化学インピーダンス測定にはポテンショスタット(Model 1287)および周波数応答アナライザ(Model 1260)を用い、電圧振幅 10 mV で 100 kHz～10 mHz の周波数帯域で測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に Li インサーション材料である $Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$ (LAMO)もしくはアルミナ、AB、PVdF を 88:6:6 で混合して作製した 2 種類の電極のインピーダンススペクトルを示す。共に 10 kHz の時定数を持つ円弧が現れた後、アルミナ電極では 45° のスロープが現れたのに対し、LAMO 電極では 2 つ目の円弧が現れた。このことから、高周波帯域で現れる円弧はインサーション反応に関わる抵抗ではなく、集合体電極に特徴的な抵抗であると考えられる。

そこで電極中の AB の比率を変化させて、インピーダンス測定を行った(Fig. 2)。高周波円弧の大きさは AB の量に顕著に依存しており、AB の比率が高いほど抵抗は小さくなった。このことから、高周波に現れる円弧は電極の電子伝導に関連するものであることが示唆された。

この抵抗が電極のバルクの抵抗であるのか、界面の抵抗であるのかを確かめるために、アルミナ電極の厚さを変えてインピーダンス測定を行ったところ(Fig. 3)、厚さによる変化は 45° のスロープのみに現れ、円弧の大きさと時定数には変化がなかった。このことから高周波円弧は電極と集電体との界面抵抗に起因していることが明らかとなった。

発表では、集合体電極のインピーダンス挙動、特に高周波帯域で現れる円弧について等価回路モデルによる解析を行うことで、その原因について考察する。

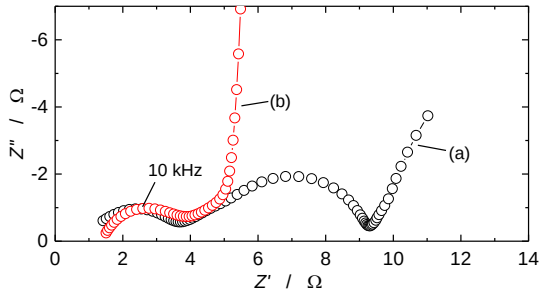


Fig. 1 The Nyquist plots of the impedance observed for (a) $Li_{1.1}Al_{0.1}Mn_{1.8}O_4$ (LAMO) SPEC cell or (b) Al_2O_3 cell. The electrode consists of LAMO or Al_2O_3 : AB : PVdF = 88:6:6.

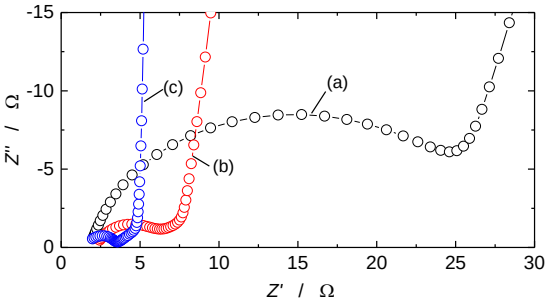


Fig. 2 The Nyquist plots of the impedance observed for Al_2O_3 cells consisting of Al_2O_3 : AB : PVdF = 94-x : x : 6 ((a) x = 3, (b) x = 6, and (c) x = 15).

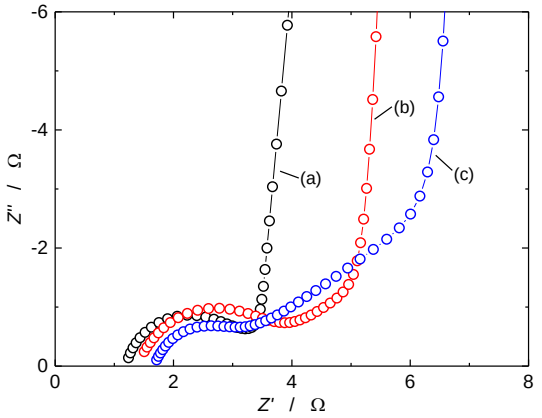


Fig. 3 The Nyquist plots of the impedance observed for Al_2O_3 cells. Electrode thickness was (a) 49 μm, (b) 144 μm, and (c) 250 μm.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション13（一般講演13）

2018年9月25日(火) 14:45 ～ 15:45 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1F19] 正極活物質単粒子の電気化学応答の計測：測定条件の検証及びインピーダンススペクトルの検出

○齊藤 貴洋[1]、中村 龍哉[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学　大学院、2. 兵庫県立大学）

14:45 ～ 15:00

[1F20] ウェーブレット変換を用いた高速放電中におけるリチウムイオン二次電池のインピーダンス決定法の開発

○根岸 祐人[1]、星 芳直[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院）

15:00 ～ 15:15

[1F21] 緩和時間分布法によるリチウム負極の電気化学インピーダンス解析

○鷲見 裕史[1]、松本 充博[2]、今西 誠之[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 三重大学）

15:15 ～ 15:30

[1F22] 交流インピーダンス法による炭素分散 PVDF/NMP溶液の導電ネットワーク解析

○赤間 未行[1]、阿部 友香[2]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1]、仁科 辰夫[1] （1. 山形大学大学院理工学研究科、2. 山形大学工学部）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

1F19

正極活物質単粒子の電気化学応答の計測：
測定条件の検証及びインピーダンススペクトルの検出

○齊藤 貴洋[1]，中村 龍哉[2]，関 志朗[1]（工学院大院工[1]，兵庫県大[2]）
Electrochemical Measurement for Single Positive Electrode Particle
Takahiro Saito[1], Tatsuya Nakamura[2] and Shiro Seki[1] (Kogakuin Univ.[1], Hyogo Univ.[2])

１．目的

現在使用されている電池の中で，最も高い性能の実現が期待されるリチウムイオン電池はスマートフォンや，ノートパソコン，電気自動車など様々な場面で用いられ，その基礎となるリチウムイオンの吸脱着過程の解明は電池性能の向上のために注目されている．これらの正極材料として $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$，$LiMnO_2$ などの活物質が用いられる．正極活物質は電池反応に直接関与し，電池性能に直結する非常に重要な物質である．従来，行われている電池の電気化学計測では，正極は合材として用いられていたが，導電助剤，バインダー，多孔性や電極厚さといった活物質由来以外の影響を包含した情報として得ており，電池本来の性能を示されていないと考える．活物質にのみ着目した電池材料本来の性能を測定するためには，正極活物質のみの電気化学的特性の計測が必要であると考える．そのため，本研究では正極活物質単一粒子の電気化学特性の詳細計測を行うことを目的とする．

２．実験

本研究ではアルゴン不活性雰囲気下のグローブボックスにて測定を行った．電気化学測定では Pt 線をガラス被覆したマイクロプローブを用いて，単一粒子への接触を試みた．活物質単一粒子径は約 10-20 μm，マイクロプローブの先端径は 30 μm のものを用いて，デジタルマイクロスコープでモニタリングしながら，マイクロプローブをマイクロメーターオーダーでマニピュレーションし，Fig.1 に示す $LiCoO_2$ 単一粒子の電気化学的特性の計測を行った．電解液は，1M-$LiPF_6$/PC，対極兼参照極として Li 箔を用いて，電池内部の環境を模した特殊セルを作製し，測定を行った．測定項目は，主にサイクリックボルタンメトリー，充放電試験，交流インピーダンス測定である．

また，$LiCoO_2$-アセチレンブラック-PVdF(重量比 85:6:9)の合材を正極として，電解液および負極は同一のものを使用したコイン電池を作製し，単一粒子で実施した実験項目を同様の条件で行い，それぞれの電気化学的特性の比較を行った．

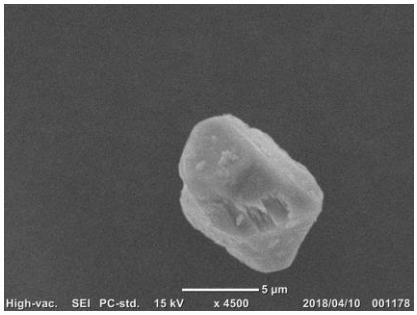


Fig.1. SEM of $LiCoO_2$ single particle.

３．結果および考察

Fig.2(a)に塗布型電池（以下(a)）の，Fig.2(b)に正極活物質単一粒子（以下(b)）の交流インピーダンス測定結果を示す．(a)と(b)のナイキストプロットの形状は大きく異なるが，(a)の低周波側半円弧と(b)の高周波側半円弧の応答周波数はほぼ一致した．すなわち，本成分は正極界面抵抗と考えられる．さらに(b)では，高周波領域において約 15 MΩ の抵抗値を検出した．(a)の正極界面の抵抗値を 50 Ω と仮定し，かつ(b)の高周波領域の抵抗が正極界面に由来すると考えると，(a)の電池正極には約 30 万粒の活物質が含まれていると考えられる．また，(b)のインピーダンス測定では，獨古ら[1]の報告結果とのプロットの形状が異なっていた．測定対象が二次粒子であり，粒子と電極との接触の仕方および粒子間のイオン伝導機構が異なるためであると考える．

本講演では，詳細な実験方法及び抵抗の帰属手法を含め，各々の条件における電気化学的特性について報告を行う．

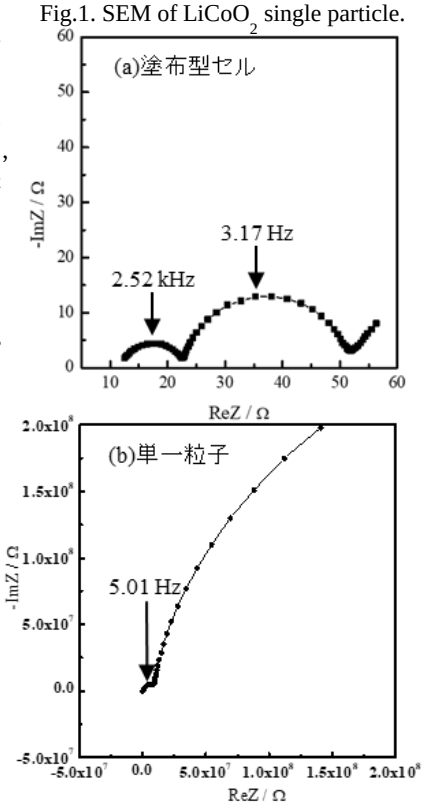


Fig.2. Nyquist plots for lithium battery (a) applied electrode, (b) $LiCoO_2$ single particle.

[1] K. Dokko et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A422-A426 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F20

ウェーブレット変換を用いた高速放電中における リチウムイオン二次電池のインピーダンス決定法の開発

○根岸 祐人[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]）

Development of Impedance Determination Method of Lithium-ion Rechargeable Battery During Fast Discharge by Wavelet Transformation

Yuto Negishi,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Isao Shitanda,[1,2] and Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science[1], RIST TUS[2])

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把握できる電気化学インピーダンス法 (EIS) がある．私たちの研究室では周波数解析法の一つであるウェーブレット変換（WT）を用いた時間情報を保持したインピーダンス算出法を提案し，電流および電圧信号から LIRB の瞬間のインピーダンスを決定する手法を確立した[1,2]．本研究では充放電電流に電気量の合計が 0 C となるダブルパルス電流を重畳しながら，高速充放電中におけるインピーダンスを WT により決定する方法を確立する．

２．実験

実験には東洋システム社製の三電極セルを用いた．2 サイクル充放電をおこなったあとに 0.589 mA (C/2)，9.424 mA (8C)で定電流放電をおこなった．このとき，振幅 0.4 mA，パルス幅 25 s，サンプリング時間 0.2 ms のダブルパルス電流(Fig. 1)を放電電流に重畳し，セル電圧，正極電位，負極電位の変化をそれぞれ測定した．本研究ではマザーウェーブレット(MW)として複素モルレーウェーブレットを用いた[1,2]．MW の中心時刻を印加電流のステップ時の時刻に設定し，各入出力信号に対して WT をおこない，得られたウェーブレット係数をそれぞれ除算することでマルチインピーダンスを算出した. 周波数範囲は 100 Hz から 0.158 Hz，対数掃引 1 桁 5 点とした．さらに，比較のために周波数応答解析装置を用いて定電流放電中における *in-situ* マルチインピーダンス[3]を測定した．測定周波数範囲は 100 kHz から 0.1 Hz，対数掃引 1 桁 5 点とした．

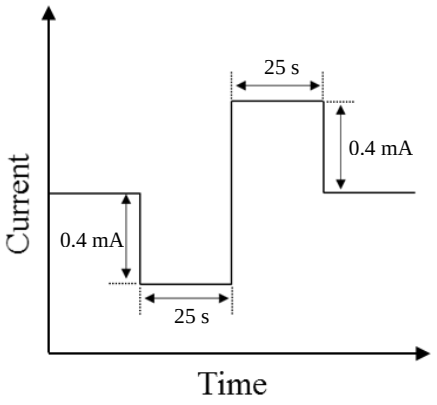


Fig. 1 Schematic of waveform of double pulse current.

３．結果および考察

Fig. 2 に 0.589 mA (C/2)で放電中に *in-situ* マルチインピーダンス法により測定した SOC 50%における正極のインピーダンスおよび WT により算出した SOC 50%における正極のインピーダンスを示す．*in-situ* マルチインピーダンス法により測定された正極のインピーダンスは, 高周波数領域で集電体活物質間の接触抵抗に起因する容量性半円, 低周波数領域で電荷移動抵抗に起因する容量性半円が確認できた．WT を用いて算出した正極のインピーダンスは *in-situ* マルチインピーダンス法により測定されたものと同様に電荷移動抵抗に起因する容量性半円が確認できた. 以上より，WT によって放電中における LIRB の正極のインピーダンスを決定できることが示された．さらに本研究では，9.424 mA (8C)の放電中において WT により算出したインピーダンスと *in-situ* マルチインピーダンス法により測定したインピーダンスを比較し，WT の優位性を検証した．

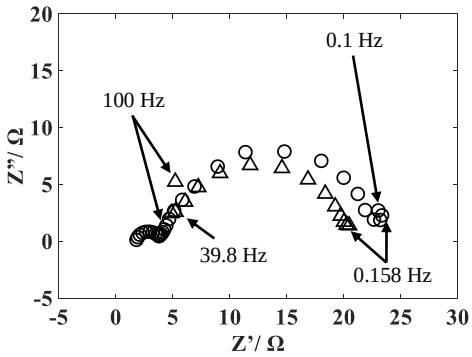


Fig. 2 Instantaneous impedance of positive electrode at SOC 50% during charge at C/2 (△: WT, ○: *in-situ* EIS).

参考文献

(1) Y. Hoshi, N. Yakabe, K. Isobe, T. Saito, I. Shitanda, M. Itagaki, *J. Power Sources*, **315**, (2016) 351-358.
(2) M. Itagaki, M. Ueno, Y. Hoshi, I. Shitanda, *Electrochim Acta*, **235**, (2017) 384-389.
(3) M. Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, I. Shitanda, *J. Electroanal. Chem.*, **737** (2015) 78–84.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F21

緩和時間分布法によるリチウム負極の電気化学インピーダンス解析

○鷲見 裕史[1]，松本 充博[2]，今西 誠之[2]（産総研[1]，三重大[2]）

Impedance Analysis by distribution of relaxation times method for Lithium anode
Hirofumi Sumi[1], Mitsuhiro Matsumoto[2], and Nobuyuki Imanishi[2] (AIST[1], Mie Univ.[2])

1. 目的

Li 金属は酸化還元電位が卑であり(-3.045 V vs. SHE; 標準水素電極電位)，比容量が非常に大きい(3860 mAh/g)ことから，次世代の負極材料の一つとして期待されている．電極上には SEI(Solid Electrolyte Interphase)被膜が形成され，Li の析出・溶解が起こる．良好なサイクル特性を得るためには SEI 被膜の安定化が求められるが，厚さが数～数十 nm しかないため，簡便な方法で観察することが困難である．本研究では，Cu 電極上に SEI 形成および Li 核生成，Li 析出する過程において電気化学インピーダンスを測定するとともに，緩和時間分布(DRT; Distribution of relaxation times)法によって成分分離を行うことによって，SEI 被膜がインピーダンスに及ぼす影響について検討した．

2. 実験および解析方法

対極および参照極に Li 金属，作用極に Cu，電解液に 1M LiFSI または LiTFSI/1,2-DME を用いた 3 極セルに対して定電位充電することによって，Cu 上への SEI を形成した．その後，定電流(1 mA/cm^2)で Li 核生成および Li 析出を行った．電気化学インピーダンスは，室温，振幅電圧 10 mV，周波数範囲 1 MHz-100 mHz の条件で測定した．

SEI 内部や電極界面における容量成分は，抵抗とキャパシタンス(または CPE; Constant Phase Element)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$\gamma(t)$を有すると仮定し，逆フーリエ変換によって得られた$\gamma(t)$から各成分を分離する手法である[1]．

$$Z(\omega) = R\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\gamma(t)}{1+j\omega t}\,dt,\ \int_{-\infty}^{\infty}\gamma(t)=1 \qquad (1)$$

1 つの律速過程につき 1 つの DRT ピークが得られるため，時定数が非常に近い場合を除いて，インピーダンスから複数の律速過程を分離することができる．なお，有限かつ離散的な実験データの場合，式(1)の積分方程式が不適切な逆問題となるため，これを解くために Tikhonov 正則化プログラム FTIKREG[2] を用いた．

3. 結果および考察

初めに，Fig. 1 (a)に示すように，電位を 1.0, 0.5, 0.2, 0.1 ,0.02 V で保持し，SEI 形成時の電気化学インピーダンスを測定した(Fig.1 (b))．初期段階ではブロッキング電極に近い挙動を示したが，充電すると DRT スペクトル(Fig.1 (c))において，1-4 kHz および 30-70 Hz 付近にピークが現れた．1-4 kHz 付近のピークは，電位の低下に伴って増大したことから，SEI 形成によるものであると考えられる．一方，30-70 Hz 付近のピークは，Li 核生成を経て Li 析出する過程において非常に小さくなり，界面に関連していることが示唆される．DRT スペクトルを更に詳細解析することによって，SEI 形成メカニズムの解明に寄与することが期待される．

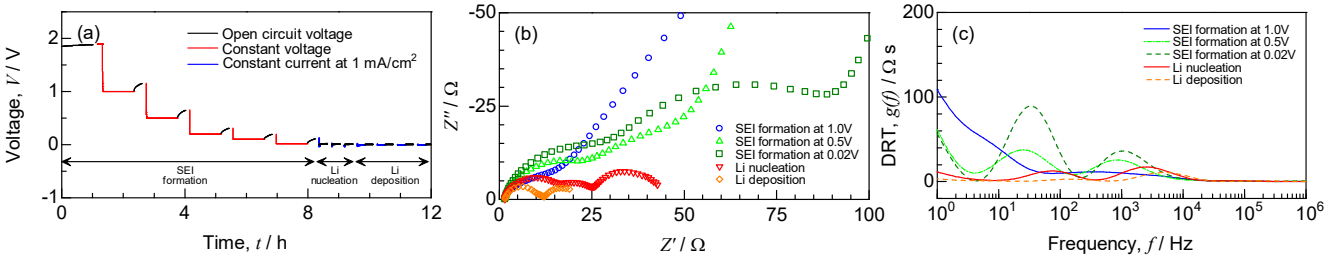


Fig. 1 (a) Voltage, (b) Impedance and (c) DRT spectra during charging procedure.

参考文献 (1) A. Leonide *et al.*, J. Electrochem. Soc., **155**, B36 (2008). (2) J. Weese, Comp. Phys. Commun., **111**, 69 (1992).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F22

交流インピーダンス法による炭素分散 PVDF/NMP 溶液の導電ネットワーク解析

○赤間 未行[1]、阿部 友香[2]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1]、仁科 辰夫[1]（1. 山形大学大学院理工学研究科、2. 山形大学工学部）

Miyuki Akama,[1] Tomoka Abe,[2] Tomohiro Ito,[1] Kazuhiro Tachibana,[1]Tatsuo Nishina[1]
(Graduate School of Science and Engineering Yamagata Univ.[1], Faculty of Engineering Yamagata Univ.[2])

1. 目的

電池合剤スラリーには活物質、炭素導電助材、バインダー、分散媒などが配合される。電池の電極設計には、電池合剤スラリーの配合比を決め、分散時間を設定し、品質管理しなければならない。本研究では、交流インピーダンス法によって電池合剤スラリーの設計ならびに品質管理に必要な基礎データを得られるかどうか検討することを目的とした。

2. 実験

10ml ディスポカップにポリビニリデンフロライド(以下 PVDF と略す）の n-メチルピロリドン(以下 NMP と略す)溶液（クレハ、KFL#7208）を 7 g 量り取った。そこに PVDF:AB が重量比 100 : x(x =1, 5, 10, 15, 20, 25)となるようにアセチレンブラック（キシダ化学,LBG-00966 以下 AB と略す）を量り入れた。

PVDF に AB を加えたものを、スパチュラで 3 min 混合したあと超音波分散機、出力 3 で 3 min 分散した。スラリーを調製した 10ml ディスポカップに白金電極を２本浸漬させ評価用セルとした。

LCR メーター(nF-ZM2355)は LEVEL=1V とした。周波数 f=43 Hz~193 kHz の範囲でインピーダンスを測定した。同様に濃度一定で分散時間を変えて測定した。

3. 結果および考察

図 1 に炭素導電助剤の濃度と炭素分散 PVDF/NMP 溶液の評価用セルのインピーダンスの関係を示す。

ある濃度でインピーダンスが低下し、位相角が上昇した。このことは炭素分散 PVDF/NMP 溶液中で導電ネットワークが形成されたことが示唆される。AB－PVDF 系でのパーコレーション重量比は、x=25 と言える。

図 2 に分散時間を変えた炭素分散 PVDF/NMP 溶液の評価用セルのインピーダンスを示す。分散時間が長くなるとインピーダンスが低下した。インピーダンスが大きく位相角がほぼ 0 であることから、炭素粒子間の導電ネットワークは形成されておらず、炭素粒子が解砕され、比表面積が増加した結果、溶液炭素粒子間の容量成分が増えてインピーダンスが低下したと考えられる。

PVDF/NMP 溶液はほとんど直流を流さないが、交流インピーダンスを使うことにより低濃度から高濃度まで炭素分散 PVDF/NMP 溶液の導電ネットワークを解析でき、電池合剤スラリーの品質管理に応用できる可能性が見出せた。

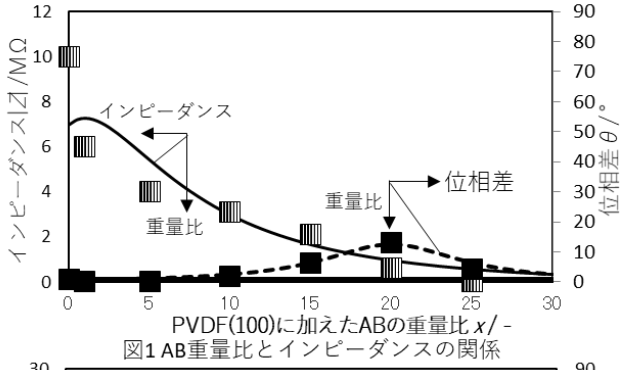


図1 AB重量比とインピーダンスの関係

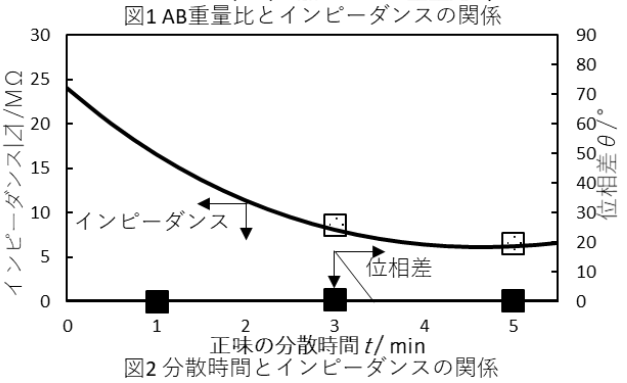


図2 分散時間とインピーダンスの関係

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション14（一般講演14）

2018年9月25日(火) 15:45 ～ 16:30 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1F23] リップル電流重畳時のリチウムイオン電池の挙動解析

○平井 勢児[1]、原 聡[1]、竹村 大吾[1] （1. 三菱電機）

15:45 ～ 16:00

[1F24] 直流分極下における多孔質基材内のイオン伝導性評価

○林 凌平[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

16:00 ～ 16:15

[1F25] 精密充放電装置によるリチウムイオン電池用高電位正極の充放電挙動解析（２）

○山木 孝博[1]、右京 良雄[2] （1. 京都大学、2. ファインセラミックスセンター）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1F23

リップル電流重畳時のリチウムイオン電池の挙動解析

○平井勢児[1]，原聡[1]，竹村大吾[1]（三菱電機[1]）

The Behavior Analysis of the Lithium Ion Battery when the Ripple Current Superimposed
Seiji Hirai,[1] Satoshi Hara,[1] and Daigo Takemura[1] (Mitsubishi Electric Corp.[1])

１．目的

電力変換器にリチウムイオン電池(以下、LIB)を接続した機器では、LIB に流れるリップル電流を低減するために、高速スイッチングやフィルタが用いられており[1]、電力損失やコストの増大が課題であった。しかしながら、リップル電流の LIB に対する影響は明らかになっていない[2]。そこで本研究では、リップル電流として様々な周波数の正弦波電流を重畳した LIB の充放電を行い、LIB の容量低下について比較検討した。

２．実験

リップル電流を模擬した正弦波電流が LIB の劣化に及ぼす影響を評価するため、正弦波電流を直流に重畳した電流で LIB の充放電を行い、一定充放電サイクル毎に電池容量を測定した。実験には容量 1500mAh の円筒型 LIB(18650 型)を使用した。電流波形はバイポーラ電源で作製し、充放電サイクルの電流条件は Tab. 1 に示す 4 パターンとした。また、充放電サイクルの電圧範囲は、2.65V - 4.00V とした。なお、試験は恒温槽中で行い、正弦波電流重畳による発熱が起因する LIB の容量劣化を低減するため、環境温度は 16℃とした。

３．結果および考察

各条件で試験したセルにおける充放電サイクル試験時の容量維持率を Fig. 1 に示す。電池の個体差によるバラつきを低減するため、100 サイクル目の容量を 100%とした。1500 サイクル後の条件 A で試験したセルの容量維持率と、正弦波電流を重畳した B, C, D の容量維持率の差は約 1%であり、正弦波電流の重畳による顕著な容量低下は見られなかった。

放電時の電池温度を Fig. 2 に示す。正弦波電流を重畳することで、直流のみの放電時温度より、条件 B, C では 0.2℃、条件 D では 1.5℃上昇した。今回発熱の影響を除外するため低温環境で試験したが、高温環境では、数℃の温度上昇で LIB の劣化が加速する。そこで、リップル電流が流れる場合の LIB の温度上昇を理論的に求めることができれば、フィルタのサイズやスイッチング周波数等の基板設計に応用可能であると考えられる。

当日の発表では、正弦波電流のみを LIB に通流した試験結果とともに、LIB の理論温度上昇を計算した結果について報告する。

Tab.1 Electric current conditions of cells during charge-discharge cycling.

条件	直流	重畳する正弦波電流
A	1.5A	—
B	1.5A	周波数 20Hz, 振幅 1.0A
C	1.5A	周波数 1kHz, 振幅 1.0A
D	1.5A	周波数 1kHz, 振幅 5.0A

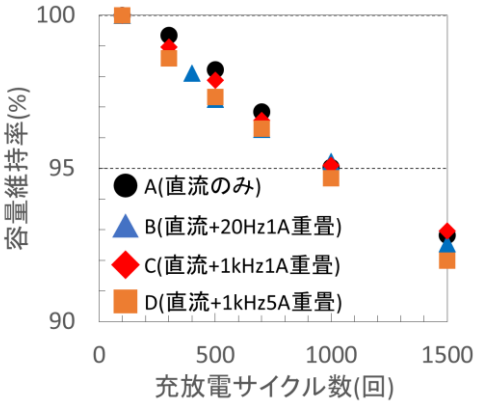


Fig.1 Capacity retention rate of cells after charge-discharge cycling.

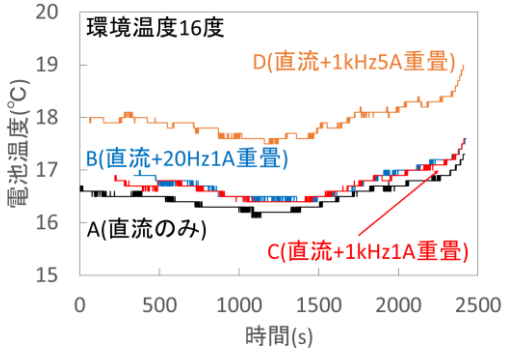


Fig.2 The temperature of cells during discharge.

(1) S. De Breucker, K. Engelen, R. D'hulst, and J. Driesen, "Impact of Current Ripple on Li-Ion Battery Ageing," in *EVS27*, Barcelona, Spain, Nov (2013).
(2) Liang-Rui Chen, et al., IEEE Transactions On Industrial Electronics, Vol. 60, No. 1, 88-97 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F24

直流分極下における多孔質基材内のイオン伝導性評価

○林 凌平，棟方 裕一，金村 聖志 (首都大)

Evaluation for ionic conductivity of electrolyte solutions in porous materials by DC polarization measurement
Ryohei Hayashi, Hirokazu Munakata and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池は高容量・高出力を有することから，携帯電話やスマートフォンなどの小型電子機器だけでなく，電気自動車に代表される大型デバイスの電源としても広く用いられている．リチウムイオン電池の出力特性やサイクル寿命は, 電池内のイオン電流分布に大きく依存することが知られている [1]. そのため，多孔質電極やセパレータ内でのリチウムイオンの伝導メカニズムの詳細を理解し，これらの多孔質基材を適切に設計することが求められる．一般に電解液のリチウムイオン伝導率は交流インピーダンス法を用いて評価される [2]. 電解液を含んだ多孔質電極やセパレータのイオン伝導率も同様に評価されるが，電解液のみの場合に比べて複雑な解析が必要になる．加えて，実際の電池の動作環境では直流分極下でイオンが伝導する．これらの観点から，本研究では電池内のイオン伝導の本質をより詳しく知るため，直流分極法を用いてセパレータや多孔質電極内に含まれる電解液中のイオン伝導を評価した．

２．実験

Fig. 1 に示す測定セルを用いて，各多孔質基材内のイオン伝導を直流分極下で評価した. セル中央部に測定試料を配置し, 電解液を注入した. ニッケル線にリチウム金属を貼付した電極 A1, A2, B1, B2 を用い，A1, A2 間に 100~500 μA の直流電流を印可し，その時の B1, B2 間の電位差を求めた．この値を測定試料の厚みと面積で規格化し，イオン伝導度を算出した．電解液として 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC: DEC = 1: 1 (in vol.)を用いた．

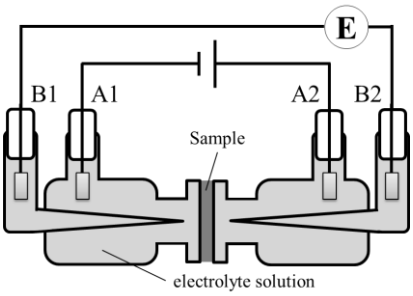


Fig. 1 Schematic illustration of the cell designed for the ion conductivity measurement under DC polarization.

３．結果および考察

電解液単体，電解液を含むセパレータ(多孔度: 41 %)，および多孔質電極(多孔度: 43 %，重量組成比: $LiFePO_4$: アセチレンブラック: ポリフッ化ビニリデン = 92: 4: 4)のイオン伝導度を各温度で測定して得たアレニウスプロットを Fig. 2 に示す．電解液のイオン伝導度は 25 ºC において 8.2 mS cm^{-1} であった．また，活性化エネルギーは 0.18 eV と求められた．これらの結果は過去に報告されている値とほぼ一致した [3, 4]．このことから作製した測定セルの有効性を確認した. 電解液を含むセパレータのイオン伝導度は電解液そのものに比べて約 1/10 となった．活性化エネルギーは電解液と同じ値となった．本結果から，電解液のリチウムイオン伝導機構がセパレータ内でも維持されていることが推察される．同様に電解液を含む多孔質電極のイオン伝導度を評価したところ，その値は電解液の約 1/5 であった．このことからセパレータに比べて作製した多孔質電極はイオン伝導により適した構造であることが分かった．当日は水銀圧力法での測定結果を交えて，セパレータ及び多孔質電極の構造複雑さ(迷路係数)を評価した結果について報告する．

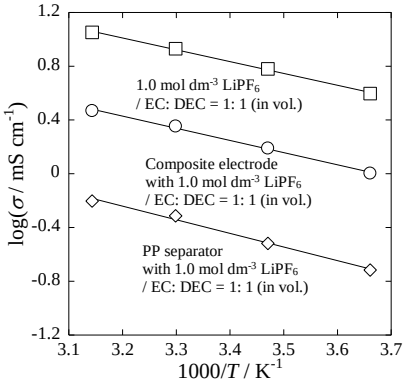


Fig. 2 The comparison of the ion conductivity at different temperatures.

(1) A. Koyama, K. Fukami, T. Sakka, T. Abe, A. Kitada, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 19105-19116.
(2) J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A1373-A1387.
(3) J. Saunier, F. Alloin, J. Y. Sanchez, G. Caillon, *J. Power Sources*, 119 (2003) 454-459.
(4) R. Ruffo, F. L. Mantia, C. Wessells, R. A. Huggins, Y. Cui, *Solid State Ionics*, 192 (2011) 289-292.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F25

精密充放電装置によるリチウムイオン電池用高電位正極の充放電挙動解析（２）

○山木孝博[1]，右京良雄[2]（京大産官学[1]，JFCC[2]）

Evaluation of charge/discharge behavior of high potential cathode of Li-ion Cell by Ultra High Precision Charge and Discharge System (2)

Takahiro Yamaki,[1] and Yoshio Ukyo[2] (SACI, Kyoto Univ.,[1] Japan Fine Ceramics Center[2])

１．目的

充放電挙動の精密な測定による副反応や添加剤反応などの解析を目的に、我々は充放電電流を極めて安定に制御測定できる精密充放電装置を構築した[1]。これまで、黒鉛負極のクーロン効率（CE）が合剤量と密度に依存する電極構造依存性とその推定機構を報告してきた[2-3]。本報告では、高電位正極である 5V スピネルを取り上げ[4]、その充放電挙動の電極構造依存性を精密充放電装置により検討した。

２．実験

活物質として LNMO(LiNixMn2-xO4)を用いた、合剤密度 3 水準、合剤量 3 水準の計 9 仕様の正極を作製した。この正極と金属リチウムとからなる 10mAh 級のラミネートセルを作製した。電解液は 1mol/dm^3 $LiPF_6$/EC3：EMC7 とした。作製したセルを精密充放電装置により、4.9V−3.0V、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

Fig.1 に 3 サイクル目の CE の測定結果を示す。CE は合剤量が多いほど、かつ高密度ほど高い値を示す、電極構造依存性が認められた。Fig.2 に CE のサイクル推移を合剤量で比較した例を、Fig.3 に合剤密度で比較した例を、それぞれ示す。CE の合剤量依存性はサイクルによる変化は小さかったのに対し、合剤密度に対してはサイクルの進行により高密度ほど CE が低下した。当日は、密度依存性に対する充電方法の影響や、黒鉛負極との相違点についても報告する予定である。

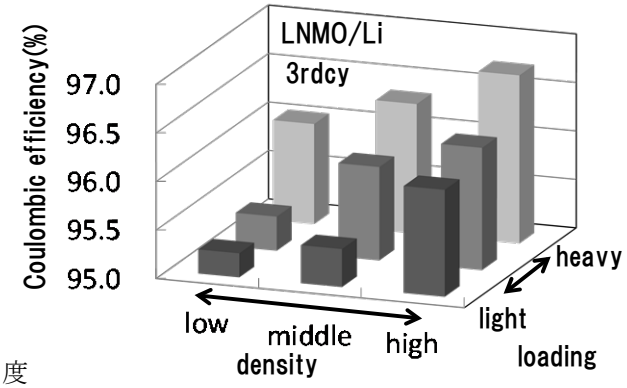


Fig.1 Coulombic efficiency of LNMO half cells at 3rd cycle.

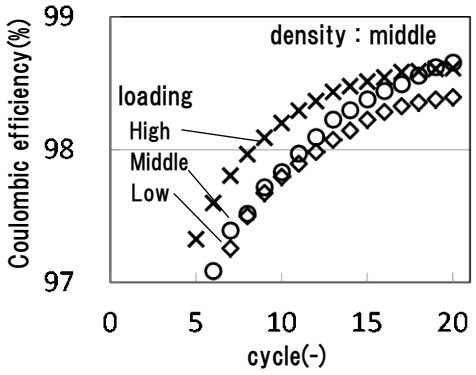


Fig.2 Dependence of coulombic efficiency on composite loading.

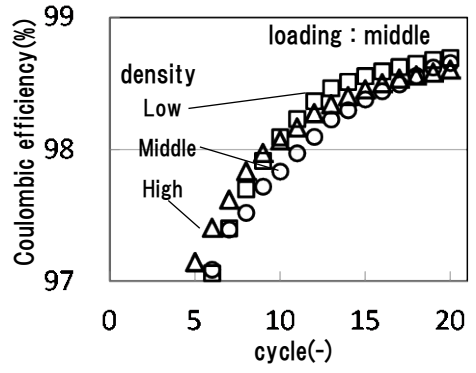


Fig.3 Dependence of coulombic efficiency on composite density.

(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).
(3)山木他、電気化学会第 85 回大会講演要旨集 3D04 (2018).
(4)山木他、電気化学会第 84 回大会講演要旨集 2N06 (2017).

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション15（一般講演15）

2018年9月25日(火) 16:30 ～ 17:15 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[1F26] 簡易・高精度充放電容量測定による市販 Ti系負極リチウムイオン電池の自己放電挙動解析

○山崎 温子[1]、宮代 一[1] （1. 一般財団法人　電力中央研究所）

16:30 ～　16:45

[1F27] 5℃における Ni系リチウムイオン二次電池の可逆不可逆容量低下解析

○李 碩[1]、白仁田 沙代子[1]、曽根 理嗣[2]、細野 英司[3]、朝倉 大輔[3]、松田 弘文[3]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 宇宙航空研究開発機構、3. 産業技術総合研究所）

16:45 ～　17:00

[1F28] 走査型電気化学セル顕微鏡によるリチウム電池電極の局所的な拡散係数の計測

○山下 翼[1]、高松 大郊[3]、周 緑殊[1,2]、福間 剛士[1,2]、高橋 康史[1,2] （1. 金沢大学理工研究域電子情報系、2. 金沢大学ナノ生命科学研究所、3. (株)日立製作所 研究開発グループ）

17:00 ～　17:15

©公益社団法人 電気化学会

1F26

簡易・高精度充放電容量測定による市販 Ti 系負極リチウムイオン電池の自己放電挙動解析

○山崎温子，宮代一（電力中央研究所）

Analysis of Self-Discharge Behavior of Titanium-based Anode for Commercially Available Lithium-ion Batteries Using Simple and High-precision Capacity Measurement

Atsuko Yamazaki, Hajime Miyashiro (CRIEPI)

１．目的

電力用途で用いられつつある 20Ah 級以上の大型電池にも対応し，実用的な充放電速度での充放電容量を，既存市販装置を活用して簡易かつ高精度に計測できるシステムを構築した[1]. 本システムによりごくわずかではあるが，自己放電を考えなければ説明のつかない挙動（可逆ロスと定義）を観測し，この自己放電は少なくとも電池内部の電気化学的なプロセスを含むことを確認した[2,3]．この自己放電挙動について更に検討するため，本システムを活用したフロート試験を行った.

２．実験

構築した計測システムを用いて，電力用途で運用が始まっている東芝製 SCiB™(公称容量 20Ah)の精密充放電容量測定を行った．測定では，運転時間率によらずデータは 0.1 秒間隔で集録した. 恒温槽温度は 45℃に設定し, 充放電電流は 10A (C/2)もしくは 2A (C/10)にした。充放電カットオフ電圧は上限電圧を 2.7V，下限電圧を 1.5V とした．休止時間は 1 時間を基本とし，一部 2 時間の試験も行った．なお，休止時間中は開回路である．定電圧フロート試験(Fig.1)は，ホールド電圧を 2.7V, 2.5V, 2.3V, 2.1V, 1.9V とし，各電圧に 5 日以上ホールドして，絞り切られた残余電流値を求めた.

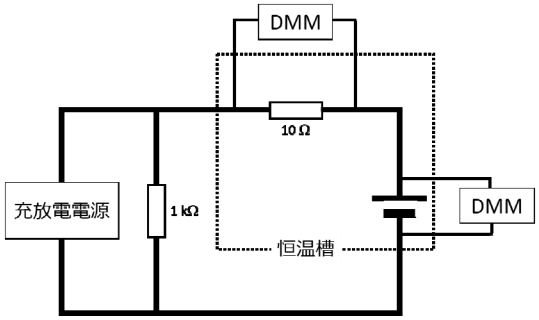


図 1. フロート試験に用いた回路図．電池電圧および充放電電流の計測には Keithley2100/100 (6.5digits) DMM を用いた.充放電電源は 北斗電工製の HJ2010, シャント抵抗器はアルファ・エレクトロニクス社製の PSB シリーズ，恒温槽は Espec 社製 SU241 を使用した.

３．結果および考察

サイクル試験の結果，全ての試験条件で 99.9%以上の高いクーロン効率が確認されたが，残りの 0.1%以下のロスについてさらに詳細に解析したところ，容量低下に直接結びつかない可逆ロスは C/2 の 1 時間の休止条件で 1 サイクルあたり 0.0086(1) Ah，C/2 の 2 時間の休止条件で 0.0110(2) Ah，C/10 の 1 時間休止条件で 0.0208(3) Ah と算出された．Fig.2 にフロート試験で得られた残余電流値とホールド電圧の関係を指数関数でフィッティングした曲線を示す．これより，残余電流は電気化学的な反応を含むことが強く示唆された．さらにこの関係を用いて，サイクル試験における，充放電時および休止中の刻々と変化する電圧に対し，残余電流値を算出して積算した．サイクル試験によって測定されるダイナミックな可逆ロスを，スタティックに測定された残余電流の積算値で評価することには検討の余地はあるが，サイクル試験により観測された可逆ロスの 30%程度は残余電流で説明できることが分かった．また，休止時間 1h と 2h の差から，準スタティックな休止後半の 1 時間のみについて評価したところ，休止 1h 条件と 2h 条件の可逆ロスの差分の 45%程度は残余電流で説明がつくことが分かった.

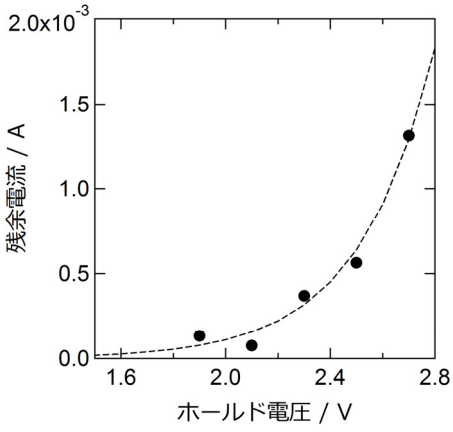


図 2. フロート試験の結果．●は計測点であり，破線は y = A exp (B(x-C))の指数関数でフィッティングした曲線を示す.

(1) 山崎 ほか, 電力中央研究所報告, Q16010 (2017).
(2) 山崎 ほか, 第 57 回電池討論会講演要旨集, 2C23(2016).
(3) 山崎 ほか, 第 58 回電池討論会講演要旨集, 3I04(2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F27

5℃における Ni 系リチウムイオン二次電池の可逆/不可逆容量低下解析

○李 碩[1], 白仁田 沙代子[1], 曽根 理嗣[2], 細野 英司[3], 朝倉 大輔[3], 松田 弘文[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], 産業技術総合研究所[3]）

Reversible / irreversible capacity reduction analysis of Ni-based Li-ion secondary cell at 5°C

Shuo Li,[1] Sayoko Shironita,[1] Yoshitsugu Sone,[2] Eiji Hosono,[3] Daisuke Asakura,[3] Hirofumi Matsuda,[3] and Minoru Umeda[1] (Nagaoka Univ. Technol.,[1] JAXA,[2] AIST[3])

１．目的　リチウムイオン二次電池は，高エネルギー密度，自己放電が少ないといった利点から多くの電子機器で利用されている．一方，低温環境下での性能劣化が問題となっている．性能劣化のメカニズム研究は多数あるが，未だ解明には至っていない．そこで，本研究は市販品 18650 型リチウムイオン二次電池を用い，低温環境下で異なる充放電試験を行い，電池容量測定と *dQ/dV-V* 測定により低温における容量低下メカニズムを検討し，性能劣化の違いを比較した．

２．実験　測定に使用した 18650 型リチウムイオン二次電池は Ni 系市販品電池である．Ni 系正極材料と負極材料にグラファイトを用いている．容量低下メカニズムを検討するため，二つの手法で実験を行った．手法①は電池を 25°C から 5°C まで 5°C 刻みの温度に設定した恒温槽内で，充放電レート 1 C で CC-CV 充電 35 分，CC 放電 30 分の充放電を 5cycle 行い，再び 25°C に戻した．電池容量は各温度での 5cycle 目の放電容量から決定した．その間の 5℃と 25℃で 5cycle の充放電後に，0.05 C で *dQ/dV-V* を測定した．手法②は電池を 5°C環境下に保管し，1 C で CC-CV 充電，CC 放電で 100cycle 充放電を行った．10cycle ごとに電池容量を確認後，*dQ/dV-V* を測定した．また，50，100cycle 終了後，測定温度を 25℃に一旦戻し，容量確認および *dQ/dV-V* を測定した．

３．結果および考察　手法①の電池では，Fig. 1 に示すように，25℃から 5℃まで 5℃刻みで電池容量を測定したところ，10℃までは，100％の放電容量を保持しているが，5℃では，97％に低下している．しがしながら，25℃に戻して 5cycle 充放電を行った後の放電容量は 100％に回復している．これは可逆容量低下といえる．手法②の 51cycle までの結果を Fig. 2 に示す．この図より，5℃環境下に保管する前に 25℃で測定した電池容量から，5℃で 10cycle 充放電を行うと，80％まで放電容量が低下していることがわかる．その後も 10cycle 毎にだんだんと容量は低下し，50cycle 後には，71％に至っている．再び 25℃に戻しても，電池容量は 91％までしか回復していない．これは不可逆容量低下といえる．この可逆と不可逆の違いを *dQ/dV-V* 曲線のピークの帰属[1-3]より検討したところ，負極由来のピークに違いがあることを見い出した．以上の結果から，容量低下は充放電条件によって可逆と不可逆が存在することが，またこれは負極の一部のステージ構造変化が起らないことに起因することが示唆された．

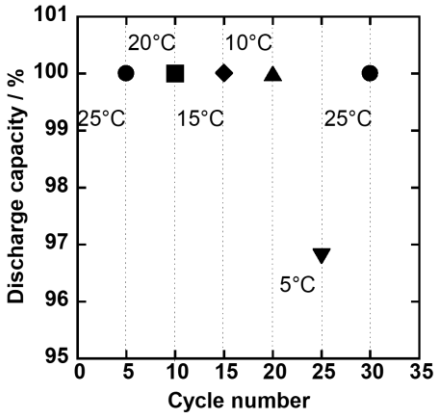


Fig. 1 Discharge capacity of the battery measured at 25-5°C.

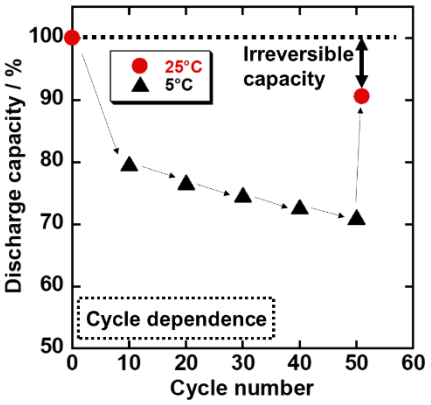


Fig. 2 Discharge capacity of the battery during charge/discharge cycling at 5°C. The 0th and 51st cycles were measured at 25 °C.

【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) K. Dokko, M. Umeda, T. Itoh, I. Uchida, *Electrochemistry Communications* **2**, 717 (2000).
2) M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, J.R. Selman, *Electrochimica Acta* **47**, 885 (2001).
3) W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **67**, 123 (1993).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F28

走査型電気化学セル顕微鏡によるリチウム電池電極の局所的な拡散係数の計測

○山下翼[1]，高松大郊[3]，周縁殊[1,2]，福間剛士[1,2]，高橋康史[1,2]（金沢大理工学域電子情報学系[1]，金沢大ナノ生命科学研究所[2]，(株)日立製作所[3]）

Measurement of local diffusion coefficient of lithium battery electrode by scanning electrochemical cell microscope
Tsubasa Yamashita,[1] Daiko Takamatsu,[3] Yuanshu Zhou,[1,2] Takeshi Fukuma,[1,2] and Yasufumi Takahashi[1,2] (Kanazawa Univ.,[1] NanoLSI,[2] Hitachi, Ltd.[3])

１．目的

近年の自動車用リチウム電池には、高出力特性が求められ、充放電やインピーダンス法などにより材料全体の平均化した拡散係数が計測されてきた。しかし、結晶表面や粒界での Li の移動度を区別するには、マイクロ/ナノスケールでの空間分解能を有する電気化学計測が必要である。これまで、局所的な充放電特性評価が可能な走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)[1] を用いて、電池材料評価を行ってきた。本研究では、サイクリックボルタンメトリー(CV)の掃引速度を自動で変えることで、拡散係数を見積もることが可能なシステムを開発した。このシステムを用いて、スピネル型チタン酸リチウム(LTO)薄膜電極の局所的な Li の拡散係数を計測し、組成依存性、粒界や結晶方位の違いによる Li の輸送特性への影響を検討する。

２．実験

計測はグローブボックス内(Ar 雰囲気中)で行った。探針であるナノピペット(開径口 約 110 nm)に、有機電解液(3.0 M $LiClO_4$ in EC/DEC)を充填し、参照極として Li 線を挿入した。試料と Li 間の電位を掃引し電池材料表面での局所的な Li の挿入脱離に伴う酸化還元電流を計測した（Fig.1）。今回新たに掃引速度を自動で変化させながら CV 計測を行うプログラムを作成し、100 mV/s ~ 200 V/s で掃引を行い、材料内 Li の拡散係数の算出を試みた。

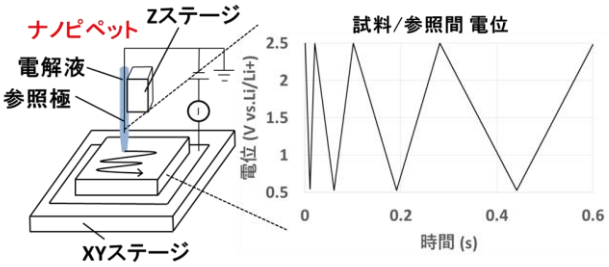


Fig.1. 自動 CV 計測 原理図

３．結果および考察

試料と探針間にメニスカス(微小電気化学セル)を形成させた状態で、サイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。+1.55 V(vs. Li/Li+)付近で Li の挿入・脱離に起因したピーク電流が観測され、SECCM により、LTO 薄膜電極の電気化学特性を取得できることが示された。また、微小な電気化学セルによる計測のため、従来の電気化学測定に比べ、非常に速い掃引速度(200 V/s)でも酸化・還元電流を観察できた(Fig. 2(a))。CV から取得したピーク電流と掃引速度からコットレルの式を利用して、局所的な薄膜電極内部での Li の拡散係数は $D=2.8\times10^{-12}$ cm^2s^{-1} と見積もられた(Fig.2(b))。今後は高速 CV とイメージング技術を組み合わせ、粒界や結晶方位の影響を検討していく予定である。

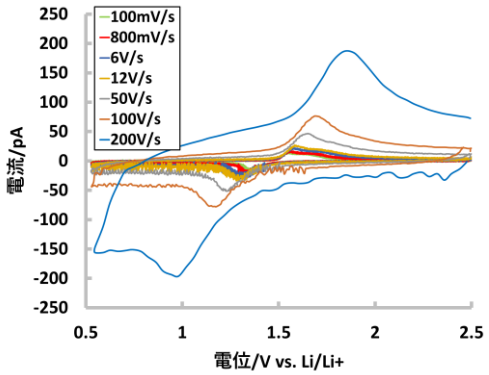


Fig.2(a). 局所サイクリックボルタンメトリー(LTO)

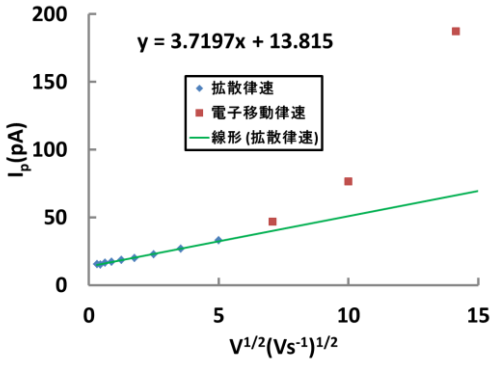


Fig.2(b). ピーク電流と掃引速度 $V^{1/2}$ の関係

(1) Y. Takahashi et al., *Nat. Commun.* **2014**,5,5450.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション1（一般講演1）

2018年9月25日(火) 09:15 ～ 10:00 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[1G01] ストレス計測評価用バイオセンシングデバイスの研究開発（ VIII）唾液硝酸イオン計測によるストレス被験者実験の検討

○脇田 慎一[1,2,3]、北村 健一[4]、村井 康二[5]、大﨑 脩仁[2,1]、金時 卓哉[6,1]、森内 隆代[6] （1. 産業技術総合研究所、2. 神戸大学、3. 大阪大学、4. 鳥羽商船高専、5. 東京海洋大学、6. 大阪工業大学）

09:15 ～ 09:30

[1G02] 非酵素的なグルコースなどの電気化学的検出

○佐藤 勝彦[1]、小野 哲也[2]、柏木 良友[2] （1. 東北大学、2. 奥羽大学）

09:30 ～ 09:45

[1G03] メソポーラス白金電極を用いた電気化学グルコースセンシングにおける妨害物質の影響

○篠原 そのこ[1]、松永 真理子[1] （1. 中央大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1G01

ストレス計測評価用バイオセンシングデバイスの研究開発（VIII）
唾液硝酸イオン計測によるストレス被験者実験の検討

○脇田慎一[1,2,3]，北村健一[1,4]，村井康二[5]，大﨑脩仁[1,2]，金時卓哉[1,6]，森内隆代[6]
（産総研・阪大先端フォトバイオ[1]，神大院人間発達[2]，阪大院工[3]，鳥羽高専[4]，東京海洋大海事[5]，阪工大工[6]）

R & D of Biosensing Devices for Stress Monitoring（VIII）
Study on Evaluation for Stress using Salivary Nitrate Monitoring
Shin-ichi Wakida,[1,2,3] Kenichi Kitamura,[1,4] Koji Murai,[5] Shuto Osaki[1,2] Takuya Kintoki,[1,6] and Takayo Moriuchi[6]
(AIST PhotoBIO-OIL,[1] Grad. Sch. Hum., Develop. Environ., Kobe Univ.,[2] Grad. Sch. Eng., Osaka Unv.,[3] Natl. Inst. Technol., Toba College,[4] Grad. Sch., Maritime Sci., Kobe Univ.[4] Fac. Marine Technol., Tokyo Univ. Marine Sci., Technol.,[6] Fac. Eng. Osaka Inst. Technol.,[6])

１．目的

世界保健機関（WHO）は，2030 年にはうつ病（大うつ病性障害）が世界一位の疾病となり，世界の健康問題の主要因となると報告している．うつ病の病因仮説は脆弱性-ストレスモデルであるとされ，環境要因の外部ストレス刺激が引き金になり発症すると考えられている．

そこで，我々は健常者のストレス計測評価を目指して，侵襲的な採血ストレスを伴わない唾液硝酸イオンに着目し[1]，その場 1 滴で唾液硝酸イオンを計測できるイオン選択性電界効果トランジスタ（NO_3^--ISFET）の研究開発を行っている[2]．前回[3]に引き続き，自律神経系応答に関連性があるとされる心拍ゆらぎと同時測定を行った被験者実験を検討した結果を報告する．

２．実験

緊張被験者実験による唾液硝酸イオンのマーカー実証研究には，神戸大学の操船シミュレータを用いた．硝酸イオンチェッカは，特注のポケット mV 計（Vgs mV Meter）のゲート感応部に硝酸イオン感応膜をキャストして作製した[3]．採取したヒト唾液はそのまま FET 型硝酸イオンチェッカのゲート部に全唾液を一滴滴下して直接電位差法により測定値を得た[4]．心拍ゆらぎの測定にはワイヤレス心拍計（RS800CX）を用い，常法に従い，LF/HF 値を算出した[5]．

３．結果および考察

正確な緊張負荷など自律神経系ストレス応答実験は，被験者環境と緊張イベントシナリオを制御した操船シミュレータを用いた実験が最適である．

友が島水道での大型船とのすれ違いと名古屋港での入港シナリオを用いた大型操船シミュレータを用いて，水先案内人の緊張被験者実験で唾液硝酸イオンと心拍ゆらぎ解析を行った結果，良好な関連性を見いだした．

４．文献

[1] 脇田慎一，ストレス関連物質計測用バイオチップの現状と展望，ストレス科学, **23**, 185-192 (2008).
[2] 脇田慎一，唾液ストレス関連物質計測用バイオチップ研究開発の現状と展望，ストレス科学, **30**, 276-284 (2016).
[3] 脇田慎一、北村健一、村井康二、大﨑脩仁、金時卓哉、森内隆代，ストレス計測評価用バイオセンシングデバイスの研究開発（VI）唾液硝酸イオン計測による緊張ストレス評価の検討，化学センサ, **34**(Supplement A)，49-51 (2018).
[4] K. Kitamura, K. Murai, Y. Hayashi, K. Fukushi, S. Wakida, T. Miyado, N. Mitomo, K. Yoshimura, K. Hikida, “Study on Ship Navigators' Mental Workload for Ship Handling Based on Salivary NO_3^- “, *Proc. 2013 IEEE 2nd Global Conf. on Consumer Electronics (GCCE)*. 427-430 (2013).
[5] K. Kitamura, K. Murai, S. Wakida, N. Mitomo and K. Fukushi, “A Ship Navigator's Mental Workload Using Salivary NO_3^- Concentration for Simulator based Experiment”, *Intell. Autom. Soft. Co.*, **23**, 161-166 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G02

非酵素的なグルコースなどの電気化学的検出

○佐藤勝彦[1]，小野哲也[2]，柏木良友[2]（東北大[1]，奥羽大[2]）

Electrochemical Detection of Glucose by Non Enzymatic Reaction

Katsuhiko Sato,[1] Tetsuya Ono,[2] and Yoshitomo Kashiwagi[2] (Tohoku Univ.,[1] Ohu Univ.[2])

１．目的

電気化学分析法はプローブを簡便、安価に作製することが可能であり、微小化やリアルタイム計測も容易であることから盛んに研究が行われている。特に、酵素反応を用いることで高い選択性、感度、時間分解能を有するバイオセンサーを構築することが可能である。このため、バイオセンサーは使用目的により最適化され食品、医療、工業、環境分析などに用いられている。しかし、酵素を分子認識素子に用いることはコストや安定性、触媒活性の均一化の点で問題がある。そこで、2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl（TEMPO）のような化合物を用いることが検討されている。TEMPO は、安定なフリーラジカルであり、有機合成において適当な再酸化剤とともにアルコールの酸化反応に用いられる有機分子触媒である。

電気化学においては、塩基性水溶液条件および有機溶媒中において電位の印加によってアルコールの酸化を触媒する。このとき得られる応答電流は溶液中のアルコール濃度に比例することからアルコールの定量が可能である。しかし、TEMPO は、活性部位であるニトロキシルラジカル周りの立体障害が大きいために反応性が低く、結果として生理条件下では十分な応答電流が得られないという問題があった。近年、岩渕らによって、立体障害が軽減されている 2-azaadamantane N-oxyl（AZADO）類が、有機合成反応において TEMPO より高い活性を示すことが見出された。そこで我々は、AZADO を模した Nortropine N-oxyl （NNO）を合成し、生理条件下におけるアルコール類およびグルコースなどの電気化学分析への応用を検討した[1]。

２．実験

Nortropine-N-oxyl (NNO) は nortropine から 1 工程で合成した。Nortropine と Na2WO4 をイオン交換水に溶解し氷冷下で 2 時間かく拌した。その後、H2O2 を加え析出した沈殿をろ過し洗浄後、乾燥し NNO を得た。電気化学測定（サイクリックボルタンメトリー:CV）は ALS model 660B（BAS）を使用し、作用電極（WE）にグラッシーカーボン電極、参照電極（RE）に Ag/AgCl（3 M KCl）および対極（CE）に白金線を用いた三電極系で測定した。CV はリン酸緩衝液 （100 mM）で掃引速度 100 mV/ sec で測定した。

３．結果および考察

TEMPO は､アルコール類を塩基性水溶液条件および有機溶媒中において電位の印加によって酸化することが報告されている。そこで、はじめにこの電気化学反応が、生理条件でも進行するか調査を行った。TEMPO を 1 mM 含む溶液に、アルコールとして、エタノール、2-プロパノールおよびグルコースが 100 mM となるように加え CV を行った。TEMPO の酸化ピークは、+0.6 V に見られるが、このピーク電流はこれらのアルコール類を添加しても変化しなかった。TEMPO は生理条件下では反応性が低下することが知られており、この条件では電気化学分析に用いることが困難なことが示された。

同様の実験を、NNO を用いて行った。NNO を 1 mM 含む溶液にエタノールおよびグルコースを添加した場合、NNO の酸化電流は添加したアルコール類の濃度に依存して増加した。また、ニトロキシルラジカルとの反応性に乏しい 2-プロパノールにおいても、酸化電流の増加がみられた。TEMPO は、分子内に存在するニトロキシラジカルを安定化するために、必要な隣接する 4 個のメチル基のために反応性が乏しいが、NNO は嵩高さが軽減されているため高い反応性を有すると推測される。特に、10 mM 程度のグルコースに対し直径 3 mm の GC 電極において数十 μA の応答電流を示し、糖尿病患者の血糖値計測用としても十分な性能であった。これにより、生理条件下における非酵素的グルコースの電気化学定量を可能にした。酵素を用いないグルコースの定量法としてフェニルボロン酸誘導体が検討されているが、これらの分子はグルコースに対する特異性が低く、さらに生理条件下では応答が小さいことから NNO の優位性が示されたと考えられる。

(1) K. Sato, T. Ono, K. Yoshida, T. Ito, Y. Kashiwagi, Electroanalysis, 27, 2272-2274 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G03

メソポーラス白金電極を用いた電気化学グルコースセンシングにおける妨害物質の影響

○篠原　そのこ，松永　真理子（中央大）

The effect of interfering species on electrochemical glucose sensing using a mesoporous platinum electrode
Sonoko Shinohara, Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

１．目的

非酵素型グルコースセンサは酵素型グルコースセンサと比較し，扱いのしやすさや寿命の観点から注目されている．我々は表面に高指数面を多量に有するメソポーラス白金電極を用いて電気化学的にグルコースを高感度に検出できることを見出している．そこで，本検討ではグルコースセンシングにおいて検体に含まれるもののうち，グルコースと酸化電位が近い妨害物質として知られる，L-ascorbic acid(AA)，4-acetamidophenol (AP)が，メソポーラス白金電極を用いたグルコースセンシングに与える影響を調べた．また，電解質であるH_2SO_4濃度を変化させ，選択性の向上についても検討を行った．

２．実験

メソポーラス白金電極は，1 wt%の界面活性剤 Brji 58($C_{16}EO_{20}$)を含む 20 mM のテトラクロリド白金(Ⅱ)酸カリウム(K_2PtCl_4)の水溶液中で PTE 白金電極(絶縁部材質 PEEK, 電極外形 6 mm, 電極サイズ 1.6 mm)に-0.1 V(vs. Ag/AgCl)の電位を印加し，白金を還元析出させた．白金析出量を規定するため，通電電荷量は-1.98 mC とした. 析出後はエタノール中に 18 時間浸漬し, 界面活性剤を除去することでメソポーラス構造を付与した．電気化学測定は参照極に Ag/AgCl 電極，対極に白金線，作用極にメソポーラス白金電極を使用した三電極式セルで行った．電解液には D-glucose，AA，または AP を含むH_2SO_4水溶液を使用し，室温においてサイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry: CV)を測定した. CV 測定前には溶液中の溶存酸素を取り除くため, アルゴンガスによる脱気を 30 分程度行った．走査範囲は 0～1.0 V とし，走査速度は 50 mV/s とした．

３．結果および考察

Fig.1 に 5 mM の glucose，AA，AP 溶液中で測定した CV を示す．Glucose，AA，AP の酸化ピークはそれぞれ 0.33 V，0.38 V，0.70 V 付近に現れた．ピーク電位の近さから，AA は glucose センシングにおける妨害物質となることがわかる．

Fig.2 にH_2SO_4濃度と 5 mM の glucose, AA におけるピーク電流密度の関係を示す．この結果より，H_2SO_4濃度の増加とともに，glucose においてはピーク電流密度が増加し，センシング性能が向上していることがわかる. 一方 AA においては，電解質濃度が変化しても，そのピーク電流密度に変化は見られない．これは，AA と glucose の酸化反応における電子授受速度の違い[2]のためだと考えられる. Glucose はその速度の遅さから，酸化反応は電子授受律速となりメソポーラス白金の特徴であるナノスケールの表面を大きく使える．そのため，電解質濃度が増加することで，電気二重層が細孔の内部まで拡がり，ファラデー電流も増大[3]したと考察した．さらに，H_2SO_4濃度を増加させると，AA はピークが貴な電位へシフトする．つまり，電解質濃度を増加させることで AA と glucose のピーク電位がずれる．これらのことから，電解質濃度を増加させることで glucose のピークのみに注目することができ，選択性を向上させることができると考えられる．

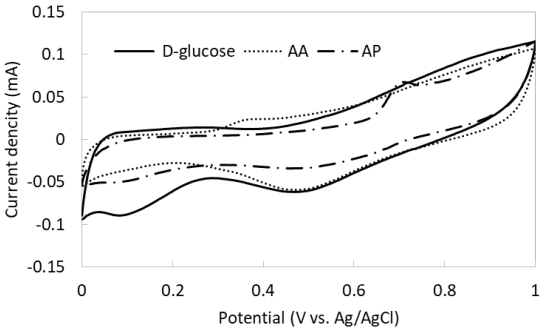


Fig.1. Cyclic voltammograms of the mesoporous Pt electrode in 50 mM H_2SO_4 solution containing 5 mM glucose, AA, or AP. Scan rate: 50 mV/s.

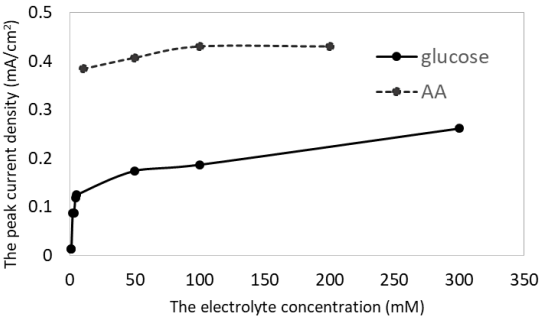


Fig.2. Relationship between the peak current density and electrolyte concentration. Working electrode: the mesoporous Pt electrode. Electrolyte: H_2SO_4. Scan rate: 50 mV/s.

(1) T.Matsuzawa, M.Matsunaga, PRiME 2016, Hawaii, USA, Oct.(2016).
(2) S. Park, T. D. Chung, H. C. Kim, *Anal. Chem*,**75**, 3046-3049(2003).
(3) H. Boo, S. Park, B. Ku, Y. Kim, J. H. Park, H. C. Kim, T. D. Chung, *J.AM.CHEM.SOC*, **126**, 4524-4525(2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション2（一般講演2）

2018年9月25日(火) 10:00 ～ 11:00 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[1G04] 分子インプリント高分子固定カーボンペースト電極を用いた血中バンコマイシンセンサの開発

○林 俊介[1]、吉見 靖男[1]、幡野 明彦[1] （1. 芝浦工大）

10:00 ～ 10:15

[1G05] 分子インプリント高分子固定カーボンペースト電極を用いたドーパミンセンサ

○吉見 靖男[1]、日高 愛子[1] （1. 芝浦工業大学応用化学科）

10:15 ～ 10:30

[1G06] プルシアンブルー類似体のレドックス機能を利用した全固体型マグネシウムおよびカルシウムイオン選択性電極

○土屋 和彦[1]、堀場 達雄[1]、武居 祐子[2]、高山 利治[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. KOA株式会社）

10:30 ～ 10:45

[1G07] IS-FETを利用したオイル劣化評価用センサの開発

○靏岡 未央子[1]、上田 太郎[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学大学院工学研究科）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1G04

分子インプリント高分子固定カーボンペースト電極を用いた 血中バンコマイシンセンサの開発

○林 俊介[1]，吉見 靖男[1]，幡野 明彦[2]（芝浦工大応用化学科[1]，芝浦工大共通学群化学科目[2]）
Development of blood vancomycin sensor using molecularly imprinted polymer grafted carbon paste electrode
Shunsuke Hayashi,[1] Yasuo Yoshimi,[1] and Akihiko Hatano[2]
(Department of Applied Chemistry Shibaura Inst. of Tech.,[1] Department of Chemistry Shibaura Inst. of Tech.[2])

１．目的

世界中の医療施設で、抗菌薬に対する耐性菌の発生が大きな問題となっている。バンコマイシンは、主要な院内感染菌であるメチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)に対する第一選択抗菌剤である。バンコマイシンを過剰投与すれば腎障害を起こし、過少投与すれば耐性菌を発生させてしまう。そのため、頻繁な血中バンコマイシンの濃度測定を伴う治療薬モニタリング(TDM)が強く推奨されている。しかし、従来の分析方法は、高度な技術を有し、測定値を得るのに 2-3 日かかるため、そのタイムラグの間に耐性菌が発生してしまうことが多い。そこで、本研究では、バンコマイシンを鋳型とした分子インプリント高分子(Molecularly Imprinted Polymer, MIP)をグラファイト粒子表面にグラフト重合し、これでペースト電極を作製し、バンコマイシンセンサとしての性能を評価した。評価法として、この電極を用いて、バンコマイシンおよびレドックスマーカーとしてフェロシアン化カリウムを含む血液もしくはリン酸緩衝液(PBS)中でサイクリックボルタンメトリー測定を行い、その酸化電流のバンコマイシン濃度依存性を観察した。

２．実験方法

2-1. バンコマイシン MIP カーボンペースト電極の作製

蒸留水と *N,N*-ジメチルホルムアミドの混合溶媒に、鋳型物質のバンコマイシン塩酸塩、機能性モノマーのイタコン酸、架橋性モノマーの *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド、架橋度調整用モノマーのアクリルアミド、電子伝達剤のアリルアミンカルボキシプロピオニック-3-フェロセンを溶解して、重合溶液を調整した。光重合開始剤を導入したグラファイト粒子を重合溶液に分散させ、キセノンランプ光を照射してグラフト重合した。その後、1 M の NaCl 水溶液中で鋳型物質を除去することで、バンコマイシン MIP を作製した。これを、シリコーンオイルで練り合わせてペースト化し、ヘマトクリット管に充填することで、バンコマイシン MIP カーボンペースト電極を作製した。

2-2. MIP カーボンペースト電極の電流測定

濃度 0-50 μg/mL のバンコマイシンおよび 5 mM のフェロシアン化カリウムを含む、PBS(pH7.4), 牛全血, 400 μM のセファゾリンナトリウム塩を含む牛全血を調整した。この液中で、バンコマイシン MIP カーボンペースト電極によるサイクリックボルタンメトリー測定を行い、得られたボルタモグラムのピーク電流値の相対変化とバンコマイシン濃度の関係を観察した。

３．結果および考察

バンコマイシン MIP カーボンペースト電極の電流のバンコマイシンによる相対変化を **Fig. 1** に示す。血液中においても PBS 中においてもバンコマイシン濃度が高くなるにつれて、電流値は増加し、その相対値に違いはなかった。バンコマイシンのトラフ血中濃度域は、15-20 μg/mL の範囲に収めることが推奨されているが、本電流のダイナミックレンジはこの範囲をカバーしている。さらに、病原菌が特定されない段階では、バンコマイシンとセファゾリンが併用されることもあるが、本結果では、セファゾリンが添加された場合でも、測定値に影響しなかった。さらに、これらの測定は、約 2 min で行うことができ、血中濃度をリアルタイムで確認できる。そのため、耐性菌の発生は防止しやすくなり、感染の制御に貢献できるかもしれない。

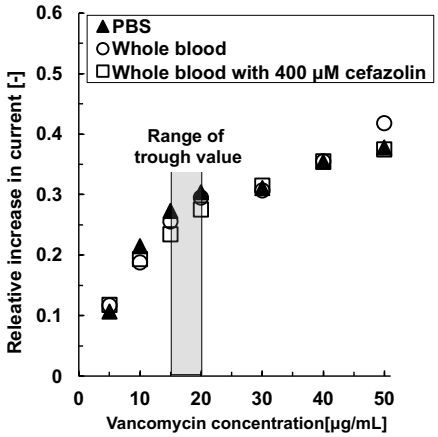


Fig. 1：Relative change in the current at the MIP electrode by addition of vancomycin (Scan rate:500 mv/s)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G05

分子インプリント高分子固定カーボンペースト電極を用いたドーパミンセンサ

○吉見 靖男，日高 愛子（芝浦工大）

A DOPAMINE SENSOR USING A PASTE ELECTRODE OF GRAPHITE ELECTRODE GRAFTED WITH MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER

Yasuo Yoshimi, Aiko Hidaka (Shibaura Institute of Technology)

１．目的

ドーパミンは中枢神経の機能を司る主要な神経伝達物質である。中枢神経系内におけるドーパミン分泌特性を検出することは、脳機能の基礎研究や、ドーパミン分泌不全に起因するパーキンソン病の新規治療開発の上で重要である。本研究の目的は、ドーパミンを簡便かつ迅速に検出できるドーパミンセンサを、分子インプリント高分子（MIP）を固定した電極を利用して開発することにある。

２．実験

直径 8 μm のグラファイト粒子の表面に、ラジカル重合の光開始剤であるジエチルジチオカルバミドメチレン基を導入した。この開始剤導入グラファイト粒子を、ドーパミン塩酸塩、スチレンスルホン酸ナトリウム、3-アクリルアミドフェニルボロン酸の溶液中に分散し、窒素吹送下で紫外線照射した。この粒子を、1 M の食塩水で洗浄し、鋳型であるドーパミンを抜き出して、MIP 固定グラファイトを得た。このグラファイトをシリコーンオイルと練り合わせてペースト化し、内側断面積 1 mm^2 のガラス管の先端に充填してカーボンペースト電極を作製した。これを作用極として、ドーパミンまたは構造の類似するカテコールアミンであるアドレナリンを含むリン酸緩衝水溶液中で微分パルスボルタメトリー（DPV）を行った。得られるピーク電流と各カテコールアミンの濃度の相関を評価した。比較のために、未処理のグラファイト粒子を用いたペースト電極（未修飾電極）、ドーパミンを加えずに同様の手順でグラフト重合処理した MIP 電極を作製し、同様に DPV を行い、電流と濃度のカテコールアミン濃度の関係を観察した。

３．結果および考察

どの電極においても 0.12 V vs. Ag/AgCl 付近に、カテコールアミン濃度に依存するピーク電流を得た。未修飾電極においては、ドーパミンよりもアドレナリンの方が高いピーク電流を示したのに対し、MIP 電極、NIP 電極においては、ドーパミンの方が高い値を示した。しかしアドレナリンは、MIP と NIP でほぼ等しいピーク電流を示し、ドーパミンの MIP におけるピーク電流は、NIP におけるそれの約 2.5 倍であった。グラファイト表面ではアドレナリンが高い電気化学活性を示すが、ボロン酸基とスルホン酸基を持つ共重合体でグラフトされた表面では、ドーパミンの電気化学活性を高めることが示された。さらに共重合体がドーパミンの構造が刷り込まれると、形成された空隙によって特異相互作用が付与され、さらにドーパミンに対する電気化学活性を高めると考えられる。この特異作用を利用するとともに、電極を微細化すれば、中枢神経系のドーパミンを直接センシングすることが可能になると期待できる。

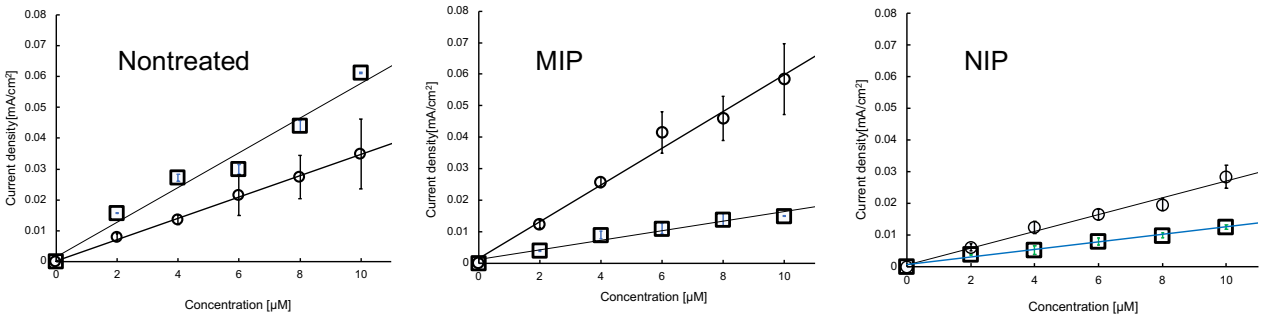


Fig. 1: A relationship between the peak current density and the concentration of dopamine (circles) or adrenalin (squares).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G06

プルシアンブルー類似体のレドックス機能を利用した 全固体型マグネシウムおよびカルシウムイオン選択性電極

○土屋和彦[1]，堀場達雄[1]，武居祐子[2]，高山利治[2]，駒場慎一[1]（東理大[1]，KOA 株式会社[2]）

All-Solid-State Magnesium and Calcium Ion Selective Electrodes
by Using a Redox Function of Prussian Blue Analogues

Kazuhiko Tsuchiya,[1] Tatsuo Horiba,[1] Yuko Takei[2], Toshiharu Takayama[2] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. of Science,[1] KOA Corp.[2])

1．目的

イオン選択性電極（Ion-Selective Electrode: ISE）は、膜電位に由来する電極電位から溶液中の特定のイオンを簡便に定量できるデバイスであり、環境・医療などの分野で用いられている。一般的な ISE はイオン感応膜、内部液、内部参照極から構成されている。ISE の小型化のために、内部液と内部参照極を使用しない全固体型の ISE が研究されており、過去には電極基板にイオン感応膜（Ion-Selective Membrane: ISM）を直接被覆した Direct-Contact（DC）型の ISE が提案されている。しかし、DC-ISE は一般に電位安定性が低く、頻繁な校正が必要である。発表者らは種々のインサーション材料に内部液と内部参照極の機能を担わせることで、安定した電極電位を示す二層積層型の全固体イオン選択性電極の開発を進めてきた[1]。最近では、カチオンインサーション機能を有するプルシアンブルー（$KFe[Fe(CN)_6]$）を用いて電位安定性および長期安定性に優れた K イオン選択性電極の作製を報告している[2]。本研究では、Figure 1 に示すように、Mg^{2+}または Ca^{2+}を含むプルシアンブルー（MgFeFe または CaFeFe）を界面層として用いた全固体型 Mg および Ca イオン選択性電極を作製し、電極の高性能化を図るとともに電気化学特性の評価を行った。

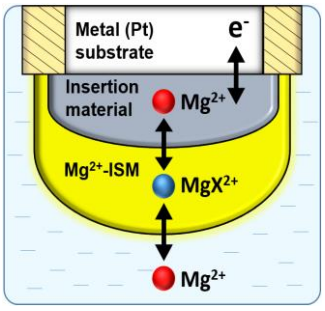


Fig. 1 : Schematic illustration of charge transfer processes in Pt/MgFeFe/Mg^{2+}-ISM electrodes.

2．実験

プルシアンブルー類似体はフェリシアン化カリウム水溶液と $FeCl_2$ 水溶液から液相沈殿法によって合成した[3]。電極は以下の手順により作製した。プルシアンブルー、導電剤（アセチレンブラック）およびバインダー（ポリフッ化ビニリデン）を N-メチルピロリドン中に分散したスラリーを直径 1 mm の白金電極基盤上に滴下、乾燥した。次に 1 M の $MgCl_2$ 水溶液または $CaCl_2$ 水溶液に 1 日間浸漬し、結晶内の K^+を Mg^{2+}または Ca^{2+}にイオン交換した。その上に Mg または Ca のイオノフォア、膜溶媒（o-NPOE）、アニオン排除剤（K-TCPB）および膜マトリクス（PVC）を含む THF 溶液を滴下、乾燥することで二層膜電極を作製した.

3．結果および考察

Figure 2 にクロノポテンショメトリーによる電極の電位安定性の評価結果を示す。挿入図において DC 型の Pt/Mg^{2+}-ISM 電極は、微小電流の印加によって±100 mV 以上の分極を示すのに対し、インサーション材料を挿入した二層電極では±5 mV 以下に抑えられており、電極抵抗が大幅に低減できたことが分かる。インサーション材料を利用した電極の場合、Pt/インサーション材料の界面において、Fe イオンの酸化還元に基づく電子の授受が可能で、インサーション材料/ Mg^{2+}-ISM 界面では Mg イオン交換に基づく電荷移動が可能となるため、界面抵抗が大幅に低減されて電位安定性が大きく向上した。当日は、各種センサ特性の結果の他に、Ca イオン選択性電極の結果も報告する。

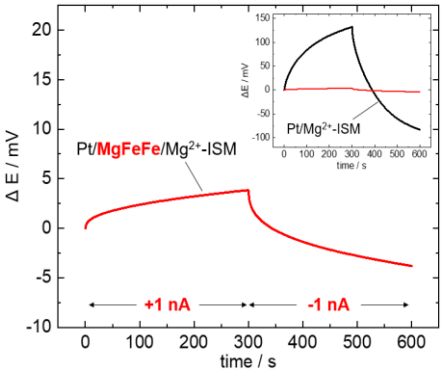


Fig. 2 Chronopotentiograms of the Pt/MgFeFe/ Mg^{2+}-ISM and Pt/Mg^{2+}-ISM in 0.01 mol dm^{-3} $MgCl_2$ by applying currents of +1 nA for 300 s followed by -1 nA for 300 s.

1) S. Komaba, K. Tsuchiya et al., Analyst, 142, 3857–3866 (2017).
2) S. Komaba, K. Tsuchiya et al., 第 62 回化学センサ研究会, No. 33 (2017).
3) Y. Cui et al., Nano Lett., 11, 5421–5425 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G07

IS-FET を利用したオイル劣化評価用センサの開発

○靏岡未央子、上田太郎、鎌田　海、兵頭健生、清水康博（長崎大）

Development of IS-FET-based sensors for diagnosis of oil deterioration

Mioko Tsuruoka, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

１．目的　一般に，工業用油が劣化すると様々な不純物が生成されるため，性能劣化や設備故障を誘発する原因となる．現在は、油中の全酸性成分を滴定法[1]で定量することで全酸価（TAN，オイル中の全酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの量）を求め，その値をオイルの劣化状態の指標として品質評価しているが，煩雑で時間がかかるといった問題点がある．当研究室では，小型で水溶液中の pH を正確に測定が可能であるイオン感応型電界効果トランジスタ (IS-FET) を利用して，その表面に種々のカチオン交換膜 (CEM) を被膜することで油の酸性度（酸価）をより速く簡便に評価できるセンサを開発してきた[2]．本研究では，その CEM の膜厚制御やイオン液体との複合化により CEM の組成や構造を最適化することで，センサ特性をさらに改善することを目的とした．

２．実験　Nafion 溶液（Sigma-Aldrich，Nafion 含有量：5 wt%、溶媒：アルコール+水）を 1-プロパノールで 1–10 倍に希釈した溶液を被膜原料として用いた．さらに，Nafion 溶液に次に示す 3 種類のイオン液体 IL*m* (*m=1*: 1-methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *m=2*: 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *m=3*: diethylmethylammonium trifluoromethanesulfonate) を添加した 3 種の Nafion 溶液を IS-FET 表面に 60 μL 滴下し，90 min 乾燥することで被膜した．作製した素子を Naf(*n*)（*n*：希釈倍率（原液：*n* = *1*)）および IL*m*/Naf(*1*) と表記する．次に，被覆した電極表面に 1 M NaCl 水溶液 200 μL を滴下し，一定時間後，水溶液を除去し，pH がある程度一定になるまでこの操作を繰り返して，カチオン交換膜内の H^+を Na^+でイオン交換した．その後，オイルサンプル（一般的な潤滑油 (*k*), *k*: 劣化処理時間 (h)）に IS-FET 電極を浸漬し，pH 値 (pH_M) の時間依存性を pH メータ（堀場製作所製，D-52）により測定した．なお，オイル浸漬前後の pH 変化量を ΔpH_M と表記する．

３．結果および考察　Naf(*n*) について，Nafion 溶液の希釈倍率が高くなるほど，オイルに浸漬する前の pH_M が高くなり T_{90} が減少した．Naf(*2*) および Naf(*5*) は，Naf(*1*) に比べて大きな ΔpH_M を示したが，Naf(*10*) はオイル浸漬後に最も大きな pH_M 値を示すこと，そのため最も小さな ΔpH_M を示すことを確認した．Naf(*n*) の CEM 膜厚を SEM により確認した．その結果，Naf(*1*) は約 31.5 μm と最も厚かったが，Nafion 溶液の希釈倍率が高くなるとともに膜厚は薄くなり（Naf(*2*): 約 22.3 μm、Naf(*5*): 約 17.4 μm），Naf(*10*) の CEM 膜厚は約 15.6 μm と最も薄くなった．以上の結果より，CEM 膜厚が薄くなるほど，IS-FET 応答部でイオンを検知しやすく，オイルと CEM との間のプロトン濃度が平衡に達する速度が大きくなるため，T_{90} が減少したと考えられる．なお，Naf(*10*) が小さな ΔpH_M を示したのは，薄膜化により均質性が低下したためと考えられる．

Naf(*1*) および IL*m*/Naf(*1*) について，イオン液体を Nafion に複合化することでオイルに浸漬する前の pH_M が高くなり，ΔpH_M も大きくなった．また，T_{90} も減少した．これは，イオン液体は流動性が高く，高いイオン伝導性を有するため[3]，CEM のイオン伝導性が向上し，膜とオイルの間のイオン交換効率が上がったためと考えられる．さらに，プロトンキャリヤーとして機能できるプロトン性イオン液体[4] (IL*3*) を Nafion と複合化することで（IL*3*/Naf(*1*)），最も大きな ΔpH_M と短い T_{90} を示した．なお，I(*1104*) の全酸価 (TAN) の値 (0.35) を用いて算出した pH (pH_T) は 2.31 であった．I(*1104*) に浸漬して 60 分後の pH_M が最も pH_T に近い素子は IL*3*/Naf(*1*)であったが，まだ 1.02 ほど大きい．さらに CEM のプロトン伝導性を上げることで，ΔpH_M と T_{90} をより改善できると考えられる．

以上の結果より，IS-FET に CEM を被膜することでオイルの劣化の程度を比較的簡単に評価できること，CEM の薄膜化や CEM とイオン液体との複合化によりセンサ素子の応答特性を改善できることがわかった．

(1)　「石油製品及び潤滑油　－中和化試験方法－」，日本工業規格 (JIS) K 2501 (1992).
(2)　**兵頭健生**，**湯藤正篤**，**谷川博亮**，**上田太郎**，**鎌田　海**，**清水康博**，*Chemical Sensors*, **31**(B), 121–123 (2015).
(3)　M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, **51**, 5567–5580 (2006).
(4)　S. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, A. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9764–9773 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション3（一般講演3）

2018年9月25日(火) 11:00 ～ 11:45 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[1G08] コンゴーレッド固定化 FETバイオセンサを用いたヒト血清中アミロイドβ凝集体の検出

○黒岩 繁樹[1]、林 宏樹[1]、秀島 翔[1]、門間 聰之[1]、逢坂 哲彌[1] （1. 早稲田大学）

11:00 ～ 11:15

[1G09] 紙・フィルム・テープでつくる低コストな診断用チップ/検査キット

○渕脇 雄介[1]、田中 正人[1]、藤原 貴久[1]、兼田 麦穂[1]、山村 昌平[1] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:30

[1G10] 金属で接続された分離型微小３電極系の挙動

○假屋 洸希[1]、佐藤 優成[1]、栗原 寿明[1]、鈴木 博章[1] （1. 筑波大学）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1G08

コンゴーレッド固定化 FET バイオセンサを用いたヒト血清中アミロイドβ凝集体の検出

○黒岩 繁樹[1], 林 宏樹[2], 秀島 翔[1], 門間 聰之[1,2], 逢坂 哲彌[1,2]
（早大ナノ・ライフ機構[1], 早大院先進理工[2]）

Detection of Amyloid β Fibrils in Human Serum Using Congo-red Immobilized FET Biosensor
Shigeki Kuroiwa,[1] Hiroki Hayashi,[2] Sho Hideshima,[1] Toshiyuki Momma,[1,2] and Tetsuya Osaka[1,2]
(Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda Univ.,[1] Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.[2])

１．目的

アミロイドβタンパク質（Aβ）の一種である Aβ(1-42)は、脳内で凝集し神経細胞毒性を示すことでアルツハイマー病を発症する。これまで、Aβ(1-42)を検出するバイオセンサとして、受容体としてアミロイド線維に吸着する色素であるコンゴーレッドを固定化した電界効果トランジスタ（FET）バイオセンサにより、緩衝液中において Aβ(1-42)凝集体を特異的に検出した [1)]。今後、同センサを簡便なアルツハイマー病診断ツールとして使用する場合、Aβ(1-42)を血清中で検出することが求められる。しかし、ゲート表面に特異的に吸着した分子の固有電荷を直接検出する FET バイオセンサでは、血清に含まれるヒト血清アルブミン（HSA）などの非特異吸着が問題になる上に、Aβ(1-42)凝集体と HSA の複合体形成の影響が懸念された。そこで、コンゴーレッド固定化 FET バイオセンサを用いた Aβ(1-42)凝集体の検出への HSA の影響を評価した。

２．実験

O_2 プラズマアッシングを施した SiO_2 表面を 3-アミノプロピルシラン（APS）の単分子膜で修飾した。グルタルアルデヒドを介して APS 修飾表面にコンゴーレッドを固定化した後、未反応アルデヒド基を 10 mM のエタノールアミン（EA）でキャッピングすることでコンゴーレッド固定化 FET を作製した。コンゴーレッド固定化 FET のゲート上に Aβ(1-42)含有溶液を添加した後、界面活性剤である Tween 20 を含む PBS（PBS-T）による洗浄を行い Aβ(1-42)添加前後における閾値電圧シフト（ΔV_g）を評価した。また、Aβ(1-42)凝集体含有溶液の調製は、Aβ(1-42)を 37ºC、0.01%アンモニア含有 PBS（リン酸緩衝生理食塩水）（pH 9.5）中で 3 日間インキュベートした後、PBS またはヒト血清で 10 倍希釈した。

３．結果および考察

HSA との複合体の形成が Aβ(1-42)検出に与える影響を検証するため、Aβ(1-42)－HSA 混合溶液をコンゴーレッド固定化 FET に滴下したところ、Aβ(1-42)溶液と比較して ΔV_g が減少した。これは、Aβ(1-42)凝集体は HSA と複合体を形成することにより、コンゴーレッドとの結合が阻害されたことを示唆する。そこで、FET ゲート表面での反応時間を 5 分、30 分、及び 60 分としたところ、反応時間の増大に伴い応答量が増大したことから、血清中における Aβ(1-42)の検出では反応時間を増加させることが有効であることが示された（Fig.1）。一方、HSA 溶液滴下時において Aβ(1-42)－HSA 溶液滴下時の応答と差異が確認されたものの非特異吸着に由来する応答が観測された。そこで、EA キャッピング及び検体滴下後に PBS-T を用いた洗浄により、非特異吸着の抑制を試みた。その結果、Aβ(1-42)含有ヒト血清を滴下した場合、Aβ(1-42)凝集体の特異的な吸着に由来する応答が観測された [2)]。続いて、コンゴーレッド固定化 FET によるヒト血清中 Aβ(1-42)凝集体の定量検出を試みたところ、検出限界が 100 pM（Aβ(1-42)モノマー換算）であることが確認された。従って、コンゴーレッド固定化 FET バイオセンサが同疾患のポイントオブケアデバイスとして有用性であることが示された。

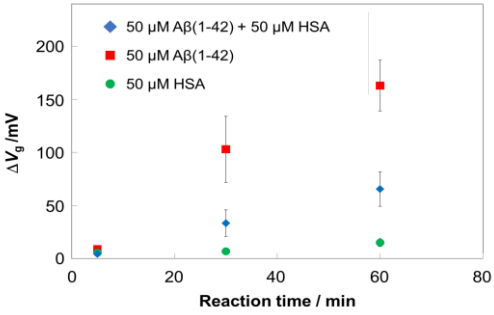


Fig.1 Relationship between FET responses and reaction time of sample solution.

(1) S. Hideshima, M. Kobayashi, T. Wada, S. Kuroiwa, T. Nakanishi, N. Sawamura, T. Asahi, T. Osaka, *Chem. Commun.*, **50**, 3476-3479 (2014).
(2) S. Hideshima, S. Wustoni, M. Kobayashi, H. Hayashi, S. Kuroiwa, T. Nakanishi, T. Osaka, *Sens. Bio-Sens. Res.*, **17**, 25-29 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G09

紙・フィルム・テープでつくる低コストな診断用チップ/検査キット

○渕脇　雄介，田中　正人，藤原　貴久，兼田　麦穂，山村　昌平（産総研）

Simple and High-Performance Diagnostics Test Chip & Kit Using Paper, Film and Tape

Yusuke Fuchiwaki, Masato Tanaka, Takahisa Fujiwara, Mugiho Kaneda, Shohei Yamamura (AIST)

１．目的

簡易な臨床検査法として汎用されているイムノクロマトグラフィー法はデメリットとして、セルロース膜上で色の変化を検知することから「色むら・にじみ」の影響や多項目を高感度に測ることが難しいといった問題がある。そこで我々は紙・フィルム・テープを用いて「流す」「止める」「秤量する」「液を入れ替える」といった操作を“液を滴下するだけ”で繰り返し行うことができるマイクロ流路を作製した（Fig. 1）[1,2]。本発表では作製したこのマイクロ流路を用いて発光や発色に伴うシグナルを高感度に測ることを目的に検討を行った。

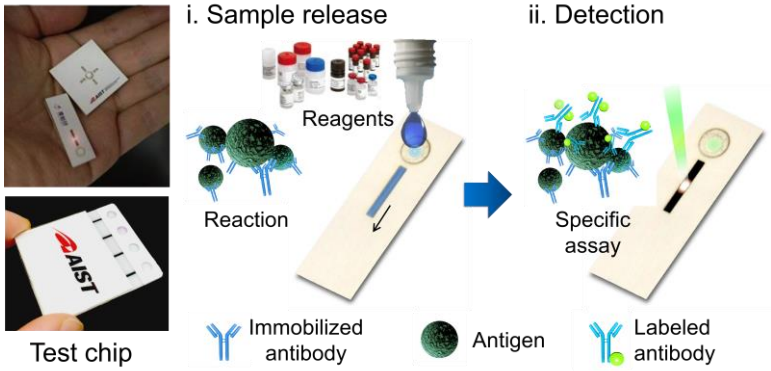


Fig. 1 Schematic of the test chip and assay method based on autonomous microfluidic replacement.

２．実験

診断用チップのマイクロ流路は紙、フィルム、テープを必要な大きさにカットして貼り合わせることにより作製した。またマイクロ流路を構成するフィルムの表面には帯電性を付与した。これによりフィルムは柔らかい素材のため流路の一部を塞ぐことがあったが、流動してくる水溶性の溶媒は静電気を帯びたフィルム表面に強く引き寄せられるため、塞いだ流路の部分を溶媒が自ら押し広げて流動していく[1]。このようにマイクロ流路を構成する部材に柔らかいフィルムを適用することで、水溶性の溶媒は毛管力ではなく、溶媒の質量によってマイクロ流路内を流動していく。そのため別の水溶性の溶媒を流路の入口に滴下すると、溶媒の質量によって流路内の溶媒は下流部の吸収紙に押し流される。マイクロ流路内が溶媒で満たされて入口付近の溶媒がなくなると、吸収紙とマイクロ流路の間に自然に空気が流入する。その結果、溶媒が分離する。そのため入口に液を滴下すると液がマイクロ流路内で自動的に入れ替わる[1]。

３．結果および考察

マイクロ流路内での「液の入れ替え」の精度を調べるため、0.1M のリン酸緩衝液（PBS）と FITC 蛍光試薬を交互に滴下して、光ファイバー型の蛍光プローブをマイクロ流路の上面に設置することにより蛍光強度の増減を調べた。その結果、FITC 蛍光試薬を滴下すると、マイクロ流路内で蛍光強度は増加して一定の高さに維持された。続けて PBS を滴下すると、蛍光値は FITC 蛍光試薬を滴下する前の値まで戻った。この操作を繰り返し行ったところ同じデータが得られた。このことから液を滴下するとマイクロ流路内で液が入れ替わっていることが確認された。

検出性能の評価として、市販の ELISA 用の試薬と洗浄液を用いて C 反応性タンパク（CRP）に対する検討を行った。濃度は基準値以下の 1-100 ng/ml で化学発光法による評価を行った。その結果、セルロース膜では非特異吸着によるバックグラウンドの値が大きく、CRP を検知することが困難であったが、本マイクロ流路では非特異吸着によるバックグラウンドを抑えて明瞭に検知できた。本発表では、スマートフォンを用いた半定量についても検討を行ったので、これらの取り組みについて紹介する。

(1)　特許 6037184、US Patent 9,744,534「多孔質媒体を利用したアッセイ装置」
(2)　特願 2018-028995「アッセイ装置」

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G10

金属で接続された分離型微小３電極系の挙動

○假屋洸希，佐藤優成，栗原寿明，鈴木博章（筑波大）

Behavior of a microfabricated three-electrode system with separated electrode compartments connected with metal junctions

Koki Kariya, Yusei Sato, Toshiaki Kurihara, and Hiroaki Suzuki (Univ. Tsukuba)

１．目的

微小電気化学システムにおいて，微小領域での電極レイアウトがしばしば問題となる．しかし，例えば作用極以外を分離して，液絡で接続すると，微量溶液では液絡中の溶液との間で成分の交換が起こり，データの信頼性に影響を与える．また，微小なチップ上で流路，電極パターンが複雑化すると，液絡による結合は容易でなく，IR ドロップのない良質な液絡を形成するのも難しい．ここで，液絡を金属による接続に置き換えることができれば，これらの問題は解決できる．本研究では３電極上に作用極，参照極，対極を収容する独立した区画を有したデバイスを作製し，液絡あるいは金属線で接続した場合の電気化学的挙動の変化について調べた．

２．実験

Fig. 1 に使用したデバイスを示す．デバイスは，電極を形成したガラス基板と，分離した作用極，参照極，対極用区画を有するポリジメチルシロキサン（PDMS）基板から構成される．作用極区画には直径 3 mm の白金電極を，参照極区画には銀／塩化銀となる直径 50 μm の微小電極アレイを，対極には直径 6 mm の白金電極を使用した．３電極間は液絡または金属線で接続し，作用極を中心に液絡，金属線で接続したもの（Fig. 1(A), (B)），参照極を中心に金属線で接続したもの （Fig. 1(C)） を用いた．金属線としては両端に塩化銀を形成した銀線または白金線を用いた．本研究では，10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$のサイクリックボルタモグラムを調べた．掃引速度は 50 mV/s とした．

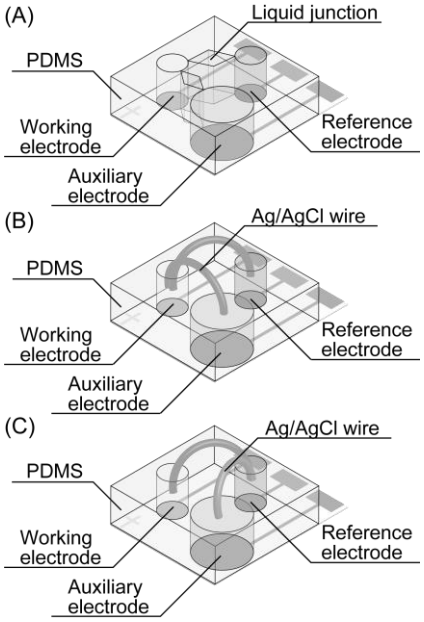


Fig. 1 Microfabricated three-electrode systems connected with liquid junctions (A) and with metal wires (B), (C). The wires are connected in the order of R–W–A (B) and W–R–A (C), where W, R, and A represent the working, reference, and auxiliary compartments, respectively.

３．結果および考察

Fig. 2 に液絡，銀／塩化銀線，白金線で作用極と参照極，対極の区画を接続した際の，10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ のサイクリックボルタモグラムを示す．この場合には作用極－参照極間には電流は流れないが．各区画を液絡で接続した場合と金属で接続した場合を比較すると，ピーク位置，電流値をもほぼ同様の結果が得られた．また，接続に銀／塩化銀を形成した銀線を用いた場合と白金線を用いた場合で，変化は認められなかった．

作用極付近の構造を単純化するのであれば，作用極付近の金属接続は最小限にすべきである．Fig. 3 に銀／塩化銀線で作用極と参照極，対極の区画をこの順で接続した場合の 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ のサイクリックボルタモグラムを調べた．この場合，明瞭なピークは認められたが，ピーク間隔が拡がった．

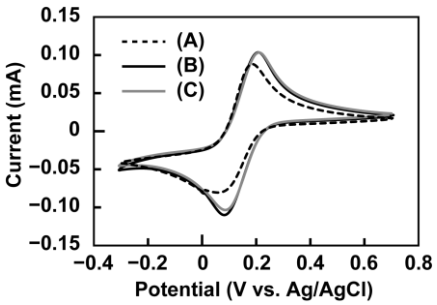


Fig. 2 Cyclic voltammograms of 10 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$. The compartments were connected with liquid junctions (A), silver wires with AgCl on both ends (B), and platinum wires (C).

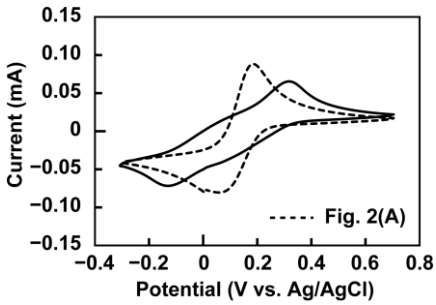


Fig. 3 Cyclic voltammogram of 10 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$ obtained using the device shown in Fig. 1(C) (solid line). The dashed line is the same as Fig. 2(A).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション4（特別講演）

2018年9月25日(火) 13:00 〜 13:45 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[1G11] 多機能バイオプローブとしての磁性ープラズモンハイブリッドナノ粒子

○前之園 信也[1]（1. 北陸先端科学技術大学院大学）

13:00 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1G11

多機能バイオプローブとしての磁性－プラズモンハイブリッドナノ粒子

○前之園 信也（北陸先端大）

Magnetic-plasmonic hybrid nanoparticles as multifunctional bioprobes

Shinya Maenosono

細胞内物質輸送には多種の細胞小器官が関与しており、それらの機能は細胞小器官に存在するタンパク質等によって制御されている。従って、細胞小器官の機能を理解するためには、そこに存在するタンパク質を調べることが必要である。そのための有力な手段の一つとして、タンパク質が機能している小器官を単離してタンパク質を解析するという方法がある。細胞小器官の一般的な単離法には超遠心分離があるが、比重に差が無い異種の小器官の分離が困難、分離工程が煩雑で手間がかかる、表在性タンパク質の脱離や変性などの問題があり、新たな分離法の開発が望まれる。このような背景のもと、我々は、これまで単離が難しかった細胞小器官や単離は可能なものの表在性タンパク質の欠損が懸念される細胞小器官を、細胞内の状態を維持しつつ温和かつ迅速に単離するための磁気分離技術を開発することを目指して研究を行ってきた。磁気分離技術は細胞やタンパク質の分離には古くから利用されているが、細胞小器官の磁気分離については報告例が極めて少ないのが現状である。その主な要因の一つとして、従来の磁気ビーズは超常磁性酸化鉄からなるサブミクロンサイズの大きな粒子なので、特殊なエンドサイトーシス経路でしか細胞に取り込まれないため、細胞小器官の単離という観点から汎用性がなく、多様な細胞小器官の単離に利用することができないという問題点があったためと考えられる。

そこで我々はオートファジーの過程で現れるオートファゴソームをターゲットとして、独自に創製した粒径約 15 nm の Ag/FeCo/Ag コア/シェル/シェル型磁性－プラズモンハイブリッドナノ粒子 (**Fig. 1**)[1,2] を用いてイメージングと磁気分離を試みた。このハイブリッドナノ粒子を COS-1 細胞にトランスフェクションした後、ナノ粒子の細胞内分布の培養時間依存性をプラズモンイメージングと蛍光免疫染色を併用して調べたところ、ナノ粒子の局在が、初期エンドソーム、オートファゴソーム、オートファゴリソームへと移行する様子の追跡に成功した。続いて、オートファゴソームにナノ粒子が取り込まれた時点で速やかに細胞膜を破砕して磁気分離を行い、磁気分画成分をウェスタンブロッティングしたところ (**Fig. 2A**)、LC3-II の濃縮が明確に見られたため、オートファゴソームの磁気分離に成功したことが確認された (**Fig. 2B**)[3]。

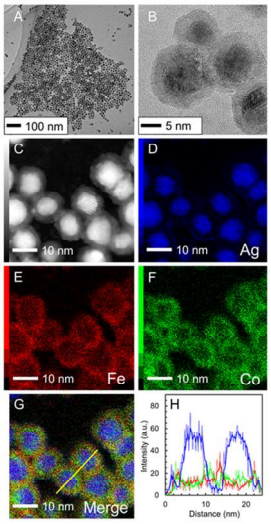


Fig. 1. Morphology of magnetic-plasmonic hybrid Ag/FeCo/Ag nanoparticles (NPs). (A,B) TEM and (C) STEM-HAADF images of NPs. (D) Ag, (E) Fe, (F) Co, and (G) merged images of elemental mapping images for Ag/FeCo/Ag NPs. (H) EDS line profile along with the yellow line in (G). The blue, green, red colors represent Ag L-, Co K-, and Fe K-line intensities, respectively.

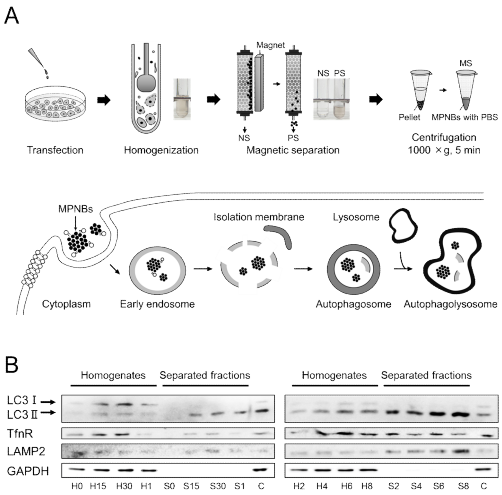


Fig. 2. Magnetic separation scheme and the results of Western blotting. (A) Schematic illustrations of (top) the magnetic separation protocol and (bottom) the change in the localization of NPs in a cell. (B) The incubation time dependence of the presence of marker proteins in the homogenate (designated as H) and the separated fractions (MS, designated as S). C is a control in which transfection reagent was present but NPs were absent. The number added after the initial of the sample denotes the incubation time, i.e., 0, 15, and 30 correspond to 0, 15, and 30 min, respectively, while 1, 2, 4, 6, and 8 correspond to 1, 2, 4, 6, and 8 h, respectively.

(1) M. Takahashi, P. Mohan, A. Nakade, K. Higashimine, D. Mott, T. Hamada, K. Matsumura, T. Taguchi, and S. Maenosono, *Langmuir* **31**, 2228 (2015).
(2) M. Takahashi, K. Higashimine, P. Mohan, D. Mott, and S. Maenosono, *CrystEngComm* **17**, 6923 (2015).
(3) M. Takahashi, P. Mohan, K. Mukai, Y. Takeda, T. Matsumoto, K. Matsumura, M. Takakura, H. Arai, T. Taguchi, and S. Maenosono, *ACS Omega* **2**, 4929 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション5（受賞講演1）

2018年9月25日(火) 13:45 〜 14:15 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[1G12] 医療・バイオ分野での利用に資するアンペロメトリックセンシングチップの開発

○井上 久美[1]（1. 東北大学）

13:45 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1G12

医療・バイオ分野での利用に資する アンペロメトリックセンシングチップの開発

○井上（安田）久美（東北大）

Development of Amperometric Sensor chips for Medical and Biological Fields

Kumi Y. Inoue (Tohoku Univ.)

１．目的

微量の物質を簡易・迅速・安価に定量検出する技術は，健康，環境，安全問題が顕在化している現在社会において，大きなニーズがある．アンペロメトリックセンシングチップは，アンペロメトリ法の「安価な電極と簡単な回路で高感度かつ定量的な検出が可能」である利点と，チップ型電極の「使いやすさ」を組み合わせたものであり，誰でも簡単に使えるセンサを作製する戦略として有効である．チップ型電極は，スクリーン印刷法などで安価に大量生産ができ，使い捨てが可能であることも実用化に大きな利点になる．また，電極をプローブ型ではなく，チップ型にすることで，微細加工技術などを用いた多電極の集積が可能になり，多項目同時測定やイメージングができる．

２．小型チップデバイスによるプロテアーゼ検出

プロテアーゼ活性を簡易かつ高感度に定量できる方法として，電気化学計測法を用いた小型チップデバイスによるプロテアーゼ検出法を開発した．これを応用し，透析医療の現場で利用可能な感度を持つ初めての電気化学式のエンドトキシンセンサを実現し，企業と共同で製品化を進めている．さらに濁度の影響を受けない電気化学検出法の特長を活かし，カスパーゼ３活性の測定を原理として細胞破壊を行わない細胞アポトーシスモニタリング手法の開発に成功した．

３．細胞バイオセンシング法の開発

細胞を丸ごと分子認識素子として利用するチップ型デバイスを開発し，生理活性物質検出を行った．レポータージーンアッセイによるエンドトキシンの検出では，レポータータンパク質である分泌型アルカリホスファターゼの酵素反応により生じた *p*-aminophenol を三電極集積型金電極チップでアンペロメトリックに測定することにより，エンドトキシンを定量検出することに成功した．また，白血病細胞株（HL60）を利用する酸化ストレス性物質センサとして，細胞が産生する H_2O_2 を Os-HRP 修飾電極チップで検出する手法を開発した．詳細な研究の結果，$^{\cdot}O_2^{-}$を中心に幅広い活性酸素種が検出されるルミノール発光法とは異なり，本センサでは細胞外に放出される H_2O_2 を特異的に検出できることがわかった．

４．CMOS 型アンペロメトリックセンサアレイ「バイオ LSI」の開発

バイオ LSI は CMOS 回路上の 20×20 個のセンサ電極を用いたバイオイメージングプラットフォームであり，200 ms/400 point 以内の時間分解能で 1 pA～100 nA の高感度かつ広レンジの計測ができる．バイオ LSI を用いて，酵素活性のイメージングや，細胞スフェロイドの呼吸活性計測などに成功した．また、第二次試作では、回路の工夫により 2 種類の異なる電位を印加できるなど、より複雑な計測が可能となり，１チップで O_2 と H_2O_2 の同時検出に成功した．また他研究室と共同でカーボン材料を電極上に搭載し，ダイヤモンドバイオ LSI によるヒスタミン検出など、材料の特長を活かしたバイオ LSI の高機能化にも成功した．

５．バイポーラ電極を利用する定量分析法および電気化学発光イメージングの研究

バイポーラ電気化学は，ワイヤレスに導体を陽･陰極を有する電極として動作させることができる手法で，電気化学発光法と組み合わせたイメージングなど，新たな応用が注目されている．これまでにない視点からバイポーラ電気化学の研究に取り組み，Close 型バイポーラ電極システムを用いる液絡を廃した変換ストリッピング法の蓄積ステップの検討や，参照電極の液絡を必要としない多点アンペロメトリック検出法の検討を行い，定量検出を成功させている．さらに，多数の Close 型バイポーラ電極をアレイ化することにより，高解像度イメージングデバイスとしての利用を検討している．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション6（一般講演4）

2018年9月25日(火) 14:15 〜 15:00 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[1G13] 吸水性ポリマーを用いたマイクロ流路内の流体駆動システムの開発

○山田 哲也[1]、神谷 厚輝[1]、大崎 寿久[1]、竹内 昌治[2] （1. 神奈川県立産業技術総合研究所、2. 東京大学）

14:15 〜 14:30

[1G14] エピゲノムのオンチップ分析向けたアルキル化リンカーの創成

○栗田 僚二[1]、栗之丸 隆章[1]、小島 直[1] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

14:30 〜 14:45

[1G15] トライモード光導波路干渉計型マイクロ化学センサ

○海老原 恵都[1]、内山田 健[1]、浅川 潔[1]、鈴木 博章[1] （1. 筑波大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1G13

吸水性ポリマーを用いたマイクロ流路内の流体駆動システムの開発

○山田　哲也 (PD, yamada94@iis.u-tokyo.ac.jp)[1]，神谷　厚輝 [1]，大崎　寿久 [1]，竹内　昌治 [1, 2]
(神奈川産技総研 [1]，東大生研 [2])

Flushing device for lateral flow sensor using super absorbent polymer
Tetsuya Yamada,[1] Koki Kamiya,[1] Toshihisa Osaki,[1] and Shoji Takeuchi,[1, 2]
(KISTEC,[1] Institute of Industrial Science (IIS), The University of Tokyo,[2])

１．目的

分析物を連続的かつ迅速に検出できるセンサを開発するためには、計測後に分析物を洗い流す必要がある。また、センサの利便性を考えると小型で消費電力の少ない携帯可能なデバイスが望ましい。そこで我々は吸水性ポリマーが持つ吸水力と MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術に着目した。吸水性ポリマーは高い吸水性を有するだけでなく、長時間持続的に水を吸い上げることができる材料である [1]。また、MEMS 技術はデバイスを微小化し、サンプルの節約を可能にする。本研究では検出部位を自動的に洗い流すことができるセンサ実現に向けて、吸水性ポリマーによるマイクロ流体駆動システムの開発を目指した。

２．実験

マイクロデバイス作製のため高精度の小型切削機 (MiniMiller MM100) により 3 枚のアクリル板を切削し、貯水槽、検出部位、吸水性ポリマー設置部位を作製した。また、貯水槽の溶液が検出部位を通り吸水性ポリマーに吸収されるようにマイクロ流路(幅 200 µm，深さ 100 µm)を切削した。切削後に 95℃、5 分の条件で 3 枚のアクリル板を熱圧着により接着した。検出部位の溶液の状態を観察するためにインク 41 µl を検出部位に滴下し、溶液の流れる様子を顕微鏡により観察した。更に、流体駆動システムを実証するために 3.1 mM 次亜塩素酸ナトリウムを分析物として用い、貯水槽と検出部位に生じる起電力を測定した。電極は白金を用いた。

３．結果および考察

Figure 1a に作製した流体駆動センサを示す。貯水槽、検出部位、吸水性ポリマー部位で構成されており、貯水槽の溶液がマイクロ流路を通り検出部位へ流れる構造となっている。次に吸水性ポリマーによる検出部位の流れを観察した。吸水性ポリマーを用いない場合では流体の流れが起こらないためインクが残存した(Figure 1b)。一方で、吸水性ポリマーをデバイスに搭載した場合には水流駆動が起こり、インクの洗い流される様子が確認された(Figure 1c)。さらに、流体駆動センサとしての有効性を示すため、次亜塩素酸ナトリウムを分析物とし、起電力変化をモニタリングした(Figure 1d)。次亜塩素酸ナトリウムの添加前では起電力は 0 V を示すが、次亜塩素酸ナトリウム 3.1 mM を 5 µl 滴下すると貯水槽と検出部位との間に起電力が発生した。発生した起電力はピークを迎えた後に約 100 秒後に 0 V に戻った。この結果は検出部位の次亜塩素酸ナトリウムが洗い流される挙動を示しており、本研究で提案している流体センサの妥当性を示すものとなった。本研究で提示した電力を必要としないマイクロ流体技術はあらゆる分析物に応用できる可能性を秘めており、繰り返し使うことのできるポータブルセンサ開発に応用できると考えている。

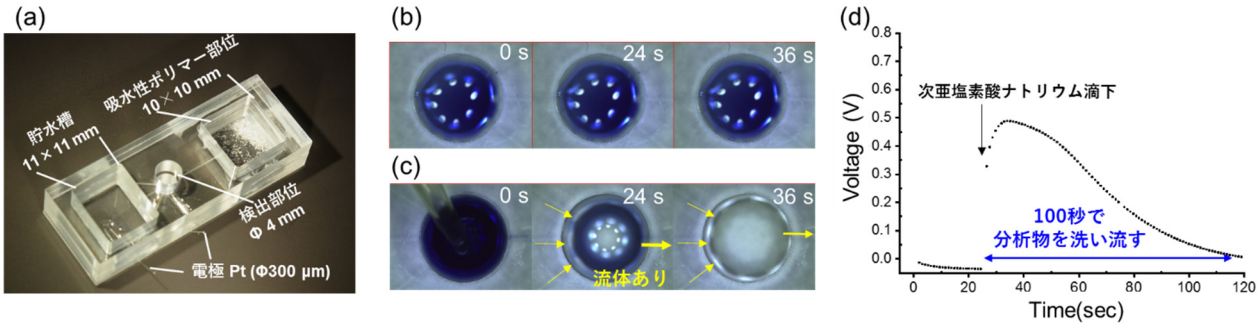


Figure 1. (a) MEMS 技術により作製したデバイス写真 (b) インクの洗い流し実験、吸水性ポリマーなし (c) 吸水性ポリマーによるインクの洗い流し実験、矢印: 流体の流れ (d) 次亜塩素酸ナトリウムによる起電力計測

1. Oyama, Y. *et al.*, *Sens. Actuators B Chem.*, **240,** 881–886 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G14

エピゲノムのオンチップ分析向けたアルキル化リンカーの創成

○栗田僚二、栗之丸 隆章、小島 直（産総研）

Alkylation Linker for Quick Epigenome Analysis
Ryoji KURITA, Takaaki KURINOMARU and Naoshi KOJIMA

１．目的

DNA のメチル化による後天的遺伝子発現変化（エピジェネティクス）は発生・分化のみで無く、癌や精神疾患など多岐にわたる疾病との関連が報告され、その分析の重要性が増している。我々はビオチン化プローブを用いたエピゲノムセンサを開発し、既知遺伝子のメチル化率の迅速計測について報告した(1-3)。しかしながら、配列未知の DNA をマイクロ流路内で固相化することは難しく、ゲノムワイドな計測には至っていない。そこで、DNA を基板上に流すだけで固定化出来るような簡便さを有しつつ、ゲノムの配列に依存せずにユニバーサルに利用できる DNA リンカー剤の開発、並びに、そのエピゲノム分析応用をおこなった。

２．実験

マイクロ流路内で高効率にゲノム DNA を捕捉するために、ナイトロジェンマスタード構造とチオール構造を有する分子（L1）を新規に合成した。ナイトロジェンマスタードは第 1 世代抗がん剤として知られており、そのメカニズムは DNA 二重鎖中のグアニンの N7 位に共有結合するアジリジニウムイオンを形成し、鎖間架橋が生じるためである。本研究では表面プラズモン共鳴（SPR）による迅速なメチル化分析を目的として、ナイトロジェンマスタードとチオール基を有する L1 を作成し、ゲノム DNA の捕捉とその後の免疫測定をおこなった。

３．結果および考察

メチル化 DNA を検出するためのアッセイは、(i) L1 によるインタクト DNA の架橋と SPR センサチップへの固定、(ii) DNA 内に存在する修飾核酸の抗体による認識、の２ステップ（図 1A）で分析を行った。化合物 L1 とオリゴ DNA を混合し、変性ポリアクリルアミドゲル電気泳動（PAGE）から、化合物 L1 が DNA 二本鎖に架橋することを明らかにした。 さらに化合物 L1 によって架橋された DNA は、金−チオール結合を介して SPR の金センサ表面上に固定化されることを確認できた。さらに SPR に基づくイムノアッセイでは、センサ表面上に固定化された DNA 中の 5-mC や 5-hmC が抗体によって高効率に認識されることを確認できた。シトシンのメチル化率が増加するにつれて SPR 応答は増加（図 1B）、メチル化率と SPR 応答間で高い相関を観察することができ(図 1C)、化合物 L1 による免疫化学的なオンチップエピゲノム解析の有用性を示すことができた(4)。

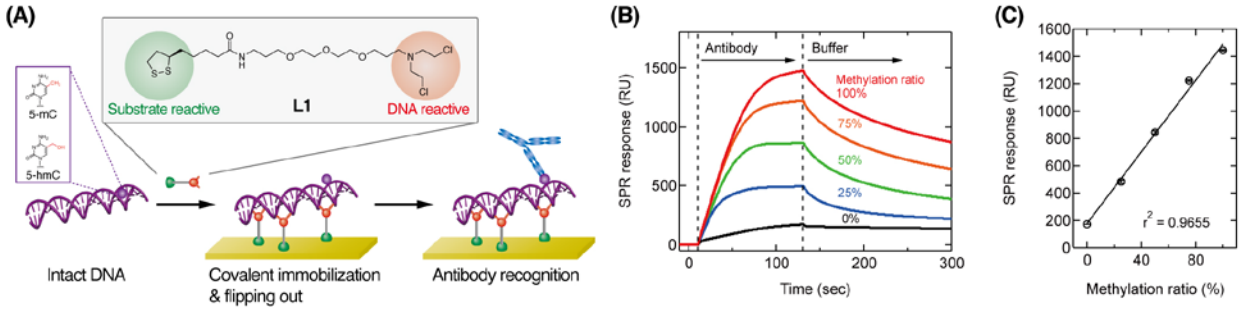


Figure 1 (A) Schematic image of the immobilization of intact DNA crosslinked by L1, followed by SPR-based immunoassay for detecting modified nucleobases. (B) SPR sensorgrams displaying the binding response between anti-mC antibody and 5-mC in immobilized DNA as a function of time. (C) Plot of the SPR response at 120 sec as a function of the methylation ratio of immobilized DNA.

参考文献　(1) Analytical Chemistry 87,11581-11586 (2015); (2) Lab on a chip 16, 3631-3644 (2016); (3) Analytical Chemistry 89, 5976-5982 (2017); (4) Chemical Communications 53, 8308-8311 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G15

トライモード光導波路干渉計型マイクロ化学センサ

○海老原恵都，内山田健，浅川　潔，鈴木博章（筑波大）

Microfabricated chemical sensor based on a trimodal optical waveguide interferometer
Keito Ebihara, Ken Uchiyamada, Kiyoshi Asakawa, and Hiroaki Suzuki (Univ. Tsukuba)

１．目的

微量サンプルで高感度検出が行えるセンサは，医療や食品等，多くの分野で応用が期待できる．光学的センサ，特にエバネッセント場を用いる光導波路センサは，リアルタイムかつラベルフリーの測定が可能であり，微小化と高感度化により，その応用範囲はさらに拡がることが期待される．本研究では，モード間の干渉に基づくトライモード光導波路干渉計の設計と試作，評価を行った．

２．実験

電磁界シミュレーションにより，センサ表面の屈折率変化に対するセンサ応答とモード間の結合効率の導波路構造依存性を調べ，作製するデバイス構造を決定した．Fig. 1 に厚膜フォトレジスト SU-8 を用いて電子線リソグラフィーにより形成したトライモード導波路干渉計の模式図と SEM 像を示す．結合効率を最適化し，干渉計の出力強度変化を最大とするために，センシング領域の前後に 1 本の入出力用導波路を有するもの (Type 1) (Fig. 1. (b))と，2 本の入出力用導波路を有するもの (Type 2) (Fig. 1. (c))を作製した．

作製したデバイスの評価は，センシング領域を有するセンシング用導波路の出力 s とセンシング領域がない参照用導波路の出力 $s_{Ref.}$を測定し，その出力強度比 $s/s_{Ref.}$を求めることにより行った．実験結果はシミュレーションによる結果と比較した．また，グルコース水溶液をデバイス上に滴下してグルコース濃度変化に対する応答を調べた．

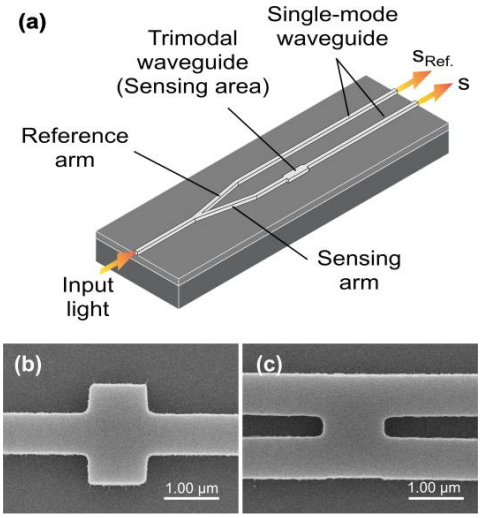


Fig. 1. Trimodal waveguide interferometer. (a) Schematic view. SEM micrographs of the top view of the sensing region of the type 1 (b) and type 2 (c) devices.

３．結果および考察

導波路高を 0.6 μm，導波路幅を入出力部で 0.7 μm，センシング領域で 1.85 μm としたセンサ長の異なるデバイスを作製し，空気中での出力信号強度比を測定した(Fig. 2. (a))．出力強度比はセンサ長の変化に対して周期的に変化し，シミュレーションによる結果と良い一致を示した．また，実験により，シミュレーションの結果と同様，Type 2 の場合に強度比の変化が増大することが確認された．

導波路高を 0.6 μm，導波路幅を入出力部で 0.5 μm，センシング領域で 1.65 μm，センサ長を 98 μm とした Type 2 のトライモード導波路干渉計を作製し，グルコース濃度変化に対する応答を調べた(Fig. 2. (b))．グルコースの濃度変化に対して信号強度比の位相が直線的に変化することが確認された．

以上の結果から，このデバイスがセンシング領域表面の屈折率変化を定量的に測定可能であることが確認された．

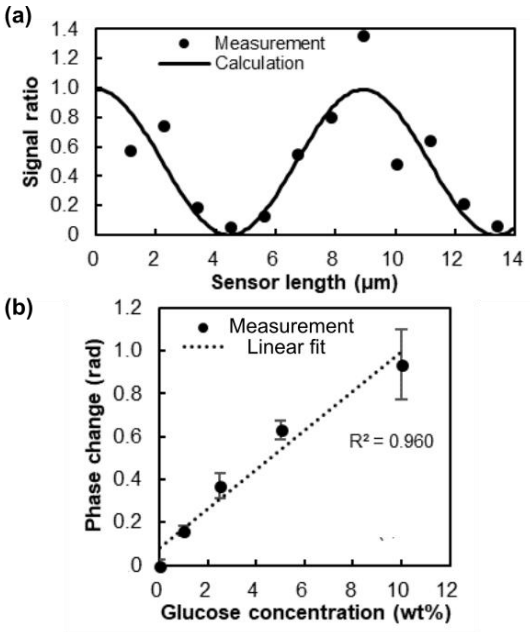


Fig. 2. (a) Dependence of signal ratio on sensor length of the type 2 device. (b) Dependence of phase change on glucose concentration.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション7（一般講演5）

2018年9月25日(火) 15:00 ～ 15:45 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[1G16] 細胞捕捉用マイクロ流路を用いたサルモネラ菌の検出

○久保 いづみ[1]、橋本 弘実[1]（1. 創価大学）

15:00 ～ 15:15

[1G17] 神経伝達物質イメージング用の蛍光性分子インプリントナノ粒子の開発

○勝俣 湧斗[1]、吉見 靖男[1]、森 莉紗子[1]（1. 芝浦工大）

15:15 ～ 15:30

[1G18] 2次元リアルタイム蛍光測定システムとそれを用いた簡易 DNAセンサの開発

○田口 朋之[1]、田名網 健雄[1]、吉野 知子[2]、松永 是[2]、田中 剛[2]（1. 横河電機株式会社　マーケティング本部、2. 東京農工大学　大学院　工学研究院）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

1G16

細胞捕捉用マイクロ流路を用いたサルモネラ菌の検出

○久保　いづみ[1]，橋本　弘実[1]（創価大[1]）

Detection of *Salmonella Enterica* Utilizing A Microfluidic Disc for Cell Entrapment
Izumi Kubo[1] and Hiromi Hashimoto[1] (Soka Univ.)

１．目的

これまで食中毒の原因と考えられている病原性細菌の検出には培養法が用いられてきた。しかし、複数回の培養を必要とするため、検出に数日間を要する。感染予防の観点から迅速・簡便に検出できる方法が望まれている。最近、病原性細菌の検出にマイクロ流路デバイスを利用する方法が注目を集めている。マイクロ流路デバイスでは、一般的に反応時間が短く、必要な試薬量は少量で済むため、検出時間の短縮とコスト削減につながる。免疫染色法は選択的で高感度な検出を行える長所があるが、反応に時間がかかることが問題である。抗体を用いた免疫染色をマイクロ流路デバイスと組み合わせて検出することにより、迅速な検出が可能と考えられる。本研究では細菌の細胞を捕捉および染色可能なマイクロ流路を開発した。本研究の目的はこのマイクロ流路を用い、食中毒の原因菌のモデルとしてサルモネラ菌を捕捉し、マイクロ流路上に捕捉した菌を、免疫染色によって検出する方法の確立を行うことである。

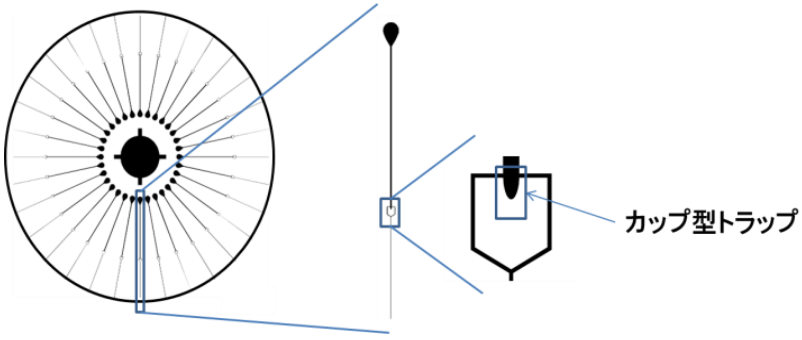


Fig.1 Microfluidic Disc for Cell Entrapment

２．実験

われわれは、すでに真核細胞の捕捉、染色を行う流路を設計しているが、細菌細胞の捕捉に用いるマイクロ流路としてカップ型トラップを有する流路を本研究において設計した。細菌がカップ型トラップ内に捕捉できるかを効率的に顕微鏡下で確認するには、トラップ全体と個々の細菌細胞を同じ倍率で観察できることが望ましい。この条件にあうカップのサイズとして開口部（入り口）の幅を 200μmとし、奥行き（深さ）を 100～300μm範囲で変えた。１本の流路に１個のカップ型トラップを配置し、これをディスク状のマイクロ流路デバイス１個に３２本放射状に配置した(Fig.1)。この流路は Polydimethylsiloxane (PDMS)で作製した。流路への送液はこれを 3000 から 5000rpm で回転させて行った。また、サルモネラ菌として *Samonella enterica* を用い、免疫染色用の抗体は HRP 標識抗サルモネラ菌抗体を用いた。抗体との反応は 15 分間行った。カップ型トラップでの反応は、蛍光顕微鏡で観察、計測した。

３．結果および考察

ディスク中で免疫染色を行う前に、BSA でのブロッキング条件を検討し 15 mg/ml でブロッキングを行うことにした。トラップ中の反応を正確に検出するために蛍光顕微鏡を使用し、HRP の基質として蛍光を発する Amplex Red を使用した。これを蛍光顕微鏡下で観察、蛍光強度を計測した。菌をトラップに送液後 2000 rpm, 5 sec でディスクを回転させると、細菌に遠心力をかけてトラップの底に集めることができ、トラップからの菌の流出を防ぐことができた。その後蛍光基質を送液し、励起光照射後 10 秒ごとに 1 分間蛍光強度を測定した。サルモネラ菌も菌がないネガティブでの場合も励起光照射直後は蛍光強度が上昇したが、励起光照射 20 秒以降にサルモネラ菌とネガティブで差が見られた。

以上により、細菌細胞捕捉用マイクロ流路に菌懸濁液や染色液入れて回転させるというシンプルな方法のみで、約 15 分という短時間の免疫染色によりサルモネラ菌の検出を行えることが示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G17

神経伝達物質イメージング用の蛍光性分子インプリントナノ粒子の開発

○勝俣 湧斗[1], 森莉紗子[1], 吉見 靖男[1]（芝浦工大[1],）

Development of fluorescent molecular imprint nanoparticles for neurotransmitter imaging
Yuto Katsumata,[1] Risako Mori[1], and Yasuo Yoshimi,[1] (Shibaura Institute of Technology.[1])

１．目的

神経伝達物質であるセロトニンやドーパミンの活動の解析は、統合失調症やパーキンソン病などの病因究明に役立つ。そのため、神経細胞間で伝達される神経伝達物質を安定して特異的かつリアルタイムで観察することが可能なプローブの開発が期待されている。そこで本研究では、Piletsky らの手法[1]を応用してガラスビーズ表面にシランカップリング剤をアンカーとしてセロトニンを鋳型として固定し、蛍光性分子インプリントポリマーナノ粒子(fMIP-NP)を合成した。アルキル鎖の異なる 2 種類のシランカップリング剤をブレンドすることによる特異性への効果を観察した。

２．実験

ガラスビーズ表面に 3-アミノプロピルトリメトキシシラン（短アンカー）、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン（長アンカー）、または両者をモル比 14：11 で混合したもの（混アンカー）で固定し、グルタルアルデヒドを介して鋳型であるセロトニンを固定した。メタクリル酸、エチレングリコールジメタクリレート、アリル化フルオレセイン、ジエチルジチオカルバミドベンジルを *N, N*-ジメチルホルムアミド（DMF）と蒸留水の混合液に溶解した。この重合溶液と神経伝達物質固定ガラスビーズを石英試験管に入れ、N_2 バブリングしながら、紫外光を照射しセロトニンを鋳型とした fMIP-NP を合成した。重合後、60 ℃の DMF で fMIP-NP をガラスビーズから脱離させた。抽出した fMIP-NP は、エバポレーターにて溶媒を留去し、0.15 M リン酸緩衝生理食塩水（pH 7.4）を加えて、fMIP-NP 分散液を作製した。作製した fMIP-NP はセロトニンと鋳型類似物質である L-トリプトファンの濃度を 0～15.0 μM となるようにセル内で調製して、動的光散乱法で粒径を、蛍光分光法で蛍光強度を測定した。

３．結果および考察

図 1 に短アンカー、混アンカーで作製した fMIP-NP の粒径と濃度の関係示す。また図 2 に短アンカー、混アンカーで作製した fMIP-NP の蛍光強度と鋳型、鋳型類似物 質濃度の関係を示す。短アンカーのみを使用した場合、セロトニン、L-トリプトファン濃度の上昇に伴って粒子半径も蛍光強度も増大した。長アンカーのみを用いた場合も同様であった。しかし、混アンカーを用いた場合、セロトニン濃度上昇に伴って粒子半径も蛍光強度も増大したが、L-トリプトファン濃度には依存しなかった。以上の結果から、長さの異なる 2 種類のシラン剤をブレンドして鋳型固定のアンカーとすることで選択性が高く、鋳型のみに反応する fMIP-NP を作製できることが分かった。これはシラン剤をブレンドすることで、鋳型とガラス表面の距離が不均一になったためだと考えられる。その結果、鋳型同士の相互作用が小さくなる一方で、機能性モノマーと鋳型の間の相互作用が大きくなって、より特異性の高いサイトが形成されたためだと考えられる。また、粒径強度変化、蛍光強度変化とも、アンカーのブレンドによって特異性が高まったことは、両者に因果関係があることが裏付けられた。fMIP-NP にセロトニンが特異的結合して粒径が大きくなることで、蛍光性官能基の距離も大きくなり、自己消光が小さくなったことにより蛍光強度が増大したと考えられる。

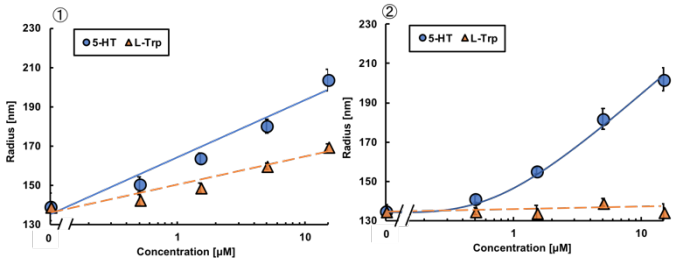


図1.セロトニンを鋳型としたfMIP-NPの粒子半径と鋳型物質、鋳型類似物質濃度の関係
(①短アンカー②混アンカー)

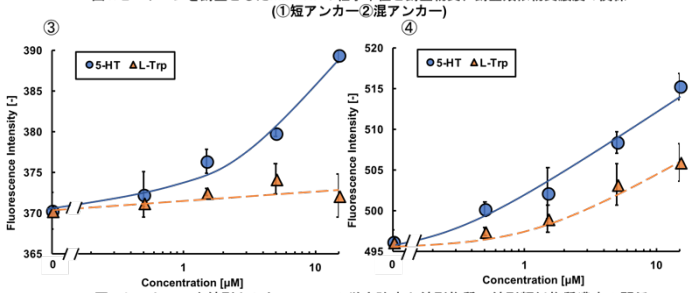


図2.セロトニンを鋳型としたfMIP-NPの蛍光強度と鋳型物質、鋳型類似物質濃度の関係
(③短アンカー④混アンカー)

(1) A. Poma, et al., *Advanced Functional Materials*, 2013, 23, 2821-2827.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G18

2 次元リアルタイム蛍光測定システムとそれを用いた簡易 DNA センサの開発

○田口朋之[1]，田名網健雄[1]，吉野知子[2]，松永是[2]，田中剛[2]
（横河電機株式会社 マーケティング本部[1]，東京農工大学　大学院　工学研究院[2]）

Development of practical gene analytic sensor by using real-time fluorescent measurement system

Tomoyuki Taguchi,[1] Takeo Tanaami,[1] Tomoko Yoshino,[2] Tadashi Matsunaga,[2] and Tsuyoshi Tanaka[2] (Yokogawa Electric Corp.,[1] Tokyo Univ. of Agric. & Technol.[2])

１．目的

バイオ計測分野において蛍光測定は，必要不可欠な測定技術となっている。既存の蛍光測定装置では出力される測定値は任意単位 a. u.あるいは RFU である。これらの測定単位には物理的な意味はなく，また測定装置間のデータの互換性なども保証されない。よって，これらの測定装置を用いて定量的な評価を行う場合には検量線法が採られている。この検量線を必要とする測定系や任意単位の出力は，蛍光測定を実際のアプリケーションで活用する場合の大きな障壁の一因となっている。

また，蛍光測定法により核酸などの生体関連物質を測定するためには，何らかの蛍光剤で修飾し測定に供される。例えば，DNA マイクロアレイにおいては，被検体となる核酸を蛍光標識して基板上に固定化された検出用プローブと反応させる。その後，未反応の蛍光標識核酸を洗浄により除去し蛍光測定を行う。この洗浄方法や条件は測定結果に大きく影響するため産業利用の大きな障壁となっている。本研究では，上記のような課題を解決することを目的としてオンサイトで遺伝子検査を可能とするシステムの開発を進めた。

２．実験

我々は CCD カメラを用いてスキャン時間を短縮できる蛍光測定システムを考案した。光学系の精緻な設計を行い，励起光源としてはレーザー光を利用した。レーザー光により生じるスペックルノイズを低減させる目的で励起光学系にはマイクロレンズアレイディスクを組込んだ。このマイクロレンズアレイディスクにより，励起光はレーザー光を分割しマルチビームとしてサンプルに照射される。

さらに，簡易な遺伝子検査法としてシグナリングアレイを考案した。シグナリングアレイは，片末端に蛍光色素を修飾した蛍光プローブと，もう一端に消光分子を修飾した消光プローブを基板表面に一対にして固定化する。このとき，各プローブの末端からの数塩基を相補配列とする。これにより初期の状態では，蛍光分子と消光分子が近接した状態となる。そのため，蛍光発光は蛍光共鳴エネルギー移動により抑制される。より高い相同性を有する標的核酸がプローブにハイブリダイズすると，蛍光分子と消光分子が解離し蛍光を発する仕組みである。この考案したシグナリングアレイプローブの熱応答性の確認およびモデル系として，日本薬局方に収載されている指標菌に対する検出用プローブを設計し，シグナリングアレイとして試作してそれらの検出を試みた。

３．結果および考察

マイクロレンズアレイディスクを組込んだ光学系においては，スペックルノイズや干渉縞といったノイズは観察されず，均一な画像が得られた。また，市販の蛍光スキャナ校正用スライドガラスを同光学系により観察したところ，均一な蛍光スポット画像が得られた。電気的に信号を増幅することなく信号を検知するシステムであるため前記スライドにスポットされている蛍光分子の密度増大に従い，直線的に蛍光強度が増大することが確認された。

シグナリングアレイプローブの先端部は，熱の影響によっても解離して蛍光発光する。16S rDNA を対象として大腸菌を特異的に検出するシグナリングアレイを固定化した DNA アレイを作製した。DNA アレイスポットの蛍光強度変化の温度依存性を評価し，蛍光分子の量子効率の温度変化特性を基に補正したところ，蛍光強度が温度上昇に伴い非線形に増加する傾向が確認され，60°C 付近で変曲点を示した。大腸菌から抽出したゲノム DNA をテンプレートとし，16S rDNA を標的として PCR 増幅した。この増幅産物を標的として，前記のシグナリングアレイを用いて 60 ℃，5 rpm の条件下で 30 分間ハイブリダイズし，その後スポットの蛍光量を開発した蛍光測定システムにより室温にて測定した。その結果，増幅産物が 0.4nM 以上の濃度で S/N 比が 2 を上回り検出可能であることが示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション8（一般講演6）

2018年9月25日(火) 15:45 〜 16:30 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[1G19] コロニーフィンガープリントの機械学習に基づく真菌*Aspergillus*属の菌種判別法の開発

○杉山 由依[1]、前田 義昌[1]、林 泰圭[2]、原田 学[2]、松永 是[1]、吉野 知子[1]、田中 剛[1]（1. 東京農工大院工、2. 株式会社マルコム）

15:45 〜 16:00

[1G20] プローブナノ粒子の液中拡散に基づいた新規 DNAセンサの開発

○一木 啓志[1]、童 靜[2]、莊漢 聲[2]、坂元 博昭[1]、末 信一朗[1]（1. 福井大学大学院工学研究科繊維先端工学専攻、2. 國立成功大學生物醫學工程學系）

16:00 〜 16:15

[1G21] アピタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動と BF分離不要なセンサへの応用

○安川 智之[1]、岡崎 仁[1]、鈴木 雅登[1]（1. 兵庫県立大学）

16:15 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1G19

コロニーフィンガープリントの機械学習に基づく 真菌 *Aspergillus* 属の菌種判別法の開発

○杉山由依[1]，前田義昌[1]，林泰圭[2]，原田学[2]，松永　是[1]，吉野知子[1]，田中　剛[1]（東京農工大院工[1]、株式会社マルコム[2]）

DEVELOPMENT OF A DISCRIMINATION METHOD FOR ASPERGILLUS SPECIES BASED ON MACHINE LEARNING OF COLONY FINGERPRINTS

Yui Sugiyama,[1] Yoshiaki Maeda,[1] Tae-kyu Lim,[2] Manabu Harada,[2] Tadashi Matsunaga,[1] Tomoko Yoshino[1] and Tsuyoshi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.,[1] Malcom Co., Ltd.[2])

１．目的

カビをはじめとする真菌類の判別試験は飲食品の汚染検査、医療現場での感染症診断など、幅広い目的で行われている。 特に *Aspergillus* 属の真菌類は食品汚染や感染症による健康被害を引き起こすため簡易・迅速な菌種同定が求められる。真菌類の同定は一般的に顕微鏡による形態観察やイムノアッセイ、遺伝子検査が用いられるが、操作が煩雑であり、結果を得るまでに長時間を要するといった問題点がある。そこで当研究室では、レンズレスイメージングシステムを用いて微生物のコロニー画像(コロニーフィンガープリント)を取得し、抽出した画像特徴量を多変量解析することにより菌種判別を行うコロニーフィンガープリンティング法の開発を進めている[1]。本手法に基づく微生物判別法は使用装置がイメージセンサ及び LED ライトのみで構成されるため、小型・安価である。また、サブミリメートルスケールのマイクロコロニーを対象として検出と判別が可能であるため、迅速な菌種判別が期待できる。これまでに本手法を用いて、真正細菌の高精度な菌種判別が可能であることを示してきた。そこで本研究では、本手法が真菌類の菌種判別に適応可能であるか検証するため、*Aspergillus* 属の真菌類 4 菌種 (*Aspergillus oryzae*、*Aspergillus niger*、*Aspergillus nomius*、*Aspergillus flavus*) の、コロニーフィンガープリントに基づく判別分析を行った。

２．実験

Aspergillus 属 4 菌種の胞子を低融点アガロース含有 LB 培地 2 mL を含むシャーレ (直径: 35 mm)上にそれぞれ播種した。6 時間室温で前培養し、CMOS イメージセンサ上に設置した。上部から波長 465 nm である青色 LED 光を照射し、15 分間隔の自動画像取得を行った。Image J および数値計算言語 MATLAB (The MathWorks, Inc., Natick, MA, USA) を用い、直径 200 pixel の円内における菌糸本数、直径 200、300 pixel の円内における分岐点数、300 pixel の円周と交差する菌糸の輝度値プロファイルの差の平均値、直径 300 pixel の円に接する正方形内における菌糸輝度値の平均値とエネルギー密度を画像特徴量として算出した。得られた画像特徴量を対象に分散分析を行った。その結果、有意差が見られた画像特徴量に基づき、統計分析ソフト R を用いて多変量解析の一つであるサポートベクトルマシン (SVM) による判別分析を行った。

３．結果および考察

レンズレスイメージングシステムを用いて *Aspergilus* 属 4 種のコロニーをイメージングしたところ、各菌種の菌糸に由来する散乱光パターンが得られた。レンズレスイメージングシステムを用いて取得した真正細菌のコロニー画像は同一菌種間で類似した円形パターンを示すが[1]、本研究で取得した真菌 *Aspergillus* 属の散乱光パターンは同一菌種間であっても不定形であり、真正細菌の菌種判別とは異なる画像特徴量を用いる必要があると考えた。そこで、得られたコロニーフィンガープリント (各菌種 10 サンプル、合計 40 サンプル) から菌糸の輝度値や本数、分岐点数に関する 6 種類の画像特徴量を抽出した。抽出した画像特徴量について分散分析を行った結果、エネルギー密度以外の 5 種について有意差を確認した ($\alpha<0.05$)。有意差を確認した 5 種の画像特徴量に基づき SVM による leave-one-out 交差検証を行った結果、判別正答率は 95% (38/40)となった。これにより、コロニーフィンガープリントの機械学習に基づき *Aspergillus* 属 4 菌種の菌種判別が可能であることが示唆された。

(1) Y. Maeda, H. Dobashi, Y. Sugiyama, T. Saeki, TK. Lim, M. Harada, T. Matsunaga, T. Yoshino, T. Tanaka, *PLoS One* **12**, e0174723 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G20

プローブナノ粒子の液中拡散に基づいた新規 DNA センサの開発

○一木 啓志[1]、 童俞 靜[2]、莊漢 聲[2]、坂元 博昭[1]、末 信一朗[1]（福井大[1]、NCKU[2]）

Development of a smart DNA sensor based on diffusion of probe nanoparticles in liquid

Keishi Ichiki[1], Yu-Ching Tung[2], Han-Sheng Chuang[2], Hiroaki Sakamoto[1], Shin-ichiro Suye[1] (Fukui Univ.[1], NCKU[2])

１．目的

生体分子の迅速、簡便な検出は疾患の早期発見、有害微生物の被害拡大の防止などに非常に有効な技術である。生体分子検出には、DNA のハイブリダイゼーションのような分子認識機能がよく利用される。この方法は、標的に対して非常に高い選択性を持ち、さらに汎用性も高い。これまで我々は有害微生物の DNA を相補的な塩基鎖で修飾したプローブナノ粒子を利用して捕捉し、電気化学的に検出するセンシグシステムの開発を行ってきた[1]。このシステムにより、ピコモルレベルの DNA を選択的に検出することができた。しかし、この検出方法では電気化学測定のための装置が必要であり、また B/F 分離の工程が必要である。そこで本研究では粒子の液中での拡散挙動を解析する技術[2]に着目し、我々の開発したプローブ粒子と標的 DNA でハイブリダイゼーションにより複合体を形成させてその拡散挙動から DNA を定量するシステムを企画した。標的 DNA がナノ粒子との複合体を形成した場合、複合体のサイズの増加により拡散速度が低下すると考えられるため、拡散性の変化による DNA の定量を行った(Fig. 1)。

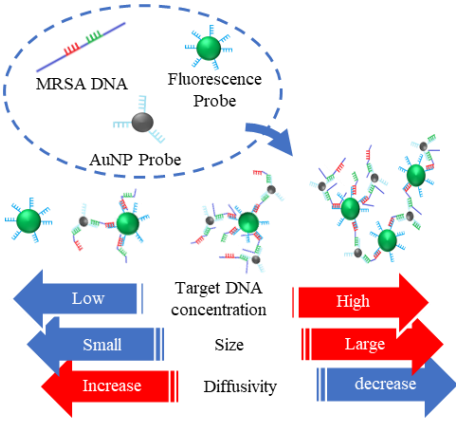


Fig. 1 Outline of DNA detection using probe particles

２．実験

2.1 標的 DNA 及び DNA プローブの設計

Methicillin-resistant Staphylococcus Aureus (MRSA)から抽出したゲノム DNA を標的 DNA として用いた。本研究では、2 種類の粒子をプローブ粒子として用いた。蛍光顕微鏡観察において可視化が容易な蛍光粒子表面へ、Table1 に示す Probe I を修飾した。さらに、Probe I とは異なる塩基配列を認識する Probe II を修飾した金ナノ粒子(AuNP)を用いることで、複合体の質量変化を向上させた。

Table 1 sequence of DNA probe

Probe I	5’-TCTGGAACTTGTTGAGCAGAGGTTC-3’
Probe II	5’-GCTTTGGTCTTTCTGCATTCCTGG-3’

2.2 DNA 修飾蛍光粒子、標的 DNA および DNA 修飾金ナノ粒子のハイブリダイゼーション

MRSA の DNA の溶液を 95℃で 10 分間加熱することで ssDNA に解離させた。調製したプローブ蛍光粒子およびプローブ AuNP の分散液をそれぞれ 3 µl 添加し、45℃で 15 分間インキュベートして複合体を形成させた。その後、遠心分離を行って上澄み液を取り除くことで未反応の DNA を除去し、沈殿物を 20 µl の超純水に再懸濁した。複合体溶液を蛍光顕微鏡で x40 の対物レンズを用いて 20 秒間撮影し、拡散挙動を解析した。

３．結果および考察

標的が含まれない試料及び 30　pM, 90 pM の標的 DNA の溶液に対して検出を行った。結果を Fig. 2 に示す。標的 DNA の濃度の増加に伴った複合体の拡散性の低下が確認できた。　本システムでは数十ピコモルの標的 DNA の微量サンプルを約 30 分間のハイブリダイゼーション工程と 20 秒間複合体の撮影の非常短い作業で検査を終えることができ、専用のソフトウェアにより複数のデータを一括で動画の解析できる。

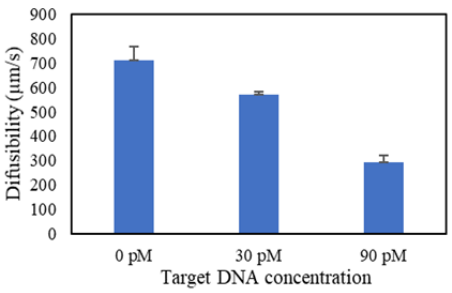


Fig. 2 Results of quantification of DNA

1)Sakamoto and Suye, et. al., Biosens. Bioelectron. 15(67), 419-423 (2014)
2)Han-Sheng Chuang, et. al., PLoS One. 2016, 11(2): e0148864. doi:　10.1371/journal.pone.0148864).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G21

アプタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動と BF 分離不要なセンサへの応用

○安川智之，岡崎　仁，鈴木雅登（兵庫県大院物質理学）

Biosensors based on dielectrophoretic properties of particles modified with aptamer
Tomoyuki Yasukawa, Hitoshi Okazaki, and Masato Suzuki (Univ. of Hyogo)

１．目的

特定の分子と特異的に結合できる核酸分子（DNA や RNA）やペプチド（PNA）であるアプタマーは，バイオセンサの認識素子，生理活性阻害型の医薬品として注目されている．免疫アッセイに使用される酵素標識抗体は，分子認識素子である抗体とシグナル変換素子である酵素を物理的に結合させているが，相互に連動しておらず分子認識した素子と認識していない素子を分離（BF 分離）してシグナル変換能を計測する必要がある．アプタマーは分子を特異的に認識することにより，その 3 次元構造を大きく変化させる．その変化にシグナル変換素子の ON/OFF を組み込むことができる可能性に大きな魅力がある．そこで，本研究では，標的分子を認識できる塩基配列のみで構成されたアプタマーを認識素子として微粒子に固定化し，標的分子を含む溶液を混ぜるだけで検出可能なシステムの開発を行った. アプタマー固定化微粒子の誘電泳動挙動（交差周波数のシフト）を検出の信号として利用した．本研究では，トロンビンを標的物質とした．

２．実験

インジウムスズ酸化物（ITO）製ののこぎり歯型交互くし型バンドアレイ電極を作製した．バンド電極の両側に正方形の凸部を配列（のこぎり歯形成）した．バンド電極の幅を 10 μm，のこぎり歯の幅，長さおよびギャップをすべて 10 μm とした．隣接するバンド電極ののこぎり歯を対抗させ，歯間距離を 10 μm とした．この電極基板にスペーサ（厚さ，30 μm）を介してガラス基板を張り付け誘電泳動デバイスとした．標的物質としてトロンビンを用いた．アミノ基修飾ポリスチレン微粒子（直径 500 nm）に化学架橋剤を利用してトロンビンアプタマー（HS-$(CH_2)_6$-5’-TTT GGT TGG TGT GGT T-3’）を固定化した．このアプタマー修飾微粒子に異なる濃度のトロンビンを含む溶液を添加し，誘電泳動デバイスに導入した．バンド電極に 15 V_{pp} の交流電圧を印加し，周波数を 1 kHz−10 MHz の範囲で変調させた際の微粒子の挙動を顕微鏡下で撮影した．

３．結果および考察

まず，PS 微粒子（直径 500 nm）懸濁液（濃度 9.0×10^9 particles/mL）を作製し，交差周波数の測定を行った．0.1 mM リン酸緩衝液（導電率 1.4 mS/m）の溶液中で電極に交流電圧 15 V_{pp} を印加した。周波数が 5 MHz の場合，微粒子はデバイス中に分散しており，電極の上部にぼんやりと集まっていた．これは，負の誘電泳動が作用し，電場強度の相対的に弱い電極上部に集積されるためである．4 MHz 以下の場合，微粒子は電極の凸ー凸間を架橋するように集積化された．これは，微粒子に正の誘電泳動が作用し，電場強度の強い電極の凸ー凸間に集積されたためである．よって，交差周波数は 4−5 MHz であり，これは理論計算とよく一致することがわかった．

次に，リン酸緩衝液（導電率 15 mS/m）中においてアミノ基修飾微粒子の交差周波数を測定すると，交差周波数は 2 MHz 程度であった．また，異なる溶液導電率の緩衝液中で交差周波数計測を行い，表面導電率を求めると 18−24 mS/m であった．この微粒子表面のアミノ基を起点として架橋剤とアプタマーを修飾した．その粒子の交差周波数は，アミノ基修飾微粒子と比較して高周波数側にシフトし 7 MHz 程度であった．異なる溶液導電率の緩衝液を用いて交差周波数計測を行い, 表面導電率を求めると 40 mS/m と増加した. これは，微粒子表面のアミノ基の数が減少したことに起因すると考えている．すなわち，アミノ基に起因する微粒子表面の正電荷が減少し，相対的にスルホ基に起因する負電荷が増加すると考えられる．

トロンビンを含む溶液中でアプタマー修飾微粒子の交差周波数の測定を行った．各濃度のトロンビンを含むリン酸緩衝液（導電率 25 mS/m）中にアプタマーを結合させた微粒子を懸濁し，印加する交流電圧の周波数を変調させて交差周波数を測定した．トロンビン濃度の増加に伴って交差周波数は低周波数側へシフトした．これは，トロンビンがアプタマーに結合することにより微粒子の表面導電率が減少したためと考えている．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション1（一般講演1)

2018年9月25日(火) 10:30 ～ 12:00 I会場 (108教室)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

微細構造形成技術はマイクロメートルからナノメートルレベルへ急速に展開し，それに伴い従来の薄膜やリソグラフィ技術に加え，ナノ粒子形成や自己組織化といった新しい技術展開が進んでいる．またその応用も環境・エネルギーからバイオ・医療まで広範囲にわたっており，今後さらに拡大していくと予想される．本シンポジウムではマイクロメートルからナノメートルまでのサイズの微細構造を有する材料・デバイスの形成，及びそれらの応用技術を中心テーマとして扱う．具体的には、薄膜，微粒子等の材料作製から微細構造・デバイス形成、評価技術，加えてそれらを応用するシステム技術についても討論する場としたい．

[1I01] Electrochemical recognition for bacterial serotype based on nano label

○ゲン コアンヅン[1]、岩本 晃太[1]、椎木 弘[1] （1. 大阪府立大学）

10:30 ～ 10:45

[1I02] CuSnナノニードルを用いた QCMバイオセンサの作製と評価

○若松 寛気[1]、寺沢 秀章[1]、伊藤 健[1]、清水 智弘[1]、新宮原 正三[1] （1. 関西大学大学院　理工学研究科）

10:45 ～ 11:00

[1I03] プラズモンセンサを利用した SERS測定による Liイオン二次電池負極 SEIの解析の試み

○國本 雅宏[1]、柳沢 雅広[1]、本間 敬之[1] （1. 早稲田大学）

11:00 ～ 11:15

[1I04] 陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいたナノギャップ構造を有する Alナノドットアレーの形成と SERS応用

○一之瀬 玲皇[1]、近藤 敏彰[1]、柳下 崇[1]、益田 秀樹[1] （1. 首都大都市環境）

11:15 ～ 11:30

[1I05] Mg^{2+}ドープによる ZnS-$AgInS_2$固溶体ナノ粒子の光触媒活性の向上

○増岡 輝[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院）

11:30 ～ 11:45

[1I06] Investigation of plasmon-induced strong coupling states on Ag/MoS_2 heterostructure via Electrochemical Method

○王 禹淳[1]、李 笑[1]、南本 大穂[1]、村越 敬[1] （1. 北海道大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1I01

ナノラベルに基づく細菌の電気化学的検出

○Nguyen Quang Dung[1], 岩本 晃太[1], 椎木 弘[1]（阪府大[1]）

Electrochemical recognition for bacterial serotype base on nano label

Nguyen Quang Dung,[1] Kouta Iwamoto,[1] and Hiroshi Shiigi,[1] (Osaka Pref. Univ.[1])

---

1. Purpose

Developing a rapid and highly sensitive detection method for pathogenic bacteria is urgently needed to avoid the wide-spread of their infectious diseases and significantly reduce the consequential damage. A predetermined antibody-immobilized organic-inorganic nanostructure which was composed of polyaniline (PANI) and gold nanoparticles (AuNPs)[1,2] offered us a potential application as label for a bacterial detection owing to its unique electrochemical activity and optical characteristic. In this work, we have proposed a sensitive detection using the nanostructure labeling for pathogenic enterohemorrhagic *Escherichia coli* (*E. coli*) as a representative serotype.

2. Experimental Procedure

All chemicals used were of reagent grade. The ultrapure water (>18 MΩ cm) sterilized with ultraviolet light was used through the experiments. The nanostructure was prepared by using tetrachloroauric acid and aniline. An aqueous 0.1 M aniline solution (10 mL) was added to an aqueous 3.6×10^{-5} M tetrachloroauric acid solution (500 mL) and the mixture was stirred at 353 K for 20 min. The resulting solution was washed 3 times with the ultrapure water to remove all unreacted species by ultracentrifugation at 8500 rpm for 30 min at 278 K. The final product was stored in a glass bottle.

3. Results and Discussion

The organic-inorganic nanostructure was successfully prepared through a simple one-step procedure as described above. TEM image showed that the nanostructure was assembled by the numerous AuNPs enclosed in PANI matrix and had approximately 100 nm of a mean diameter.

We have attempted to use the nanostructure as an electrochemical label for bacterial detection. To bind specifically to the target *E. coli* O157:H7 cells, the anti-*E. coli* O157:H7 antibody was immobilized on the nanostructure. The bacterial detection was carried out by differential pulse voltammetry. The bacterial cells were firstly absorbed onto the indium tin oxide substrate and then the nanostructure labeling makes it possible to detect a single cell electrochemically. The results showed that the electrochemical response based on the nanostructure was obtained for the pathogenic *E. coli* O157:H7 while there was no response for other types of bacteria and the intensity for the *E. coli* O157:H7 was 30-fold higher than that for different types of bacteria. This method allows us to quantify the target cells adsorbed onto the ITO electrode in a wide range from a single cell to 10^6 cells. Moreover, this method could be also used to detect the target bacteria from a mixture with other unwanted species. It was highly expected that our approach could be applied for other bacteria types by using any antibody for acquiring the specificity.

1) H. Shiigi, Y. Yamamoto, N. Yoshi, H. Nakao, T. Nagaoka, *Chem. Commun.*, **2006**, 4288-4290 (2006).
2) H. Shiigi, Y. Muranaka, Y. Hatsuoka, Y. Yamamoto, T. Nagaoka, *J. Electrochem. Soc.*, **160**(11), H813-H817 (2013).
3) H. Shiigi, T. Kinoshita, M. Fukuda, D. Q. Le, T. Nishino, T. Nagaoka, *Anal. Chem.*, **87**(7), 4042-4046 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I02

CuSn ナノニードルを用いた QCM バイオセンサの作製と評価

○若松寛気，寺沢秀章，清水智弘，伊藤健，新宮原正三（関西大学）

Fabrication and evaluation of QCM biosensor using CuSn nanoneedle

H. Wakamatsu, H. Terasawa, T. Shimizu, T. Ito and S. Shingubara (Kansai Univ.)

１．目的

QCM センサは水晶を薄く切り出した切片の両側に金属電極を取り付けたもので，交流電場を印加すると一定の周波数(共振周波数)で振動する．この金属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，金属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 ナノニードルは一定電位で電解めっきを行うことにより形成されるナノスケールの構造体である [2]．微細な構造を持つため，QCM の金属電極上に CuSn ナノニードルを形成することで比表面積が増大し，高感度なセンサ応答が得られると期待される．今回は CuSn ナノニードルを形成した QCM センサを作製し，抗原抗体反応を用いてセンサを評価した．

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．ナノニードルの形状観察は SEM により行った．抗原抗体反応の測定には抗体に Anti-Mouse-IgG，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．作製したセンサは，一定温度下で測定するために恒温槽中に設置し，バッファーを流し続けるためにシリンジポンプ，抗体や BSA，抗原を注入するためにインジェクターバルブを用い，連続フローによりリアルタイムで測定した．

３．結果および考察

一定電位による CuSn の電解めっきによって形成されたナノニードルは太い部分の直径が約 100nm で，高さが 1μm 程の構造であった．(Fig.1).

抗原抗体反応を測定した結果を Fig.2 に示す．抗体を導入した約 20 分後に共振周波数が減少したことから抗体の吸着による質量変化が観察された．また抗原を導入した約 20 分後に共振周波数が減少したことから，抗原抗体反応による質量増加応答が観察された．しかし，抗体の吸着による質量の増加が飽和した後に共振周波数の値が緩やかに増加し続けており，この原因については現在検討を進めている．

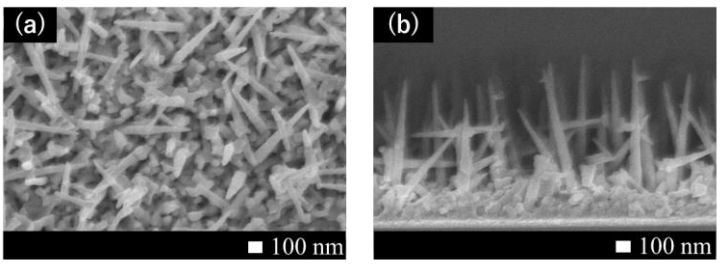


Fig.1 SEM images of CuSn nanoneedle (a) Surface (b) Cross section

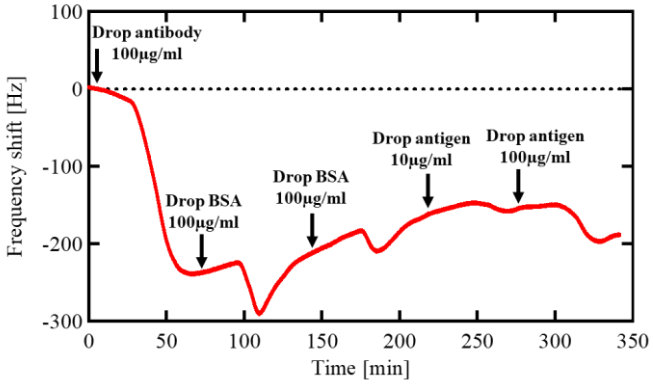


Fig.2 Frequency change of QCM with nanoneedle

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)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I03

プラズモンセンサを利用した SERS 測定による Li イオン二次電池負極 SEI の解析の試み

○國本雅宏 [1]，柳沢雅広 [2]，本間敬之 [1,2]（早大先進理工 [1]，早大ナノ・ライフ [2]）

SERS measurement of SEI formed on the negative electrodes of Li ion batteries by using plasmonic sensor
Masahiro Kunimoto,[1] Masahiro Yanagisawa,[1] and Takayuki Homma[1] (Waseda Univ.[1])

１．目的

我々はプラズモンセンサを適用した独自の表面増強ラマン散乱（SERS）法を用い，電極表面の解析に取り組んでいる [1-3]．このプラズモンセンサは，界面シグナルの増強により高感度な界面計測が実現でき，これまでにも各々の目的に応じたプラズモンセンサ及び測定系を設計して in situ 計測に適用してきた．

本研究では，Li イオン二次電池系における充放電反応機構を詳細に理解することを目的にこのセンサを応用し，負極表面に形成された solid electrolyte interphase (SEI) の in situ 解析を試みた．

２．実験

本検討ではプラズモンセンサとして，数十 nm サイズの Au ナノ粒子を表面上に析出させたガラス製凸レンズを用いた．このセンサでは，金属ナノ粒子が析出した凸面と測定対象試料表面との接触によって試料表面からのシグナルが増強される．

Li イオン二次電池用の負極にはグラファイトを用い，サイクリックボルタンメトリーによる電位走査の後，上記のセンサによる SERS 測定で電極表面を in situ 解析した．電解液としては，$LiPF_6$ を溶解させた PC/EMC や EC/EMC など種々の混合有機溶媒を用いた．

３．結果および考察

プラズモンセンサを用いた我々の従来の解析では，測定システムに対する電池の実作動条件の適用が課題となっていた．本検討ではこれに対し，図 1 のような測定セルを構築した．プラズモンセンサを用いた測定では通常，そのセンサの設置が反応種の電極表面への物質移動を阻害してしまうため，in situ 測定に際しては特にこの点が課題となる．一方，今回の新規測定系では，磁気マニピュレーションによる外部からの負極駆動によって，表面測定時にのみ電極表面とセンサを接触させるシステムとなっているため，反応種の物質移動が阻害されない形である．

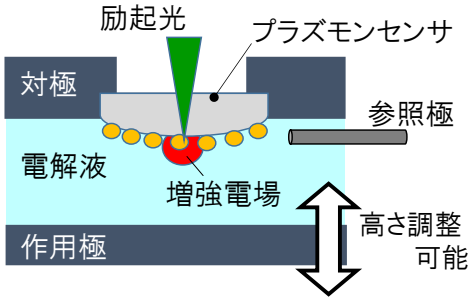


図 1. 実作動条件下電池解析の
プラズモンセンサシステム概念図

このような in situ 解析系を利用した測定結果の例として，PC/EMC（体積比 1:1）を溶媒に用いた際の負極表面の SERS 測定結果（対物レンズ：10 倍 NA=0.3，露光時間：1 s，励起波長：785 nm）を図 2 に示す．210 cm^{-1} 及び 290 cm^{-1} にピークが検出されている．これは $LiPF_6$ を含んだ電解液の電解反応によって生じる Li_2CO_3 に由来するものであるが，SEI の代表的な構成成分の一つが，プラズモンセンサを用いることによって比較的簡便に in situ 測定できることが確認された．

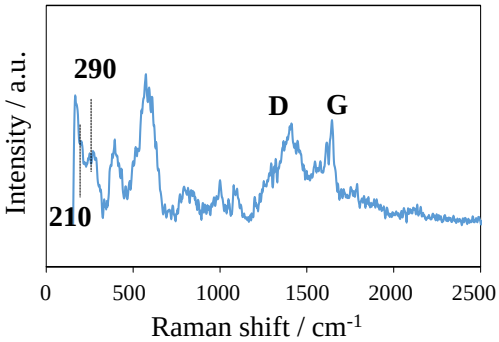


図 2. PC/EMC を溶媒とした負極表面の
SERS スペクトル

(1) M. Yanagisawa, M. Saito, M. Kunimoto, T. Homma, *Appl. Phys. Express*, **9**, 122002 (2016).
(2) B. Jiang, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, T. Homma, *J. Electochem. Soc.*, **160** (9), D366-D371 (2013).
(3) T. Homma, M. Kunimoto, M. Sasaki, T. Hanai, M. Yanagisawa, *J. Appl. Electrochem.*, **48** (6), 561-567 (2018).

本研究の一部は NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING 2）事業の助成を受け実施した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I04

陽極酸化ポーラスアルミナにもとづいたナノギャップ構造を有する Al ナノドットアレーの形成と SERS 応用

○一之瀬玲皇，近藤敏彰，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Fabrication of Al Nanodot Array with Nanogap Using Anodic Porous Almina and Its Application to SERS Measurement
Reo Ichinose, Toshiaki Kondo, Takashi Yanagishita and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　ナノメートルスケールのギャップ構造を有する金属構造体に光を照射すると，ナノギャップにおいて局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に由来する高強度光電場が形成されることから，センシングデバイスや光線形光学デバイスなど様々な光機能デバイスへの応用が期待されている． Al ナノ構造体は，幾何学形状を制御することで紫外域から赤外域の広帯域においてプラズモン共鳴波長のチューニングが可能であり，Au，Ag に比べ安価であることから偏光デバイスやセンシングデバイス等への応用が期待されており，新たなプラズモン材料として注目を集めている．我々はこれまでに，陽極酸化ポーラスアルミナをマスク材とした真空蒸着プロセスによる Al ナノドットアレーの形成と表面増強ラマン散乱(SERS)測定用基板への応用に関して検討を行ってきた [1]．本報告では，ポーラスアルミナにもとづいたナノギャップ構造を有する Al ナノドットアレーの形成とその光学特性評価，および，SERS 測定用基板への応用に関する検討結果について述べる．

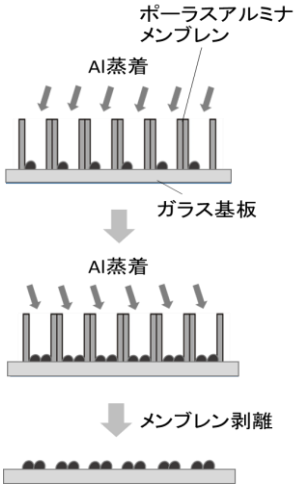


Fig.1　Al ナノドットアレーの作製プロセス

２．実験　Fig.1 に実験プロセスを示す [2]．高純度 Al を陽極酸化することで得られた陽極酸化ポーラスアルミナを貫通孔化した後，ガラス基板上に密着させた．その後，マスクの開口位置に対応した基板上へ Al を蒸着し，アルミナマスクを機械的に剥離することでナノギャップ構造を有する Al ナノドットアレーを得た．得られた試料の幾何学形状は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した．光学特性の評価は，分光光度計を用いて消光スペクトルを測定することで行った．顕微ラマン分光装置を用いて，Al ナノドットアレー近傍に存在するピリジン分子のラマンスペクトル測定を行った．

３．結果および考察　Fig.2 には，得られたナノギャップ構造を有する Al ナノドットアレーの SEM 観察像の一例を示す．SEM 像より，ナノギャップを有する Al ナノドッットが規則的に配列している様子が観察された．ドットの直径およびドット間のギャップは，それぞれ，138nm，20nm であった． Fig.3 には，Al ナノドットアレー基板を用いて測定したピリジン分子のラマンスペクトルを示す．1000cm^{-1} と 1032cm^{-1} にピリジン分子の breathing mode に由来するピークが観察された．また，ギャップ構造の適用によりピーク強度が増加する様子が観察された．本手法は，SERS 測定用基板など様々なプラズモニックデバイス形成への適用が期待される．

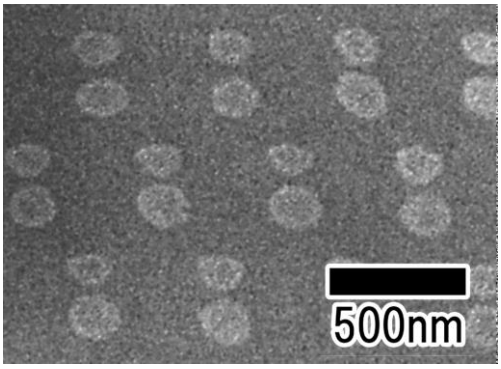


Fig.2　Al ナノドットアレーの SEM 観察像

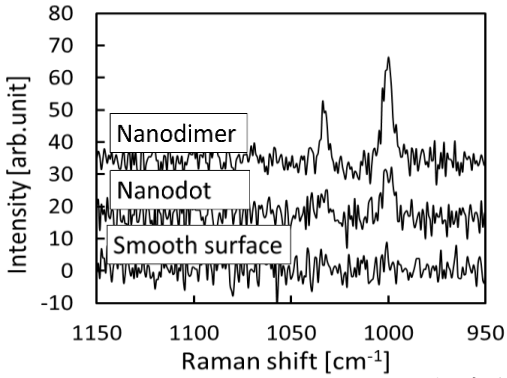


Fig.3　Al ナノドットアレーを用いて測定されたピリジン分子のラマンスペクトル

(1)　一之瀬，近藤，柳下，益田，電気化学会第 85 回大会，2L08 (2018)
(2)　H. Masuda, K. Yasui, and K. Nishio, Adv. Mater., 12, 1031 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I05

Mg^{2+}ドープによる ZnS-$AgInS_2$ 固溶体ナノ粒子の光触媒活性の向上

○増岡　輝[1]，亀山　達矢[1]，桑畑　進[2]，鳥本　司[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Improvement of Photocatalytic Activity of ZnS-$AgInS_2$ Solid Solution Nanoparticles by Mg^{2+} doping

Ko Masuoka,[1] Tatsuya Kameyama,[1] and Susumu Kuwabata[2], and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

半導体ナノ粒子は数~数十 nm のサイズをもち、量子サイズ効果によってサイズに依存した物理化学特性を持つ。現在、高効率な太陽エネルギー変換システムへの応用が期待されている。例えば、$CuInS_2$ や $AgInS_2$ などの I-III-VI_2 族半導体ナノ粒子は、毒性が低く、可視光領域の光を幅広く吸収することができるため、光触媒としての利用が盛んに研究されている。また、ZnS との間で固溶体を形成させると、その組成を制御することでバンドギャップや光化学特性のチューニングが可能になる。私たちはこれまでに、ロッド形状の ZnS-$AgInS_2$（ZAIS）ナノ粒子が、水素発生反応に対して高い光触媒活性を示し、さらにその活性は粒子の形状および化学組成に依存することを報告した[1]。 光触媒活性を向上させる手法の１つとして、半導体への異種金属ドーピングがあり、粒子中のキャリア濃度を増加させて光生成した電子と正孔の再結合を抑制することが可能である。そこで本研究では、Zn^{2+}イオンと同等のイオン半径を持つ Mg^{2+}イオンを異種金属ドーパントとして用い、Mg^{2+}ドープ ZAIS ナノ粒子を合成するとともに、Mg^{2+}ドーピングが光触媒活性に及ぼす影響を評価した。

２．実験

Mg^{2+}ドープ ZAIS ナノ粒子は、ロッド形状 ZAIS ナノ粒子の合成手法[1]を参考にして合成した。前駆体となる金属酢酸塩を Ag^+:In^{3+}:Mg^{2+}:Zn^{2+}= x : x : 2(1-x)y : 2(1-x)(1-y)の仕込み組成を満たすように量り取り、オレイルアミンに溶解させた。これを 150℃に加熱して 1,3-ジブチルチオ尿素と硫黄粉末を含むドデカンチオール溶液を素早く添加した後、250℃で数分間加熱・撹拌することにより作製した。得られたナノ粒子を単離・精製したあと、正孔捕捉剤として Na_2S を含む水―2-プロパノール混合溶液(1 : 1)に分散させて Xe ランプを照射(λ＞350 nm)し、発生した水素量を定量することによって光触媒活性を評価した。

３．結果および考察

EDX によりナノ粒子の化学組成を調べたところ、作製した Mg^{2+}ドープ ZAIS ナノ粒子に含まれる Mg^{2+}の割合は、仕込み組成に関わらず、全金属原子に対して約 2 ~ 4%であった。TEM により粒子形状を観察したところ、いずれの粒子もロッド形状を有していた。Mg^{2+}ドーピング量を変化させてもナノ粒子のサイズに大きな変化はなかったが、ナノ粒子中の Zn^{2+}の割合を増加させると、ロッド幅を約 5 nm と一定にしたままロッドの長さが 16 nm から 23 nm に増大した。吸収スペクトル測定および大気中光電子分光収率測定により、Mg^{2+}ドープ ZAIS ナノ粒子のバンド構造を算出したところ、粒子中の Zn^{2+}含有割合が減少するにつれて、伝導帯下端のエネルギー準位が低くなりバンドギャップエネルギーが減少していた。Fig. 1 に、得られた Mg^{2+}ドープ ZAIS 粒子および未ドープ ZAIS 粒子を光触媒として水素発生反応を行い発生した水素量の経時変化を示す。いずれの光触媒粒子を用いても、光照射時間とともに水素発生量がほぼ直線的に増加した。Mg^{2+}ドープ ZAIS 粒子の水素発生反応速度は、未ドープ粒子に比べて約 3 倍大きいものであった。これらのことは、カチオン交換反応により Mg^{2+}が ZAIS 結晶内の金属カチオンと置換されることで、水素発生反応に用いられる光励起電子の濃度および寿命が増大したことによると推測される。

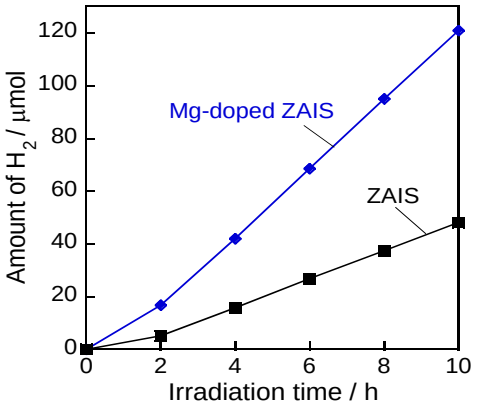


Fig.1 Time courses of photocatalytic H_2 evolution with rod-shaped NPs of ZAIS and Mg^{2+}-doped ZAIS.

[1] T. Torimoto et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 27151-27161.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I06

Investigation of plasmon-induced strong coupling states on Ag/MoS_2 heterostructure via Electrochemical Method

○Yuchun Wang, Xiaowei Li, Hiro Minamimoto, Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

1. Introduction

For the efficient utilization of the light energy, the arbitrary control of the light-matter interaction is the addressing issue. When the interchanging rate between optical cavities and the emitters exceeds the dissipation rate for each other, a new hybridized state could be generated. This new hybridized state showing Rabi splitting behavior has been recognized as the promising prospect for improving energy efficiency[1]. Plasmonic cavity is the enhanced highly polarized electromagnetic field induced by the light illumination onto noble mental nanoparticles. Recently, the plasmonic cavity has been wildly applied to the strong coupling because of its strong field localization [2]. In this study, we have tried to establish the electrochemically-tunable strong coupling state between the thin MoS_2 layer and plasmonic cavity generated by Ag nanoparticles. The thin layer MoS_2 is one of the ideal candidate for the light-matter interaction system due to its unique optical properties, such as large exciton binding energy.[3]. At the present attempt, we have successfully controlled the strong coupling state by the tuning of the localized surface plasmon resonance energy via the electrochemical potential control. In addition, we have also confirmed the layer number dependence of MoS_2 layer on the strong coupling strength.

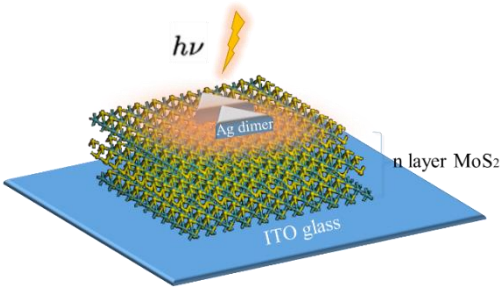


Fig.1 Schematic illustration of the MoS_2-Ag dimer plasmonic system.

2. Experiment

The thin layer MoS_2 with various number of layers were deposited on the conductive glass substrate glass (indium tin oxide; ITO) by micromechanical cleavage method[4]. Ag nano-dimer structures with a resonance wavelength at 660 nm were fabricated on MoS_2/ITO substrate using the nano-sphere lithography method. Extinction spectrum measurements have been carried out using the three-electrode system (WE: Ag/MoS_2/ITO substrate, CE: Pt and RE, Ag/AgCl) with the electrolyte solution of 0.1M $NaClO_4$ aq.

3. Results and discussion

Firstly, we have prepared the various MoS_2 layer with the layer number of around 10, 30, and 45. In all cases, the absorption peaks appeared at about 660 nm which was corresponding to the A-exciton of MoS_2. After the deposition of the Ag dimer structures, we have confirmed not only the optical property change but also the polarization-dependence under the illumination of the different polarized light through the extinction measurements. This could be originated from the formation of the strong interaction between Ag nano-dimer and MoS_2. As the next step, we have scanned the electrochemical potential of the Ag/MoS_2/ITO substrate for the tuning of its optical property. As the results, the peak wavelength was shifted with the anodic potential scan. As shown in Fig. 2, wavelength shift of 15 nm was achieved by the potential scan from −0.8 to 0 V in the case of 45-layers MoS_2. In addition to this fact, the peak intensity and width were also changed under the electrochemical potential scan. Remarkably, the extents of red shift varied depending on the layer number of MoS_2, This results would suggest that not only the electrochemical potential but also the layer number are one of the critical factor for the investigation of the light-matter interaction.

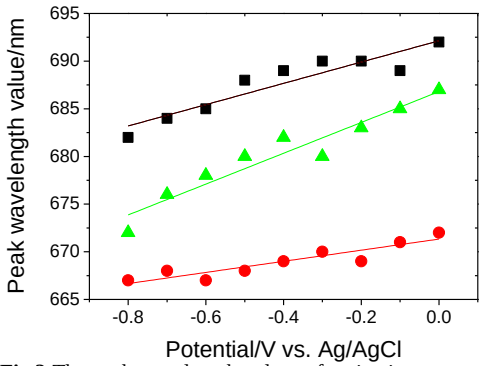


Fig.2 The peak wavelength values of extinction spectra of Ag/MoS_2. The layer numbers were (■) 10, (●) 33, and (▲) 45 layers, respectively.

(1) J. Bellessa, C. Bonn, J. Plenet, *et al*., *Phys. Revi. Lett.*, **3**, 93 (2004).
(2) F. Kato, H. Minamimoto, K. Murakoshi, *et al*., *ACS Photonics*, **3**, 5 (2018).
(3) Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, *et al*., *Nat. Nanotech*., **7**, 11 (2012)
(4) C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, *et al*., *ACS nano*., **5**, 4 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション2（一般講演2)

2018年9月25日(火) 13:00 ～ 14:00 I会場 (108教室)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

微細構造形成技術はマイクロメートルからナノメートルレベルへ急速に展開し，それに伴い従来の薄膜やリソグラフィ技術に加え，ナノ粒子形成や自己組織化といった新しい技術展開が進んでいる．またその応用も環境・エネルギーからバイオ・医療まで広範囲にわたっており，今後さらに拡大していくと予想される．本シンポジウムではマイクロメートルからナノメートルまでのサイズの微細構造を有する材料・デバイスの形成，及びそれらの応用技術を中心テーマとして扱う．具体的には、薄膜，微粒子等の材料作製から微細構造・デバイス形成、評価技術，加えてそれらを応用するシステム技術についても討論する場としたい．

[1I07] クロムめっきをマスクとして用いたオールダイヤモンド微小電極の作製

○浅井 開[1]、栄長 泰明[1] （1. 慶應大学理工学部）

13:00 ～ 13:15

[1I08] 電極表面形態に着目した Zn負極アノード溶解と ZnO形成過程の解析

○大谷 智博[1]、工藤 亮介[2]、福中 康博[3]、本間 敬之[1,2,3] （1. 早稲田大学先進理工学研究科先進理工学専攻、2. 早稲田大学先進理工学部応用化学科、3. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構）

13:15 ～ 13:30

[1I09] 電気化学的に形成した CuO薄膜の光電気化学特性

○野崎 晃太[1]、湖山 貴之[1]、Khoo Pei Loon[1]、品川 勉[1]、伊﨑 昌伸[1] （1. 豊橋技術科学大学）

13:30 ～ 13:45

[1I10] 酸化グラフェン膜の金属イオン透過現象

○溝口 拓哉[1]、鯉沼 陸央[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学自然科学教育部）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1I07

クロムめっきをマスクとして用いたオールダイヤモンド微小電極の作製

○浅井開 (D3, asai.k@chem.keio.ac.jp)[1], 栄長泰明[1]（慶応大[1]）

Fabrication of all-diamond microelectrode by the use of chromium as a mask

Kai Asai,[1] and Einaga Yasuaki[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

ダイヤモンド微小電極は，ダイヤモンドの化学的安定性，生体適合性や非特異吸着をしにくい表面という特徴から，生体内測定を含む様々な環境下での連続的かつ長期的局所測定への応用が期待される．しかしながら，電極を微小サイズに限定する絶縁手法の多くはポリマーを用いた手法に限定されており，ポリマーの安定性が問題となっている．

そこで本研究では，非導電性ダイヤモンドを絶縁材料として用いる新たな絶縁手法を提案する．先端のマスクとしてクロムめっきを用いることで，先端のみ導電性ダイヤモンドが露出したオールダイヤモンド微小電極の作製を目指した．

２．実験

微小電極の基材にはタングステン線を用いた．電解研磨によりタングステン先端のみを約 10 μm に細くした後，マイクロ波プラズマ CVD によるホウ素ドープダイヤモンド (BDD) の成膜を行った．続いて，Sargent 浴によるクロムめっきにより先端 10-50 μm のみにクロムを電着させた．クロムマスクされた電極上にアンドープダイヤモンド (UDD) を成長させ，最後にクロムマスクを陽極酸化により除去することで，目的の微小電極を得た．

３．結果および考察

まず一般的な Sargent 浴によるクロムめっきを試みた．50 度の恒温槽にめっき浴を浸してめっきを行ったところ，めっき浴に浸かっていない部分へ残渣の存在が見られた．顕微鏡でのモニタリングの結果，室温との温度差により電極先端への結露が見られた．したがって，めっき浴は室温条件に変更して行うこととした．室温条件下，10-50 μm 浸漬，−40 μA，120 s の定電流還元により膜厚 5 μm 以上のクロム膜が得られた (Fig. 1. (a))．

続いて，クロムマスクされた BDD 電極上へ UDD を成長させた．Raman 分光での観察の結果，クロム上への UDD の成長は見られず，それ以外の部分のみに UDD の成長が見られた．クロムマスクの除去は希塩酸への浸漬のみでは達成できなかったため，1 M HCl 中での陽極酸化により行った (Fig. 1. (b))．この電極について，50 μm ずつ 200 μm まで浸漬長を変えながらサイクリックボルタモグラムを行ったところ，いずれのボルタモグラムにも違いは見られなかった．以上より，UDD による絶縁を確認した．

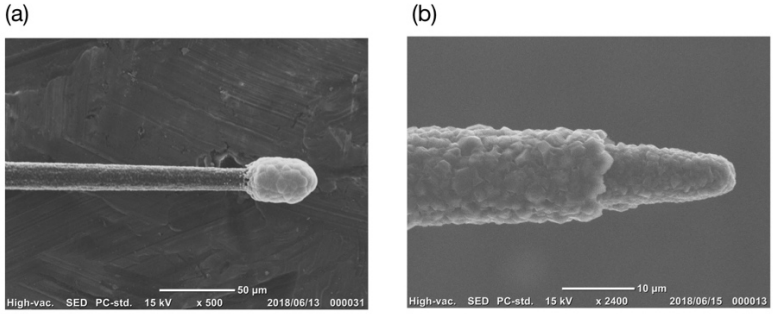


Fig. 1. (a) BDD microelectrode after chromium masking. (b) UDD-insulated BDD microelectrode after chromium removal.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I08

電極表面形態に着目したZn負極アノード溶解とZnO形成過程の解析

○大谷智博[1]，工藤亮介[2]，福中康博[3]，本間敬之[1, 2, 3]
（早大先進理工学専攻[1]，早大応用化学科[2]，早大ナノ・ライフ創新研究機構[3]）

Analysis on Surface Morphological Evolution of ZnO during Anodic Dissolution of Zn Negative Electrode
Tomohiro Otani,[1] Ryosuke Kudo,[2] Yasuhiro Fukunaka,[3] and Takayuki Homma[1, 2, 3] (Dept. of Advanced Science and Engineering,[1] Dept. of Applied Chemistry,[2] Research Org. for Nano and Life Innovation [3], Waseda Univ.)

１．目的

Zn負極は高いエネルギー密度，豊富な資源，低コストといった特徴から電力系統で利用される大規模蓄電池へ適用する電極として注目を集めている．亜鉛負極の放電では形成したzincateイオンが過飽和となりZnOとして電極上に堆積する．このZnOは電極を不動態化（passivation）させる影響や，続く充電反応に影響することから，その形成挙動の制御が電池の可逆性向上に不可欠である[1]．従来，zincateイオンの溶解性の制御や有機添加剤によるZnO形成挙動の変化が解析されている[1, 2]．一方，水熱合成等によるZnOの形成において下地基板の種類や表面状態がZnOの結晶成長に影響を及ぼすことが知られているが，Zn電極の表面状態がZnO形成に及ぼす影響は解析されていない．そこで本研究では種々の表面形態を持つZn膜を電析により形成し，これをアノード溶解することで，下地Znの表面形態が放電時のZnO形成に及ぼす影響を検討した．

２．実験

Zn電極のアノード溶解を2.0 M KOH + 0.050 M ZnO中で定電流条件（+20 mA cm^{-2} または+40 mA cm^{-2}）にて行った．作用極はCu板上に電析したZn膜を用いた．Zn電析では異なるZn表面形態を得ることを目的として，6.0 M KOH + 0.50 M ZnOおよびこれに50 mM $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ または1.0 mM PbOを加えた3種類の溶液で定電流電析（−40 mA cm^{-2}）を1000 s行った．対極はZnワイヤ，参照極はHg/HgO電極を用いた．アノード溶解時の自然対流の影響を低減するため，作用極を電解セル底部に上向きに，対極を上部から下向きに配置した．電析およびアノード溶解後の表面形態の観察には走査型電子顕微鏡（SEM），結晶構造の解析にX線回折（XRD）およびRaman分光を用いた．表面ラフネスを共焦点レーザー顕微鏡により解析した．

３．結果および考察

6.0 M KOH + 0.50 M ZnOおよびこれにSnまたはPbを含む電解液からZn電析を行ったところ，それぞれ層状の形態，数10 μmの粒子および数100 nmの微細なZn粒子から成る形態が得られた(Fig. 1)．各条件におけるRMSラフネスは3.1 μm, 3.7 μm, 0.7 μmであった．これらのZn電極について，電解液を2.0 M KOH + 0.050 M ZnOに交換後アノード溶解（+20 mA cm^{-2}）を行い，電極電位が−0.60 V vs. Hg/HgOとなった時点で放電を停止した．その結果，Zn析出条件（添加種）により放電挙動が異なり，無添加<Pb添加<Sn添加の順に，安定した電位で長く放電が持続し，その後急激に電位が上昇した(passivation)．また放電後の表面形態をSEMで観察すると，無添加で析出したZnは菱形の粒子および針状のクラスター，Sn添加は針状のクラスター，Pb添加は板状の形態が多く見られた（Fig. 1）．またSn添加においてZnOのX線回折の強度が強くなった．

このような下地によるZnO形成挙動の変化を考察するため，放電時の電流密度を+40 mA cm^{-2}とすることでZnOの核発生速度を増大させ，形態の変化を観察した．その結果，無添加条件のZn電析膜において，粒子状の形態がより多く見られ，針状の形態は減少した．このことから，粒子状の形態は核成長に対して核発生が優勢な時に見られ，ZnO核の電極表面での凝集や成長挙動が下地による影響を受けることで放電後の形態が変化していると考えられた．

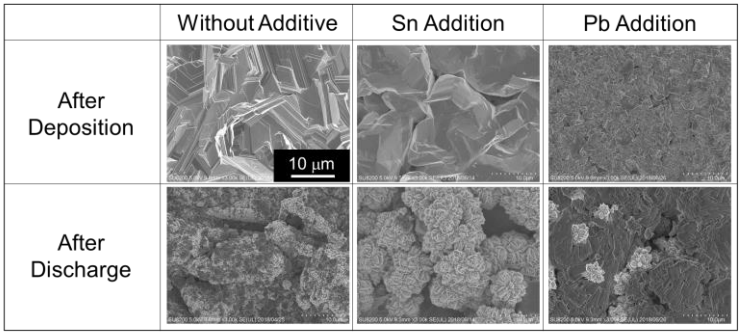


Fig. 1 Morphological variations of electrodeposited Zn and discharge products

(1) A. Nakata, H. Arai, T. Yamane, T. Hirai, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A50 (2016).
(2) H. Yang, Y. Cao, X. Ai, L. Xiao, *J. Power Sources* **128**, 97 (2004).

本研究は，NEDO 革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING 2）事業の助成を受け実施した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I09

電気化学的に形成した CuO 薄膜の光電気化学特性

○野崎　晃太[1]，湖山　貴之[1]，Khoo Pei Loon[1]，品川　勉[1]，伊崎　昌伸[1]（豊橋技術科学大学[1]）

Photoelectrochemical properties of electrochemically prepared CuO thin film

Kota Nozaki,[1] Takayuki Koyama,[1] Khoo Pei Loon,[1] Tsutomu Shinagawa,[1] and Masanobu Izaki[1] (Toyohashi University of Technology,[1])

1．目的

COP21 における 2℃目標を達成するための大幅な CO_2 排出量削減を実現するために，クリーンエネルギーへの注目が強まっている．水素は代表的二次エネルギー源であり，「再生可能エネルギーを用いた CO_2 フリー水素供給システム」は，我が国の 2040 年頃達成目標であるフェーズ 3 として掲げられている．CuO は禁制帯巾 1.4eV の p 型半導体であり，大きな光吸収係数を有し，資源的にも豊富であることから，光電気化学水素生成用光カソード材料として期待され，我々はすでに Cu-NH_3 錯体水溶液からの形成に成功している．そこで，本研究では，Cu-NH_3 錯体水溶液から電気化学的に形成した CuO 薄膜の構造，形態，光学的性質，ならびに光カソードとして水素生成を行った際の光電気化学特性におよぼす加熱の影響を検討した結果，大きな光電流密度を得た．

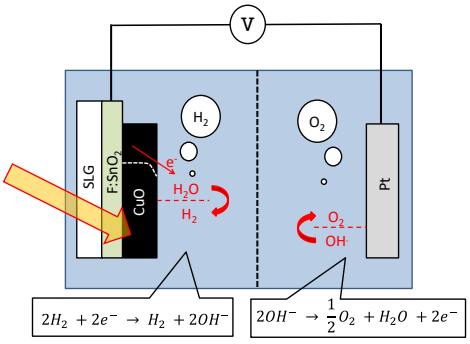


Fig.1 Schematic illustration of photo-electrochemical cell with CuO photocathode.

2．実験

アンモニア水により pH9.2 に調整した硝酸銅(Ⅱ)三水和物 0.05 mol/L, 硝酸アンモニウム 0.05 mol/L 水溶液を用い，作用極に F:SnO_2/SLG(FTO)基板，参照電極に Ag/AgCl 電極，対極として Cu 板を用いた三電極式セルにより, CuO 薄膜を形成した. 製膜中の浴温は 25℃とし, 製膜電位及び電荷量はそれぞれ 0.85V Vs. Ag/AgCl, 1 C/cm²とした．また，成膜後，電気炉を用い大気雰囲気中で 300℃，500℃，600℃で 1 h 加熱した．光電気化学測定には，硫酸ナトリウム 0.5mol/L，四ホウ酸ナトリウム 0.1mol/L，水酸化カリウム 0.1mol/L を純水に溶かした電解溶液（導電度 166.5 mS/cm, pH13.6）を用いた．作用極に作製した CuO 薄膜，参照電極に Ag/AgCl 電極，対極として Pt 板を用い，浴温を 25℃，光源には超高圧 UV ランプ（500W）を用い，LSV 測定ではスキャンスピード 5 mV/sec，CA 測定では 5 s 間隔で断続照射し測定を行った．

3．結果および考察

成膜した CuO は単斜晶系格子を有し，片状粒子の集合体であり，光学的に求めたバンドギャップエネルギーは約 1.4eV であった．加熱温度の上昇に伴い，回折線位置とバンドギャップエネルギーに変化は見られなかったが，粒子が片状粒子は丸みを帯び，半値巾は減少した．Fig.2(a) に CuO 薄膜の LSV 測定結果を示す．暗所においては分極を行っても，光電流密度は非常に小さくほぼ一定の値を示した．光照明下においては分極に伴い光電流密度は増大し，約-0.3 mA/cm² の最大電流密度を得たことから電気化学的に形成した CuO 薄膜が光カソードとして機能していることを確認した．また，Fig.2(b)に 300℃で加熱した CuO 薄膜の LSV 曲線を示す．300℃で加熱処理を行った CuO 薄膜も，暗所では分極に伴う電流密度変化は非常に小さいが，光照明下では分極に伴い光電流密度の増大が認められ，RHE 0V にほぼ相当する-0.8V において約-6.0 mA/cm² の最大電流密度を得ることができ，加熱前の CuO 薄膜の約 20 倍に増大した．これは加熱処理により CuO 薄膜の抵抗値が減少したためであると考えられる．(1)

本研究より電気化学的に形成した CuO 薄膜は光カソードとして機能し，加熱処理を施すことで性能が向上することが明らかとなった．しかし，同時に水素発生時，時間経過に伴い性能が低下することが分かった．これは CuO 薄膜の表面付近が還元により金属 Cu に変化したためと考えられる．

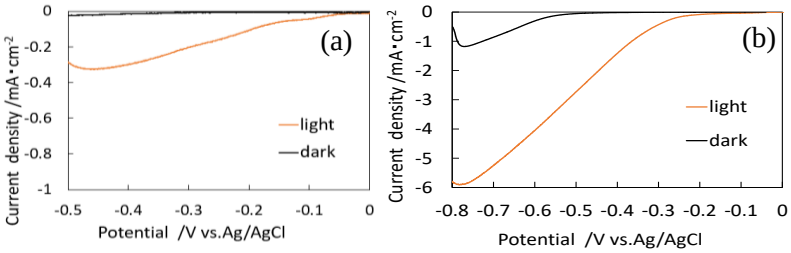


Fig.2 Photo-current density- potential curves for as-deposited (a) and 573K-heated CuO thin films (b) in dark and under light-irradiation.

(1) M. Izaki, *Thin Solid Films*, 520(2012), 2434-2437

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I10

酸化グラフェン膜の金属イオン透過現象

○溝口拓哉，鯉沼陸央，伊田進太郎（熊本大）

Metal ion permeation phenomenon of graphene oxide membrane

Takuya Mizoguchi, Michio Koinuma, and Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

１．目的

酸化グラフェン(GO)は、プロトンをはじめとする多くの金属イオンを透過し、その透過速度は GO の層間距離と透過するイオンの水和半径に依存すると考えられているがその他の透過に影響する因子は解明されていない。GO の表面には酸素官能基が多く存在する sp^3 ドメインとグラフェン骨格からなる sp^2 ドメインが存在する。GO 膜を介した水分子やプロトンの透過では、sp^2 ドメインが連続してつながった毛細管構造を高速で移動するが、遷移金属イオンでは sp^3 ドメインのエッジに存在するカルボキシル基を介して進行し、その際に GO 膜の酸化度が変化すると考えられている。[1] GO 膜の層間隔が銅イオンの拡散速度に大きく影響することは報告されているがその他の透過速度に関わる決定因子は分かっていない。[2] 本研究では、GO 膜に対する金属イオン透過メカニズムの検討を行うために様々な pH による Cu^{2+} イオンの GO 膜での透過実験を行った。

２．実験

Hummers'法により作製した酸化グラファイトを水中で超音波処理することにより GO 分散液を得た。GO 分散液を吸引濾過することによって GO 膜を作製した。イオン透過用のガラスセルを用いて作製した GO 膜によって金属イオンを含む溶液側と金属イオンを含まない透過側に隔離した。溶液側と透過側の pH を H_2SO_4、NH_3 などを用いて制御した。24 時間経過後の透過側の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置で測定した。また、透過実験前後で、両側の pH を測定しプロトンの移動量を測定した。透過実験後の GO 膜は、走査型顕微鏡（SEM）ラマン分光測定、X 線回折(XRD)測定装置、X 線光電子分光(XPS)測定装置、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で欠陥、層間隔、酸素官能基について調べた。

３．結果および考察

Fig.1 に 0.1 M $CuSO_4$ を含む金属溶液側の pH を 4 に調整した場合のイオン透過における透過側の pH 依存性を示す。透過側の溶液を H_2SO_4 を用いて酸性（pH=1）にした場合、中性（純水）の場合に比べて、Cu^{2+} イオンの透過量は 20 倍になった。一方、透過側を NH_3 を用いて塩基性（pH=10）にした場合 Cu^{2+} イオンは全く透過しなかった。透過側を酸性溶液にしたとき、透過実験後の GO 膜が大きく増加することが XRD 測定から分かり、また、金属溶液側の pH が大きく酸性側にシフトしていることが分かった。これは GO 膜中でのプロトン伝導度が高いことを示している。その結果、透過側の正電荷をもつプロトンが金属溶液側へ GO 膜中を濃度勾配により移動することによって生じたイオン電荷の偏りを抑制するために Cu^{2+} イオンの透過側への拡散が促進されたと考えられる。透過側の溶液を塩基性にしたとき、Cu が透過側の GO 膜表面で大量に析出し、GO 膜表面を還元していることが SEM と XPS による GO 膜表面の測定から分かった。透過側を NH_3 で塩基性にすると界面では GO 膜の酸素官能基の減少が起こるため GO 膜の層間隔が狭くなり Cu^{2+} イオンが透過側の溶液中に移動できず界面に析出したものと考えられる。Cu のアンミン錯体は Cu のアクア錯体よりも安定度が高いことも透過側の溶液中に拡散しなかった理由と推察される。FT-IR と XPS の結果より、GO 膜内の酸素官能基が減少しなかったことから、Cu の GO 膜内での移動には GO の酸化還元を伴わないことが分かった。以上の結果から、GO 膜は安定な Cu のアンミン錯イオンを強力に吸着しトラップさせるが Cu のアクア錯体は透過させ、その拡散速度は GO 膜の層間隔やプロトンの濃度勾配によって依存することが分かった。

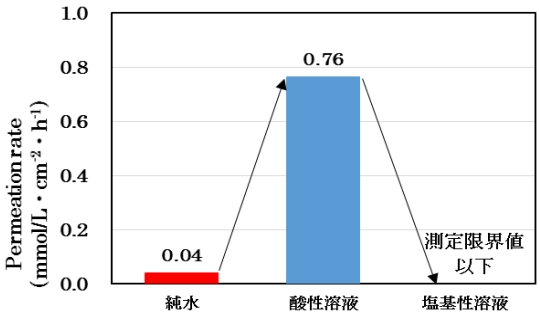


Fig.1 CuSO4 溶液での銅イオン透過の透過側の pH 依存性

(1) C. Ogata, M. Koinuma, and Y. Matsumoto, *Sci. Rep.* **4**, 3647 (2014).
(2) K. Hatakeyama, M. Koinuma, and Y. Matsumoto, *Chem. Letter.* **47**, 292-295 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション3（一般講演3)

2018年9月25日(火) 14:00 ～ 15:15 I会場 (108教室)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

微細構造形成技術はマイクロメートルからナノメートルレベルへ急速に展開し，それに伴い従来の薄膜やリソグラフィ技術に加え，ナノ粒子形成や自己組織化といった新しい技術展開が進んでいる．またその応用も環境・エネルギーからバイオ・医療まで広範囲にわたっており，今後さらに拡大していくと予想される．本シンポジウムではマイクロメートルからナノメートルまでのサイズの微細構造を有する材料・デバイスの形成，及びそれらの応用技術を中心テーマとして扱う．具体的には、薄膜，微粒子等の材料作製から微細構造・デバイス形成、評価技術，加えてそれらを応用するシステム技術についても討論する場としたい．

[1I11] アークプラズマ蒸着源を用いて調製した Pt/C触媒の特性評価

○阿川 義昭[1]、田中 浩之[1]、鳥巣 重光[1]、冨中 悟史[2] （1. アドバンス理工株式会社、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

14:00 ～ 14:15

[1I12] 電子線還元法による円柱状ナノ空間内への Ptナノ粒子形成

○山本 春也[1]、田口 富嗣[1]、越川 博[1]、佐藤 裕真[1,2]、出崎 亮[1]、八巻 徹也[1] （1. 量子科学技術研究開発機構、2. 群馬大学）

14:15 ～ 14:30

[1I14] 液中で生体分子を補足した酸化鉄ナノ粒子の交流磁界に対する振舞の解析

○生田 歩夢[1]、北本 仁孝[1] （1. 東京工業大学）

14:45 ～ 15:00

[1I15] 膜乳化法による Liイオン二次電池用正極活物質単分散微粒子の形成

○大友 良々歌[1]、柳下 崇[1]、益田 秀樹[1] （1. 首都大都市環境）

15:00 ～ 15:15

©公益社団法人 電気化学会

1I11　アークプラズマ蒸着源を用いて調製した Pt/C 触媒の特性評価

○阿川義昭[1]，田中浩之[1]，鳥巣重光[1]，冨中悟史[2]（アドバンス理工㈱[1]，物材研[2]）

Characterization of the Pt/C catalyst synthesized by arc plasma deposition.

Yoshiaki Agawa[1], Hiroyuki Tanaka[1], Shigemitsu Torisu[1] and Satoshi Tominaka[2](ADVANCE-RIKO,Inc.[1] NIMS[2])

１．緒言

アーク蒸着源（英語名：Arc　Plasma Deposition Source：以下 APD と呼称）[1),2)]は、金属プラズマを形成し、金属イオンを担体に蒸着し担体上に均一に蒸着させてマイグレーションさせてナノ粒子を担持し触媒を形成する。このアークプラズマ蒸着源を用いて触媒を形成する方法を APD 法と称する。従来の湿式法（含浸法，共沈法等）と違うところは、触媒形成プロセスを真空環境下で行うことである。真空環境下でカーボンパウダを撹拌しながら金属プラズマをパウダ上に照射する状況は液相のプロセスと全く異なる。真空環境下では、摩擦係数が高い、つまり粉が凝集しやすい。また清浄な金属がパウダ上に付着すれば、その金属同士が接触すれば接合する。従来の撹拌機構では最大 15wt%[1)]蒸着したが、それ以上では凝集する箇所が発生した。今回撹拌機構を改造し 30wt%まで担持して、幾何学的観察（TEM, SEM）と電気化学測定（CV, RRDE）を行った。その結果、改造前では粉体上に均一に付いている部分とあまりついていない部分が混在したが、今回は殆どの粉体に均一に白金ナノ粒子が付着していた。一部凝集しているところもあった。比活性は市販触媒（TEC10E50E）は同程度得られたが、比表面積は、APD 触媒は市販触媒の約 1/2 になった。これは APD 触媒は凝集したため比表面積が小さい値となった。今回、撹拌機構を改造して、今までより 2 倍の担持量を蒸着できるようになった。しかし、凝集等が観察されるのでさらなる撹拌機構の改善が必要である。

２．実験

図 1 に APD を用いた撹拌機構の模式図を示す。上部に APD を設置し、直下に撹拌機構を設置し撹拌機構の容器内にカーボンパウダを収納(約 20cc, **VULCAN®** XC-72)し容器を回転ながら容器の底にスクレーパと称する棒を密接固定させておいて、回転する粉がこのスクレーパと衝突することで粉が撹拌される。今回はこのスクレーパを回転させることによって撹拌の性能を向上させるよう改造した。この状態で APD からパウダ上に白金プラズマを照射する。プラズマ中の白金原子はカーボンパウダ上で強く吸着する。この吸着した白金原子はカーボンパウダ上で動けない。その吸着した原子の近傍をマイグレーションしている白金原子はこの吸着した原子に引き寄せられて結合し核生成しナノ粒子を形成すると推測される。図 2 に改善まえの撹拌機構を示す。図 3 に 30wt%担持した SEM 写真を示す。また図 4 に TEM 写真を示す。図 5 に電気化学測定のデータを示す。蒸着量は SEM-EDX で測定し ICP で確認した。

３．結果および考察

図 3 の SEM 写真から白金ナノ粒子がカーボン粉体全体を覆うように付着している。また図 4 の TEM 像からナノ粒子の粒径は 2~3nm である。図 5 の電気化学特性表で触媒の性能を重要な要素の比活性市販触媒と同じ程度の性能が得られた。但し、パウダ中には約 20nm の凝集箇所もあり、そのため比面積が市販触媒より低くなった。但し明らかに湿式法と比較して 30wt%まで担図することができた、パウダを全面ナノ粒子で被覆していることも確認できたため全面被覆することでカーボン腐食の問題を解決できる可能性がある。

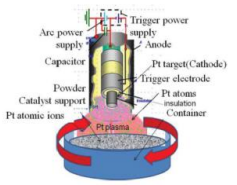


図 1　APD 法概略図

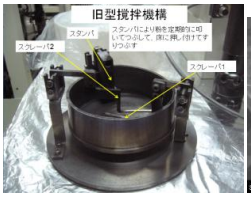


図 2 改造前撹拌機構

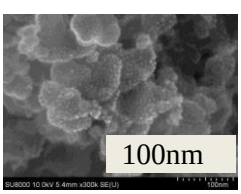


図 3　SEM 像

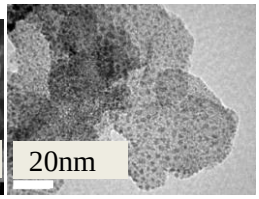


図 4 Pt NPs　TEM 像

サンプル	電解液	ラフネス	比表面積 (m²/g)	質量活性 (A/g @0.9 V)	比活性 (mA/cm² @0.9 V)
TEC10E50E 46.7 wt%	硫酸	2.25	51.4	0.019	0.037
	過塩素酸	2.20	50.4	0.21	0.43
Pt bulk	硫酸	1.17	–	–	0.14
	過塩素酸	1.05	–	–	0.59
APD 6-1 33.3 wt%	硫酸	0.73	23.6	0.009	0.039
	過塩素酸	0.67	28.0	0.14	0.50

図 5 電気化学結果

(1) Y.Agawa,M.Kunimatsu, T.Itou, Y.Kuwahara and H.Yamashita,ECS Electrochemistry Letters, **4** (10) F57-F60 (2015)
(2) Y. Agawa, H. Tanaka, S. Torisu, S. Endo, A.Tsujimoto, N. Gonohe, V. Malgras, A. Aldalbahi, S. M Alshehri, Y. Kamachi, C. Li and Y. Yamauchi, Sci. Technol. Adv. Mater. 16 (2015) 024804 (7pp)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I12

電子線還元法による円柱状ナノ空間内への Pt ナノ粒子形成

○山本春也[1]，田口富嗣[1]，越川 博[1]，佐藤裕真[1,2]，出崎 亮[1]，八巻徹也[1]（量研[1]，群馬大学[2]）

Formation of Pt Nanoparticles in Cylindrical Nanospace by Electron Beam Reduction
Shunya Yamamoto,[1] Tomitsugu Taguchi,[1] Hiroshi Koshikawa,[1] Yuma Sato,[1,2] Akira Idesaki,[1] and Tetsuya Yamaki[1]
(QST,[1] Gunma Univ.[2])

１．目的

Pt，Au などの金属ナノ粒子を高密度に内包した円柱状ナノ空間構造は，触媒反応場や局在型表面プラズモン共鳴吸収による光発熱場としての機能発現が期待され，光エネルギーを利用したガス改質材料などの機能性材料の開発につながる．我々は，高分子膜に荷電粒子を貫通させ，化学エッチング処理により単一荷電粒子の軌跡に沿った貫通孔を形成する技術を用いて，高アスペクト比（500 以上）の円柱状ナノ空間の形成に成功してきた [1]．一方，金属ナノ粒子を生成する手法として，金属イオンを含む水溶液に電子線やガンマ線を照射することで，水の放射線分解で生じる還元活性種より金属イオンを還元・析出させて金属ナノ粒子を生成する放射線還元法が知られている [2]．本研究では，荷電粒子ビーム照射と化学エッチングよりポリイミドフィルムに作製した円柱状ナノ空間内に電子線還元法により Pt ナノ粒子の形成を試み，Pt ナノ粒子の形態や集積度合に及ぼす電子線照射量などの影響ついて調べた．

２．実験

円柱状ナノ空間構造は，ポリイミドフィルム（厚さ 25 μm，東レ・デュポン社製）に 350 MeV Xe 荷電粒子を 3 x 10^7 ions/cm^2 照射して，温度 60℃に保持した次亜塩素酸ナトリウム溶液で化学エッチング(20 min)することで作製した．さらに，試料を窒素雰囲気で熱処理（530℃，3h）することで導電性を付与した．次に試料をエタノール添加の塩化白金酸水溶液（H_2PtCl_6 0.1～10 mmol/L，C_2H_5OH 0.5 vol%）に浸漬し，そこへ 2 MeV 電子線を最大 500 kGy(10 kGy/min)照射して Pt ナノ粒子を形成した．Pt ナノ粒子の形態は，走査型電子顕微鏡(SEM)，透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した．

３．結果および考察

荷電粒子ビーム照射と化学エッチングをしたポリイミドフィルムの断面 SEM 像を Fig. 1 に示す．ポリイミドフィルム内に単一 Xe 荷電粒子の軌跡に沿って円柱状ナノ空間構造（直径約 500 nm）が形成されていることが確認できる．Fig. 2 は，濃度 0.5 mmol/L の塩化白金酸水溶液中で電子線照射をした試料の断面 SEM 像を示している．円柱状ナノ空間内壁に Pt ナノ粒子が一様に分散して担持されていることが確認できる．Pt ナノ粒子は，膜表面から裏面に貫通する円柱状ナノ空間内壁に観察されたことから，電子線還元法により，ポリイミドフィルム内に形成した円柱状ナノ空間内に Pt ナノ粒子を分散して担持できることがわかった．発表では，TEM による観察結果も加えて報告する．

(1) H. Koshikawa et al. , J. Membr. Sci. **327**, 182 (2009).
(2) J. Belloni, *Catal. Today* **113**, 141 (2006).

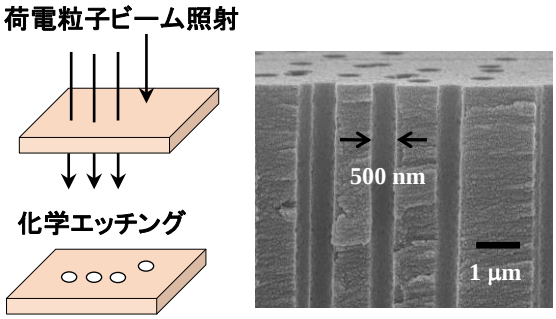


Fig. 1. Preparation of cylindrical nanospaces in a polyimide film by using ion-beam irradiation and chemical etching. Cross-sectional SEM image was taken from annealed polyimide film at 530°C in N_2.

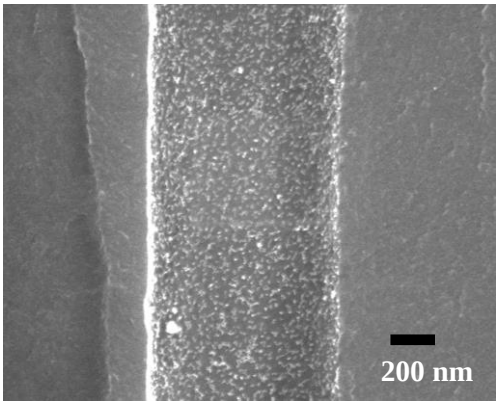


Fig. 2. Cross-sectional SEM image of the cylindrical nanospace in the polyimide film processed by the electron beam reduction method. Pt nanoparticles were observed on the wall of the cylindrical nanospace.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I14

液中で生体分子を補足した酸化鉄ナノ粒子の交流磁界に対する振舞の解析

○生田歩夢[1]，北本仁孝[1]（東工大[1]）

Magnetic behaviors of iron oxide nanoparticles interacting with biomolecules in fluids under alternating magnetic fields

Ayumu Ikuta,[1] Yoshitaka Kitamoto,[1] (Tokyo Titech.,[1])

１．目的

磁性を有する酸化鉄ナノ粒子は外部磁場に対する迅速な応答と生体適合性を示すことからバイオセンシングのマーカーへの応用が期待されている。特に交流磁界を用いた磁気センシングは磁気による非接触での測定や緩和現象の評価を応用した迅速な検査システムへの応用が見込まれる。交流磁界下の磁性ナノ粒子の振舞は緩和現象で説明されるが、生体分子吸着時は粒子の振舞はより複雑な系を想定する必要があり、緩和メカニズムの厳密な議論は難しい。本研究ではたんぱく質の一種のアビジンと相互作用することが知られているビオチンを粒子表面に修飾することで生体分子吸着の挙動の検証を目指す。ビオチン修飾酸化鉄ナノ粒子を合成し、アビジン吸着時の交流磁界への応答を測定することで磁性ナノ粒子が生体分子の吸着現象を議論する。今回はアビジン混合時における酸化鉄ナノ粒子の緩和現象の変化について報告する。

２．実験

Poly(ethylene glycol)に Iron(acac)を混合した反応溶液を作製し、耐圧容器内で 180℃、8 時間反応させて酸化鉄ナノ粒子を合成した。Trisodium Citrate 水溶液内で 70℃、2 時間超音波照射することでクエン酸修飾を行った。作製したクエン酸修飾酸化鉄ナノ粒子を N-Hydroxysuccinimide と 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide Hydrochloride で活性化エステルとした後、Amino-PEG2-Biotin を反応させてビオチンを粒子表面に修飾した。その後、エタノールアミンでクエンチすることでビオチン修飾酸化鉄ナノ粒子とした。アビジンの吸着実験にはビオチン修飾酸化鉄ナノ粒子懸濁液にアビジン水溶液を添加した後、1 時間静置した。

３．結果および考察

添加するアビジン量を 10、20、30、40 μg と変化させてアビジン添加量に対する磁化応答の変化を評価した。Fig.1 にアビジン添加後のビオチン修飾酸化鉄ナノ粒子の交流磁化率の周波数依存性を測定した結果を示す。交流磁化率の実数部(χ')と虚数部(χ")のグラフから緩和現象が生じる周波数が添加するアビジン量が増加するにつれて低周波側にシフトしていることがわかる。単体のビオチン修飾酸化鉄ナノ粒子の緩和周波数が 2.1kHz であるの対して 30 μg 添加時には 72Hz に低下しており、40μg 添加したサンプルでは計測範囲外となった。測定結果から得られた緩和周波数の対数と添加したアビジン量をプロットすると線形性に近い関係が得られた。この緩和周波数のシフトはアビジンを吸着したことによるクラスター形成に起因していると考えられる。アビジンは四量体分子であり、ビオチンとは 1:4 で反応することからアビジン添加後はビオチン修飾酸化鉄ナノ粒子がアビジンを介して連鎖的に結合することが予測される。今回観察された緩和現象は粒子自体の回転運動に起因するブラウン緩和が支配的であり、その緩和周波数は粒子の流体的力学径に依存する。今回の結果から添加するアビジン量と緩和周波数に相関があることが確認され、酸化鉄ナノ粒子のアビジンを吸着する度合いによって粒子が形成するクラスターサイズが変化することを示唆している。しかし、どのようなクラスターを形成し、緩和周波数の変化を誘導しているかは今後検討が必要である。

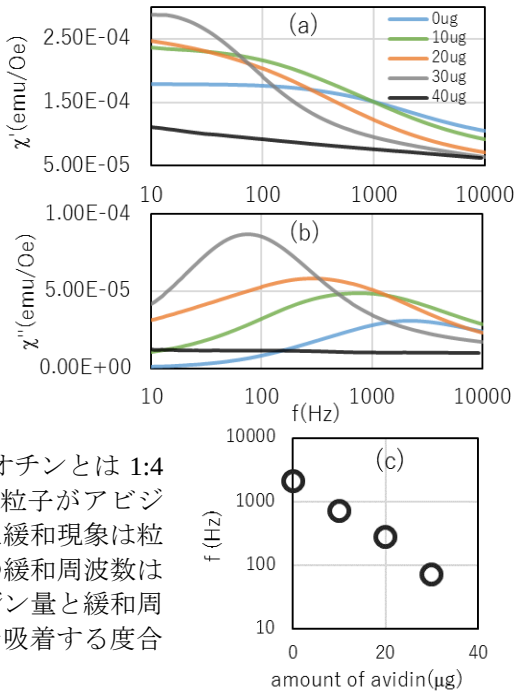


Fig.1 AC susceptibility ((a) is real part, (b) is imaginary part) of biotinylated iron oxide nanoparticles after capturing avidin. Relaxation frequency is plotted against avidin amount in (c).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I15

膜乳化法による Li イオン二次電池用正極活物質単分散微粒子の形成

○大友良々歌，柳下　崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of Monodisperse Nanoparticles of Cathode Materials in Li-ion Batteries by Membrane Emulsification Using Anodic Porous Alumina

Raraka Otomo, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　高規則性ポーラスアルミナを用いた膜乳化法は，サイズの制御された単分散ナノ粒子を作製するための手法として有効である[1]. これまでの検討の結果, 膜乳化に用いる分散相を変化させることによって，様々な材料でサイズの制御された単分散微粒子が作製できることを明らかにした[2,3]．このような単分散ナノ粒子は，様々な応用が期待できるが，その中でも，有望な応用分野の一つとして電池の電極材料があげられる．本研究では，ポーラスアルミナを用いた膜乳化プロセスにより，Li イオン二次電池用の単分散正極活物質微粒子の形成を試みた．具体的には，分散相の組成を変化させることにより，$LiCoO_2$，$LiNiCoAlO_2$ 微粒子の作製を行った．また，得られた各種正極活物質微粒子の充放電特性についても検討した．

２．実験　本検討では，貫通孔化処理を施したアルミナスルーホールメンブレンを乳化膜として膜乳化を行い，単分散エマルションの形成を行った．このとき，分散相には金属塩とアクリルアミドモノマーを含む水溶液，連続相には界面活性剤を含むケロシンを用いた．膜乳化によって得られた液滴は，重合固化させ前駆体微粒子とした．その後，焼成処理を施すことで正極活物質微粒子とした．得られた正極活物質微粒子の特性評価には，電解液として 1.0 M $LiFP_6$/EC:DEC(1:1v/v%)，負極にリチウム箔を用いてコインセルを作製し，定電流充放電測定を行った．

３.結果および考察　膜乳化により作製された焼成処理前の $LiCoO_2$ 前駆体粒子の SEM 像を図 1 に示す．膜乳化によって形成された液滴に対応した，単分散な球形粒子が形成されている様子が観察された．得られる微粒子サイズは，ポーラスアルミナの細孔径を変化させることにより制御することも可能であった．また，焼成処理後の試料では，形状は変化するもののサイズ均一性は保持されている様子が観察された．図 2 には，本検討で得られた正極活物質微粒子の定電流充放電試験の結果を示す．それぞれ，(a) $LiCoO_2$ 微粒子，(b) $LiNiCoAlO_2$ 微粒子を正極とした際の充放電カーブを示しているが，本検討で得られた微粒子が正極活物質として機能している様子が観察された．

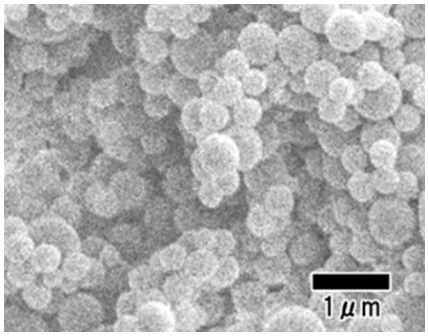


図 1 膜乳化によって形成された $LiCoO_2$ 前駆体微粒子

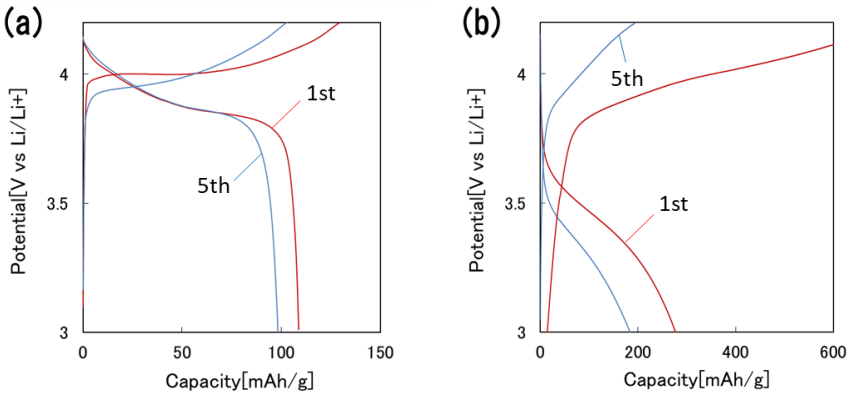


図 2 充放電測定結果 (a) $LiCoO_2$ (b) $LiNiCoAlO_2$

[1] T. Yanagishita, Y. Tomabechi, K. Nishio, and H. Masuda, Langmuir, 20, 554 (2004).
[2] T. Yanagishita, R. Fujimura, K. Nishio, and H. Masuda, Langmuir, 26, 1516 (2010).
[3] T. Yanagishita, Y. Maejima, K. Nishio, and H. Masuda, RSC. Adv., 4, 1538 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション4（一般講演4)

2018年9月25日(火) 15:30 ～ 16:45 I会場 (108教室)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

微細構造形成技術はマイクロメートルからナノメートルレベルへ急速に展開し，それに伴い従来の薄膜やリソグラフィ技術に加え，ナノ粒子形成や自己組織化といった新しい技術展開が進んでいる．またその応用も環境・エネルギーからバイオ・医療まで広範囲にわたっており，今後さらに拡大していくと予想される．本シンポジウムではマイクロメートルからナノメートルまでのサイズの微細構造を有する材料・デバイスの形成，及びそれらの応用技術を中心テーマとして扱う．具体的には、薄膜，微粒子等の材料作製から微細構造・デバイス形成、評価技術，加えてそれらを応用するシステム技術についても討論する場としたい．

[1I16] 窒化ガリウム加工基板に対する選択的光電気化学エッチングの検討

○渡久地 政周[1]、武田 健太郎[1]、佐藤 威友[1]（1. 北海道大学　量子集積エレクトロニクス研究センター）

15:30 ～　15:45

[1I17] 遷移金属元素を導入した ZnO系ナノポーラス膜の作製

○森 哲也[1]、品川 勉[1,2]、伊﨑 昌伸[1]（1. 豊橋技術科学大学、2. 大阪産業技術研究所）

15:45 ～　16:00

[1I18] 異径孔を有するポーラスアルミナの形成とナノファイバー連続紡糸への応用

○古賀 あかね[1]、柳下 崇[1]、益田 秀樹[1]（1. 首都大都市環境）

16:00 ～　16:15

[1I19] 酸化チタンナノチューブの成長に及ぼす Naと合成温度の影響

○大橋 永護[1]（1. 金沢工業大学大学院）

16:15 ～　16:30

[1I20] 金ナノ粒子/セルロースナノファイバを用いたフレキシブル電極の特性評価

○齊藤 真希[1]、富山 智大[1]、椎木 弘[1]（1. 阪府大院工）

16:30 ～　16:45

©公益社団法人 電気化学会

1I16

窒化ガリウム加工基板に対する選択的光電気化学エッチングの検討

○渡久地 政周[1]，武田 健太郎[1]，佐藤 威友[1]（1.北海道大学 量子集積エレクトロニクス研究センター）

The Study of Selective Photo-Electrochemical Etching on Patterned Gallium Nitride Substrates

Masachika Toguchi,[1] Kentaro Takeda,[1] and Taketomo Sato[1] (Research Center for Integrated Quantum Electronics, Hokkaido Univ.[1])

１．背景・目的

窒化ガリウム（以下、GaN）はシリコンや他の化合物半導体にはない優れた材料物性を有しており、光・電子デバイス応用に向けた結晶成長技術やプロセス技術の開発が精力的に進められている。近年、光電気化学（PEC）エッチング技術は、これまで主流だったドライエッチング法にはない特有の低損傷性と制御性から、窒化物半導体加工プロセスとして注目され始めてきた [1]。本研究では、n 型 GaN 基板に対し基礎吸収端外の長波長光を利用した局所的 PEC 反応の制御とその微細加工応用について検討を行った。

２．実験条件

試料には、n 型自立 GaN 基板上に結晶成長した n-GaN 層($N_D = 5\times10^{16}$ cm^{-3})を用いた。はじめに、リン酸塩緩衝液(PBS)中で、試料表面に基礎吸収端（λ = 365nm）より長波長（λ = 400, 390, 380 nm）の光を強度 5 mW/cm^2 で照射しながら、電流―電圧特性を評価した。次に、誘導結合型反応性イオンエッチング(ICP-RIE)を用いて試料表面に初期加工を施した後、硫酸とリン酸の混合溶液中で、10 V の電圧を印加しながら波長 380 nm の光を 3600 s 間照射し、その反応表面を走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。

３．結果および考察

光電流―電圧特性を図 1 に示す。電解液／半導体界面の電位障壁のため、暗中では陽極電流は観測されなかった。一方、λ = 380 nm の光照射時には電流密度 μA/cm^2 オーダーの光電流が観測され、電流値には強い電圧依存性が見られた。また高電圧印加時には、λ = 390 nm の光照射条件においても、明瞭な光電流を観測した。電流値の光波長依存性および電圧依存性を解析した結果、今回得られた光電流−電圧特性は Franz-Keldysh（F-K）効果が強く関与していると考えられる [2]。F-K 効果は、半導体に高電界が印加された際、電子の波動関数が禁制帯中に浸み出し、基礎吸収端が長波長側へシフトする現象である(図 2)。今回のケースでは、電圧印加により半導体/溶液界面に大きな空乏層電界が発生し、F-K 効果により長波長光（λ = 390, 380 nm）の吸収係数が増大したと考えられる。次に、n 型 GaN 基板表面に、ICP-RIE により図 3 (a) に示すような初期加工パターンを形成した。さらに、その基板に対して、380 nm 光を 3600 s 照射したところ、図 3 (b) に示すように初期加工構造の溝となる部分のみに選択的に深い孔が形成された。これは、加工構造の溝となる部分に高い電界が集中し、F-K 効果により長波長光（λ = 380 nm）が吸収され、局所的な PEC エッチングが進行したものと考えられる。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP16H06421, JP17H03224 の助成を受けたものです。

(1) F.Horikiri, Y.Narita, and T.Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 086502 (2018).
(2) A.Cavallini *et al.*, *Nano Lett.* **7,** 7 (2007).

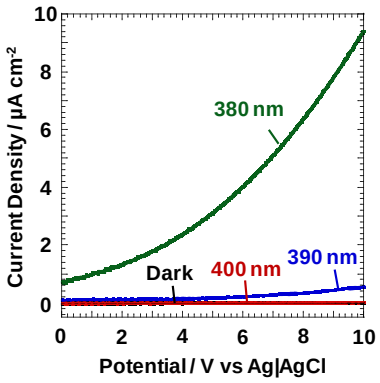


Fig.1. Photo-current voltage characteristics.

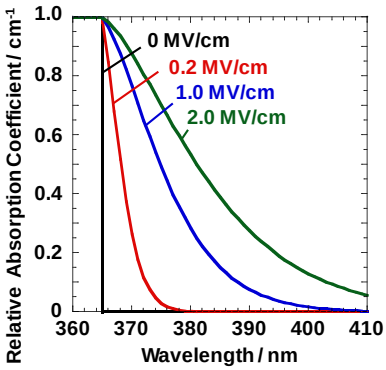


Fig.2. Theoretical absorption coefficient under high-electric field (Franz-Keldysh effect).

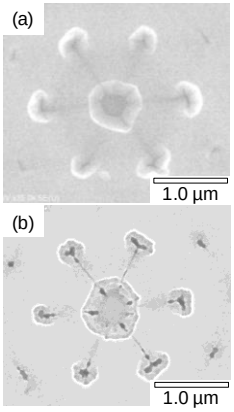


Fig.3. SEM images of patterned GaN (a) before (b) after 380 nm illumination.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I17

遷移金属元素を導入した ZnO 系ナノポーラス膜の作製

○森　哲也[1]，品川　勉[1,2]，伊崎 昌伸[1](豊橋技術科学大学[1]，大阪産業技術研究所[2])

Preparation of ZnO-based nanoporous films incorporating transition metals

Tetsuya Mori,[1] Tsutomu Shinagawa,[1,2] and Masanobu Izaki[1] (Toyohashi Univ.,[1] ORIST[2])

1．目的

酸化物ナノポーラス材料は，外部アクセス可能な大きな表面積を有することから，太陽電池や二次電池，光水分解などのエネルギーデバイス用電極材料として注目されており，その簡便な作製法のひとつに，層状水酸化物の加熱分解がある．硝酸亜鉛水酸化物(ZHN, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$)は，Fig. 1 に示すような層状水酸化物の一種であり，加熱分解(250°C 以上)して n 型透明半導体 酸化亜鉛(ZnO)を生成する．

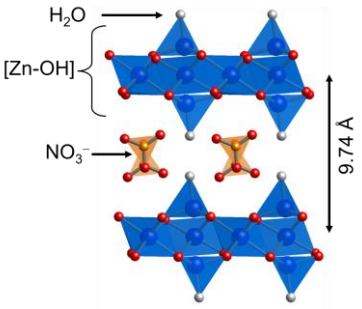


Fig. 1 Crystal diagram of layered zinc hydroxynitrate (ZHN).

最近我々は，水溶液電解析出法を用いてファセットの明瞭な ZHN 粒子を基板上に結晶成長させ，これを加熱処理するとナノポーラス ZnO が得られることを報告した[1)]．ZHN はアニオン交換だけでなく，カチオン(金属)交換反応も示すことが報告されており[2)]，遷移金属(M)を導入した M-ZHN を前駆体とすることで，Zn-M-O から構成されるナノポーラス酸化物材料の作製が期待できる．そこで本研究では，遷移金属として Ni と Co を導入した ZnO 系ナノポーラス膜の形成について検討を行った．

2．実験

【ZHN の電解析出】$Zn(NO_3)_2$–$NaNO_3$ 水溶液を電解液(75°C)とし，Sn-In_2O_3 膜付ガラス基板(ITO 基板)を作用極(カソード)，Zn を対極とした定電流電解(0.2 mA/cm^2)で析出した．【遷移金属の導入とナノポーラス酸化物への変換】ZHN/ITO 基板を $NiCl_2$ および $CoCl_2$ 水溶液に室温で 0.5~2 h 浸漬し，M-ZHN/ITO (M = Ni, Co)を得た．これを大気中 550°C で 1 h 加熱処理して酸化物に変換した．【評価】得られた析出物の結晶構造、析出形態、化学組成を X 線回折(XRD)，走査電子顕微鏡(FESEM)，X 線光電子分光法(XPS)で評価した．

3．結果および考察

ITO 基板上に電解析出した ZHN は約 2.5 μm の四角板状粒子であった．遷移金属導入後も粒子形状に大きな変化はない一方で，Ni，Co の存在が XPS 分析でそれぞれ確認できた．加熱処理後の M-ZHN/ITO (M = Ni, Co)の FESEM 像を Fig. 2 に示す．元の板状形状を維持した状態で直径約 50 nm の球状粒子から構成されるナノポーラス構造が両試料で確認できた．これら二つの試料の XRD パータンを Fig. 3 に示す．検出された回折ピークは ZnO または ITO 基板に帰属されたことから，得られたナノポーラス酸化物は、Ni，Co が ZnO に置換固溶した$(Zn_xNi_{1-x})O$，$(Zn_xCo_{1-x})O$ であると示唆された．

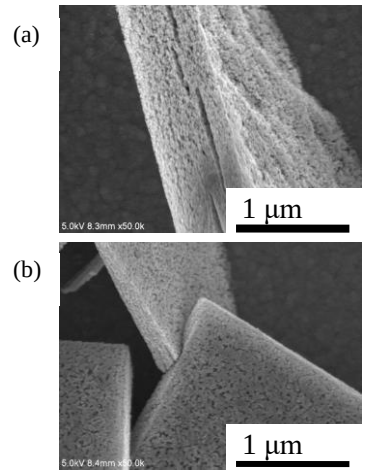


Fig. 2. FESEM images of (a) Ni-ZHN and (b) Co-ZHN samples heat-treated at 550 °C.

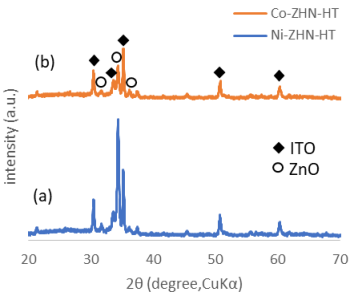


Fig. 3. XRD patterns of (a) Ni-ZHN and (b) Co-ZHN samples heat-treated at 550 °C.

参考文献

(1) 品川，渡辺，谷，千金，電気化学会第 85 回大会 2L01 (2018).
(2) W. Stählin and H. R. Oswald, *J. Solid State Chem.*, **3**, 256 (1971).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I18

異径孔を有するポーラスアルミナの形成とナノファイバー連続紡糸への応用

○古賀あかね，柳下 崇，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of Anodic Porous Alumina with Modified Structures and Its Application to Continuous Spinning of Polymer Nanofibers.

Akane Koga, Takashi Yanagishita, 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，様々な応用が期待できる機能性材料である．ポリマーナノファイバーに基づく各種機能性デバイスの性能は，ファイバー径に依存して変化することから，直径の制御されたポリマーナノファイバーの形成が重要となる．ポリマーナノファイバーの作製法については，これまでにも，エレクトロスピニング法をはじめ様々な手法が報告されてきているが，50nm以下の微細なファイバー形成においては，既存の手法では直径制御性に課題がある．我々は，これまでに，ポーラスアルミナを口金とした連続紡糸によるポリマーナノファイバーの形成について検討を進めてきた[1]．本手法は，ポーラスアルミナの細孔径によって得られるファイバー径の制御が可能であるため，比較的容易に直径が制御されたポリマーナノファイバーを形成することができる．また，ポーラスアルミナの細孔径はシングルナノメーターサイズまで微細化が可能であるため，本プロセスは極微細なポリマーナノファイバーの形成手法として有望である．本研究では，極微細なファイバー形成に適したポーラスアルミナ口金構造の最適化，更には湿式紡糸によるナノファイバー形成について検討を行った．

２．実験 本検討では，微細なファイバー紡糸を行うためのポーラスアルミナ口金の構造として，異径孔の形成について検討した．口金として機能する微細孔からなるポーラスアルミナ層を形成した後，陽極酸化電圧を高電圧に変更して引き続き陽極酸化を継続し大孔径のポーラス層を形成した．これにより，表面部のみ微細な細孔を有する異径孔ポーラスアルミナを得た．その後，Al 地金からの剥離，スルーホール処理を施し紡糸用の口金とした．得られた口金の溶液透過性能は，様々な圧力条件下で蒸留水の透過試験を行い評価した．図1には，ポーラスアルミナ口金を用いたポリマーナノファイバーの紡糸実験の概要図を示す．ポリアクリルニトリルを N, N-ジメチルホルムアミドに溶解し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ポリマーナノファイバーを作製した．

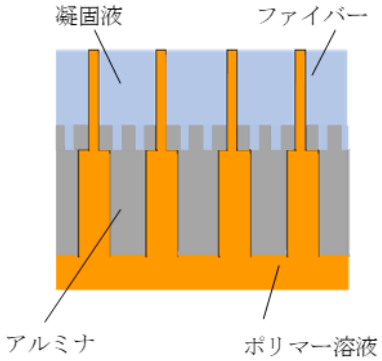


図 1 紡糸実験の概要図

３．結果および考察 図 2 に，本検討で作製したアルミナ口金の断面 SEM 像を示す．細孔径の異なるアルミナが積層した構造を有していることが観察された．ポーラスアルミナメンブレンの透過特性評価より，構造の最適化を行うことで，口金として機能する細孔直径を微細化しても高い溶液透過性能を有するメンブレンの形成が可能であることがわかった．図 3 に，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，直径 19 nm の微細なファイバーが観察された．

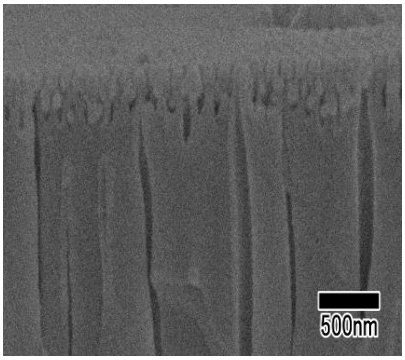


図 2 異径孔を有するポーラスアルミナ

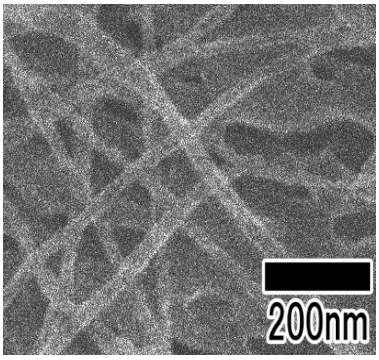


図 3 ポリマーナノファイバー

[1] 高井，柳下，益田，2015 年電気化学秋季大会, 2A21 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I19

酸化チタンナノチューブの成長に及ぼす Na^+ と合成温度の影響

○大橋永護，前田正彦（金沢工業大学大学院）

Effects of Na^+ concentration and temperature on titanium oxide nanotube synthesis

Eigo Ohashi and Masahiko Maeda (Kanazawa Institute of Technology)

１．目的

ナノチューブは筒状の微細構造を持ち、筒の太さがナノメートルサイズの広い表面積と高い結晶性、配向性を持つことが特徴であるナノ構造であり、酸化チタンナノチューブ (TNT) は光触媒材料、水素センサー、色素増感太陽電池の電子輸送層としての応用に大きな期待がもたれている(1)。

本研究では酸化チタンの光触媒活性向上を目的として TNT を水熱合成法で作製した。水熱合成法では、水酸化ナトリウム水溶液濃度と熱合成温度によって TNT の形状が変化すると考えられるため、TNT の成長に及ぼす Na イオン濃度と合成温度の効果を明らかにすることを目的とした。

２．実験

TNT の水熱合成は以下の手順に従った。

(1) 市販のアナターゼ型酸化チタン粉末（ST-01；石原産業）を所定の濃度 (2.5 mol/L ~ 15 mol/L)の水酸化ナトリウム中で撹拌する。

(2) 電気炉を用いて設定温度 110ºC ~ 160 ºC、20 時間熱合成を行う

(3) 電気炉から取り出した後、ドラフト内でろ過する

(4) ろ過した生成物を 1L の純水で洗浄し、ドラフト内で自然乾燥する

(5) 乾燥または結晶性を高めるため、電気炉を用いて 100 ºC で 10 時間アニール処理を行う

使用した酸化チタン粉末は 2.0 g、水酸化ナトリウム量は 20 mL である。使用した粉末は H-Ti-O 系の酸化チタンであるが、水熱合成中に H と Na の置換により、Ti-O 間が剥離しスクロールすることでナノチューブが形成されると考えられる。

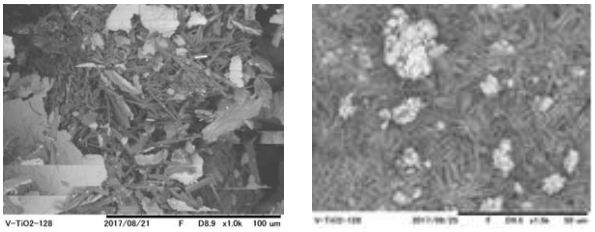
３．結果および考察

3.1 水酸化ナトリウム濃度の効果

水熱合成で作製した試料を SEM により観察した結果、NaOH 濃度が 2.5 mol/L ~ 7.5 mol/L の範囲では TNT の生成は見られなかった。一方、10 mol/L 以上の場合には TNT を観察することができた。ナトリウム濃度が低い場合には Na イオンが Ti-O 層に入り込むことができずに剥離反応が生じなかったためと考えられる。このことから酸化チタンのナノチューブ化には 10 mol/L 以上の水酸化ナトリウム溶液を用いる必要であることがわかった。

3.2 熱合成温度の効果

水熱合成中の TNT の反応過程は、初めに酸化チタン粒の表面が剥離し、酸化チタンナノシートが生成し、その後、シートがスクロールすることによりナノチューブが生成すると考えられている。図 1 に、10 mol/L の水酸化ナトリウム溶液中で、合成温度 120 ºC および 160 ºC で作製した TNT の SEM 画像を示す。



(a) 合成温度 120 ºC　　(b) 合成温度 160 ºC

図 1 作製した TNT の SEM 画像

熱合成温度 120 ºC では長さ 10 μm ~ 30 μm 程度のチューブ構造が観察できた。一方、160 ºC ではほぼ 10μm 程度のチューブ構造が観察できた。120 ºC では剥離したナノシートが成長しながらチューブ構造に変化するのに対して、160 ºC ではシートが剥離すると同時にチューブ構造が形成されたと考えられる。EDX による組成分析より熱合成温度が高くなるとともにナトリウム原子濃度が高くなっていることから、合成温度が高い場合には溶媒中でイオンや分子が拡散しやすく、シートがスクロールする速度が速くなっていると考えられる。

参考文献：

(1) M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, and Y. Yoshikawa, Chem. Lett., **29**, 942 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I20

金ナノ粒子/セルロースナノファイバを用いたフレキシブル電極の特性評価

○齊藤真希，富山智大，椎木　弘（阪府大院工）

Characteristic evaluation of flexible electrode using gold nanoparticles/cellulose nanofiber

Maki Saito, Tomohiro Tomiyama, and Hiroshi Shiigi (Osaka prefecture Univ.)

１．目的

近年，金属やカーボンをはじめとするナノ材料を用いた研究が広く展開されている。特に金ナノ粒子は高い発色性や化学安定性を持つことに加えて，合成や表面修飾が容易であることから，様々な分野で応用されてきた。一方で，植物や微生物から得られるセルロースナノファイバ（CNF）はセルロース鎖が相互に水素結合して形成されたミクロフィブリルからなる束状構造を持つ。軽量でありながら高い機械強度や柔軟性を持つなど優れた特性を有していることから，新たな機能材料として注目されている。本研究グループでは，金ナノ粒子と CNF を複合することにより新しい材料を開発した。この材料の電気化学特性について詳細に調べた。

２．実験

クエン酸ナトリウム水溶液にテトラクロロ金（III）酸四水和物を加え，80 ℃で 20 分間撹拌することで金ナノ粒子（粒径 30 nm）分散液を得た。金ナノ粒子と CNF を混合して得られた複合液をろ過し，乾燥することで複合膜を得た。複合膜の金含有量を熱分解/質量分析計を用いて見積もった。直流四端子法により複合膜の電気抵抗測定を行い，比抵抗率を算出した。複合膜を作用極，対極に白金コイル，参照極を Ag|AgCl とした電極系を用いて，フェリシアン化カリウム溶液中でサイクリックボルタンメトリ（CV）を行った。

３．結果および考察

CNF 懸濁液は乳白色であり，メンブレンフィルター上に得られたセルロース膜は白色であった。完全に乾燥することでメンブレンフィルターから自立性の膜として剥離することが可能であった。金ナノ粒子分散液と CNF 懸濁液からなる混合液は赤色を呈し，典型的な金ナノ粒子の分散液として得られた。吸引ろ過によりメンブレンフィルター上に得られた膜は金体積占有率に基づく着色を示した。金体積占有率 1 vol%以下の複合膜は赤色，2 vol%以上では黒色の膜が得られた。いずれの場合も乾燥することで自立性の複合膜を得ることが可能であった。一般に溶液中で分散した金ナノ粒子は赤色を呈し，凝集に伴い青色に変化，さらに黒色沈殿を生じることが知られている。このことから，金体積占有率が 1 vol%以下では複合膜において金ナノ粒子が分散していることが明らかになった。電気抵抗測定を行ったところ，複合膜は絶縁性（1.7×10^{7} Ωcm）であった（Fig.1）。体積占有率の増加とともに比抵抗率は急激に減少し，2.5 vol%で半導体領域の比抵抗率（4.9×10^{4} Ωcm）は 11 vol%で導電領域に達した。13 vol%における比抵抗率は 3.5×10^{-6} Ωcm であり，金属的な導電性（金板 : 2.9×10^{-6} Ωcm）を示した。さらに，引張強度を測定したところ，セルロース膜は 63 MPa，複合膜は 46 MPa，金板（膜厚 10 μm）は 6 MPa であった。複合膜を作用極としてフェリシアン化カリウム溶液中で CV 測定を行ったところ，得られたボルタモグラムにはフェリシアニドの酸化還元に基づく典型的な応答が見られた。この複合膜を用いたグルコースセンシングについても検討した。

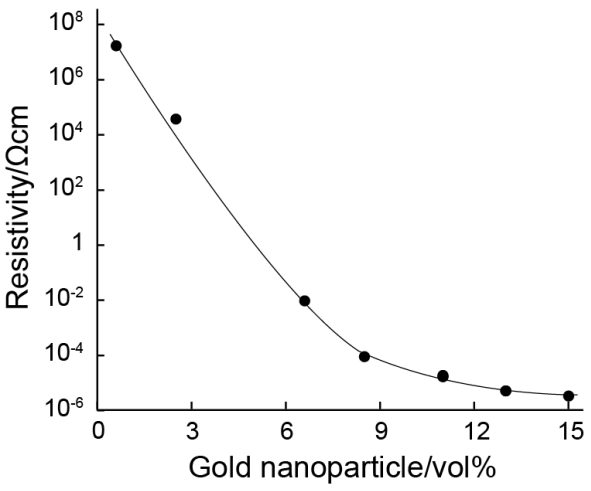


Fig.1 Resistivity of AuNPs/CNF film

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション1

2018年9月25日(火) 10:00 ～ 11:00 K会場 (205教室)

[1K01] イオン空孔層中でのイオン空孔の運動

○青柿 良一[1,2]、杉山 敦史[3,4,2]、三浦 誠[5]、押切 剛伸[6]、三浦 美紀[7]、森本 良一[8]、茂木 巖[9]、高木 智士[10]、山内 悠輔[2,11] （1. 職業能力開発総合大学校、2. 物質・材料研究機構、3. 吉野電化工業株式会社、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、5. 北海道職業能力開発大学校、6. 山形県立産業技術短期大学校、7. ポリテクセンター君津、8. 埼玉県産業技術総合センター、9. 東北大学金属材料研究所、10. 福島大学共生システム理工学研究科、11. Univ. of Queensland）

10:00 ～ 10:15

[1K02] 各種電解質溶液中でのイオン空孔衝突半径の測定

○杉山 敦史[1,2,3]、三浦 誠[4]、押切 剛伸[5]、森本 良一[6]、浅沼 美紀[7]、逢坂 哲彌[2]、茂木 巖[8]、山内 悠輔[3,10]、青柿 良一[3,9] （1. 吉野電化工業株式会社、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 物質・材料研究機構、4. 北海道職業能力開発大学校、5. 山形県立産業技術短期大学校、6. 埼玉県産業技術総合センター、7. ポリテクセンター君津、8. 東北大学金属材料研究所、9. 職業能力開発総合大学校、10. University of Queensland）

10:15 ～ 10:30

[1K03] 循環型 MHD電極におけるイオン空孔による酸素発生抑制効果

○三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3,4,5]、髙木 智士[6]、森本 良一[7]、茂木 巖[8]、三浦 美樹[9]、山内 悠輔[5,10]、青柿 良一[11,5] （1. 北海道職業能力開発大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業株式会社、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、5. 物質・材料研究機構、6. 福島大学共生システム理工学研究科、7. 埼玉県産業技術総合センター、8. 東北大学金属材料研究所、9. ポリテクセンター君津、10. Univ. of Queensland、11. 職業能力開発総合大学校）

10:30 ～ 10:45

[1K04] 垂直 MHD流れにおける磁気エッチング効果の検討

○押切 剛伸[1]、高木 智士[2]、浅田 隆志[2]、三浦 誠[3]、杉山 敦史[4,5]、茂木 巖[6]、青柿 良一[7,8] （1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 福島大学共生システム理工学研究科、3. 北海道職業能力開発大学校、4. 吉野電化工業株式会社、5. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、6. 東北大学金属材料研究所、7. 職業能力開発総合大学校、8. 物質・材料研究機構）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1K01

イオン空孔層中でのイオン空孔の運動

○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[10,11]
（職業大[1], 吉野電化工業[2], 早大ﾅﾉ･ﾗｲﾌ創新研究機構[3], 北海道能開大[4], 山形産技短大[5], ﾎﾟﾘﾃｸｾﾝﾀｰ君津[6], 埼玉県産業技術総合ｾﾝﾀｰ[7], 東北大金研[8], 福島大学大学院共生ｼｽﾃﾑ理工学研究科[9], 物質･材料研究機構[10], Univ. of Queensland[11]）

Motion of Ionic Vacancy in Vacancy Layer
R. Aogaki[1,10], A. Sugiyama[2,3,10], M. Miura[4], Y. Oshikiri[5], M. Miura[6], R. Morimoto[7], I. Mogi[8], S. Takagi[9], Y. Yamauchi[10,11] (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 Industrial Technology Center[7], IMR, Tohoku Univ.[8], Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology[9], National Institute for Materials Science[10], Univ. of Queensland[11])

１．目的 電極反応の副生成物であるイオン空孔は等エントロピー粒子として溶液中を他の溶媒分子とは相互作用しないで移動する．その結果，液体中にもかかわらずイオン空孔は理想気体分子としてふるまうことになる．ここではイオン空孔層中のイオン空孔の運動の様子を理論的に解説する．

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から，電極反応では副生成物としてイオン空孔が生じることがわかった．さらにイオン空孔が特異吸着イオンとしてプロトン同様に銅デンドライト生成を促す働きをもつことが示された[1]．イオン空孔は電子移動に伴う運動量と電荷の保存則を満たすために生み出される[2]．一般に溶媒中に導入された裸の電荷は不安定であり溶媒和することで安定化するが，その際放出されるエネルギーからエントロピーが生成する．イオン空孔の場合はこのエネルギーを真空部分の膨張仕事に使うためにエントロピー生成がない．その結果，溶媒和イオン空孔は図1に示すように，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構造をとるようになる．また，溶媒和においてエントロピー生成がないのでイオン空孔は他の溶媒分子と相互作用をしない．これが激しい分子衝突にもかかわらずイオン空孔の寿命が1秒と異常に長い[3]理由となる．また，イオン空孔形成にエントロピー生成を伴わないことから移動に際し摩擦抵抗を受けないことが結論される．実際に図2に示す気体分子運動論の気体分子衝突モデルを用いてイオン空孔衝突実験の結果を解析すると，溶液中でイオン空孔は完全気体分子としてふるまうことがわかる。即ち，実験から一価と二価のイオン空孔衝突半径はそれぞれ 0.70 nm，0.45 nm と求まるが，これは溶媒和イオン空孔半径の理論計算値 0.65 nm，0.32 nm とそれぞれよい一致を示す．またイオン空孔の速度は 1 mms^{-1} 程度となり通常の溶媒分子と同程度であり，その結果，ドリフト速度の指標である拡散係数はいずれも 10^{-10} m^2s^{-1} 程度となり，通常の溶媒分子と同様の運動をする．

(1) M. Miura et al, *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017).
(2) R. Aogaki et al, *Sci. Rep.*, **6**, 28927 (2016).
(3) A. Sugiyama et al, *Sci. Rep.*, **6**, 19795 (2016).

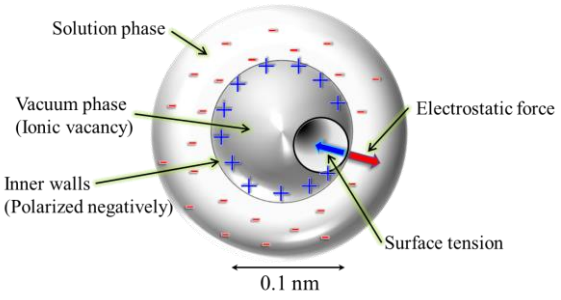


Fig. 1 Steady-state ionic vacancy.

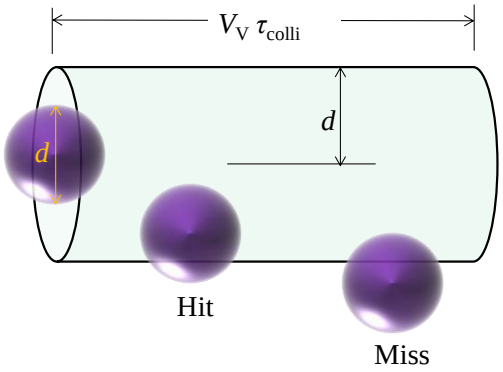


Fig.2 Collision probability of perfect gas molecules. V_V, speed of vacancy, d, collision diameter; τ_{colli}, collision interval.

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(18H0051)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．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K02

各種電解質溶液中でのイオン空孔衝突半径の測定

○杉山敦史[1,2,3]，三浦 誠[4]，押切剛伸[5]，森本良一[6]，浅沼美紀[7]，
逢坂哲彌[2]，茂木 巖[8]，山内悠輔[3,9]，青柿良一[3,10]
（吉野電化工業[1]，早大ﾅﾉ･ﾗｲﾌ創新研究機構[2]，物材･材料研究機構[3]，北海道能開大[4]，山形産技短大[5]，
埼玉県産業技術総合ｾﾝﾀｰ[6]，ポリテクセンター君津[7]，東北大金研[8]，Univ. of Queensland[9]，職業大[10]）

Measurement of the Collision Radius of Ionic Vacancy in Various Electrolyte Solutions
Atsushi Sugiyama,[1,2,3] Makoto Miura,[4] Yoshinobu Oshikiri,[5] Ryoichi Morimoto,[6] Miki Asanuma,[7]
Tetsuya Osaka,[2] Iwao Mogi,[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 Science,[3] Hokkaido Polytechnic College,[4] Yamagata College of Industry and Technology,[5] Saitama Industrial Technology Center,[6] Polytechnic Center Kimitsu,[7] IMR, Tohoku Univ.,[8] Univ. of Queensland,[9] Polytechnic Univ.[10])

１．目的　磁場中に同心円状に置かれた一対の円筒電極からなるサイクロトロン電極（Cyclotron MHD electrode，CMHDE）上で生成されたイオン空孔は，MHD 流れにより電解液とともに円筒電極周囲を回転する．この回転によりイオン空孔同士の衝突が起こり，イオン空孔は新たな運動量を獲得する．この衝突過程を用いて代表的な電解質溶液中でのイオン空孔の衝突半径を測定した結果を報告する．

２．理論　今までに垂直磁場の下で電極反応を行った場合，酸素・水素発生反応とは無関係に電解質溶液由来の溶存気体入りのマイクロバブルの発生が確認され，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を報告してきた[1]．溶媒和したイオン空孔は 0.1 nm 程度の分極した真空部分の周りをイオンの雲が覆う構造を持つ．周囲の溶液粒子と 1 秒間に 10^{10} 回もの衝突を繰り返すにも関わらず，その寿命は非常に長い（1 秒）[2]．これはイオン空孔が完全気体分子として振る舞うことを意味する．このため CMHDE を用い空孔の運動量変化を測定することで，イオン空孔の衝突半径を実験的に決定することができる．図 1 は，計算によって求めた 100 molm^{-3} の塩化カリ溶液と硫酸溶液中での 1 価と 2 価のイオン空孔の寸法を比較した結果を示す．イオン強度が異なるために同じ溶液濃度にも関わらず塩化カリ溶液と硫酸溶液ではイオンの雲の厚さが異なる．分厚いイオンの雲は空孔衝突時に大きな影響を与えることが考えられる．

３．実験と結果　それぞれ 100 molm^{-3} 硫酸銅と塩化カリを支持塩とする溶液中で白金と銅の CHMDE を用いてフェリフェロ酸化還元反応（1 価空孔生成）と $CuSO_4$ あるいは $CuCl_2$ からの銅電析（2 価空孔生成）を行った．磁場印加装置は東北大金研の 15 テスラ超伝導磁石を使用した．図 2 は測定した衝突半径 r_v を衝突効率 γ に対してプロットした結果である．分厚いイオンの雲に包まれた小さい核からなる 1 価空孔（KCl）は衝突効率が増すと衝突半径は大きく変動する．一方，薄いイオンの雲に包まれた大きな核からなる 2 価空孔（H_2SO_4）は一定値をとり理論値に一致する．分厚いイオンの雲に包まれた大きな核からなる 2 価空孔(KCl）の場合は 1 価空孔（KCl）ほどの変動は示さずほぼ一定の値をとる．

(1) R. Aogaki et al, *Sci. Rep.*, **6**, 28927 (2016). (2) A. Sugiyama et al, *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重点研究課題（18H0051）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．

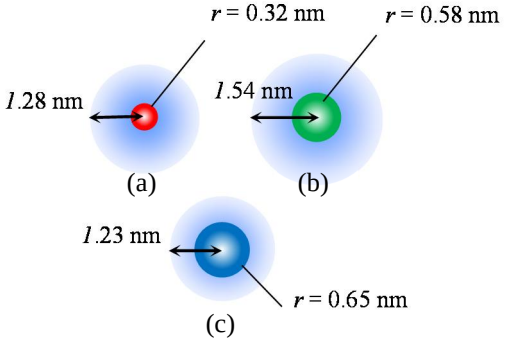


Fig. 1 Comparison of the sizes of vacancy core and ionic cloud in KCl and H_2SO_4 100 molm^{-3} solutions.
(a) –1 charge (KCl), (b) –2 charges (KCl),
(c) –2 charges (H_2SO_4).

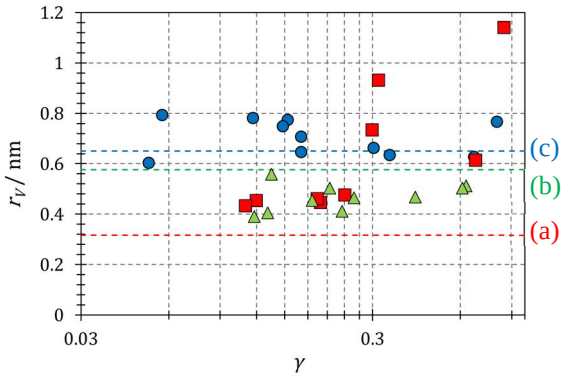


Fig. 2 Collision radius vs. collision efficiency.
■ –1 charge (KCl) and (a) its theoretical value,
▲ –2 charges (KCl) and (b) its theoretical value,
● –2 charges (H_2SO_4) and (c) its theoretical value.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K03

循環型 MHD 電極におけるイオン空孔による酸素発生抑制効果

○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[9,10]，青柿良一[9,11]
（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･ﾗｲﾌ創新研究機構[4]，福島大学大学院共生ｼｽﾃﾑ理工学研究科[5]，埼玉県産業技術総合ｾﾝﾀｰ[6]，東北大金研[7]，ﾎﾟﾘﾃｸｾﾝﾀｰ君津[8]，物質･材料研究機構[9]，Univ. of Queensland[10]，職業大[11]）

Suppression of Oxygen Evolution by Ionic Vacancy in a Circulation-Type MHD Electrode

M. Miura[1], Y. Oshikiri[2], A. Sugiyama[3,4,9], S. Takagi[5], R. Morimoto[6], I. Mogi[7], M. Miura[8], Y. Yamauchi[9,10], R. Aogaki[9,11]
(Hokkaido Polytechnic College[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], Yoshino Denka Kogyo, Inc.[3], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation[4], Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology[5], Saitama Industrial Technology Center[6], Tohoku Univ[7], Polytechnic Center Kimitsu[8], National Institute for Materials Science[9], Univ. of Queensland[10], Polytechnic Univ.[11])

1. 目的　垂直磁場中の電極反応では竜巻状の溶液回転運動（垂直 MHD 流れ）が生じ、電極周辺から中心に向かう流れが生じるために、電極表面では反応副生物のイオン空孔から生じたマイクロバブルが観察される[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反対電荷をもったイオンの雲で包まれた構造をとり、電子移動の際の運動量と電荷の保存則から生み出される．イオン空孔の寿命は 1 秒程度だが、イオン空孔同士の衝突により生成する長寿命のナノバブルは電極活性点に強い特異吸着性を示し結晶成長を抑制する．その結果、水素分子とは無関係にナノバブルによる銅のデンドライト成長が生じる（磁気デンドライト効果）[2]．

一方、平行磁場中で作動する MHD 電極を狭い容器に閉じ込めて溶液とともにイオン空孔を循環させることで、高濃度のイオン空孔を含む溶液を作ることができる。この循環型 MHD 電極（Circulation-Type MHD Electrode、C-MHDE）を用いて銅のアノード溶解における酸素発生反応を調べたところ、イオン空孔による強い酸素発生抑制効果を見出したので報告する．

2. 実験　図 1 に C-MHD 電極の構造を示す．この電極では高さ 10 mm、幅 5 mm、奥行き 22 mm の通路の側壁に縦 10 mm、横 20 mm、厚さ 1 mm の銅板をはめ込んである．照合極として直径 0.6 mm の銅線を用いた。また内径 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} H_2SO_4 を支持塩とする 300 molm^{-3} $CuSO_4$ 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．

3. 結果および考察　図 2 に 0 T と 2 T でのアノード電位掃引に対する電流応答を示す．0 T では電流はターフェル線に従って単調に増加し、0.5 V 付近でピークを描いた後、ほぼ一定値を取るが 1.7 V 付近で酸素発生による急激な増加を示した．一方、2 T の磁場のもとでは電流はターフェル線に沿って単調に増加してレンジオーバーした．図 3 では一定磁場中でのアノード電流掃引に対する電位応答を示す．0 T では電位はターフェル線に従って増加した後、0.4 A で急激に立ち上がり 1.6 V 付近の酸素発生電位をとるに至るが、2 T、10 T では掃引上限の電流 0.7 A まで酸素発生電位への移行は全く見られない．しかしながら、15 T では掃引途中で酸素発生電位への移行がみられ、その時の電流値は 2 回の測定で大きくばらついた．

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（18H0051）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, R. Aogaki, Y. Oshikiri, A. Sugiyama, R. Morimoto, M. Miura, I. Mogi, and Y. Yamauchi, *Electrochemistry*, **82**, 654 (2014).
(2) M. Miura, Y. Oshikiri, A. Sugiyama, R. Morimoto, I. Mogi, M. Miura, S. Takagi, Y. Yamauchi, R. Aogaki, *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017).

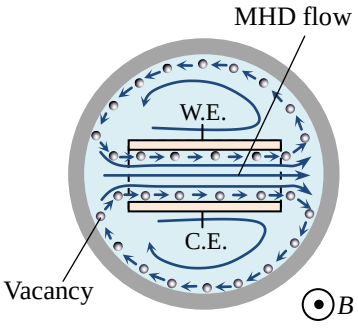


Fig.1 MHD electrode with vacancy circulation.

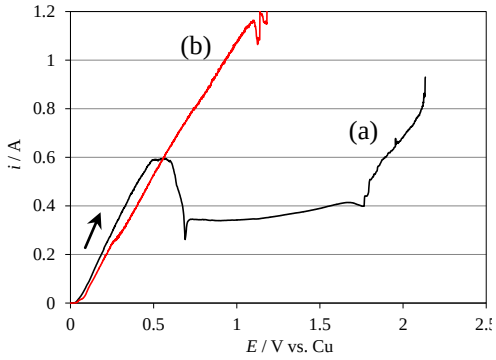


Fig. 2 Sweep potentiometry in copper anodic dissolution. a, 0 T; b, 2 T.

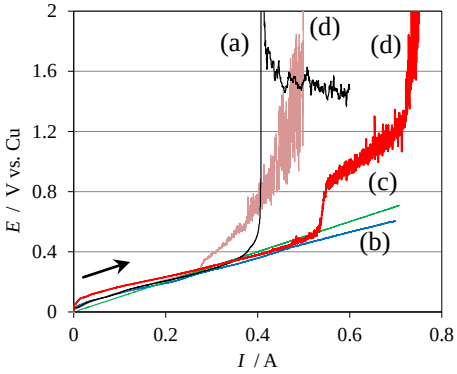


Fig. 3 Sweep amperometry in copper anodic dissolution. a, 0 T; b, 2 T; c, 10 T; d, 15 T.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K04

垂直 MHD 流れにおける磁気エッチング効果の検討

○押切剛伸 [1], 高木智士 [2], 浅田隆志 [2], 三浦 誠 [3], 杉山敦史 [4,5,10],三浦美紀 [6],森本良一 [7],
茂木 巖 [8], 山内悠輔 [10, 11], 青柿良一 [9,10]
(山形産技短大 [1], 福島大学大学院共生システム理工学研究科 [2], 北海道職業大 [3], 吉野電化工業 [4], 早大ﾅﾉ･ﾗｲﾌ創新研究機構 [5], ポリテクセンター君津 [6], 埼玉県産業技術総合センター[7], 東北大金研 [8], 職業大 [9],
物質･材料研究機構 [10], Univ. of Queensland[11])

Examination of Magneto-Etching Effect under Vertical MHD Flow

Y. Oshikiri [1], S. Takagi [2], T. Asada [2], M. Miura [3], A. Sugiyama [4, 5, 10], I. Mogi [8], Y. Yamauchi [10,11], R. Aogaki [9, 10]
(Yamagata College of Industry and Technology [1], Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology [2], Hokkaido Polytechnic College [3], Yoshino Denka Kogyo, Inc. [4], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation [5], Polytechnic Center Kimitsu [6], Saitama Industrial Technology Center [7] IMR, Tohoku Univ. [8], Polytechnic Univ.[9], National Institute for Materials Science [10] Univ. of Queensland[11])

1. 目的　垂直磁場中での電極反応では電極上部に微視的な渦流（マイクロおよびナノ MHD 流れ）を伴う竜巻状の溶液回転運動（垂直 MHD 流れ）が現れる．銅電析では微視的渦流がらせん転移を生成する現象を用いてキラルな光学活性触媒が作られる．実験的にもこれらの渦流による微視的運動が確認された[1]．すでに垂直 MHD 流れの中でイオン空孔から作られるマイクロバブルが観測されているが[2]、イオン空孔は 0.1 nm 程度の分極した真空部分をイオンの雲で覆った構造をとり運動量と電荷の保存則に従って生成する．マイクロバブルの発生は垂直 MHD 流れにより電極上にイオン空孔層が作られることを意味する．また微視的な渦流運動はこのイオン空孔層が完全に非粘性な状態をとることで初めて可能になる．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，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生じることが明らかになっている（磁気ピット効果）．しかしながらこの効果の詳細はいまだ不明である．そこでここでは磁気ピット形成における微視的渦流の役割について検討した。

２．方法　図 1 に垂直 MHD 流れの模式図を示す．大きな対極を持つ微小電極（垂直 MHD 電極）に垂直な磁場を加えると垂直 MHD 流れの巨視的回転が現れ、電極表面にイオン空孔層が作られる．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．この現象により磁場中でのアノード溶解電流の減少を調べることでイオン空孔層形成を確認できる．同時に生成する微視的渦流はあたかもドリルのように局所的な溶解を進行させると考えられる．実験では 500 molm^{-3} 硫酸を支持塩とする 75 molm^{-3} 硫酸銅溶液，垂直 MHD 電極は幅 2 mm のフリンジ付き直径 2 mm の銅電極，対極は垂直 MHD 電極から 30 mm 離して設置した直径 9 mm の銅板を用いた．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２に 10T 磁場とゼロ磁場での電位掃引によるアノード電流応答の差を示す．10T 磁場では垂直 MHD 流れにより物質移動が促進されるにも関わらず，過電圧 0 mV と 160 mV の間ではゼロ磁場よりも電流値の減少がみられ，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．高過電圧側での電流値回復現象はプラス電荷同士の静電反発からナノバブルの離脱が起こり、イオン空孔層が消失することを示している．図３にこの過電圧領域において形成された磁気ピットの SEM 画像を示す．直径 10 μm 程度のピットの底には微視的渦流によるとみられる同心円状の溶解パターンが存在する．

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（18H0051）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) I. Mogi, et al., *J. Electrochem. Soc.,* **164** (9), H584-H586 (2017).
(2) Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83**, No. 7, 549-553 (2015).

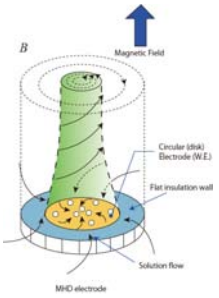


Fig. 1 Vertical MHD flow over a vertical MHD electrode

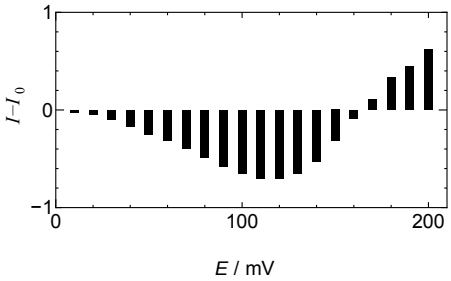


Fig. 2 Current response against overpotential at 10 T. I, current at 10T; I_0, current at 0T.

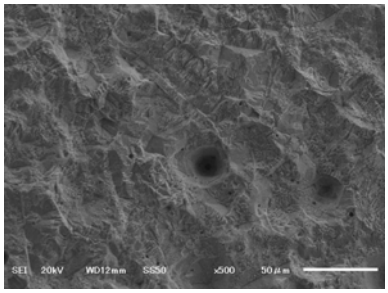


Fig. 3 Magneto-pits on copper anode formed at 10T.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション2

2018年9月25日(火) 11:00 ～ 12:00 K会場 (205教室)

[1K05] 垂直 MHD流れにおけるイオン空孔層の検討

○高木 智士[1]、押切 剛伸[2]、茂木 巖[3]、青柿 良一[4]、浅田 隆[1] （1. 福島大学、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 東北大学金属材料研究所、4. 職業能力開発総合大学校）

11:00 ～ 11:15

[1K06] 高静水圧下での電気化学測定

○西本 孝宣[1]、阿部 晃平[1]、福室 直樹[1]、山本 拓司[1]、前田 光治[1]、八重 真治[1] （1. 兵庫県立大学）

11:15 ～ 11:30

[1K07] ラネー合金をプラットフォームとした鉄系合金めっき電極のアルカリ水電解への応用

○今野 七月[1]、吉原 佐知雄[1] （1. 宇都宮大学大学院）

11:30 ～ 11:45

[1K08] ブーゼライト型マンガン酸化物薄膜のコーティングによる電気防食アノードの塩素発生抑制

○阿部 光[1]、小早川 民江[2]、岡田 拓弥[2]、中山 雅晴[2]、若林 徹[1] （1. 株式会社ナカボーテック、2. 山口大学大学院　創成科学研究科）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1K05

垂直 MHD 流れにおけるイオン空孔層の検討

○高木智士（D1）[1]，押切剛伸[2]，茂木 巖[3]，青柿良一[4,5]，浅田隆志[1]
(福島大学大学院共生システム理工学研究科[1]，山形産技短大[2]，東北大金研[3]，物質･材料研究機構[4]，職業大[5])

Examination of Ionic Vacancy Layer under Vertical MHD Flow
S. Takagi[1], Y. Oshikiri[2], I. Mogi[3], R. Aogaki[4,5], T. Asada[1] (Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Sciense and Technology[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], IMR, Tohoku Univ.[3], National Institute for Materials Science[4], Polytechnic Univ.[5])

１．目的　垂直磁場中では電極上部に竜巻状の回転運動（垂直 MHD 流れ）が現れる(図 1)．この流れは周辺溶液を巻き込んで電極中心に集めるので，電極中心から周辺に向かう流れを作る回転円盤電極の流れとは逆の働きをする．この流れにより電極上で生じたイオン空孔は電極上に集められイオン空孔層を形成する．イオン空孔は 0.1 nm 程度の分極した真空部分からなり反対電荷をもつイオンの雲が取り囲んだ構造をもち，電子移動における運動量と電荷の保存則から生み出される．イオン空孔の潤滑剤としての性質によりイオン空孔層は摩擦ゼロの流れを生み出す．その結果，銅電析においてマイクロ MHD 流れやナノ MHD 流れといった微視的回転運動を可能にする．これらの流れの存在は茂木らの CCD 観察により直接確認されており[1]，さらにキラルな渦流の性質を利用した高い光学活性を持つ電極触媒が作られている．しかしながら，垂直 MHD 流れの構造とイオン空孔層の関係は未だ不明である．そこでここでは電磁流体力学の解析から導かれる拡散電流式を実験的に検討することで，垂直 MHD 流れのもとで完全に非粘性なイオン空孔層が形成されることを明らかにする．

２．方法　円盤電極上の放射状の電流分布と垂直磁場により電極面に平行な回転運動が生じる．この回転の遠心力が中心方向の圧力を作りだす結果，電極表面上に中心に向かう流れを生み出す．

この時，電極面が摩擦面であるかすべり面であるかにより二種類の限界拡散電流式が求まる．すなわち，

$$I_i = L_i B C_s^2 \ for\ i = ri\ \ or\ \ fr \qquad (1)$$

ここで，添え字 *ri* と *fr* はそれぞれ摩擦面とすべり面を意味する．係数 L_i はそれぞれ以下のようになる．

$$L_{ri} = 0.406(z_m F)^2(\nu/D_m)^{-3/2}R^3\rho^{-1}\gamma^* \qquad (2)$$

$$L_{fr} = 0.752(z_m F)^2(\nu/D_m)^{-1}\varepsilon R^3\rho^{-1}\gamma^* \qquad (3)$$

ここで，B は磁束密度，C_s は濃度，z_m は電荷数，F は Faraday 定数，ν は動粘度，D_m は拡散係数，R は電極半径，ε は混合係数，ρ は密度，γ^*はセル定数である．すなわち，電流値が磁束密度 B の 1 乗と濃度 C_s の 2 乗に比例する関係からだけでは，両者の区別がつかない．そこで，実測値から求まる係数 L_i の値を理論値との比較を行った．同時にイオン空孔による立ち上がり電流の電位シフト（磁気デンドライト効果[2]）を調べた．

３．結果　図 2 に銅電析における磁束密度に対する電流プロットを示す．求まった L_i の実測値 4.1×10^{-8} A mol^{-2} m^6 T^{-1} に対して摩擦面の場合は同じ 4.1×10^{-8} Amol^{-2}m^{6}T^{-1} となり，すべり面の場合も空孔衝突効率が 0.44 の時同じ値をとるので両者に差はなくどちらの式が正しいか判定はできない．一方，図 3 における溶液濃度に対する立ち上がり電流の電位シフト(10 T と 2 T の電位の差)のプロットでは濃度増加とともに電位シフトが増加する．この結果から電極上にはイオン空孔層が形成されることが推定された．

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（18H0051）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) I. Mogi, et al., *J. Electrochem. Soc.,* **164** (9), H584-H586 (2017).
(2) M. Miura, et al., *Sci. Rep.,* **7**, 45511, 1-8 (2017).

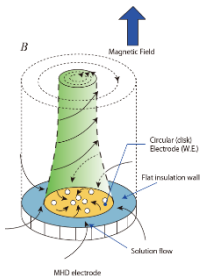


Fig. 1 Vertical MHD flow over a vertical MHD electrode

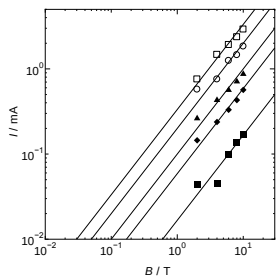


Fig. 2 Current vs. magnetic flux density plot in copper deposition.

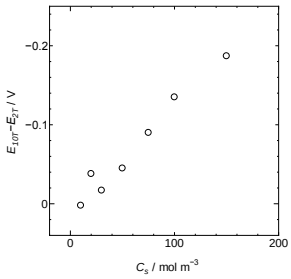


Fig. 3 Potential shift vs. concentration plot in copper deposition.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K06

高静水圧下での電気化学測定

○西本孝宣 [1]，阿部晃平 [1]，福室直樹 [1]，山本拓司 [1]，前田光治 [1]，八重真治 [1]（兵庫県立大 [1]）
Electrochemical measurement under high hydrostatic pressure
Takanobu Nishimoto,[1] Kohei Abe,[1] Naoki Fukumuro,[1] Takuji Yamamoto,[1] Koji Maeda,[1] and Shinji Yae[1]
(Univ. of Hyogo[1])

1．目的

高静水圧下での電析では、溶液の気体分子の溶解度が大きくなるために水素気泡の発生が抑制され、平滑なめっき膜が得られる [1]．我々は高静水圧下のめっき浴での電解について研究を行っており、本研究では高静水圧下で水分解によりあらかじめ水素分子を高濃度に溶解させた状態でめっきを行うことで、水素雰囲気がめっきに及ぼす影響を検討することを目的としている．本発表では、電解質溶液での水素発生について圧力がどのような影響を及ぼすかを知るため、高静水圧下で基本的な電気化学測定を行って検討した．

2．実験

Fig. 1 に高圧電解装置の概略図を示す．プランジャーポンプと圧力制御装置を用いて水を送り可動蓋を押すことで、容積 4 mL の電解セル内に最大 400 MPa の静水圧を印加することができる．浴温は恒温槽により 25 ℃に制御した．作用極と対極に白金板を用いた．密閉された高圧下の電解セル内では塩橋を用いることができないため、高圧下でも安定した電位を示す銀－塩化銀電極を参照極として用いた．電位の掃引速度は 50 mV/s とした．電解質溶液として pH を 1.0 に調整した塩酸を用い、常圧（0.1 MPa）から 50 MPa までの圧力において電気化学測定を行った．

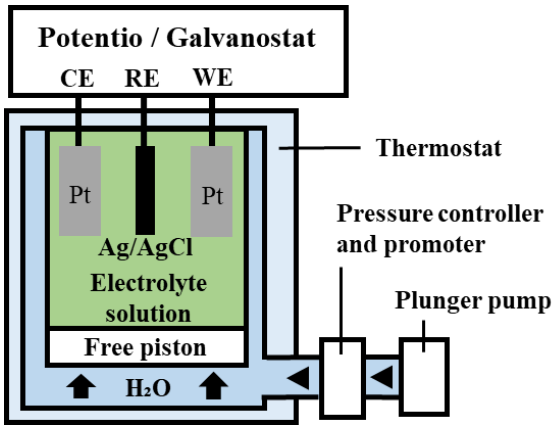


Fig. 1. Schematic illustration of high pressure electrolysis system.

3．結果

Fig. 2 に pH 1.0 の塩酸において各圧力で測定した電流－電位曲線を示す．常圧では-0.05 V vs. SHE 付近からカソード電流が確認され、高圧下でもカソード電流が立ち上がり始める電位は変化しなかった．いずれの圧力においても掃引回数に応じて電流が立ち上がり始める電位は卑に移動した．常圧では電流の増加に伴って水素気泡の発生が見られたが、高圧下では電流が増加しても気泡は確認されなかった．高圧下での電解後、圧力を低下させると気泡が見られたため、溶液への水素分子の溶解が確認された．各圧力における電流－電位曲線の一掃引目についてターフェルの式を用いて整理した結果、ターフェル勾配は常圧に比べて高圧下では小さな値を示したが、交換電流密度の圧力依存性は見られなかった．

高圧下で電気化学測定を行うことができたため、電解液の種類と測定条件を変化させ、電気化学反応への圧力の影響について解析する．

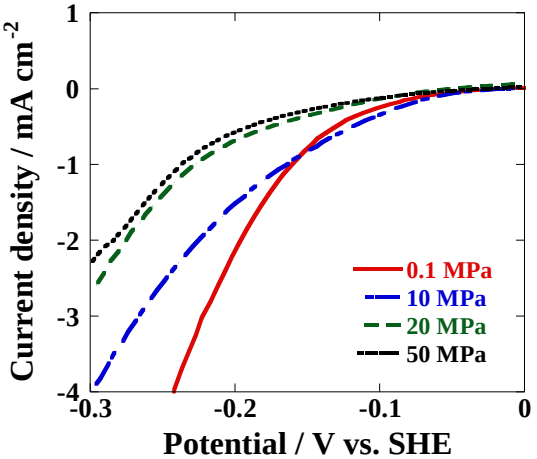


Fig. 2. Voltammograms on Pt substrate in hydrochloric acid (pH 1.0) under atmospheric pressure, 10, 20 and 50 MPa. Sweep rate is 50 mV/s.

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 JP17K06864 の助成を受けた．

(1) 山﨑貴昭，福室直樹，山本拓司，前田光治，八重真治，表面技術協会第 134 回講演大会要旨集, p.14(2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K07

ラネー合金をプラットフォームとした鉄系合金めっき電極のアルカリ水電解への応用

○今野七月,吉原佐知雄（宇都宮大院工）
Application of ferrous alloy plated electrode on Raney alloy as a platform to alkaline water electrolysis
Nazuki Konno, Sachio Yoshihara (Grad. School of Eng., Utsunomiya Univ.)

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．本研究はラネー合金をプラットフォームとした鉄系合金めっき電極をアルカリ水電解のカソードとして用い，水素発生触媒活性の高性能化を目指したものである．プラットフォームとして Ni-Zn 合金に着目し，ステンレス基板上に Ni-Zn 合金めっきを施した．作製した Ni-Zn 合金めっきはアルカリ浸漬により, Zn のみを除去することで高比表面積のラネー触媒を得た．その表面上に Ni よりも水素触媒活性が良好である鉄系合金めっき [1] を施し，電極特性の評価にはサイクリックボルタンメトリー(CV)，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)を用いた．

２．実験方法

作用極にステンレス基板 (SUS430)，対極に Pt 板を使用し，定電流電解法により，Ni-Zn 合金めっきを施した．作製した Ni-Zn 合金めっきを 7 M KOH 水溶液中に水素が出なくなるまで浸漬し, Zn のみを除去した．その表面上に Fe-Ni 合金めっきを施した．CV 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 を使用した. 走査速度を 10 mV/s，電位走査範囲を自然電位 ± 0.1 V *vs*. SCE とし，試験溶液には 7 M KOH 水溶液を用いた．CV 測定により電気二重層容量を求めることで表面積を相対的に比較することを目的とした．LSV 測定では，走査速度を 1 mV/s，電位走査範囲をカソード -1.0 ～ -1.5 V *vs*. SCE とし，その他は CV 測定と同様の条件とした．また，電解試験の比較用として SUS430 上に Ni めっき電極, Fe-Ni 合金めっき電極を作製した．

３．結果および考察

カソードについての CV, LSV 測定の結果を**表 1**, **図 1** に示す．CV 測定の結果から Ni めっき電極，Fe-Ni 合金めっき電極では電気二重層容量が小さく，その表面積が大きく異なることがわかる. LSV 測定の結果から表面の金属が同じ電極でも表面積の違いで水素発生触媒活性は大きく向上していることがわかる．また, Ni-Zn/Fe-Ni 合金めっき電極の電気二重層容量は Ni-Zn 合金めっき電極より小さく，水素発生触媒活性も劣る．これは, Fe-Ni 合金めっきを施すことで表面積の拡大に寄与する隙間を埋めてしまうことが原因であると考えられる. Fe-Ni 合金めっきを施すメリットとして Zn を除去したことによって脆くなった Ni-Zn 合金めっき皮膜の最表面を修復すること，及び表面を Fe 系合金めっきにすることで水素発生触媒活性をより向上することが挙げられる．Fe-Ni 合金めっき皮膜を薄く均一に Ni-Zn 合金めっき皮膜上に施すことができれば，広い表面積を維持することができるので，水素発生触媒活性はさらに向上するものと考えており，今後の検討すべき課題である．

表 1　電解試験結果

	水素過電圧 (mV)	電流密度 (mA cm^{-2}) -1.5 V *vs*. SCE	電気二重層容量 (mC cm^{-2}) ＊
Ni-Zn	116	-247	788.23
Ni-Zn/Fe-Ni	104	-189	659.60
Fe-Ni	283	-27	2.60
Ni	240	-3	0.51

＊但し　自然電位 ± 0.1 V の範囲における値

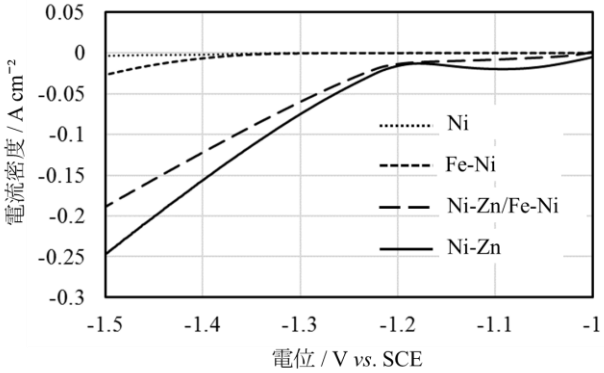


図 1　カソード分極曲線

[参考文献]　1)　吉原佐知雄，今野七月, *Electrochemistry*, **85**(11), 728-734 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K08

ブーゼライト型マンガン酸化物薄膜のコーティングによる電気防食アノードの塩素発生抑制

○阿部　光[1]，小早川民江[2]，中山雅晴[2]，若林　徹[1]（株式会社ナカボーテック[1]，山口大院創成科学[2]）

Suppression of Chlorine Evolution on a Cathodic Protection Anode by Coating Buserite-Type Manganese Oxide Thin Film

Hikaru Abe,[1] Tamie Kobayakawa,[1] Masaharu Nakayama,[2] and Toru Wakabayashi[1] (Nakabohtec Corrosion Protecting Co., Ltd,[1] Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.[2])

１．目的　近年，外部電源方式の電気防食用電極として，白金族系金属やその酸化物を複合化させた不溶性アノードが使用されている。これらアノードは古くから食塩電解に用いられてきたものであり，塩素過電圧が低く，高電流密度での耐久性が良い。電気防食の分野においては，アノードから防食対象に電流を供給でき，かつその耐久性が良ければ目的は達成される。しかし，塩素過電圧が低ければ，塩化物イオンを含む環境(例えば，海水)では塩素発生が優先される。塩素発生自体は防食に影響しないが，自然環境や生態系への負荷を考えると，その発生を抑制した酸素発生型アノードが好ましい。一方，層状構造を有するマンガン酸化物(層状 MnO_2)薄膜を電極基材に直接コーティングする技術が開発された[1]。本技術は，様々な導電性基材に適用でき，また室温・大気開放条件で成膜できるため，工業的にも取り扱いやすい。本研究では，層状 MnO_2 薄膜を市販の IrO_2/Ti にコーティングすることで，その塩素発生の抑制を試みた。

２．実験　50 mM セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTACl)を含む 2 mM $MnSO_4$ 水溶液に IrO_2/Ti を浸漬し，+1.0 V vs. Ag/AgCl で電解することで，層間に CTA^+ を導入した層状 MnO_2 薄膜を IrO_2 上に析出させた(CTA-MnO_2/IrO_2)。続いて，CTA-MnO_2/IrO_2 を 0.5 M $MgCl_2$ あるいは 0.5 M NaCl に 24 h 浸漬してイオン交換させることで，層間に Mg^{2+}を導入した buserite 型 MnO_2(Mg-buserite/IrO_2)，Na^+ を導入した birnessite 型 MnO_2(Na-birnessite/IrO_2)薄膜を作製した。比較のため，2 mM $MnSO_4$ 水溶液を用いて同条件で電解を行い，非晶質 MnO_2 薄膜を合成した(a-MnO_2/IrO_2)。電極の電気化学特性は，リニアスイープボルタンメトリーにより評価した。電解液には 0.5 M NaCl および 0.17 M Na_2SO_4(0 M NaCl)を使用し，各電解液における電流応答から塩素発生特性および酸素発生特性を評価した。両電解液のイオン強度 I はどちらも 0.5 であった。

３．結果および考察　**Fig. 1** は Na_2SO_4 および NaCl 中における bare IrO_2，a-MnO_2/IrO_2，Na-birnessite/IrO_2 および Mg-buserite/IrO_2 の LSV である。Cl^- 非存在下中では，+1.2 V vs. Ag/AgCl 付近からアノード電流が見られた。これは酸素発生に起因する電流である。各電極の酸素発生電流の大きさを比較すると，Na-birnessite/IrO_2 < a-MnO_2/IrO_2 < Mg-buserite/IrO_2～bare IrO_2 の順であった。いずれの MnO_2 薄膜をコーティングした場合も電流の増加が見られなかったことから，MnO_2 薄膜自身の酸素発生活性は無視できる。一方，0.5 M NaCl 中では，いずれの電極も Cl^-非存在下より大きな電流が得られた。これは酸素発生電流に塩素発生電流が重畳した結果である。したがって，この電流から Cl^-非存在下での酸素発生電流を差し引いた部分が，塩素発生に関わる電流に対応すると考えられる。塩素発生電流の大きさは，Mg-buserite/IrO_2 < Na-birnessite/IrO_2 < a-MnO_2/IrO_2～bare IrO_2 の順であった。酸素発生と同じ理由で MnO_2 薄膜の塩素発生に対する活性も無視できる。a-MnO_2 では塩素発生電流の低減は見られなかったが，層状 MnO_2 薄膜をコーティングした場合には塩素発生電流が明らかに低下した。特に，Mg-buserite は塩素発生を著しく抑制した。Mg-buserite が酸素発生をほとんど阻害しなかったことを考慮すると，Mg-buserite による塩素発生電流の低下は，Cl^-を排除し，水と酸素を選択的に透過する性質を反映していると考えられる。層状 MnO_2 は，MnO_2 骨格内の Mn^{3+}の存在により負に帯電している。この負電荷が Cl^-の電極表面への到達を妨げた結果，塩素発生電流が抑制されたと推察される。**Fig. 2** に Na-birnessite および Mg-buserite 薄膜の O1s 領域における XPS スペクトルを示す。OH^-に由来するピークは Mg-buserite の方が大きい。この結果は，Mg-buserite の層間が Na-birnessite よりもより負に帯電していることを示唆しており，これにより Na-birnessite よりも塩素抑制効果が顕著であったと推察される。

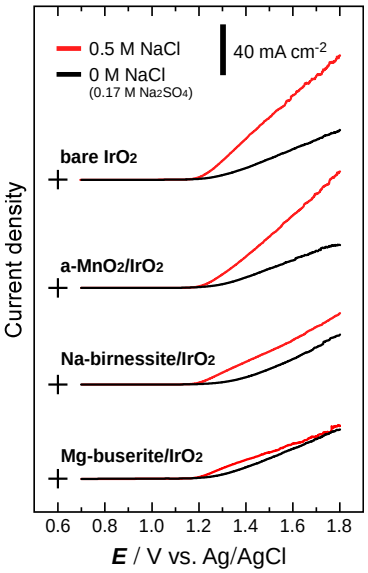


Fig. 1. LSVs of the bare and a-MnO_2-, Mg-buserite- and Na-birnessite-coated electrodes in 0.5 M NaCl and 0.17 M Na_2SO_4 solutions.

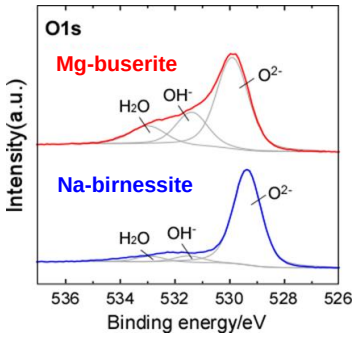


Fig. 2. XPS spectra of the Mg-buserite and Na-birnessite in the O 1s region.

４．参考文献　(1) M. Nakayama *et al.*, *Inorg. Chem.*, **43**, 8215 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション3

2018年9月25日(火) 13:00 ～ 14:00 K会場 (205教室)

[1K09] プロトン性イオン液体とシリカナノ粒子に基づくコロイド懸濁液の輸送とレオロジー特性の研究

○Marium Mayeesha[1]、Ueno Kazuhide[1]、Watanabe Masayoshi[1] （1. Yokohama National University）

13:00 ～ 13:15

[1K10] スルホン系溶媒を用いた Li系高濃度電解液の溶液構造と輸送特性

○宇賀田 洋介[1]、近藤 慎司[1]、張 旌君[1]、渡部 大樹[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学大学院理工学府）

13:15 ～ 13:30

[1K11] スルホン系溶媒を用いた Na系高濃度電解液の溶液構造と輸送特性

○岡本 幸紘[1]、渡部 大樹[1]、寺田 尚志[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学、2. 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット）

13:30 ～ 13:45

[1K12] HCl-NaCl混合電解質水溶液中の水素イオン活量の混合比依存性における特異性の検討

○大西 佑貴[1]、垣内 隆[3]、山本 雅博[2]、村上 良[2] （1. 甲南大学大学院、2. 甲南大学理工学部、3. pH計測科学ラボラトリー）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1K09

Study of transport and rheological properties of colloidal suspensions based on PIL and silica nanoparticles

Mayeesha Marium, Kazuhide Ueno, Masayoshi Watanabe
(Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University)

1. Introduction

Ionic liquids are promising materials as their unique properties such as low flammability, high conductivity, and thermal stability are desirable for environmentally safe and highly efficient electrolytes for energy devices. Addition of small amounts of colloidal nanoparticles in ILs have found to introduce mechanical strength in ILs by forming fractal structures percolating throughout IL resulting in shear stress responsive gels[1]. Here, colloidal suspensions of silica nanoparticles in a series of protic ionic liquids (PILs) have been prepared. PILs are a subclass of ILs with an active proton and tunable N-H bond strength achieved by systematic variation of strength of constituent Brønsted acid and base[2]. Therefore, insight into the correlation between the structure and properties can be obtained in these PIL-based colloidal suspensions by tuning H-bonds strength. In this work, we have shown that enhancement of transport properties can be achieved with the addition of silica nanoparticles and the rheological properties can also be tuned by varying the structure of PILs.

2. Experimental

A series of protic ionic liquids (PILs) were synthesized from acid-base neutralization reaction between 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene (DBU) and acids with variation of p*K*a of the constituent acids. Their colloidal suspensions with SiO_2 nanoparticles (Aerosil 200, 12-14nm in diameter) were prepared by mechanical mixing of IL and nanoparticles. Conductivity measurements and self-diffusion coefficients have been measured as well as rheological properties. The conjugate bases of the acids studied in this work are [TFSA]: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, [TfO]: triflate, [TFA]: trifluoroacetate, [MSA]: methanesulfonate, and [AcO]: acetate.

3. Results and Discussion

Addition of SiO_2 resulted in gelation of all the fluorinated ILs, [DBU][TFSA], [DBU][TfO] and [DBU][TFA] showing shear thinning response with application of shear stress. However, for [DBU][MSA]-SiO_2 and [DBU][AcO]-SiO_2 suspensions no gels were formed. The suspensions showed shear thickening behavior with increasing shear rate. Enhancement of conductivity has been found with the addition of nanoparticles for all the PILs except [DBU][TFSA] (Fig. 1). The extent of enhancement is dependent on the structure of PILs. It has been found that [DBU][MSA]-SiO_2 suspensions show the highest enhancement of conductivity which is more than twice of the value of the PIL itself. The ions of the PILs form a solvation layer around the surface when dispersed in ILs, and it can stabilize the nanoparticles against aggregation. The hydrophilic SiO_2 has OH groups on the surface capable of forming H-bonds with the ions of PILs. This H-bond interaction causes the associated ion pairs in the bulk to dissociate, leading to the enhancement of ionic conductivity. Due to the lack of significant amount of associated species in highly dissociative [DBU][TFSA] compared to other PILs with low Δp*K*a, no noticeable enhancement of conductivity was found in this IL with the addition of SiO_2. It can be assumed that the strong, and long range H-bonding tendency of MSA anions induces formation of a thicker solvation layer which prevents gel formation by inhibiting aggregation of particles and allows enhancement of conductivity more than the fluorinated ILs. Self-diffusion coefficients of the ions suggest that the restriction of the ionic mobility can be correlated with the conductivity data. For [DBU][MSA], the anion diffusion was more restricted compared to the cations. IR spectroscopic studies also confirmed the interaction between surface OH groups and the PILs.

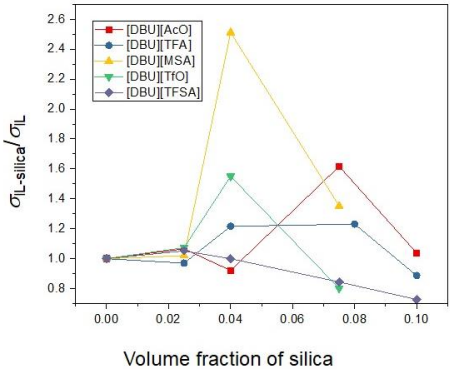


Fig. 1. Variation of conductivity of nanocomposites relative to bulk PILs as a function of volume fraction of silica

(1) K. Ueno, S. Imaizumi, K. Hata and M. Watanabe, *Langmuir,* **25,** 825 (2009)
(2) M. S. Miran, H. Kinoshita, T. Yasuda, M.A.B.H Susan and M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **47**, 12676, (2011)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K10

スルホン系溶媒を用いた Li 系高濃度電解液の溶液構造と輸送特性

○宇賀田洋介[1], 近藤 慎司[1], 張 旌君[1], 渡部 大樹[1], 上野和英[1], 獨古薫[1], 渡邉正義[1], (横国大[1])

Solvation structure and transport properties of highly concentrated sulfone-based electrolytes
Yosuke Ugata,[1] Shinji Kondo,[1] Jingjun Zhang,[1] Daiki Watanabe,[1] Kazuhide Ueno,[1] Kaoru Dokko,[1] and Masayoshi Watanabe[1] (Yokohama National Univ.[1])

１．目的

Li 塩を 3 M 以上の高濃度に溶解させた電解液が特異な物理化学特性を示すことが多く報告されている。これらの高濃度電解液は、高容量、高電圧、高レートで作動する次世代リチウムイオン二次電池への適用可能性が示唆されたことから、近年大きな注目を集めている[1]。本発表では sulfolane (SL)を溶媒に用いた高濃度電解液における特異な輸送特性とその溶液構造の関係について報告する。

２．実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内でモル比 $LiBF_4$:SL=1:1、1:2 の電解液を調製した。得られた $LiBF_4$:SL=1:1 の結晶の単結晶 X 線構造解析をするとともに、25 °C および 60 °C で Raman スペクトル測定を行うことで結晶及び融解状態での溶媒和構造を調査した。また、30 °C で $LiBF_4$:SL=1:2、pure SL の Raman スペクトル測定を行った。

３．結果および考察

単結晶X線構造解析による$LiBF_4$:SL=1:1の結晶構造を**Fig. 1**に示す。これより、Li^+カチオンとSLが架橋構造をとるように配位した錯体が形成され、さらにBF_4^-アニオンが二つのLi^+に配位していることがわかった。$LiBF_4$/SL混合物とpure SLのRamanスペクトルを**Fig. 2** に示す。566 cm^{-1}付近にSLのSO_2 deformationに由来したピークが現れることが知られている[2]。 $LiBF_4$:SL=1:1の結晶状態では576 cm^{-1}にピークが現れた。60 °Cで溶融させた液体状態や$LiBF_4$:SL=1:2の場合においても、結晶状態から得られたピークが一部含まれていることから、Li^+カチオンとSLの架橋構造が一部形成されていることが示唆された。本発表では、他のLi塩($LiClO_4$, Li[TFSA])を用いた電解液の基礎物性および溶液構造などの結果も併せて報告する。

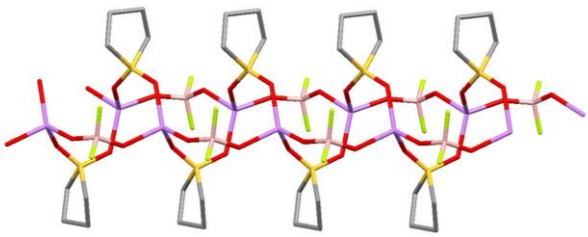


Fig. 1. Crystal structure of $LiBF_4$:SL=1:1. H atoms are omitted for clarity. Purple, Li; red, O; gray, C; yellow, S; light green, B; pink, F.

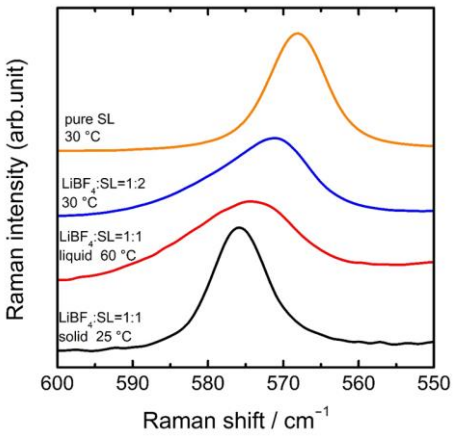


Fig. 2. Raman spectra in the range of 550-600 cm^{-1} for $LiBF_4$/SL mixtures and pure SL.

４．参考文献

1) Y. Yamada *et al*., *J. Electrochem. Soc*., **162**, A2406-A2423 (2015).
2) J. E. Katon. *et al*., *Spectrochimica Acta*, **21**,199-201 (1965).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K11

スルホン系溶媒を用いた Na 系高濃度電解液の溶液構造と輸送特性

○岡本 幸紘[1], 渡部 大樹[1], 寺田 尚志[1], 上野 和英[1], 獨古 薫[1,2], 渡邉正義[1]
(1.横浜国立大学、2.京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット)

Solvation structure and transport properties of highly concentrated sodium electrolyte using sulfone solvent
Yukihiro Okamoto,[1] Daiki Watanabe,[1] Shoshi Terada,[1] Kazuhide Ueno,[1] Kaoru Dokko,[1,2] and Masayoshi Watanabe[1]
(Yokohama National Univ.[1], ESICB Kyoto Univ.[2])

1．目的

Li 塩を 3M 程度以上の高濃度に溶解させた電解液が特異な物理化学特性を示すことが多く報告されている。これらの高濃度電解液は、高容量、高電圧、高レートで作動する次世代蓄電池への適用可能性が示唆されたことから、近年大きな注目を集めている[1]。本研究ではこれを Na 系電解液にも応用し、Na[FSA] (FSA= bis(fluorosulfonyl)amide) / sulfolane (SL) 混合物(**Fig. 1**)を中心に、Na 塩-スルホン系溶媒混合物の基礎物性、溶媒和構造及び輸送特性を評価した。

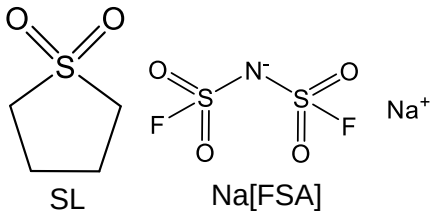


Fig. 1 The structure of SL and Na[FSA].

2．実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内でNa[FSA]と SL を様々なモル比で混合した。基礎物性として、得られた Na[FSA]/SL 混合物の熱的性質を評価するために、示差走査熱量測定(DSC)を行った。また、30 °C において液体状態である混合物については、イオン伝導率測定及び粘度・密度測定を行った。

3．結果および考察

Fig. 2 に DSC 測定結果から得られる Na[FSA]/SL 混合物の熱分析結果を示す。Na[FSA]:SL=1:20, 10($X_{Na[FSA]}$ = 0.0476, 0.0909)といった塩濃度が比較的希薄な溶液は約 12 °C に融点を持ち、30 °C で液体であった。また、Na[FSA]:SL=1:7, 4, 3, 2($X_{Na[FSA]}$ = 0.125~0.333)領域では、融点は室温以上に存在し、30 °C で固体状態となった。その一方、Na[FSA]:SL=1:1.5, 1($X_{Na[FSA]}$ = 0.4, 0.5)といった 4 M を超える濃厚領域ではガラス転移温度のみが-30 °C 前後に現れ、30 °C では高粘性の液体であった。そこで、30 °C において液体である $X_{Na[FSA]}$ = 0.0476, 0.0909, 0.4, 0.5 についてのイオン伝導率及び粘度・密度データを用い、ワルデンプロットを作成した。その結果を **Fig. 3** に示す。$X_{Na[FSA]}$ = 0.4~0.5 の濃厚溶液では、イオン解離度 100%を想定した KCl 理想線よりも上側にプロットが存在した。この事から、濃厚 Na[FSA]/SL 溶液がワルデン則に支配されないイオン輸送機構を持つことが示唆された。発表当日はハーフセル適用を含めた電気化学測定や溶媒和構造、他の Na 塩やスルホン系溶媒を用いた際の物性についても発表する。

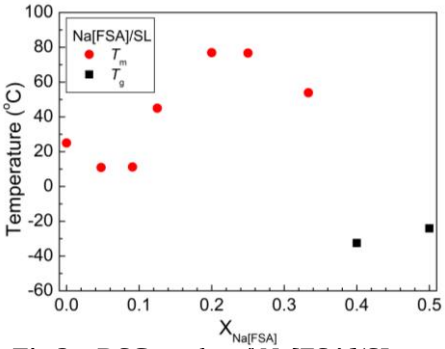


Fig.2 DSC results of Na[FSA]/SL.

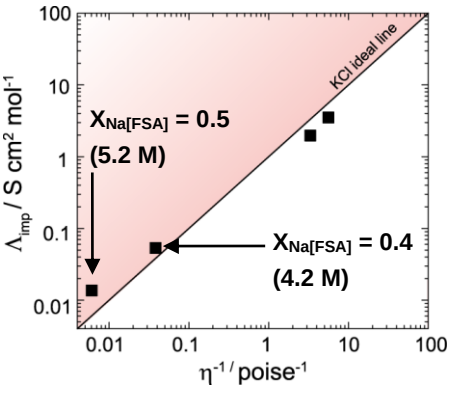


Fig. 3 Walden plots for Na[FSA]/SL at 30 °C.

4．参考文献

(1) Y. Yamada et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2406-A2423 (2015).

謝辞

本研究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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K12

HCl-NaCl 混合電解質水溶液中の水素イオン活量の混合比依存性における特異性の検討

○大西 佑貴[1]、垣内 隆[3]、山本 雅博[2]、村上 良[2]

(1.甲南大院自然、2.甲南大理工、3.pH 計測科学ラボラトリー)

Investigation of Specificity in Mixture Ratio Dependence of Hydrogen Ion Activity in HCl-NaCl Mixed Electrolyte Solution

Yuki Onishi,[1] Takashi Kakiuchi,[3] Masahiro Yamamoto,[2] Ryo Murakami[2]

(Grad. Sch. of Nat., Konan Univ.,[1] Dept. Chem., Konan Univ.,[2] pH Sci. Technol. Lab.[3])

１．目的

これまでに、イオン液体塩橋(ILSB)を用いてイオン強度を 0.4276 mol kg^{-1}と一定とした HCl-NaCl 混合電解質水溶液中のa_{H^+}の測定を行った。Fig. 1 で水素イオンモル分率 x_{HCl} が 0 から増加すると、γ_{H^+}は、0.9 付近から、Fraenkel の Debye-Hückel Smaller ion Shell モデル[1,2](図の破線)に従って、大きくなる。しかし、0.3 < x_{HCl} から減少し、0.5 付近で最小値γ_{H^+}なった後、再び増加し、x_{HCl}=1 では 0.95 となった。γ_{H^+}のこの極大と極小を持つ非単調な増加は、実験誤差を超えている。この結果については春の年会で発表した[3]。さらに、この現象を追求するため、イオン強度 0.381、0.673、0.872 mol kg^{-1}とそれぞれ一定とした HCl-NaCl 混合電解質水溶液中のa_{H^+}の測定を行った。

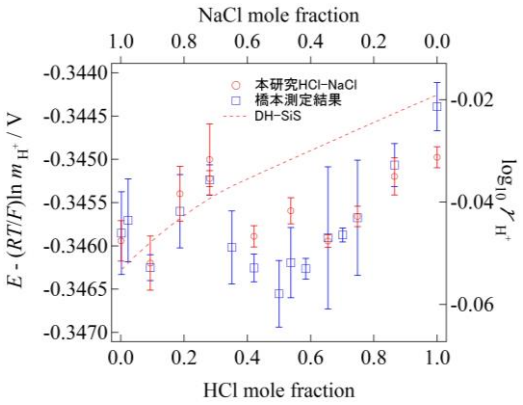


Fig. 1 $E-\frac{RT}{F}\ln m_{H^+}$の HCl モル分率依存性。HCl-NaCl のイオン強度は 0.4276 mol kg^{-1}で一定とした。

２．実験

電気化学セルAg|AgCl|10 mmol kg^{-1}HCl|ILSB|Sample(H_2)|Ptを用いて 25℃における HCl-NaCl 混合電解質溶液における端子間電位差 E を測定した。ILSB として tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide [TBMOEP][C_2C_2N]を用いた。電位が安定した後、1 時間の平均値を測定値とした。ILSB が液間電位差を消去していれば電気化学セルの E は $E = E^{0'} + (RT/F)\ln(a_{H^+})$で表される。

３．結果および考察

Fig. 2 でイオン強度 0.872 mol kg^{-1}HCl-NaCl 混合電解質水溶液中の測定結果を示す。水溶液中のイオン強度を一定とし HCl 濃度m_{HCl} mol kg^{-1}を変化させた時の$E-\frac{RT}{F}\ln m_{HCl}$を得た。HCl のモル分率が増加するに従って$E-\frac{RT}{F}\ln m_{HCl}$は単調増加を示す結果が得られた。また、イオン強度 0.6347 mol kg^{-1}HCl-NaCl-KCl-$MgCl_2$-$CaCl_2$混合系の模擬海水の場合でも同様に単調増加する結果が得られた[4]。イオン強度が 0.4276 mol kg^{-1}HCl-NaCl 混合電解質水溶液の測定結果とは異なり、単調増加を示した。つまり、高イオン強度では非単調な増加を確認することができなかった。その他のイオン強度は現在、検討中である。

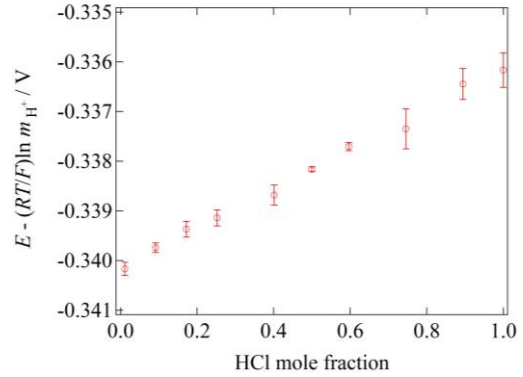


Fig. 2 $E-\frac{RT}{F}\ln m_{H^+}$の HCl モル分率依存性。HCl-NaCl のイオン強度は 0.872 mol kg^{-1}で一定とした。

(1) D.Fraenkel, *Mole. Phys.*, **108** (2010) 1435-1466, (2) D.Fraenkel, *J. Phys. Chem.*, **140** (2014) 054513, (3) 大西 佑貴, 山本 雅博, 垣内 隆, 村上 良：電気化学会第 85 回大会講演要旨集（2017）, (4)橋本 凌, 甲南大学自然科学研究科化学専攻 修士論文(2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション4

2018年9月25日(火) 14:00 〜 15:00 K会場 (205教室)

[1K13] 紫外光電子分光法を用いたイオン液体の価電子準位とマーデルングポテンシャル計測

○大内 幸雄[1]、野本 詩織[1]、梁 秀鎬[1]、岩橋 崇[1]、金井 要[2] （1. 東京工業大学、2. 東京理科大学）

14:00 〜 14:15

[1K14] リチウムイオン電池電解液中の輸送係数を決定する新たな解析手法の開発

○岡垣 淳[1,2]、松田 弘文[1]、大宮司 啓文[2]、工藤 徹一[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京大学）

14:15 〜 14:30

[1K15] 電気二重層有機 FET動作環境下におけるイオン液体/有機半導体界面の電気二重層キャパシタンス測定

○岡上 大二朗[1]、大野 桜子[1]、阪本 康太[1]、名藤 広晃[1]、佐藤 大輝[1]、田邉 一郎[1]、今西 哲士[1]、竹谷 純一[2]、福井 賢一[1] （1. 大阪大学大学院、2. 東京大学大学院）

14:30 〜 14:45

[1K16] 四級アンモニウム塩からなる準包接水和物の交流インピーダンス挙動

○嶋田 仁[1]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[2]、菅原 武[3] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校、3. 大阪大学）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1K13

紫外光電子分光法を用いたイオン液体の価電子準位とマーデルングポテンシャル計測

○大内 幸雄[1]、野本 紫織[1]、梁 秀鎬[1]、岩橋 崇[1]、金井 要[2] (東工大[1]、東京理科大[2])

UPS Studies on Valence Electronic Structure and Madelung Energy of Ionic Liquids
Yukio Ouchi,[1] Shiori Nomoto,[1] Suho Ryo,[1] Takashi Iwahashi,[1] Kaname Kanai[2] (Tokyo Tech.,[1] Tokyo Univ. of Sci.[2])

1．目的

マーデルングエネルギーE_Mは「塩」における静電相互作用のエネルギーの総和に対応し、その値はイオンの価数と配置によって決まる。静電相互作用は長距離相互作用なので、E_Mを求める際には無限級数を収束させる必要があり、当初無機塩で発展したこともあって、今までにさまざまな計算方法が取られてきた。効率よく計算する方法としてはエバルトの方法が挙げられる。[1] この無限級数はマーデルング定数 M と呼ばれ、E_Mは以下の式で与えられる。

$$E_M = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} M \qquad (1)$$

z_A、z_Bはイオンの価数、e は電気素量、ε_0は真空の誘電率、r は最隣接イオン間距離を表す。一方、イオン液体のバルク構造に関してはMD計算やX線小角散乱などの結果から通常の無機塩とは異なった不均一なドメイン構造を持つとされており、従ってE_Mについても無機塩とは異なる傾向が予想されるが、実際にイオン液体のE_Mついて詳細な報告はなされていない。そこで本研究では紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy；UPS)を用いてイオン液体のE_Mを評価し、上式の適用性について考察した。

2．実験

実験に用いたイオン液体は、イミダゾリウム系、4級アンモニウム系などのカチオン群とハロゲン、$[OTf]^-$ (trifluoromethanesulfonate)、$[TFSA]^-$ (bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)、PF_6^-、BF_4^-などのアニオン群を組み合わせたものである。試料にはAu基板上に各種イオン液体を薄膜塗布したものを用いた。UPS測定にはSpecs社製He光源を装着したオミクロン社製・ESCA-Probeを用いた。光源はHe II (40.81eV)である。E_Mの評価には孤立カチオン・アニオンの情報が必要だが、ここでは孤立系のDFT計算を行い、分子軌道とそのエネルギー準位を算出した。なお、カチオンのDFT計算にはB3LYP/6-311+G**を、アニオンにはSDDALLを用いた。

3．結果および考察

Fig. 1に[C_4mim]BrのUPS測定結果(黒)、カチオンのDOS計算結果(赤)及びアニオンのDOS計算結果(青)を一例として示す。先行研究[2]に従って計算結果を束縛エネルギーシフトさせることで実験結果の再現を試みた。静電相互作用によってカチオンは-3.14 eVシフト(不安定化)、アニオンは7.52 eVシフト(安定化)しており、[C_4mim]BrのE_Mはこのシフト量の平均として5.17 eVと算出される。同様の解析を他のイオン液体でも行いE_Mを求めた。

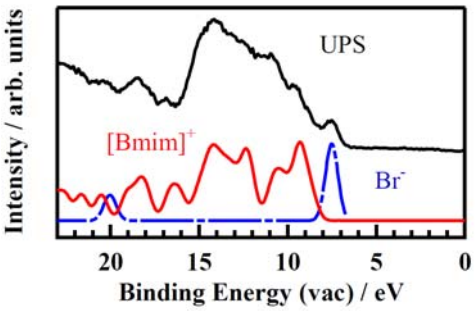


Fig. 1　UPS spectrum (black) and DOS of [C_4mim]Br.

イオン結晶では、イオン半径の比に依存して取り得る結晶構造が異なり、マーデルング定数がその結晶構造に応じて変化する。イオン液体のカチオンおよびアニオンのイオン半径を、第一原理計算から求めた最安定構造に対して球体近似を適用して平均値として求め、その値を(1)式に適用してE_Mを評価し、測定値と比較した。その結果、アニオンがハロゲン系のイオン液体は(1)式に従う傾向を示したが、他のアニオンは線上からの差異が認められた。詳細は当日発表する。

4．参考文献

(1) P. Ewald, *Ann. Phys*. **369**, 253–287 (1921).
(2) D. Yoshimura, et al., *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenomena*., **144–147**, 319–322(2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K14

リチウムイオン電池電解液中の輸送係数を決定する新たな解析手法の開発

○岡垣　淳[1,2]，松田弘文[1]，大宮司啓文[2]，工藤徹一[2]（産業技術総合研究所[1]，東京大学[2]）

Development of novel analysis for determining transfer property of electrolyte of lithium ion battery
Jun Okagaki,[1,2] Hirofumi Matsuda,[1] Hirofumi Daiguji,[2] and Tetsuichi Kudo[2] (AIST,[1] Univ. Tokyo[2])

1．目的

Li イオン電池の入出力特性は，Li イオンの，①電極活物質中における拡散，②電極活物質/電解液界面の移動，③電解液中の輸送，によって支配される．拡散係数 D と輸率 t によって規定される③は，簡便な電気化学測定で評価が可能な t に比べ，D は NMR による計測が一般的になっている．核種ごとに自己拡散係数が求められる特徴を有する反面，高価な測定装置を用いた複雑な評価方法であることが課題である．本発表では簡便な一段階の電気化学測定により D と t の両方を同時に評価する，新たな解析法を紹介する．

2．モデル式の導出

Fig.1 に示す一次元モデルを検討した．対称に配置した金属 Li 電極間に電解液を満たし，直流電圧を印加する．電解液中を移動するイオン濃度の空間，時間変化を拡散方程式から導出し，過渡電流の表式化を試みた．境界条件は以下の 2 つの設定から定式化した．① 電極表面は，アニオンに対し blocking，Li イオンに対し non-blocking であること，②両電極間に形成された濃度勾配により起電力が生じ，逆向きの電場が与えられること（ Fig.2 ）．なお，電極間隔は十分小さく，イオンは一次元的に拡散し対流は生じない，としている．得られた電流の時間変化を表す式を解析に用いた．

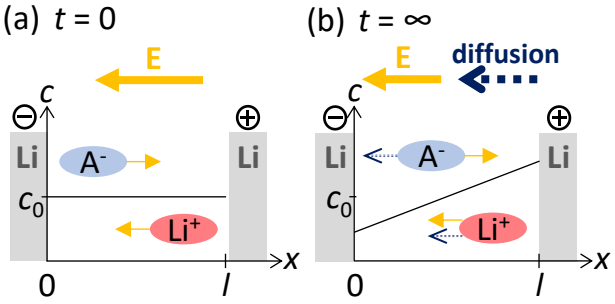
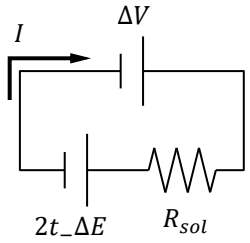


Fig. 1. Electrophoresis and diffusion of ionic species are considered in a model symmetric cell comprised with metal Li electrodes and electrolyte for Li-ion battery. (a) Concentration is spatially constant at the initial state upon the application of DC voltage. (b) Concentration gradient is constant at the steady state.



ΔV : Applied Voltage
ΔE : Electro Motive Force
R_{sol}: Solution Resistance

Fig. 2. The equivalent circuit for the model cell.

3．実験

金属 Li 電極を用いた並行平板状の対称セルを作製し，直流電圧を印加して電流の時間変化を計測した．電解液として過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）をプロピレンカーボネート（ PC ）溶媒に溶解した $LiClO_4$/PC を用いた．導出した式を用いて電流値をフィッティングし D と t_- を評価した．電解液濃度や電極径を変え，モデルの成立する条件を検討した．

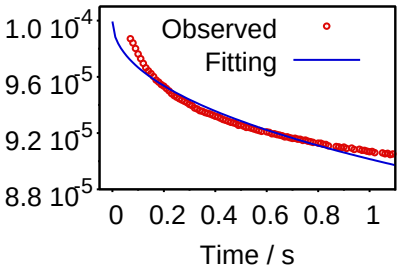


Fig. 3. Measured and fitted chronoamperogram of Li/ 1M $LiClO_4$ in PC / Li.

4．結果および考察

濃度 1M の $LiClO_4$/PC 電解液に 10 mV 印加し過渡電流を測定，これを解析した結果（ Fig. 3 ），D = 1.90×10^{-5} cm^2 s^{-1}，t_- = 4.28 と見積もられた．既報の D =2.6×10^{-6} cm^2 s^{-1} よりも 1 桁大きく [1]．また定義から外れた輸率の値となった．これは，モデルで考慮していない対流の影響と考えられる．そこで，高粘度なゲル電解質，ポリマー電解質の適用，また電極径を小さくする，低濃度な電解液を用いる等を試み，D および t_- が文献値に近づくことを確認した．特に 0.01 M 程度の希薄電解液では，t_- < 1 と最も現実的な値が得られた．実用的な濃度の電解液にも適用できるよう，測定用セル構造およびモデルの改良に取り組んでいる．

(1) M. W. Verbrugge, and B. J. Koch, *J. Electroanal. Chem.* **367**, 123 (1994).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K15

電気二重層有機 FET 動作環境下におけるイオン液体/有機半導体界面の電気二重層キャパシタンス測定

○岡上大二朗[1]，大野桜子[1]，阪本康太[1]，名藤広晃[1]，佐藤大輝[1]，田邉一郎[1]，今西哲士，竹谷純一[2]，福井賢一[1]，（阪大院[1]，東大院[2]）

Operando capacitance measurement of electric double layer at the ionic liquid/organic semiconductor interface in electric double layer organic FET

Daijiro Okaue,[1] Sakurako Ono,[1] Kota Sakamoto,[1] Hiroaki Nato,[1] Taiki Sato,[1] Ichiro Tanabe,[1] Akihito Imanishi,[1] Jun Takeya,[2] and Ken-ichi Fukui,[1] (Osaka Univ.,[1] Univ. Tokyo[2])

1．目的

絶縁層にイオン液体を用いた電気二重層有機 FET：EDL-OFET は，イオン液体/有機半導体界面の電気二重層により，従来の 1/100 以下といった極省電力駆動を達成する（Fig. 1.）[1]．今回は，EDL-OFET のデバイス性能の鍵である界面電気二重層キャパシタンスを，デバイス動作環境下で評価することを目的として研究を行った．

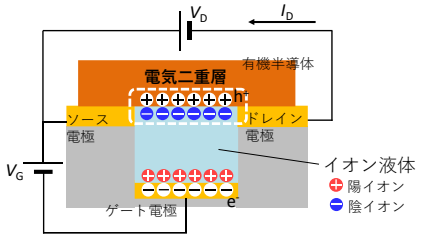


Fig. 1. Scheme of EDL-OFET

2．実験

有機半導体に p 型のルブレン単結晶（Fig. 2. (a)），イオン液体に EMIM-FSA（Fig. 2. (b)）を用いて EDL-OFET を作製した．そして EDL-OFET 動作環境下での交流電気化学インピーダンス（*Operando*-EIS）測定より界面電気二重層キャパシタンス評価を試みた．*Operando*-EIS では，バイポテンショスタットの二つの WE をソース電極，ドレイン電極に，RE,および CE はともにゲート電極に接続する．WE 間の電圧によりソース-ドレイン間電圧（V_D）を，WE-RE 間の電圧によりソース - ゲート間電圧（V_G）を制御し，EDL-OFET の出力特性評価（移動度等の評価）が可能である．また，V_G に 20 mV の交流電圧を重畳し，EDL-OFET 動作環境下での EIS 測定を行った．

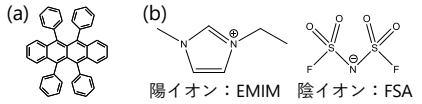


Fig. 2. Chemical structures of (a)rubrene single crystal and (b)EMIM-FSA

3．結果および考察

測定した *Operando*-EI スペクトルを Fig. 3. (a)に示す．スペクトルは全て Fig. 3. (b)の等価回路でフィッティングできた．等価回路はそれぞれ①バルクのイオン液体の溶液抵抗および分極，②界面電気二重層，③ルブレン内のキャリア輸送，④ソース電極からルブレンへのキャリア注入からなる．CPE_{EDL} から求めた界面電気二重層キャパシタンス C_{EDL}，およびキャリア輸送抵抗 $R_{transfer}$，キャリア注入抵抗 $R_{injection}$ の V_G 依存性をそれぞれ Fig. 3. (c), (d)に示した．C_{EDL} は EDL-OFET のチャネル形成につれて増加し，EDL-OFET が ON 状態では一定となった．また，EDL-OFET OFF 状態で $R_{injection}$ は $R_{transfer}$ より一桁大きく， ON 状態になるにつれて共に減少した．ルブレンと金電極を用いた OFET は，OFF 状態でキャリア注入律速であると考えられており，③，④の要素はこれを基に帰属した．$R_{injection}$, $R_{transfer}$ は ON 状態でともに~5×10^4 Ω であり，ホール効果測定等より求められた値[2,3]とよく一致した．以上より，*Operando*-EIS は界面電気二重層キャパシタンスやキャリア注入・輸送抵抗をデバイス動作環境下で同時に評価できることがわかった．

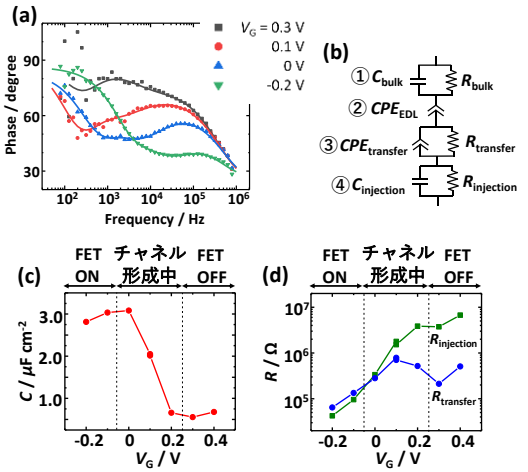


Fig. 3. (a)θ-f plot of EDL-OFET at V_G = 0.3, 0.1, 0, -0.2 V respectively. Dotted lines are measurement results and solid lines are their fittings. (b)Equivalent circuit of EDL-OFET, (c)EDL capacitance versus V_G. (d)Carrier injection (green) and carrier transfer (blue) resistance versus V_G.

(1) S. Ono, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 103313 (2008).
(2) Y. Xia, *et al.*, *Phys. Rev. Lett*, **105**, 036802 (2010).
(3) W. Xie, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 246602 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K16

四級アンモニウム塩からなる準包接水和物の交流インピーダンス挙動

○嶋田仁[1]，綱島克彦[1]，山田裕久[2]，菅原武[3]（和歌山高専[1]，奈良高専[2]，大阪大院[3]）

AC impedance behavior of semiclathrate hydrates based on quaternary ammonium salts
Jin Shimada,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Hirohisa Yamada,[2] and Takeshi Sugahara[3]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] National Institute of Technology Nara College,[2]
Osaka University[3])

１．目的

準包接水和物（セミクラスレートハイドレート）は，水分子とアニオンが水素結合により構成するカゴ構造に，カチオンが包蔵された結晶状の包接化合物である．典型的なゲスト物質としては，テトラブチルアンモニウム（TBA）塩やテトラブチルホスホニウム（TBP）塩が知られている．[1] 準包接水和物の融点は，270 K～300 K 程度と氷点以上の融点を有し，融解熱が約 200 kJ/kg と比較的大きいことから，氷蓄熱に代わる蓄冷熱媒体として注目されている．[2] ケージ内におけるカチオンは，熱振動以外の動きが抑制されているが，アニオンはケージ中のカチオンのように強く束縛されておらず，移動（伝導）している状態にあると考えられる．[3] しかしながら，準包接水和物中でのイオン伝導や電気化学的な性質を精査した報告例はほとんどない．そこで我々は，TBA ブロミド（TBAB，3.6 mol%），TBA クロライド（TBAC，3.2 mol%）および TBP ブロミド(TBPB，3.0 mol%)水溶液から生成する準包接水和物を用いて，準包接水和物中でのイオン伝導特性について調査を行った．

２．実験

あらかじめ量論組成（Table 1）に調製した各水溶液を，T 字ガラスセル内に充填し，溶液の過冷却度が 1~2 K の温度になるよう設定し，種晶を加え，十分攪拌とアニーリングを行うことで，準包接水和物の単結晶を得た．準包接水和物のイオン伝導度測定では，150 分間静置し系内の温度が平衡に達した状態で，交流インピーダンス法により測定を行った．

Table 1 Samples of semiclathrate hydrates.

Compound	Abbreviation	Mole fraction
tetra-*n*-butylammonium bromide	TBAB	0.036
tetra-*n*-butylammonium chloride	TBAC	0.032
tetra-*n*-butylphosphonium bromide	TBPB	0.030

３．結果および考察

Fig. 1 に，準包接水和物の導電率の温度依存性をアレニウスプロットとして示す． すべての準包接水和物で，280 K 以上の温度域でイオン伝導度が大きく変化する挙動が見られた．イオン伝導度は，TBAB > TBAC > TBPB という順序で低下する傾向も見られた．また，TBPB ハイドレートの系においては，268 K 周辺でイオン伝導度が変化しているが，これは固相内で相変化が起こっている可能性がある．また，アレニウスプロットより活性化エネルギー*E*a を算出したところ，*E*a はそれぞれ，34.9 kJ/mol（TBAB），49.7 kJ/mol（TBAC），171.9 kJ/mol（TBPB）となった．これらの傾向は，ゲストの四級アンモニウム塩のイオン伝導特性とは異なり，ケージ近傍でのキャリアイオン（アニオン）の伝導挙動を示唆するものと考えられる．

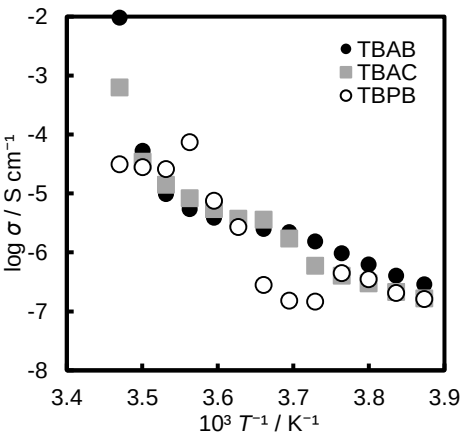


Fig. 1 Arrhenius plot of several semiclathrate hydrates.

(1) M. Oshima et al, *J. Chem. Thermodynamics*, **90**, 277 (2015).
(2) H. Oyama et al, *Fluid Phase Equilib.*, **234**, 131 (2005).
(3) T. Kobori et al, *Cryst. Crowth Des*., **15**, 3862 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション5

2018年9月25日(火) 15:00 〜 16:00 K会場 (205教室)

[1K17] リチウムイオン固体電解質膜を用いた三極式電気化学的セルによるリチウム回収の電子及び Liイオンの伝導挙動

○新村 潔人[1]、本多 駿資[1]、佐々木 一哉[1] （1. 弘前大学大学院）

15:00 〜 15:15

[1K18] リチウムイオン固体電解質を用いた電気化学的リチウム同位体分離のための電位制御方法の検討

本多 駿資[1]、○新村 潔人[1]、佐々木 一哉[1] （1. 弘前大学大学院）

15:15 〜 15:30

[1K19] 固相へのイオン表面吸着に対する固相表面ゼータ電位の影響評価

○牧 秀志[1]、橘 高志[1]、松井 雅樹[1]、水畑 穣[1] （1. 神戸大学）

15:30 〜 15:45

[1K20] 金属酸化物の粉体表面近傍におけるイオン伝導に及ぼす固体表面電荷の影響

○南山 達人[1]、松井 雅樹[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1] （1. 神戸大学）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1K17

リチウムイオン固体電解質膜を用いた三極式電気化学的セルによるリチウム回収の電子及び Li イオンの伝導挙動

○新村潔人[1]，本多駿資[1]，佐々木一哉[1]（弘前大[1]）

Conduction behavior of electrons and lithium Ions in lithium recovery by a three-electrode electrochemical cell using a lithium ion solid electrolyte membrane electrolyte
Kiyoto Shin-mura,[1] Shunsuke Honda,[1] and Kazuya Sasaki[1] (Hirosaki Univ.[1])

１．目的

リチウムは，携帯電子機器や電気自動車などに使用するリチウム電池の市場拡大に伴い，資源不足および急激な価格高騰が懸念される．使用済みリチウム電池や海水からリチウムを回収する新たな技術の開発が望まれており，リチウムイオン電解質膜を用いる二極式電気化学デバイスによる電気化学的なリチウム回収が研究されている[1-4]．しかし，多くのリチウムイオン電解質は大電圧印加時に電子伝導性が急増するので，リチウム回収速度を向上させることが困難である．そこで，我々は，電解質膜の電子伝導を増大させずにリチウムイオン伝導のみを増大させうるデバイスの構成及び電圧印加方法を研究している．これまでの研究で，従来の二極式電気化学デバイスに電極をひとつ加えた三極式電気化学デバイスを考案し，電解質中の電子伝導を増大させずにリチウムイオン伝導のみを選択的に増加させることができることを実験的に確認・報告した．リチウムを回収する方法、および電圧の分割印加が高効率なリチウム回収を可能にすることを報告した（電気化学会第 85 回大会，2018 年 3 月 9 日，東京）．本研究では，この三極式デバイスにより高効率なリチウムイオン回収が可能となる機構を明らかにするため，電圧印加時の電子とイオンの流れを調査した．

２．実験

リチウムイオン伝導体の $La_{0.59}Li_{0.29}TiO_3$（LLTO，50 mm×0.5 mm）の表裏両面にライン／スペース＝0.5 mm／0.5 mm の格子状白金電極（電極①と②［電極サイズ：19.5 mm×20.5 mm］）をスクリーン印刷し，リード用白金線を取り付けた．電極形成およびリード線取り付けは，いずれも，白金ペーストの焼き付け（900°C，1 h，大気中）で行った．Fig. 1 に示す装置に装着し，LLTO 基板を濃度の異なる 2 種類の水酸化リチウム溶液（1 mol/l［Li 溶液］と 0.001 mol/l［回収溶液］）に浸した．0.001 mol/l 溶液側には，Ni メッシュ電極（電極③［電極サイズ：□20 mm）を電極 2 に正対するように配置した．電源①の印加電圧を 2 V に固定し，電源②の印加電圧を変動させた．その際の電子の流れを電流計①～③にて測定した．電流計①からリチウム移動量を見積もった．また，ICP 発光分光により、リチウムの濃度を測定し，リチウム移動量を求めた．

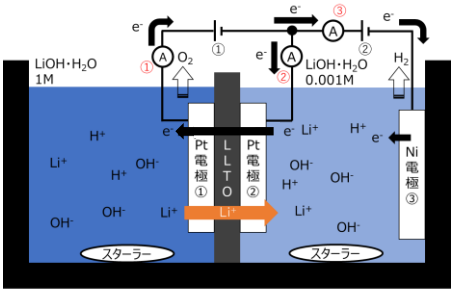


Fig. 1. Experimental device

３．結果および考察

電源①の電圧を一定に保ちながら電源②に種々の電圧を印加すると，電流計①，②，および③には Fig. 1 に矢印で示す向きの電流が流れた．この間，Pt 電極表面では酸素ガスが発生し，Ni 電極③表面では水素ガスが発生した．また，電流計②で計測された電気量に概ね一致する量の Li^+が LLTO 電解質膜を介して Li 溶液から回収溶液へ移動したことが，ICP 分析により確認された．電流計①の電流値は電流計②と電流計③の電流の合計と一致した．電源②の電圧を増大させると，電流計①と③に流れる電流は増大したが，電流計②に流れる電流は減少した．その間，電源②の電圧上昇に伴い，Li 回収速度が増大した．この結果から，電源②の電圧を大きくしても LLTO 中の電子伝導が増大しなかったことがわかる．すなわち，本三極式デバイスでは，電子と Li^+の移動経路を，それぞれ，外部回路と LLTO に分けることができると考えられる．

[1] S. Kunugi, et al., *Solid State Ionics*, **122** 35-39 (1999).
[2] T. Hoshino, *Desalination*, **317** 11-16 (2013).
[3] T. Hoshino, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **68** 228-234 (2014).
[4] T. Hoshino, *Desalination*, **359** 59-63 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K18

リチウムイオン固体電解質を用いた電気化学的リチウム同位体分離のための電位制御方法の検討

本多駿資[1]，○新村潔人[1]，佐々木一哉[1]（弘前大[1]）

Investigation of potential control method for electrochemical lithium isotope separation using lithium ion solid electrolyte

Shunsuke Honda,[1] Kiyoto Shin-mura,[1] and Sasaki Kazuya[1](Hirosaki Univ.[1])

１．目的

熱核融合炉では，質量数が 6 のリチウム原子（^{6}Li）と中性子の核反応で生ずるトリチウムを燃料とする．核反応を維持するには ^{6}Li 同位体を濃縮する必要がある．Kunugi ら[1]は，リチウムイオン電解質膜を用いる電気化学セルに一定の直流電圧を印加し，^{6}Li を濃縮できることを報告した．しかし，この方法では濃縮開始直後の短時間だけ ^{6}Li が濃縮されるが，長時間の電圧印加の後には自然比にもどり，実用的な濃縮は困難であった．これに対し，我々は，リチウムイオン電解質膜を用いる同様の電気化学的セルを用いながらも，電圧印加プロファイルを制御することで実用的な ^{6}Li 濃縮が可能性であることを報告した[2]．本発表では，より効果的な電位印加プロファイルを検討した．

２．実験

電解質膜として $La_{0.57}Li_{0.29}TiO_3$（LLTO，□50 ×0.5 mm,）を使用し，Pt ペーストを格子状にスクリーン印刷および焼成することで LLTO 表面に Pt 電極を形成し，対称セルを作製した．セルの両側を，それぞれ，水酸化リチウム水溶液（1 mol/l）と純水に浸漬した．二つの液が混合しないよう，シリコンゴムシールで完全に分離した（Fig. 1）．スターラーで十分に撹拌しながら，電極間に電圧を印加し，電流値を測定した．印加電圧は，^{6}Li 濃縮方向への印加時は LLTO 中の電子伝導率が小さい範囲での最大電圧である 2 V とした。逆方向に印加電圧をかける際は-1 V とした．実験前の水酸化リチウムおよび純水側に移動したリチウムの同位体比を，誘導結合プラズマ質量分析法で分析した．

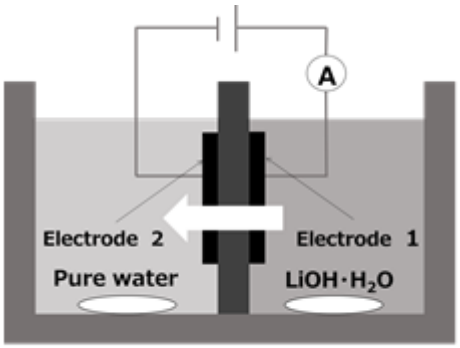


Fig. 1. Experimental set up

３．結果および考察

一定時間の電圧印加後に中断を行う断続的な電位印加では，連続的な電圧印加よりも高効率に ^{6}Li 濃縮が生じた。中断時間を長くするほど ^{6}Li 濃縮効率は増大した. また，Li を濃縮する向きに 2 V の電圧印加を印加した後に，中断ではなく Li 濃縮時と逆向きに 1 V の電圧を印加すると，電圧印加再開直後の電流値が増大した（Fig. 2，初回電圧印加開始時よりも 2 回目以降電流値の方が大きくなった）. この電流は ^{6}Li 濃縮に起因すると考えられることから，逆方向に電圧を短時間印加することが 6Li 濃縮効率を増大させると示唆される. 逆方向に印加すると，Li 液中の Li^+が負の電位にある電極に引き寄せられ，単純に電圧印加を中断するよりも多くの Li^+が電極に吸着し，その高密度に吸着した Li^+が電圧印加再開直後に一気に対極側へ移動することで生じていると推測される．

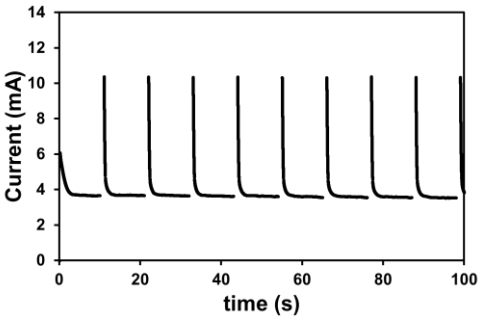


Fig. 2. Current-value change during continuous application of a constant voltage of 2 V (initial 100 s)

[**謝辞**]本研究は，JSPS 科研費 16H04624　基盤研究(B)『リチウム 6 吸着イオン伝導体による革新的同位体分離に関する研究』の助成を受けたものです.

[1] S. Kunugi, *Solid State Ionics*, **122** 35-39 (1999).
[2] S. Honda, K Shin-mura, K. Sasaki, *J. Ceram. Soc., Japan*, **126**(5) 331-335 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K19

固相へのイオン表面吸着に対する固相表面ゼータ電位の影響評価

○牧 秀志，橘 高志，松井雅樹，水畑 穣（神戸大）

Evaluation of the solid surface zeta potential influence on ion adsorption to solid phase surface

Maki Hideshi, Tachibana Takashi, Masaki Matsui, and Minoru Mizuhata (Kobe Univ.)

１．目的

固液共存系において、固相近傍の液相は固相からの影響を受けてバルクと異なる性質を示す異相共存場効果が知られている[1]。リチウムイオン二次電池(LIBs)や電気二重層キャパシタなどの電気化学デバイス開発において、固相表面へのイオン凝縮に対する固液界面電位への影響を知ることは、デバイス内部におけるイオン伝導効率の向上などに有用である。一般的には界面電位の測定には、電気浸透法、電気泳動法、流動電位法、などが用いられるが、スラリーやペーストといった高固相分率の試料や非水溶媒系の固液共存系の固液界面電位やの測定は比較的困難である。四極子核 NMR の核磁気緩和過程は、核近傍の静電場の状態を強く反映するため、局所電場の観測に適している[2]。またアルカリ金属核や ^{19}F 以外のハロゲン核をはじめとした広範なカチオン種やアニオン種で測定可能であり、高い非破壊性や泳動法や流動法では観測が困難な高固相分率の試料、さらには低誘電率の非水溶媒系試料の測定も容易である。これらの優位性を利用し、本研究では固液共存系として球状 SiO_2 及び α-Al_2O_3 の NaCl 水溶液分散系を調製し、主として定量 ^{23}Na, ^{35}Cl NMR 測定, ^{23}Na, ^{35}Cl NMR 緩和時間測定を用いて Na^+ と Cl^-イオンの固相表面への静電的凝縮挙動に対する固相表面ゼータ電位の影響の評価を行った。

２．実験

固相試料には SiO_2 (日本触媒 SEAHOSTAR KEP50) 及び α-Al_2O_3 (昭和電工 UA-5035) を用いた。各固相試料を 0.01 wt%の固液比で 0.1 mol L^{-1} NaCl 水溶液に分散させ、pH 2-11 の範囲でゼータ電位測定を行った。試料の pH 調整は 0.1 mol L^{-1} NaCl を含む KOH 水溶液と HCl 水溶液を用いた。次に固相試料を 0.1 mol L^{-1} NaCl 水溶液に液相体積分率 90 vol%になるよう混合し、同様に pH 2-11 の試料を調製し、定量 ^{23}Na, ^{35}Cl NMR 測定、及び ^{1}H NMR 測定を行った。また、各核種の緩和時間 (T_1、T_2) 測定を行った。

３．結果および考察

SiO_2 及び α-Al_2O_3 の point of zero charge (pzc) はそれぞれ pH 3、6 付近であり、pzc 以下の pH では α-Al_2O_3 が SiO_2 に比べてより強く正に帯電し、pzc 以上の pH では SiO_2 が α-Al_2O_3 より強く負に帯電する。Fig. 1 に定量 NMR による Na^+イオンの検出率の pH 依存性を示す。pH が高くなるにつれて Na^+イオンの検出率が減少することが確認された。また、^{23}Na 核の T_1、T_2 測定の結果から pH の増大に伴う緩和時間の減少が確認された。これらの結果よりイオンが固体表面に凝縮し Na^+イオンの運動性が低下したことが示唆される。また以上の傾向は α-Al_2O_3 よりも強い負電場を有する SiO_2 で顕著であり、これは固相表面と Na^+イオン間の相互作用が大きいことに起因している。一方、^{35}Cl NMR 測定の結果、ほぼ全ての pH で負のゼータ電位を示す SiO_2 では、Cl^-イオンとの静電的相互作用が極めて弱いため、pH 変化による Cl^-イオンの検出率や緩和時間の減少は全く観測されなかった。そして pH 6 以下で正のゼータ電位を示す α-Al_2O_3 の場合は、pH 6 以下で pH 低下に伴って Cl^-イオンの検出率が単調減少した（Fig. 2）。以上の結果より、固相表面へのイオン凝縮は液相の pH 変化による固相の表面電位の変化に大きく依存することが明らかになった。さらに講演では、固液界面近傍の空間の電位分布と固相の荷電表面や電気二重層からの距離との関係を理論的に評価し、それらが四極子核の NMR 観測に与える静電場の影響を定量的に考察する。

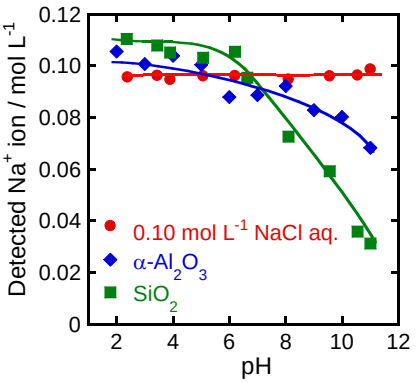


Fig. 1 pH dependences of Na^+ concentration detected by ^{23}Na qNMR.

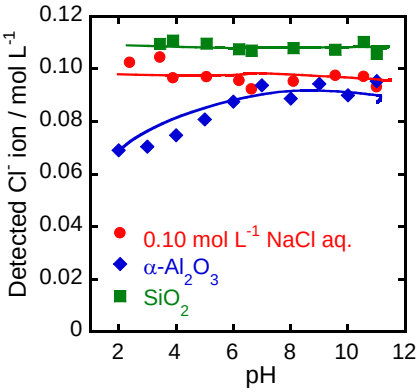


Fig. 2 pH dependences of Cl^- concentration detected by ^{35}Cl qNMR.

[1] M. Mizuhata et al, *J. Mol. Liq.*, 83, **1999**, 179.
[2] H. Maki, et al., *Colloid. Surface. A*, 471, **2015**, 1.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K20
金属酸化物の粉体表面近傍におけるイオン伝導に及ぼす固体表面電荷の影響

○南山達人，松井雅樹，牧　秀志，水畑　穣（神戸大）

Effect of solid surface charge on ionic conduction near the powder surface of metal oxide

Tatsuto Minamiyama, Masaki Matsui, Hideshi Maki, and Minoru Mizuhata (Kobe Univ.)

１．目的

固相と共存する液体はその界面近傍においてバルクとは異なる物性を示すことが知られている[1]。このような固液界面における液体の局所構造およびその物性については研究が盛んに行われているが、その物性や変化の原因に関しては未だ不明な部分が多い。過去には各種金属酸化物を固体とした固液共存系において、金属酸化物の違いによって液体中のイオン輸率およびイオン伝導度が変化することが報告されており[2]、固液共存系におけるイオン挙動は固体粒子間の London-van der Waals 力に起因する粒子間引力相互作用または固体表面電荷による静電気力から影響を受けることが考えられる。また粒子間相互作用に関する DLVO 理論により反発力の要因として表面電荷の対イオンの濃縮による浸透圧である説明されており、固相近傍のイオン濃度の不均衡もイオン伝導に影響を及ぼすことが考えられる。本研究では液相析出(LPD)法を用いて α-Al_2O_3 粒子表面に SiO_2 薄膜を被覆することで表面電荷の異なる粒子を作成し、それぞれの固体を用いた固液共存系における電気伝導度を測定することで、固体の表面状態がイオン伝導に与える影響について検討を行った。

２．実験

H_2SiF_6 溶液にシリカゲルを加え、4ºC にて 24 時間攪拌することで飽和 H_2SiF_6 溶液を作成し、LPD 反応母液とした。また、反応におけるフッ素イオン消費材としては H_3BO_3 溶液を用いた。母液および H_3BO_3 溶液を [Si(IV)] = 50 mmol L^{-1}、[H_3BO_3] = 30 mmol L^{-1} の濃度となるように希釈し反応溶液とした。さらに薄膜析出の基材として α-Al_2O_3 粉末を加え、30 ºC で 6-24 時間反応を行った。反応後、取り出した粉末を 600 ºC で 3 時間焼成処理を行い SiO_2/α-Al_2O_3 試料を作成した。試料の評価には SEM-EDX, XPS, ζ 電位測定を用いた。続いて α-Al_2O_3 または SiO_2/α-Al_2O_3 粉末と所定量の 1 mol L^{-1} KCl 溶液を液相体積分率:10-50 vol%にて混合し、52 MPa で 30 分間の条件で加圧成型することでペレットを作成し、これを用いて交流インピーダンス(EIS)測定を行った。EIS 測定は測定周波数 25 Hz -1 MHz、測定温度領域 20-40 ºC にて行った。

３．結果および考察

成膜直後の試料表面における SEM-EDX 分析および XPS 測定結果より、α-Al_2O_3 表面に対して SiO_2 薄膜の被覆が反応時間と共に進行することを確認した。その薄膜形成反応の時間に対する各表面の ζ 電位の pH に対する変化について検討したところ、薄膜が形成した粉体の表面電荷はいずれも減少し、試料の電荷ゼロ点(pzc)が小さくなった。反応時間が 18 時間を超えると SiO_2 薄膜が α-Al_2O_3 表面のほとんどに被覆し、反応を完了させた。その間、粒子の pzc の値は pH9 から pH4 に変化した。試料の EIS 測定を行った結果、いずれも得られた電気伝導度は Arrhenius 式または VTF 式に基づく温度依存性が確認された。電気伝導度の温度依存性から活性化エネルギーを算出し、液相の見かけの平均厚みとともにプロットした結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、いずれの系においても液膜厚みが薄くなると急激に活性化エネルギーが上昇することが確認された。また、α-Al_2O_3 系においては液相の pH が小さくなると活性化エネルギーが上昇するのに、SiO_2/α-Al_2O_3 系においては逆に pH が大きくなると活性化エネルギーが上昇した。本試料においては α-Al_2O_3 表面に薄膜を形成した SiO_2 が固相の表面電荷を変化させる要因となるが、一方、凝集力に関わる固体粒子の Hamaker 定数は表面修飾のみではあまり変化がないと考えられることから、粒子の凝集能およびそれに起因する静電的相互作用にはあまり変化がないと考えられる。したがって、粒子が正または負に帯電している状態では固体表面から静電的な相互作用を受けることでイオンの移動が抑制されることが示唆された。

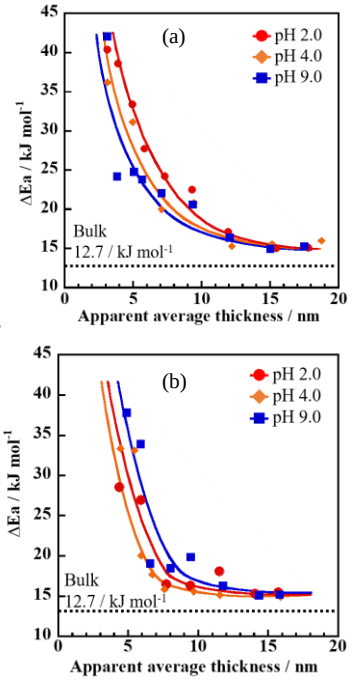


Fig. 1 Variation of ΔE_a with an apparent average thickness of the liquid phase for coexisting system containing metal oxides and 1 mol L^{-1} KCl solution. Oxide powders: (a) α-Al_2O_3 and (b) SiO_2 coated α-Al_2O_3.

(1) M. Mizuhata, F. Ito, S. Deki, *J. Power Sources* **146**, 365 (2005).
(2) M. Mizuhata, Y. Hayashi, S. Deki, ECS Meeting Abstract, **MA2008-01**, 165 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【1. 電気化学基礎 [1.1 溶液化学、1.2 反応・基礎一般、1.3 測定法、1.4 溶融塩]】

セッション6

2018年9月25日(火) 16:00 ～ 16:30 K会場 (205教室)

[1K21] Na{N(SO_2CF_3)$_2$}とジアミンを構成要素とした新規分子結晶の合成と伝導性の評価

○多湖 裕輔[1]、守谷 誠[1] （1. 静岡大学）

16:00 ～ 16:15

[1K22] 酸化ニオブの酸素還元能に対して結晶化度と構造歪みが与える影響

○平野 晶子[1]、才田 隆広[1] （1. 名城大学）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1K21

$Na\{N(SO_2CF_3)_2\}$とジアミンを構成要素とした新規分子結晶の合成と伝導性の評価

○多湖裕輔[1]，守谷誠[1]（静大院総科研[1]）

Synthesis of Novel Molecular Crystals from $Na\{N(SO_2CF_3)_2\}$ and Diamine and Their Conductivities

Yusuke Tago,[1] and Makoto Moriya,[1] (Shizuoka Univ.,[1])

１．目的

これまでに我々は、リチウムイオンを構成要素とした分子結晶の固体電解質への適用を目的として、種々のリチウムイオン伝導性分子結晶を合成してきた。一般に分子結晶は分子が密に充填されているため、イオン拡散の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いる。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築方法を確立することにより、種々のリチウムイオン伝導性分子結晶を合成してきた。さらに、構成要素である対アニオンや有機基質の構造を系統的に変化させることにより、イオン伝導パスの構造と伝導性の相関も精査している[1]。本研究では、これまで得られた知見を活かし、分子結晶電解質の伝導種をリチウム以外の金属イオンに展開することを試みた。ここでは、ナトリウムイオンを伝導種とした分子結晶電解質について報告する。結晶構造と伝導性がすでに明らかにされている$[Li\{N(SO_2CF_3)_2\}\{(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2\}]$を参考に、$Na\{N(SO_2CF_3)_2\}$ (NaTFSA)と$\{(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2\}$ (TMEDA)から新規分子結晶電解質$[Na(TFSA)(TMEDA)_2]$ (**1**)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、溶媒(トルエンまたはジクロロメタン)中において NaTFSA と TMEDA を 1 : 2 で反応させることにより得た均一な溶液を室温下で静置することにより、**1** を無色透明の単結晶を得た。得られた結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行うことにより **1** の組成と結晶構造を明らかにした。また、示差走査熱量分析(DSC)と交流インピーダンス法を用い、**1** の熱挙動とイオン伝導性を評価した。

３．結果および考察

新規分子結晶 **1** の結晶構造を Fig. 1(a)に示す。結晶 **1** は、すべてのナトリウムが八面体構造であり、二つの TFSA アニオンの架橋配位と、二分子の TMEDA のキレート配位によって 1 次元鎖構造を形成していた。また、Na-O と Na-N の平均結合距離は 2.55 Å と 2.54 Å であり、最近接位にある Na-Na 距離は 8.36 Å だった。Fig. 1(b)で示したパッキング図を見てみると、Na イオンが規則的に配列しており、イオン伝導パスに相応する構造を有していることが確認できた。伝導性の評価は、アルゴン雰囲気下で作成したセルを融点以下の 90 ºC で熱処理を行い 0 - 90 ºC の温度範囲で測定を行った。90 ºC において **1** は約 1.5×10^{-4} S cm^{-1} のイオン伝導性を示すことを確認した。この結果から、ナトリウムイオンを構成要素とし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明らかとなった。

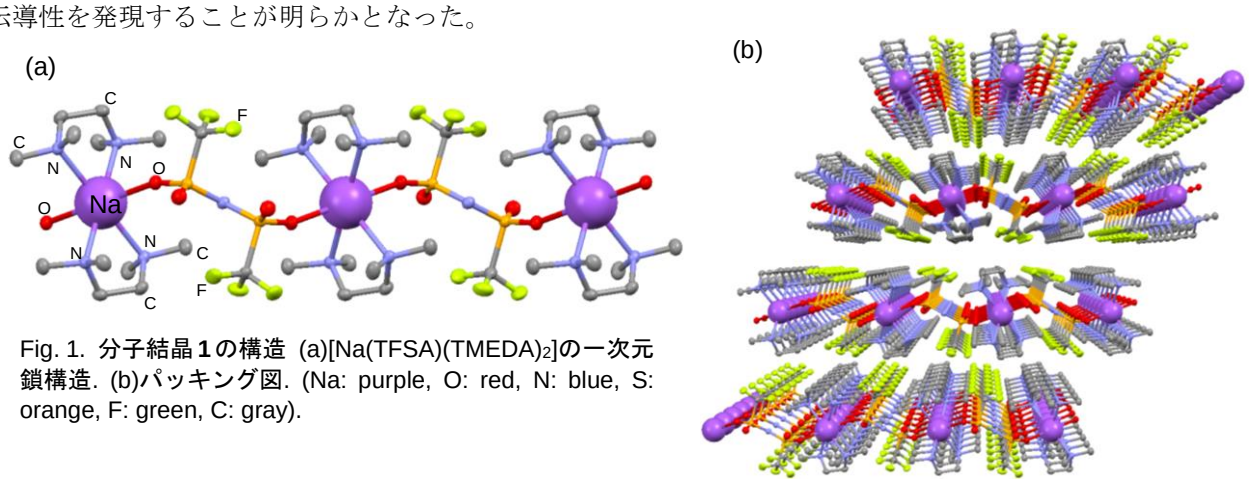


Fig. 1. **分子結晶１の構造** (a)$[Na(TFSA)(TMEDA)_2]$**の一次元鎖構造**. (b)**パッキング図**. (Na: purple, O: red, N: blue, S: orange, F: green, C: gray).

(1) Makoto Moriya, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2017**, 18, 634-643.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1K22

酸化ニオブの酸素還元能に対して結晶化度と構造歪みが与える影響

○平野　晶子[1]，才田　隆広[1]（名城大学[1]）

Effects of the Nb_2O_5 Crystallinity and Structural Distortion on Oxygen Reduction Ability.
Shoko Hirano,[1] and Takahiro Saida[1] (Meijo Univ.[1])

１．目的

固体子分子形燃料電池（PPEFCs）のカソードでは，酸素還元反応（ORR）を促進するために，大量の Pt 系触媒が利用されている．PEFCs の低コストを実現するために Pt 触媒の低減がもとめられているが，発電性能とトレードオフであるため，限界がある．このため安価な非白金触媒の開発が急務である．非白金系触媒の候補の一つとして，遷移金属酸化物触媒が挙げられる．特に第 4・5 族の部分酸化した炭窒化酸化物は酸素欠損を有することで高い触媒活性を示すことが報告されている[1]．しかしながら、酸素欠損サイトが触媒活性要因に対してどのように作用しているかは十分に理解されていない．最近では、TiO_2 の結晶構造歪みが ORR 活性に影響を与えていることも報告されている[2]．そこで本研究では，遷移金属酸化物上における ORR 活性の基本要因を明らかにするために，第 5 族の Nb_2O_5 の結晶化度と構造歪みが ORR 能に与える影響を調査した．

２．実験

$Nb(OC_2H_5)_5$ を原料とし，ゾルゲル法によって得られたゲルを 300 - 700℃で 12 時間焼成し，Nb_2O_5 を得た．結晶子サイズは XRD 測定によって算出し，結晶構造の歪み度合いは UV 測定から算出した．得られた UV スペクトルにおいて，高対称性を示す NbO_6 八面体構造に起因するピークが約 320 nm にみられ，歪んだ NbO_6 八面体構造が約 250 nm にみられる[3]．この歪みに起因するピークの面積比を歪み度合いとした．電気化学測定は，0.1 M $HClO_4$ 中の静止型 3 電極式セルによって行った．O_2 飽和電流値（i_{O2}）から Ar 飽和電流値（i_{Ar}）を差分した電流値を酸素還元電流（i_{ORR}）とした．

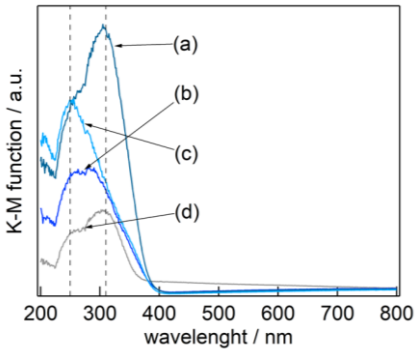


Fig. 1　調製した Nb_2O_5 の UV スペクトル．(a) 700℃, (b) 600℃, (c) 500℃, (d) 300℃.

３．結果および考察

ゾルゲル法によって調製した Nb_2O_5 の結晶構造は焼成温度上昇に伴い，直線的に結晶性が高くなった．一方で，得られた UV スペクトル(Fig. 1)から算出した歪み度合いは，500℃で極大値を有した(Fig. 2)．つまり，結晶構造の歪みは，結晶性に由来するのではなく，NbO_6 八面体構造の対称性から得られた値とする．

Fig. 2 に，構造歪みと ORR 活性電位（E_{ORR}@0.02Ag^{-1}）に対する焼成温度との関係図を示す．この構造歪みと E_{ORR}@0.02Ag^{-1} に対する焼成温度との関係性は一致した．一方で，結晶子サイズと活性には関連性がみられなかった．Nb_2O_5 の結晶構造の歪みは ORR 活性と関連性が高いことが示唆される．

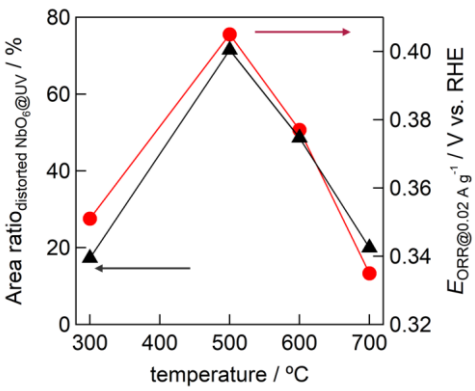


Fig. 2　焼成温度と結晶構造の歪み割合（▲）および ORR 活性電位（●）の関係性.

(1) A. Ishihara, M. Tamura, Y. Ohgi, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, K. Ota, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18837 (2013).
(2) S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai, K. Ota, *ACS Omega*, **2**, 5209 (2017).
(3) H. Zhu, Z. Zheng, X. Gao, Y. Huang, Z. Yan, J. Zou, H. Yin, Q. Zou, S. H. Kable, J. Zhao, Y. Xi, W. N. Martens, R. L. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2373 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション1（一般講演1）

2018年9月25日(火) 10:30 ～ 11:15 L会場 (207教室)

主催：光電気化学研究懇談会

本シンポジウムでは、光化学と光励起状態がかかわる電気化学プロセスの広い分野についての研究成果を討論します。光電変換、発光、光合成モデル系などの基礎研究から、太陽電池、光触媒反応、物質生産等の応用研究を含め広範囲のトピックスを議論します。さらには省エネルギー・低環境負荷、低炭素システム開発にむけた設計など産業界にインパクトを与える話題にも議論を交えます。招待講演および一般講演で企画。

[1L01] バナジン酸ビスマス光アノードを用いた太陽光駆動型1区画過酸化水素光燃料電池

○大西 竜広[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）

10:30 ～ 10:45

[1L02] 過酸化水素生成用光電気化学セルの開発

○増田 拓巳[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）

10:45 ～ 11:00

[1L03] p-$CuBi_2O_4$電極を用いた過酸化水素合成

○田中 智將[1]、横野 照尚[1]、上村 直[1,2] （1. 九州工業大学、2. JST さきがけ）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1L01

バナジン酸ビスマス光アノードを用いた太陽光駆動型１区画過酸化水素光燃料電池

○大西竜広，藤島武蔵，多田弘明（近畿大学）

Solar-driven one-compartment hydrogen peroxide-photo fuel cell using bismuth vanadate photoanode

Tatsuhiro Onishi, Musashi Fujishima, and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

１．目的

近年，エネルギー・環境問題が深刻化する中で，環境に優しいエネルギーデバイスの 1 つとして水素－酸素燃料電池が注目を集めている．しかしながら，現在，燃料である水素は化石燃料の水蒸気改質により製造されているため，資源の枯渇や CO_2 排出に伴う地球温暖化などに未だ懸念が残る．また，水素の貯蔵には低温・高圧条件が必要であり，これらを必要としない貯蔵・運搬方法の開発や，白金などの貴金属を用いない低コスト電極材料の開発などの課題が山積している．そこで，当研究室では，新奇な燃料電池の燃料として過酸化水素(H_2O_2)に着目し，多孔質酸化チタンナノ結晶薄膜を光アノードに用いた過酸化水素光燃料電池(H_2O_2-PFC)を開発し，そのセル性能について報告した[1]．H_2O_2-PFC の主な特徴として，i) 燃料である H_2O_2 は，常温・常圧で液体であるため，貯蔵・運搬が容易である，ii) 白金などの高価な電極材料が不要である，ことが挙げられる．一方，既報の多孔質酸化チタンナノ結晶薄膜は紫外光にしか応答しないことから，発表者らは太陽光駆動型光燃料電池を実現するために，可視光応答型光触媒であるバナジン酸ビスマス($BiVO_4$)に着目した．本研究では，$BiVO_4$ 薄膜の調製条件を検討するとともに，この薄膜を光アノードとした H_2O_2-PFC のセル性能について検討したので，その結果を報告する．

２．実験

$Bi(NO_3)_3$ 酢酸溶液と $VO(acac)_2$ アセチルアセトン溶液の混合溶液を調製し，この溶液をスピンコーターで FTO 電極上に塗布し焼成する操作を繰り返し行った．得られたサンプルを 400℃で 4 時間，焼成することにより，FTO 電極上に $BiVO_4$ 薄膜を形成させた($BiVO_4$/FTO) [2]．この電極を光アノード，プルシアンブルー薄膜(PB/FTO)をカソード[3,4]，さらに電解質として過酸化水素を添加した 0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液([H_2O_2] = 0.1 M, pH 3)を用いて 2 電極光電気化学(PEC)セルを作製し，暗所および擬似太陽光照射下(1 sun, 100 mW cm^{-2})における電流－セル電圧曲線を測定した．

３．結果および考察

擬似太陽光照射下における 2 電極 PEC セルの電流－セル電圧曲線を **Fig. 1** に示す．図中の N は，$BiVO_4$ 光アノード調製時におけるスピンコート回数を示す．興味深いことに，スピンコート回数(N)の変化に対して，セル電圧(V_{cell})はほとんど影響を受けないが，短絡電流(J_{sc})は依存性を示した．光アノード(N = 10)を用いた PEC セルが，最もセル性能が高く，J_{sc} = 0.81 mA cm^{-2}，V_{cell} = 0.61 V を与えている．以上の結果から，本 PEC セルが擬似太陽光照射下において，過酸化水素を燃料とした光燃料電池として作動することが明らかである．

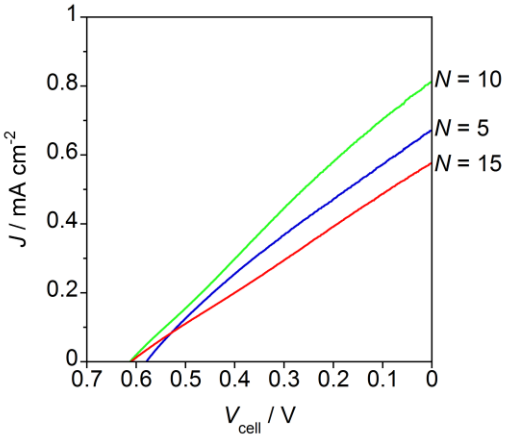


Fig. 1. J–V_{cell} curves for the two-electrode cell consisting of $BiVO_4$/FTO photoanode and PB/FTO cathode.

1) K. Fujiwara, A. Akita, S. Kawano, M. Fujishima, H. Tada, *Electrochem. Commun.* **2017**, 84, 71.
2) K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, R. Abe, S. Yanagida, T. Oi, Y. Iwasaki, Y. Abe, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 11352.
3) K. Itaya, H. Akahoshi, S. Toshima, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 1498.
4) A. Akita, T. Masuda, K. Fujiwara, M. Fujishima, H. Tada, *J. Electrochem. Soc.* **2018**,165, F300.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L02

過酸化水素生成用光電気化学セルの開発

○増田拓巳，藤島武蔵，多田弘明（近畿大学）

Development of photoelectrochemical cell for hydrogen peroxide synthesis

Takumi Masuda, Musashi Fujishima, and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

１．目的

近年，クリーンなエネルギーデバイスとして水素／酸素－燃料電池が注目を集めているが，燃料である水素を製造するために化石燃料が使用されているのが実情である．最近，我々は水素／酸素－燃料電池に代わる新しいエネルギーデバイスとして，過酸化水素を燃料とする光燃料電池を開発した．[1,2]この光燃料電池は，光アノードの光触媒作用を利用して過酸化水素から水と酸素のみを生成するためクリーンかつ高効率な発電が可能である．しかしながら，過酸化水素の一般的な合成法であるアントラキノン法は，1) 多段階合成プロセスである，2) 水素の導入が必要である，3) 有害な有機溶媒を多量に使用する，といった問題点があるため，よりクリーンかつ低コストな過酸化水素合成法が望まれる．一方，過酸化水素は酸性溶液中における酸素の 2 電子還元($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$, $\Delta_rG^0 = +206.1$ kJ mol^{-1})によって合成可能であるが，この反応はアップヒル反応であるため自発的には進行しない．この反応を効率的に進行させるためには，水の酸化による酸素生成能に優れた半導体光触媒を高い酸素 2 電子還元能を有する金属ナノ粒子電極触媒と組み合わせることが有効である．そこで本研究では，バナジン酸ビスマス光アノードと金ナノ粒子担持カソードからなる 2 区画過酸化水素生成用光電気化学(PEC)セルを作製し，疑似太陽光照射下における過酸化水素生成能について検討した．

２．実験

$Bi(NO_3)_3$･$5H_2O$ と $VO(acac)_2$ の混合溶液をフッ素ドープ酸化スズ(FTO)薄膜上にスピンコートしたのち，400℃で焼成しバナジン酸ビスマス薄膜電極(*ms*-$BiVO_4$/FTO)を調製した．また，析出沈殿法により金ナノ粒子を FTO 基板上に析出させることにより，金担持酸化スズ薄膜電極(Au/FTO)を得た．次に，*ms*-$BiVO_4$/FTO 光アノード，Au/FTO カソード，0.1 M $NaClO_4$ 電解質溶液(pH 3)を用いて，ナフィオン膜により両電極溶液を分画した 2 区画 PEC セルを作製した．このセルに対して，暗所および疑似太陽光(AM 1.5, 100 mW cm^{-2}, one sun)照射下における電流－セル電圧曲線を，Ar 雰囲気下および空気雰囲気下において測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 は，カソードに Au/FTO，Au 薄膜，FTO のいずれかを用いた 2 区画 PEC セルの電流密度 J とセル電圧 V_{cell} の関係を示す．暗所下では，カソードの種類および雰囲気条件に関係なく，いずれのセルにおいても電流値の増大はみられない．一方、光照射下においては，全てのセルがセル電圧に依存した光電流の増大を示し，なかでも Au/FTO カソードを用いた PEC セルが空気雰囲気下において最も高い電流値を示した．他のカソードを使用したときの PEC セル性能の比較から，金ナノ粒子と酸素が共に PEC セルの駆動に必要不可欠であることは明らかである．さらに化学分析の結果，光照射時間の増加に伴って電解質溶液中の過酸化水素濃度が増大することが確認された．以上の結果から，Au/FTO が酸素の 2 電子還元に対する電極触媒として優れた機能を有するといえる．

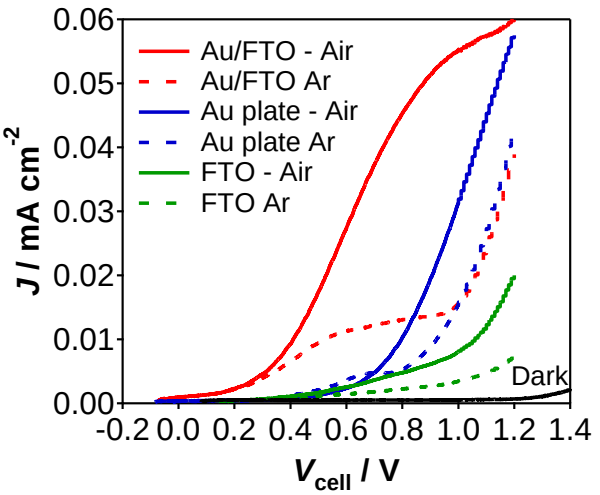


Fig. 1 J-V_{cell} curves for photoelectrochemical cell using various cathodes.

(1) K. Fujiwara, A. Akita, S. Kawano, M. Fujishima, H. Tada, *Electrochem. Commun.* 84 (2017) 71-74.
(2) T. Masuda, M. Fujishima, H. Tada, *Electrochem. Commun.* 93 (2018) 31-34.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L03

p-$CuBi_2O_4$ 電極を用いた過酸化水素合成

○田中智將 [1]，横野照尚 [1]，上村直 [1,2]（九工大 [1]，JST さきがけ [2]）

Hydrogen peroxide synthesis using p-$CuBi_2O_4$ electrodes
Tomoyuki Tanaka,[1] Teruhisa Ohno,[1] and Sunao Kamimura,[1,2] (Kyushu Institute of Technology[1], PRESTO[2])

1．目的

$CuBi_2O_4$ は光学バンドギャップが約 1.8 eV の可視光応答型光触媒であり，p 型伝導性を示すことから，光電気化学デバイスへの応用が期待されている。$CuBi_2O_4$ は比較的安価な元素から構成されるというメリットがある一方，自己分解に伴う劣化が大きな問題となっている．これまでに異種元素のドーピングや助触媒担持によって耐久性の向上を狙った研究が盛んにおこなわれているが，安定かつ高効率に駆動する $CuBi_2O_4$ 光カソード電極の報告はない．我々は，これまでに $CuBi_2O_4$ 電極が酸素雰囲気下では安定に動作することを見出し，さらにリン酸バッファー中において酸素の 2 電子還元生成物である過酸化水素が高収率で得られることを明らかにしてきた [1,2]。さらに最近，このような過酸化水素の生成効率は，$CuBi_2O_4$ 電極の表面構造に強く依存することがわかってきた。そこで本研究では，$CuBi_2O_4$ 電極の表面構造が酸素還元反応に及ぼす影響を明らかにするとともに、暗状態下での酸素還元反応挙動を交流インピーダンス等の電気化学手法により解明し，$CuBi_2O_4$ 電極上での酸素還元反応メカニズムを述べる．

2．実験

CBO 電極は金属有機化合物分解法により作製した。具体的には前駆体溶液を FTO 上にスピンコートで塗布した後、大気雰囲気下で熱処理を施した。電気化学測定は白金対極、銀/塩化銀参照電極、プロトン交換膜としてナフィオンを用いた H 型セルで行った。支持電解質はリン酸バッファーおよび $NaHCO_3$ 溶液を用い、O_2 ガスで 30 分間バブリングを行った後、光源に Xe ランプ（420 < λ < 800 nm、I = 100 mW/cm^2）を用いて Linear Sweep Voltammetry(LSV)、定電位測定を行った。測定中は常に酸素が飽和状態となるように、バブリングしている。溶液中の過酸化水素は 4-アミノアンチピリン比色法および過マンガン酸カリウムによる滴定によって濃度を定量した。

3．結果および考察

Fig.1 に暗状態下で CBO 電極を用いた各電解質での O_2 雰囲気における H_2O_2 濃度の経時変化の結果を示している。リン酸バッファー中では H_2O_2 の濃度が増加傾向にあるのに対し、$NaHCO_3$ 溶液中では H_2O_2 濃度の増加はみられない。従ってリン酸バッファー中においては、O_2 の 2 電子還元反応が優先的に進行しているのに対して、$NaHCO_3$ 中では生成した H_2O_2 が分解されていることが示唆された。このように CBO 電極上での H_2O_2 生成能は溶液中のアニオンの種類に強く依存する。次に Fig.2 に異なる表面構造をもつ CBO 電極の SEM 画像とリン酸バッファー中での H_2O_2 生成効率を示す。表面の平坦な電極では約 300nm 程度の粒子が緻密に凝集していることがわかる。一方でポーラスな CBO 電極は粒子の大きさが不均一であり、平坦な電極と比べて H_2O_2 生成効率が減少することが分かった。電極の物性評価、定電位測定や反応機構の詳細については講演にて議論する。

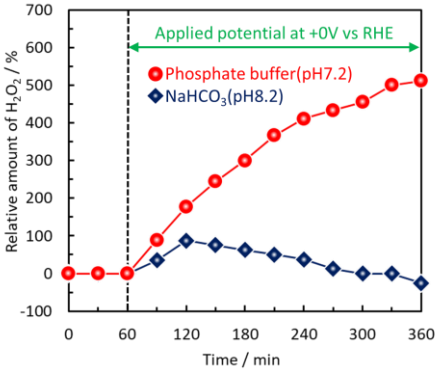


Fig.1 Time course of H_2O_2 formation at each electrolyte solution under dark condition

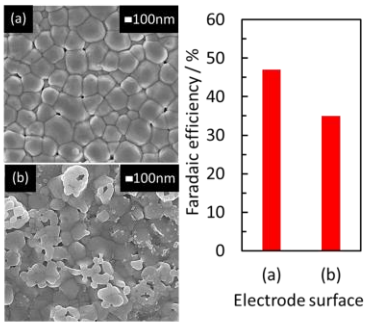


Fig.2 SEM images and H_2O_2 production efficiency under dark conditions (a)flat electrode surface (b)porous electrode surface

【1】上村直(2017). $CuBi_2O_4$ 光カソード電極を用いた過酸化水素製造 第 84 回電気化学会
【2】S. Kamimura et al., submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション2（一般講演2）

2018年9月25日(火) 11:15 ～ 12:00 L会場 (207教室)

主催：光電気化学研究懇談会

本シンポジウムでは、光化学と光励起状態がかかわる電気化学プロセスの広い分野についての研究成果を討論します。光電変換、発光、光合成モデル系などの基礎研究から、太陽電池、光触媒反応、物質生産等の応用研究を含め広範囲のトピックスを議論します。さらには省エネルギー・低環境負荷、低炭素システム開発にむけた設計など産業界にインパクトを与える話題にも議論を交えます。招待講演および一般講演で企画。

[1L04] Cu_2ZnSnS_4電極を用いたニトロベンゼンからアニリンへの電解合成

○久保 優樹[1]、上村 直[1,2]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学、2. JST-さきがけ）

11:15 ～ 11:30

[1L05] 太陽光水素製造を指向した Cu BiS電極の開発

○八杉 美晴[1]、上村 直[1,2]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学院、2. JST さきがけ）

11:30 ～ 11:45

[1L06] WO_3光電極反応による無機酸化剤の製造

○髙杉 壮一[1]、三石 雄悟[1]、佐山 和弘[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1L04

Cu_2ZnSnS_4 電極を用いたニトロベンゼンからアニリンへの電解合成

○久保　優樹[1]，上村　直[1,2]，横野　照尚[1]（九州工業大[1]，JST-さきがけ[2]）

Electrochemical synthesis of nitrobenzene to aniline by using Cu_2ZnSnS_4 electrode

Yuki Kubo,[1] Sunao Kamimura,[1,2] and Teruhisa Ohno[1] (Kyushu Institute of Technology[1], JST-PRESTO[2])

１．目的

アニリン(AN)の主な工業的製法には、ニトロベンゼン(NB)をスズなどの金属還元剤と濃塩酸によって還元する Bèchamp 還元法と、ニッケルなどの水素化触媒を用いる接触還元法がある。しかしこれらの合成法は、いずれも過酷な反応条件を必要とし、廃棄物が多く排出されるという欠点がある。半導体光触媒粉末を用いて、NB を AN に還元する研究も近年盛んに行われており、光と水のみからなるクリーンな反応系として注目されている[1]。しかし粉末系では、酸化還元反応サイトが同一であるため逆反応が起きやすく、NB の還元を効率良く進めることが難しい。そこで我々は、酸化還元反応場の分離により逆反応を防止できる光電気化学的 AN 合成に注目し、Cu_2ZnSnS_4(CZTS)電極を用いて NB から AN を合成するシステムを報告した[2]。しかし、NB の多電子還元反応メカニズムは、明らかになっておらず、CZTS 電極上での NB の還元反応を更に追跡するためには、電気化学的な解析が必須である。そこで、本研究では、暗状態下で CZTS 電極を用いた NB 還元反応を解析することで、光電気化学的 NB 還元反応メカニズムを考察する。

２．実験

CZTS電極は、ゾルゲル法により作製した[3]。光電気化学特性は、H型セルを使った三極式で評価した。作用極に作製したCZTS電極、参照極にAg/AgCl、対極はPtとし、作用極セルと対極セルはナフィオン膜で仕切った。電解液には、反応基質のNBと電解質のNa_2SO_4を含んだ水溶液(pH 6.2)を用い、30 min Arガスをバブリングした後、閉鎖系条件下で測定を行った。光源には、Xeランプを用い、L42フィルターと熱線吸収フィルターを取り付けて、照射波長が420＜λ＜800 nm、光強度が100 mW/cm^{2}となるように調整した。測定後、気相をガスクロマトグラフィー、液相を液体クロマトグラフィーで分析した。

３．結果および考察

Fig. 1 に CZTS 電極を用いた NB の電解反応の結果を示す。NB の電解反応は電極電位に強く依存し、-0.4 V vs. Ag/AgCl の時に AN の生成効率は最大となる。電極電位を卑に掃引するにつれて、中間体のニトロソベンゼン(NSB)の生成やプロトンの還元反応が支配的に生じていることがわかる。この印加電位依存性を明らかにするために、暗状態下での定常分極曲線を解析し、その結果を Fig. 2 に示した。NB を含まない条件では、-0.6 V vs. Ag/AgCl 付近から電流値の増大が確認でき、そのターフェル勾配が-175 mV/decade であった。更に、-0.7 V vs. Ag/AgCl より卑な電位では電流値がほぼ一定であった。これらの傾向から NB を含まない条件では、プロトンの還元反応が進行していると言える。一方で、NB を含む条件では、-0.4~-0.5 V vs. Ag/AgCl でターフェル勾配が-∞ mV/decade であり、-0.6 Vvs. Ag/AgCl より卑な電位でも勾配が緩やかであった。これらのことから、反応物の拡散が反応律速であり、反応中間体の反応性の低さが原因だと示唆される。詳細は、講演時に議論する。

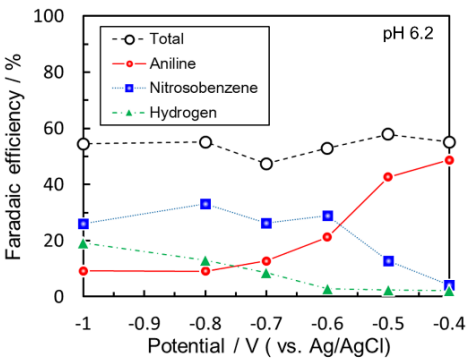


Fig.1 Products analyst at different potential under dark condition

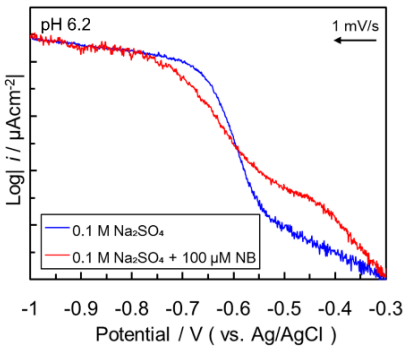


Fig.2 Steady polarization curve under dark condition

(1) K. Imamura, K.Nakanishi, K. Hashimoto, and H. Kominami, *Tetraheedron*, **70**, 6134-5139 (2014)
(2) 久保　優樹 Cu_2ZnSnS_4 光カソードによるニトロベンゼンからアニリンへの光電気化学的還元 第 85 回電気化学会 (2018)
(3) S. Kamimura, Y. Sasaki, M. Kanaya, T. Tsubota, and T. Ohno, *RSC Adv.* **6**, 112594-112601 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L05

太陽光水素製造を指向した Cu_3BiS_3 電極の開発

○八杉美晴[1]，上村　直[1,2]，横野照尚[1]（九工大[1]，JST さきがけ[2]）

Fabrication of a Cu_3BiS_3 electrode for solar hydrogen evolution
Miharu Yasugi,[1] Sunao Kamimura,[1,2] and Teruhisa Ohno[2] (KIT,[1] JST PRESTO[2])

１．目的

カルコゲナイト化合物は、太陽光を吸収するための適切なバンドギャップを持ち、高い吸光係数を示すことから太陽電池・光電気化学デバイスへの応用が期待されている。

当研究室では、これまでに吸光係数が大きく、安価な Cu_3BiS_3（CBS）電極を電気析出法で作製することに成功し、擬似太陽光照射下での水からの水素生成を初めて達成した[1]。しかし、電気析出法は前駆体となる Cu-Bi 金属電極の組成比を厳密に制御することが難しく、したがって CBS の結晶性がよくないことが課題となっていた。そこで、本研究では組成制御や膜厚制御が容易な熱分解噴霧法による CBS 電極の作製を試みた。さらに、光電流特性の改善を目指し、化学浴析出法により種々の n 型半導体を CBS 電極表面に製膜し、擬似太陽光照射下における水分解特性評価を行ったので報告する。

２．実験

自作のスプレー噴霧装置を用いて Cu^{2+}および Bi^{3+}イオンを含む混合溶液を加熱した Mo 基板へ噴霧し、前駆体薄膜を作成した。その後、真空雰囲気で硫黄粉末とともに熱処理することで CBS 電極を得た。種々の n 型半導体は化学浴析出法により CBS 電極表面に堆積した。さらに、スパッタリング装置により n 型半導体の表面に助触媒として Pt を担持した。光電気化学測定は三極式セルを使用し、電解質溶液として 0.1 M Na_2SO_4 水溶液、光源としてソーラーシミュレータ（100 mW/cm^2）を用いた。気相成分中の水素は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

XRD 測定結果やラマン分光の結果、スプレー噴霧法により CBS 電極の作製に成功した（Fig. 1.より膜厚：2.8~3.0 μ m、Eg=1.7 eV）。また、電気析出法により作製した電極と比較し、結晶性の向上が確認できた。

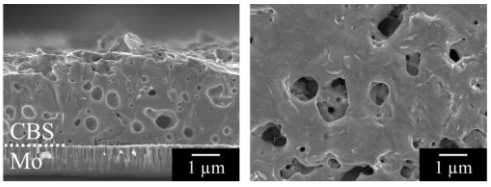


Fig. 1. SEM images of CBS

Fig. 2. に種々の n 型層を製膜した CBS 電極の LSV 測定結果を示す。これより、In_2S_3＞ZnS＞CdS の順に製膜した CBS 電極で光電流の向上を確認した。この結果は、各材料の光起電力（SPV）に起因しているものと考えられる。Mesa らはケルビンプローブフォース顕微鏡を用いて CBS 電極の表面電位を解析したところ、CdS 及び ZnS は光照射下で表面には正孔が移動する（SPV＞0）のに対し、一方 In_2S_3 は光照射下で表面に励起電子が移動する（SPV＜0）[2]。これにより、CBS 単体では励起した電子が効率よく分離できないのに対して、CBS 電極に In_2S_3 を製膜することによって、電極表面での再結合を抑えることができるため光電流が向上したものと考えられる。

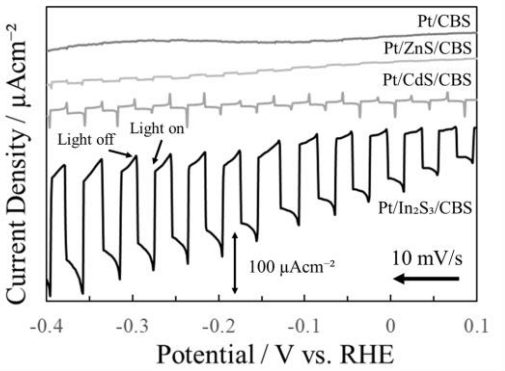


Fig. 2. LSV of CBS was formed various n-type layer.

最後に Pt/ In_2S_3/CBS を用いて-0.2 V（vs.NHE）60 分間の定電位測定の結果、1.40 μ mol の水素生成を確認し、ファラデー効率は 97.4 %であった。この生成量は、電気析出法より作製した電極の同条件の測定結果の 2.5 倍の結果である。

(1) S.Kamimura et al., *J. Mater. Chem. A,* **5**, 10450-10456 (2017).
(2) F.Mesa et al., *Beilstein J. Nanotechnol,* **3**, 277-284 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L06

WO_3光電極反応による無機酸化剤の製造

○髙杉壮一[1]・三石雄悟[1]・佐山和弘[1]（産総研[1]）

Production of inorganic oxidant by the WO_3 photoelectrode

Soichi Takasugi[1], Yugo Miseki[1], and Kazuhiro Sayama[1] (AIST[1])

１．目的

これまで酸化物半導体光電極の研究では，太陽エネルギーを用い水から水素と酸素を製造する技術の開発が主に行われてきた．しかし，酸素は水素に比べ市場価値が低いため，高付加価値な物質を水素と共に生成できれば経済性が向上する可能性がある．我々はこれまでに，可視光応答(2.7 eV)する WO_3 光電極を用いることで，過硫酸($S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$: +2.12 V vs. RHE)や過酸化水素（H_2O_2/H_2O: +1.77 V vs. RHE）などの有用な無機酸化剤を高選択的に製造できることを報告した [1,2]．一方，IO_4^- 生成反応(IO_4^-/IO_3^- : +1.65 V vs. RHE)の電流効率は約 60%程度にとどまっている [1]．そこで本研究では，高選択的な IO_4^-生成実現を目指し，反応水溶液の組成が生成効率に与える影響について調べた．

２．実験

WO_3 光電極は,Santato らの方法 [3] で作成を行った．Na_2WO_4 水溶液(0.5 M, 20 mL)を陽イオン交換樹脂（DOWEX 50WX2-200(H)，30g）によって，H_2WO_4 にイオン交換し,それらをエタノール(20 mL)に滴下することで回収した．得られた H_2WO_4 エタノール前駆体溶液に PEG-300(12.5 mL)を加え，混合し，還流することで全容液量を約 15 mL に調整した(H_2WO_4-PEG300)．H_2WO_4-PEG300 溶液をフッ素ドープ SnO_2 (FTO)ガラス上に滴下し，スピンコート法(2000 rpm, 15 s)にて成膜した基板を 550 度 30 分で焼成した．この成膜作業を 10 回繰り返すことで，多孔質な WO_3 光電極を作製した．WO_3 光電極を用いた IO_3^-イオンの光電気化学的生成反応は 3 電極法又は 2 電極法で評価した．光源にはソーラーシミュレーター(AM1.5G, 1Sun, 照射面積: 7.2 cm^2)を用いた．対極にはアノード側は $NaIO_3$ 電解液，N_2 バブリング，光電極の照射面積は 7.2 cm^2，カソード側はアノード側と同様の電解液，Pt メッシュ，イオン交換膜にはアシピレックス（旭化成）を用いた．3 電極法では参照電極に Ag/AgCl を用いた．生成した IO_4^-はメチレノールオレンジ鉄錯体を用いた呈色法(600 nm)にて定量した．

３．結果および考察

作製した膜は XRD 測定より，FTO ガラス基板上に単相の WO_3 が生成していることを確認した．Fig. 1(a)に 0.2 M $NaIO_3$ 水溶液での WO_3 電極の IV カーブを示した．光照射していない条件下ではオンセットポテンシャルは 2.2 V (vs. RHE) であった．一方，光を照射することによって，オンセットポテンシャルは 0.6 V (vs. RHE) であった．光のアシストによって，酸化反応に必要な電圧を 1.6 V (vs. RHE) 低減できることがわかった．Fig. 1(b) に IO_4^-生成の電流効率（$FE(IO_4^-)$）に対する $NaIO_3$ の濃度依存性を示す．これまでに報告されている反応条件と同一の濃度条件（0.2 M $NaIO_3$）で評価した結果，1 C 蓄積時の $FE(IO_4^-)$は 60%程度と再現できた．より濃い濃度条件で評価すると，$FE(IO_4^-)$は低下した．一方，興味深いことに，薄い濃度条件で評価を行うと $FE(IO_4^-)$が大きく向上する濃度条件（0.1 M）があることがわかり，0.1 M を頂点とする山形の挙動を示すことがわかった．濃度が低い場合には IO_3^-の供給律速で効率が低下していると考えられる．一方 0.1 M よりも濃い条件で低下する要因としては，Na カチオンが反応を阻害する可能性があると考えている．

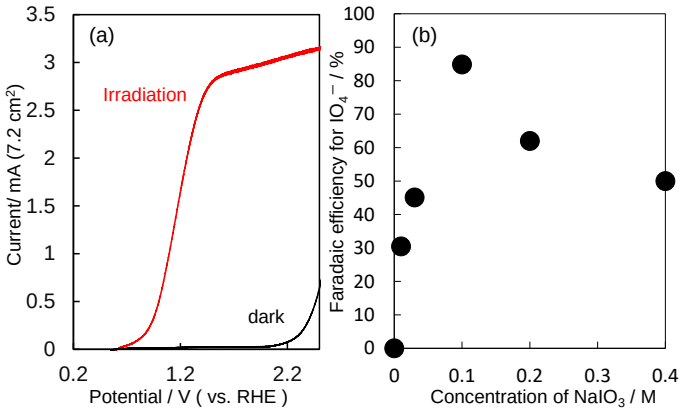


Fig. 1 (a)IV curves of WO_3 electrode under irradiation or dark in 0.2 M $NaIO_3$ aq. at 10 mV/s (b)Faradaic efficiency for IO_4^- on the effect of $NaIO_3$ concentration after passed 1 C.

(1) K. Fuku, et al., *ChemSusChem* 2015, **8**, 1593.
(2) K. Fuku, et al., *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1111.
(3) C.Santato, et al., *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 936.

謝辞
本研究の一部は，経済産業省革新的エネルギー技術国際共同研究開発事業「太陽光による有用化学品製造」による支援を受けたものである．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション3（一般講演3）

2018年9月25日(火) 13:30 〜 14:15 L会場 (207教室)

主催：光電気化学研究懇談会

本シンポジウムでは、光化学と光励起状態がかかわる電気化学プロセスの広い分野についての研究成果を討論します。光電変換、発光、光合成モデル系などの基礎研究から、太陽電池、光触媒反応、物質生産等の応用研究を含め広範囲のトピックスを議論します。さらには省エネルギー・低環境負荷、低炭素システム開発にむけた設計など産業界にインパクトを与える話題にも議論を交えます。招待講演および一般講演で企画。

[1L07] 促進酸化法による綿布および和紙の漂白

○落合 剛[1,2]、石川 洋輔[3]、名倉 俊成[3]、木村 悟隆[4] （1. 地方独立行政法人 神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC)、2. 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 光触媒国際研究センター、3. 日清紡テキスタイル株式会社 事業戦略室、4. 長岡技術科学大学大学院 工学研究科 生物機能工学専攻）

13:30 〜 13:45

[1L08] フラックス法を用いた八面体型 $ZnRh_2O_4$光触媒の開発と光触媒活性

○鈴木 貴大[1]、上村 直[1,2]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学、2. JST さきがけ）

13:45 〜 14:00

[1L09] CdSー CdSe複合量子ドットの光増感作用に対する ZnSフィルターー効果

○北園 馨[1]、藤島 武蔵[1]、多田 弘明[1] （1. 近畿大学）

14:00 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1L07

促進酸化法による綿布および和紙の漂白

○落合　剛[1,2]，石川洋輔[3]，名倉俊成[3]，木村悟隆[4]
（KISTEC[1]，東京理科大[2]，日清紡テキスタイル[3]，長岡技科大院[4]）

Advanced Oxidation Technologies (AOTs) for Bleaching of Cotton Fabrics and Japanese Papers (*Washi*)

Tsuyoshi Ochiai,[1,2] Yosuke Ishikawa,[3] Toshinari Nagura,[3] Noritaka Kimura[4]
(KISTEC,[1] Tokyo Univ. Sci.,[2] Nisshinbo Textile Inc.,[3] Nagaoka Univ. Technol.)

1．目的

綿布の製造工程では，天然物由来の着色成分を漂白するために，次亜塩素酸ナトリウムなどが用いられている．近年，より環境負荷の少ない方法が求められている．そこで講演者らは，従来の薬品による漂白の代替法として，電解により生成させたオゾン水処理と紫外線照射とを組み合わせた促進酸化法(AOT)を検討した．一方，伝統工芸品である小国和紙の製造工程では「雪さらし」と呼ばれる漂白法が用いられている．これも一種の促進酸化法である．綿布と和紙との漂白法の差異についても言及する．

2．実験

Fig. 1 左に示す通り，未漂白の綿布に，電解オゾン水生成装置(アイ電子工業製 Quick Ozone Pico)で調製したオゾン水をかけ流しながら，スポット UV 照射器(林時計工業製 LA-310UV-1)で紫外線を照射した．所定時間ごとに反射スペクトルを測定し，未漂白および従来の漂白法で漂白した綿布と比較した．和紙については，雪さらし中のコウゾの樹皮(和紙の原料)の反射スペクトルを，Fig. 1 右に示す通り，雪面に並べられた状態でその場測定し，所定時間経過ごとに反射スペクトルを測定した．

Fig. 1. Cotton bleaching by AOT (left) and *Washi* bleaching by “snow-bleaching”(right).

3．結果および考察

Fig. 2 左に示す通り，綿布の漂白では，1 時間のオゾン水処理とスポット UV 照射によって，従来の漂白法とほぼ同じ反射スペクトルが得られた．一方，Fig. 2 右に示す通り，1 週間の雪さらしによって漂白されたコウゾの樹皮の反射スペクトル変化は，綿布のそれとは異なった．これは，それぞれの色の原因となる物質および脱色メカニズムの差異を示唆している．詳細は，講演にて報告する．

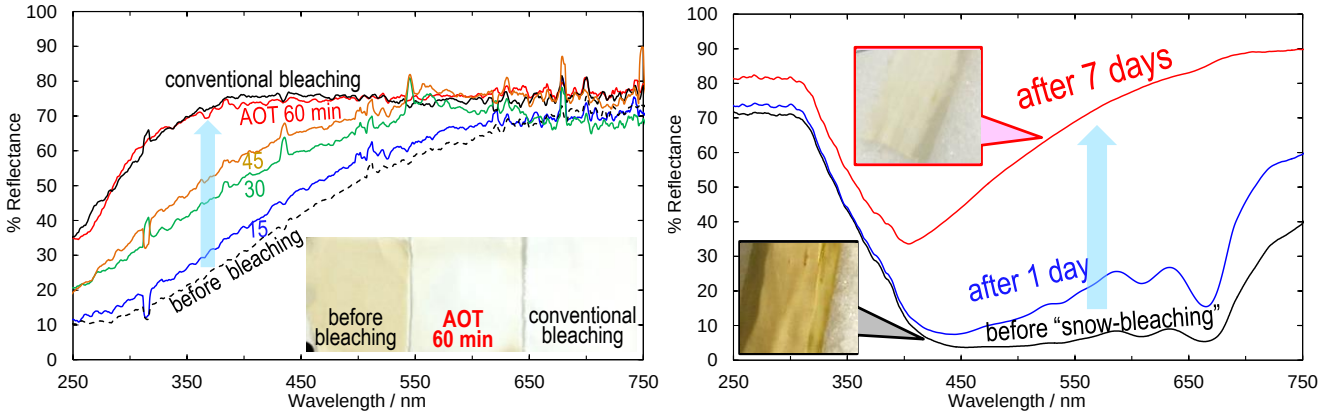


Fig. 2. Reflection spectra and photographs (inset) of cotton fabrics (left) and *Washi* (right).

4．謝辞

本研究の遂行にあたり，長岡技術科学大学の土田康之氏，三浦綱介氏，小国和紙生産組合の今井宏明氏に多大なるご協力を賜りました．ここに厚く御礼申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L08

フラックス法を用いた八面体型 $ZnRh_2O_4$ 光触媒の開発と光触媒活性

○鈴木　貴大[1]，上村　直[1,2]，横野　照尚[1]（九工大[1]，JST さきがけ[2]）

Shape-controlled visible light responsive photocatalyst $ZnRh_2O_4$ by a KCl flux treatment

Takahiro Suzuki,[1] Sunao Kamimura,[1,2] and Teruhisa Ohno[1] (Kyushu Institute of Technology,[1] JST-PRESTO[2])

１．目的

化石燃料の大量消費に伴う資源の枯渇や大気汚染が深刻化しており、再生可能エネルギーの利用に注目が集まっている。その中でも、無尽蔵な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低環境負荷技術として学術界だけでなく産業界からも大きな注目を集めている。

これまでに我々は、$ZnRh_2O_4$ が水溶液中で安定に動作し、可視光照射下で水から水素を生成することを報告している(1)。本研究では $ZnRh_2O_4$ の光触媒活性のさらなる向上を目指して、フラックス法による $ZnRh_2O_4$ の形状制御を試みた。KCl をフラックスとして使用することで八面体形状の粒子を合成することに成功した。さらに可視光照射下での水素生成能力が大幅に向上することを見出した。

２．実験

2.1 $ZnRh_2O_4$ 光触媒の合成

ZnO, Rh_2O_3 粉末を量論比で混合し、1100℃で 24 時間焼成し、固相反応法による $ZnRh_2O_4$ 粉末を合成した。得られた $ZnRh_2O_4$ 粉末に任意量の KCl を加えて、混合した。これを 1100℃で 10 時間焼成し、雰囲気温度は任意の降温速度で室温まで下げた。焼成後、KCl を取り除くために、吸引ろ過と乾燥による洗浄を繰り返し、八面体形状の $ZnRh_2O_4$ 粉末は得られた。

2.2 光触媒活性評価

メタノールを 10 vol%加えた水溶液中に合成した試料粉末を分散させ、30 分間 N_2 で脱気した。その後、ソーラーシミュレーターを用いて、任意の時間光照射を行い、反応容器中の生成した水素ガスをガスクロマトグラフィーで定量した。

３．結果および考察

Fig. 1 に通常の固相法で合成した $ZnRh_2O_4$ とフラックス法により得られた八面体形状の $ZnRh_2O_4$ の SEM 画像を示す。通常の固相法では、直径数百 nm 程度の無定形の粒子が得られているのに対して、フラックス法では八面体形状の粒子が確認された。したがって、添加した KCl が $ZnRh_2O_4$ のフラックスとして作用し、八面体形状への結晶成長を促したものと考えられる。この八面体形状の $ZnRh_2O_4$ の X 線回折パターンはデータベース上の $ZnRh_2O_4$ の回折パターンと一致しており、残留した KCl や不純相は確認されなかった。

Fig. 2 にメタノール犠牲剤存在下における各 $ZnRh_2O_4$ 粒子の疑似太陽光照射下での水素生成量を示した。これより、八面体形状の $ZnRh_2O_4$ は、通常の固相法で合成した $ZnRh_2O_4$ よりもはるかに高い活性を示すことが分かる。また、光析出法により白金の担持を試みたところ、八面体粒子の一部の面にのみにしか白金が析出していなかった。したがって、この八面体型形状の $ZnRh_2O_4$ においては、還元反応サイトと酸化反応サイトが分離していることが予想される。詳細については講演にて議論する。

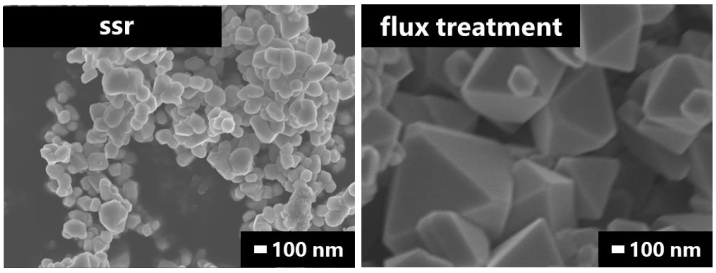


Fig. 1 SEM images of $ZnRh_2O_4$

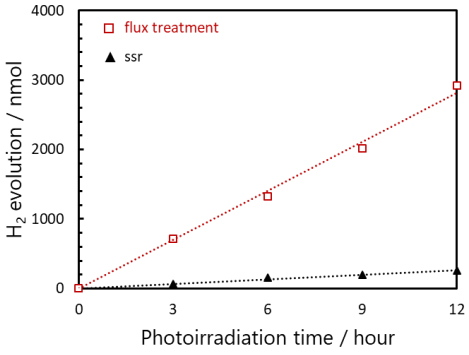


Fig. 2 Time course of H_2 evolution over $ZnRh_2O_4$

(1) S. Kamimura et al., *J. Mater. Chem. A* **4**, 6116-6123 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L09

CdS—CdSe 複合量子ドットの光増感作用に対する ZnS フィルター効果

○北園馨，藤島武蔵，多田弘明（近畿大学）

Electronic filtering effect on photosensitization of CdS(core)-CdSe(shell) quantum dots

Kaoru Kitazono, Musashi Fujishima, and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

１．目的

水素—酸素燃料電池は，資源が無尽蔵な水素がもつ化学エネルギーを高効率で電気エネルギーに変換でき，排出物が水のみであることから，次世代のクリーンエネルギー源として大きな期待が集まっている．もし太陽光をエネルギー源として水から水素を効率良く生産できれば，理想的なクリーンエネルギーサイクルが完成する．我々の研究室では，水から水素を効率良く獲得することを目指して，金属カルコゲン化物量子ドット－酸化物半導体接合系の新規調製法の開発と量子ドット増感光電気化学(QD-SPEC)セルへの応用に取り組んできた [1]. これまでに, 代表的なカルコゲン化物であるCdSおよびCdSeをヘテロエピタキシャル成長させ，光吸収波長域の拡大と電荷分離の促進を行うことができることを報告している[2]. また, Auナノ粒子担持CdS薄膜型プラズモニック電極において，AuとCdS間にZnS超薄膜を設けることで，AuからCdSへのベクトル的な電子移動が起こり光電流が劇的に増大することを見出した [3]. 本研究では，CdS－CdSe複合型量子ドットを担持した多孔質酸化チタン(CdS@CdSe/mp-TiO_2)薄膜を光アノードとして用いたQD-SPECセルにおいて，CdS-CdSe間にZnS絶縁膜を形成させることにより，光電変換効率の一層の向上を目的とした．

２．実験

試料は光析出法（PD 法）および SILAR 法により調製した．13.6 mM $Cd(ClO_4)_2$・$6H_2O$ エタノール溶液（Cd 溶液），1.36 mM S_8 エタノール溶液に mp-TiO_2 を浸漬後，4 時間，UV-LED(λ=365 nm) 光照射を行うことで CdS/mp-TiO_2 薄膜を調製した．次に，この薄膜を 0.1 M $Zn(ClO_4)_2$・$6H_2O$ 溶液中と 0.1 M Na_2S・$9H_2O$ 溶液中に交互浸漬を行い，ZnS/CdS/mp-TiO_2 薄膜を得た．1.36 mM H_2SeO_3 エタノール溶液中で ZnS/CdS/mp-TiO_2 薄膜に UV-LED 光照射(照射時間 = 1 h)を行うことで Se/ZnS/CdS/mp-TiO_2 薄膜を得た．さらに，Se/ZnS/CdS/mp-TiO_2 薄膜に対し Cd 溶液中で UV-LED 光照射(照射時間 = 2 h)を行うことで CdSe/ZnS/CdS/mp-TiO_2 薄膜を調製した[2]．この薄膜の同定およびこの薄膜を光アノードとした光電気化学セルの光電気変換効率について検討した．

３．結果および考察

各種光アノードを用いた 3 電極系光電気化学セルに疑似太陽光を照射して得られたクロノアンペロメトリー曲線を **Fig. 1** に示す．CdSe/ZnS/CdS/mp-TiO_2 光アノード系は，他の電極系と比較して著しく高い光電流を与えている．このことから，ZnS 絶縁膜が電子移動プロセスにおいて効果的に作用することは明らかである．また，CdSe の励起電子が ZnS 絶縁膜を通過して移動していることが示唆されることから，トンネル効果による一方向的な電子移動および，酸化チタン電極からの漏れ電流の抑制につながっているものと考えられる．さらに，この電極を光アノードとした 2 電極セルの性能評価を行った．

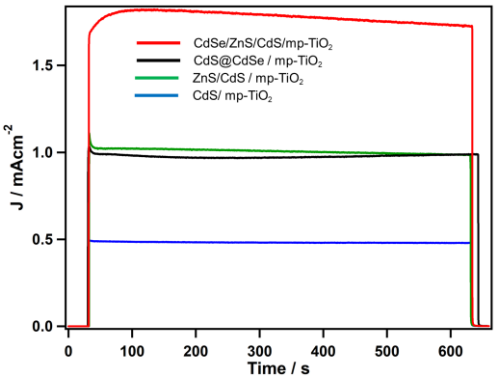


Fig. 1 Chronoamperometry curves for the three-electrode PEC cells consisting of various photoanodes, Ag - AgCl (R. E.), Pt (C. E.), and an electrolyte solution containing 0.25 M Na_2S and 0.35 M Na_2SO_3.

[1] M. Fujishima, Y. Nakabayashi, K. Takayama, H. Kobayashi, H. Tada, *J. Phys. Chem. C* **120**, 17365 (2016).
[2] K. Kitazono, R. Akashi, K. Fujiwara, A. Akita, S. Naya, M. Fujishima, H. Tada, *ChemPhysChem* **18**, 2840 (2017).
[3] K. Takayama, K. Fujiwara, T. Kume, S. Naya, H. Tada, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 86 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション4（一般講演4）

2018年9月25日(火) 14:15 〜 15:00 L会場 (207教室)

主催：光電気化学研究懇談会

本シンポジウムでは、光化学と光励起状態がかかわる電気化学プロセスの広い分野についての研究成果を討論します。光電変換、発光、光合成モデル系などの基礎研究から、太陽電池、光触媒反応、物質生産等の応用研究を含め広範囲のトピックスを議論します。さらには省エネルギー・低環境負荷、低炭素システム開発にむけた設計など産業界にインパクトを与える話題にも議論を交えます。招待講演および一般講演で企画。

[1L10] ブラウンミラーライト型 Ca_2FeCoO_5超微粒子複合型光触媒の合成と光酸素発生活性

○辻 悦司[1]、南部 良輔[1]、渡辺 武之[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学）

14:15 〜 14:30

[1L11] WO_3へのブラウンミラーライト型 Ca_2FeCoO_5の担持による水の光電気分解反応の促進

○出上 慶貴[1]、辻 悦司[1]、菅沼 学史[1]、片田 直伸[1] （1. 鳥取大学）

14:30 〜 14:45

[1L12] Molten salt synthesis of GaN photocatalyst using $LiNH_2$ as a solid nitrogen source

○Gani Purwiandono[1]、萬関 一広[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大院自然科技）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1L10

ブラウンミラーライト型 Ca_2FeCoO_5 超微粒子複合型光触媒の合成と光酸素発生活性

○辻 悦司，南部 良輔，渡辺 武之，菅沼 学史，片田 直伸（鳥大工）

Synthesis and Photocatalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction of Composite Photocatalyst with Brownmillerite-type Ca_2FeCoO_5 Ultrafine Particles

Etsushi Tsuji, Ryosuke Nanbu, Takeyuki Watanabe, Satoshi Suganuma, and Naonobu Katada (Tottori Univ.)

１．目的

光触媒による水分解は反応効率が未だ十分とは言えず，その一つの要因となっているのが酸素発生反応 (OER) での大きな活性化エネルギーである．この解決策の 1 つとして，光触媒上に高活性 OER 触媒を助触媒として担持させた複合型光触媒の利用が挙げられる．最近我々は，酸素欠損ペロブスカイト構造であるブラウンミラーライト (BM) 型 Ca_2FeCoO_5 が OER に対して貴金属酸化物触媒をも凌ぐ高い触媒活性を示すことを見出した[(1)]．そこで本研究では，TiO_2 微粒子上に逆ミセル(RM) 法により直径数 nm 程度の Ca_2FeCoO_5 超微粒子を合成し，その光酸素発生触媒活性を調べた．

２．実験

複合型光触媒は RM 法により合成した．Ca，Fe，Co の硝酸塩を Ca : Fe : Co = 2 : 1: 1 (モル比) となるように脱イオン水に溶かし，polyoxyethylene (6) nonylphenylether (NP-6), シクロヘキサンと混合した．これを 10 ºC の水浴中で撹拌し，RM 溶液を調製した．同様に NP-6 とシクロヘキサン，10 %水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を混合した RM 溶液も調製した．これらを混合し 1 時間撹拌した後，超音波分散した．ここにアナターゼ型 TiO_2 (A-100，石原産業) と RM を開裂させるための過剰量のエタノールを加え，再び超音波分散した．得られた溶液を遠心分離し，デカンテーションにより沈殿物を回収，乾燥し，その後 600 ºC，5 h 大気中で焼成した．

形態観察と構造解析には，高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) と制限視野電子回析 (SAED) を利用した．光酸素発生反応には犠牲剤としてフッ化銀を用い，水銀ランプから紫外光を照射し生成した酸素を TCD-GC で定量した．

３．結果および考察

Fig. 1 に 10 wt% Ca_2FeCoO_5/TiO_2 の HRTEM 像を示す．TiO_2 表面上に 5 nm 程度の半球状の粒子が見られた．この粒子のフーリエ変換像 (Fig. 1 挿入図) には BM 型 Ca_2FeCoO_5 に起因するスポットが観測され，Ca_2FeCoO_5 が TiO_2 表面上に生成したことがわかった．TiO_2 表面上には Ca_2FeCoO_5 の凝集体も見られたが，個々の粒子径は 5~10 nm 程度であった．また，一部不純物として $CaCO_3$ の生成も見られた．担持量を 1 wt%に減らしたときの粒子径は 3-5 nm で，10 wt%と比較すると平均粒子径が小さかった．これは 1 wt%では 10 wt%に比べ TiO_2 表面での前駆体密度が低く，焼成過程での凝集および粒子成長が抑えられたためと考えられる．

担持量の異なる Ca_2FeCoO_5/TiO_2 に紫外光を照射した時の光酸素発生触媒活性を Fig. 2 に示す．TiO_2 に Ca_2FeCoO_5 を担持することで光触媒活性が向上し，1 wt%で最大 (TiO_2 の 2.2 倍) の光触媒活性を示した．これより BM 型 Ca_2FeCoO_5 が TiO_2 の光酸素発生触媒活性を向上させることがわかった．一方 1 wt%以上担持すると光触媒活性は低下した．

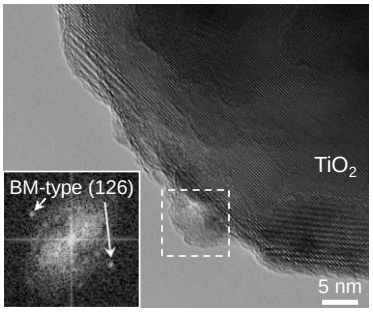


Fig. 1 HRTEM image of 10 wt% Ca_2FeCoO_5/TiO_2 nanocomposite.

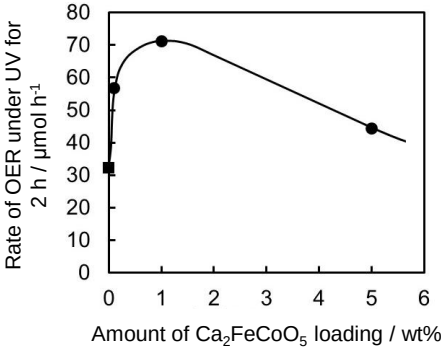


Fig. 2 Photocatalytic activity of Ca_2FeCoO_5/TiO_2 for oxygen evolution reaction with Ag^+ scavenger under UV light irradiation.

(1) E. Tsuji et al., *ChemSusChem*, **10**, 2864, (2017).

謝辞
本研究の一部は，JSPS 科研費基盤 C (18K2527500) および (公財) 村田学術振興財団の助成を受けて行った．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L11

WO_3へのブラウンミラーライト型 Ca_2FeCoO_5の担持による水の光電気分解反応の促進

○出上慶貴，辻悦司，菅沼学史，片田直伸（鳥取大）

Enhancement of Photocatalytic Activity of Tungsten Oxide for Water Splitting by Loading of Brownmillerite-type Ca_2FeCoO_5

Yoshiki Degami, Etsushi Tsuji, and Satoshi Suganuma, and Naonobu Katada (Tottori Univ.)

１．目的

水の光電気分解は酸素発生反応 (OER) での過電圧により反応効率が低いため，OER に対して高い触媒活性を持つ物質を助触媒として光触媒上に担持した，複合型光触媒の研究が進められている．近年，RuO_2 などの貴金属酸化物より高い OER 触媒活性を示す，ブラウンミラーライト (BM) 型 Ca_2FeCoO_5 が辻らにより見出された[(1)]．そこで，本研究では可視光応答性を示す WO_3 光触媒上に，BM 型 Ca_2FeCoO_5 をプロトン性溶媒中で電気泳動堆積させて担持し，光触媒活性への影響を調査した．

２．実験

Ca_2FeCoO_5 は各硝酸塩を用いた液相ゲル化法[(1)]により合成し，600 ºC で 6 時間焼成することで得た．WO_3 (高純度化学研究所) をアセトンに加え超音波分散し，ここにヨウ素を加え生成したプロトンにより WO_3 表面を正に帯電させた．この溶液に 2 枚の FTO 基板を平行に浸漬して，撹拌しながら電圧を印加 (-10 V, 120 s) し，WO_3 を FTO 基板上に担持した．その後，450 ºC，60 分間大気中で焼成することで WO_3 基板を作製した．この上に，合成した Ca_2FeCoO_5 を同様の手法で担持した (-2 ~ -5 V，120 s)．その後，600 ºC，30 分間大気中で焼成した．光酸素発生触媒活性は，擬似太陽光 (AM 1.5 G) を WO_3 側から照射しながら，三電極式セルを用いて評価した．対極に Pt，参照電極に Ag/AgCl/KCl (satd.)，電解液には 0.1 mol dm^{-3} リン酸ナトリウム緩衝液で pH 7 に調整した 0.05 mol dm^{-3} の Na_2SO_4 水溶液を N_2 で脱気して用いた．入射光子電流変換効率 (IPCE) は，500 W 高圧 Xe ランプからの光をモノクロメーターで分光し，1.23 V vs. RHE を印加して求めた．

３．結果および考察

Fig. 1 に WO_3 電極と各電圧で Ca_2FeCoO_5 を担持した電極の chopped linear sweep voltammetry (LSV) を示す．それぞれ，約 0.55 V vs. RHE 以上の電位で酸素発生由来の光電流が得られた．WO_3 電極に比べて Ca_2FeCoO_5 を担持した電極の光電流密度は，担持の際の印加電圧が -2 V，-3 V と負に大きくなるにつれて増加し，1.23 V vs. RHE での WO_3 電極の光電流密度が約 0.73 mA cm^{-2} であるのに対し，Ca_2FeCoO_5 (-3 V)/WO_3 電極では 1.25 倍の約 0.92 mA cm^{-2} を示した．これは，後述するように WO_3 の触媒活性が高められたためである．さらに，印加電圧が-3 V から-4 V，-5 V と負に大きくなると光電流密度は減少した．これは，Ca_2FeCoO_5 の担持量が増加し Ca_2FeCoO_5 の抵抗が大きくなるためと考えられる．一方，約 0.7 V vs. RHE よりも低電位側での光電流密度は，それぞれ Ca_2FeCoO_5 の担持により減少した．

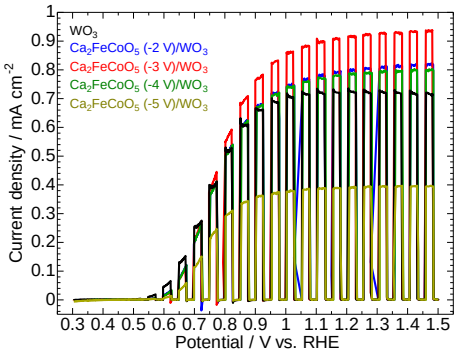


Fig. 1. Chopped LSV plots of the WO_3 and the each Ca_2FeCoO_5/WO_3.

Fig. 2 に WO_3 電極と Ca_2FeCoO_5 (-3 V)/WO_3 電極の IPCE 測定結果と，挿入図に WO_3 と合成した Ca_2FeCoO_5 の紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトルを示す．Ca_2FeCoO_5 (-3 V)/WO_3 電極は WO_3 電極と同様に，480 nm よりも低波長側で IPCE 値が正の値を示した．一方，UV-vis スペクトルでは，WO_3 は 480 nm よりも短波長側で，Ca_2FeCoO_5 は可視光領域全域に吸収を示し，Ca_2FeCoO_5 (-3 V)/WO_3 電極において IPCE 値が正の値を示す範囲は WO_3 の吸収波長領域と一致した．以以上のことから，Ca_2FeCoO_5 担持によって活性が向上したのは，Ca_2FeCoO_5 が光を吸収して励起した正孔が利用されたためではなく，WO_3 で励起した正孔の利用効率が高くなったためと考えられる．

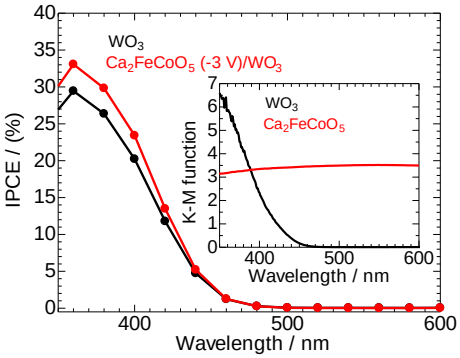


Fig. 2. IPCE spectra of the WO_3 and the Ca_2FeCoO_5 (-3 V)/WO_3. The inset is UV-vis spectra of the pristine WO_3 and the pristine Ca_2FeCoO_5.

(1) E. Tsuji et al., *ChemSusChem*, **10**, 2864, (2017).

謝辞
本研究の一部は，科研費基盤 (C)(18K2527500) および (公財) 村田学術振興財団の助成を受けて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L12

Molten salt synthesis of GaN photocatalyst using $LiNH_2$ as a solid nitrogen source

○Gani Purwiandono[1], Kazuhiro Manseki[1], and Takashi Sugiura[1]
([1]Gifu University, The Graduate School of Natural Science and Technology)

１．目的

A wide band gap gallium nitride (GaN) has gained significant attention because of its application for optoelectronic devices. Several attempts have been made to synthesize bulk GaN crystals using flux method at temperatures 700–800ºC under N_2 atmosphere. These methods use NH_3 as a nitrogen source for GaN synthesis. Hirano et al., reported the synthesis of GaN by using Li_3N as a solid nitrogen source[1]. GaN crystals were synthesized by the reaction of Ga_2O_3 with Li_3N at the temperature of 700ºC under N_2 atmosphere. Zhang et al.,[2] successfully synthesized GaN through the reaction of Ga with $LiNH_2$ at temperature ranging from 450 to 800°C under NH_3 atmosphere. Hexagonal GaN crystals with a diameter of approximately 100 μm were obtained. In this study, we have investigated the synthesis of GaN by using $GaCl_3$ with $LiNH_2$ using a molten salt under N_2 atmosphere. GaN was synthesized by varying molten salts, such as LiCl and LiCl-NaCl. The effects of these molten salts on the GaN crystal growth will be discussed.

２．実験

$GaCl_3$ was reacted with $LiNH_2$ at temperature of 400-650ºC (Table 1), LiCl and LiCl-NaCl were used as molten salts. LiCl and LiCl-NaCl (75%-25%) molten salts have a melting point of 614°C and 552°C, respectively. The graphite crucible with the starting materials ($GaCl_3$, $LiNH_2$) and molten salts (LiCl or LiCl-NaCl) was put into a sealed stainless steel reaction vessel. The reaction temperature was raised from ambient temperature to 400-650°C. The products were washed with water and HCl solution.

３．結果および考察

Figure 1 shows typical pattern of the GaN synthesized by using LiCl as a molten salt, the XRD pattern indicated the formation of hexagonal wurtzite of GaN. Table 1 summarizes the yields of product of GaN. Most notably, the production yields in the molten salt reactions were higher than those of the solid-state reactions (withtout molten salts). In cases where a LiCl molten salt is used, the reaction yield more than doubles in the reaction temperature more than a melting point. Band gap energy of GaN synthesized was determined by photoluminescence and reflectance spectra. The band gap of GaN powders using LiCl and LiCl-NaCl were estimated to be 3.2 eV and 3.1 eV.

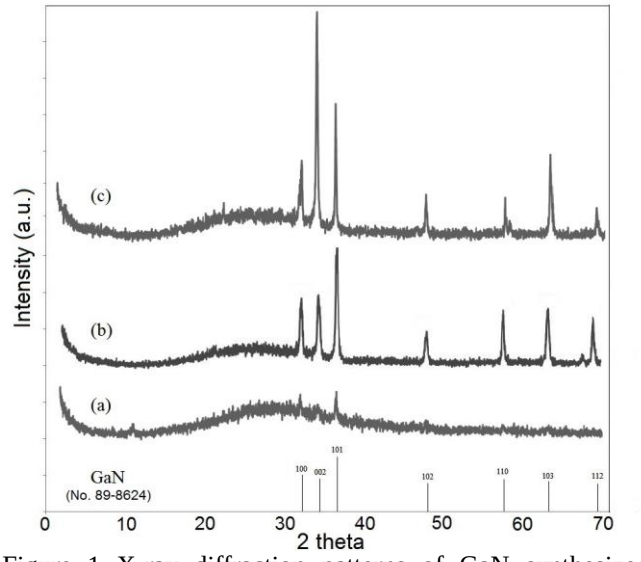


Figure 1 X-ray diffraction patterns of GaN synthesized using LiCl as a molten salt at (a) 450°C, (b) 600°C, and (c) 650°C

Table 1 The yields of GaN obtained in the $LiNH_2$ based nitridation reaction

Molten salt	Temperature (ºC)	Yield of GaN (%)	Type of reaction
Without molten salt	400	24	Solid state
	600	10	Solid state
LiCl	450	20	Solid state
	600	47	Molten salt
	650	56	Molten salt
LiCl-NaCl	600	53	Molten salt
	650	78	Molten salt

1. T. Hirano, A. Mabuchi, T. Sugiura and H. Minoura, J. Crystal Growth, 311 (2009) 3040-3043
2. T. Zhang, T. Sugiura, W. Lu, F. Wu, J. Mao, P. Qiu and Hugejile, J.Ceram. Soc. Japan, 125, 371-374 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション5（一般講演5）

2018年9月25日(火) 15:00 ～ 15:45 L会場 (207教室)

主催：光電気化学研究懇談会

本シンポジウムでは、光化学と光励起状態がかかわる電気化学プロセスの広い分野についての研究成果を討論します。光電変換、発光、光合成モデル系などの基礎研究から、太陽電池、光触媒反応、物質生産等の応用研究を含め広範囲のトピックスを議論します。さらには省エネルギー・低環境負荷、低炭素システム開発にむけた設計など産業界にインパクトを与える話題にも議論を交えます。招待講演および一般講演で企画。

[1L13] 含硫黄異種金属三核錯体とアルキルハライドとの反応の電気化学的評価

○石田 裕樹[1]、前田 友梨[1]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1]、西岡 孝訓[2] （1. 名古屋工業大学大学院工学研究科、2. 大阪市立大学大学院理学研究科）

15:00 ～ 15:15

[1L14] 水溶性$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ナノ粒子の光触媒活性に及ぼす粒子表面状態の影響

○瀧山 貴之[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院）

15:15 ～ 15:30

[1L15] ＤＮＡアプタマーを用いた光誘起電子移動系の構築

○中村 芙喜子[1]、石田 昭人[1] （1. 京都府立大学大学院）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

1L13

含硫黄異種金属三核錯体とアルキルハライドとの反応の電気化学的評価

○石田裕樹[1]，前田友梨[1]，安井孝志[1]，高田主岳[1]，西岡孝訓[2]（名工大院工[1]，阪市大院理[2]）

Reactions of Heterometallic Trinuclear Complexes with Sulfido Ligands and Alkyl Halides by Electrochemical Evaluation

Yuuki Ishida,[1] Yuri Maeda,[1] Takashi Yasui,[1] Kazutake Takada,[1] and Takanori Nishioka[2] (Nagoya Institute of Tech.,[1] Osaka City Univ.[2])

１．目的

金属触媒の利用は多岐に渡るが、反応基質に硫黄含有化合物を用いた場合、硫黄部位の金属原子への配位によって触媒毒となることが多く、その報告例は少ない。本研究では三重架橋硫黄配位子を持つ三核錯体であるM_2M'錯体を用いて、C–Sカップリング反応のための触媒開発を目指している。この錯体は、電気化学的に二段階の酸化還元反応(+2/+1, +1/0)を示し、プロトン還元能を持つことが明らかとなっている。また、この錯体は光励起によって活性化し、トリエチルホスファイトのような電子供与性の小分子と反応することも確認されている。今回、触媒への利用に向けて、硫黄配位子部位における反応性の基礎検討として、M_2M'錯体と比較的反応性の高い反応基質であるアルキルハライド(RX)との反応を電気化学的に評価した。

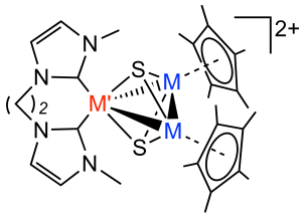


Fig. 1 M_2M'型三核錯体
$[(MCp^*)_2\{M'(bisNHC)\}(\mu_3\text{-}S)_2]^{2+}$
M = Rh, Ir; M' = Pd, Pt

２．実験

再結晶および加熱乾燥処理したヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウム($[^nBu_4N]PF_6$)と、モレキュラーシーブ(3A)で脱水処理したアセトニトリルを用いて、各錯体(Rh_2Pt, Rh_2Pd, Ir_2Pt, Ir_2Pd) 0.5 mmol L^{-1}を含む50 mmol L^{-1} $[^nBu_4N]PF_6$アセトニトリル溶液3 mLに、反応基質としてMeI, EtI, ^{n}PrI, EtBr, ^{n}PrBrを錯体に対して10当量滴下してCV測定を行った。作用電極にはグラッシーカーボン(GC)電極を用いた。電位は全てFc/Fc^+基準とした。

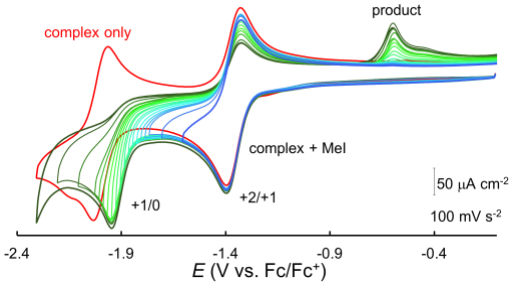
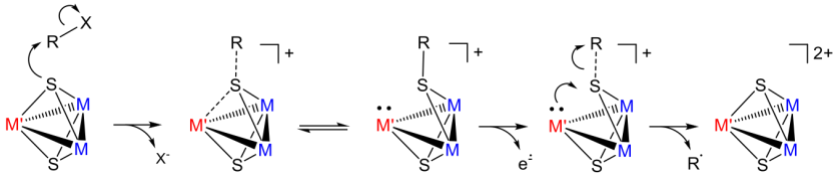


Fig. 2 MeI 存在下での Ir_2Pd 錯体の CV

３．結果および考察

基質滴下後の M_2M'錯体の CV は、波形により大きく二つに分類できる。一つは、錯体の酸化還元波に加え、生成物由来の酸化ピークが 1 つ観測される(タイプ A, Fig. 2)。もう一方では、生成物由来の酸化ピークが 2 つと、三段階目の還元ピークも観測される(タイプ B)。また、各基質存在下での Ir_2Pt 錯体の CV を比較すると、反応性の高い基質ではタイプ A、低い基質ではタイプ B であった。様々な組み合わせの CV を検討し、錯体の $M_2M'S_2$ 核部位の電子密度と基質の反応性の両方が反応機構に影響を及ぼすことを確認した。タイプ A において、同じアルキル鎖を持つ反応基質では反応生成物の酸化ピークの電位が同じであった。このことから錯体とアルキルハライドとの反応は S_N2 型で進行し、反応後ハライド部分はアルキル基から脱離したと考えられる。さらに、Ir_2Pd 錯体と Ir_2Pt 錯体でも生成物の酸化反応電位は同じであった。これは生成物の酸化反応時に M'(Pd, Pt)と硫黄配位子との結合が切れており、M'の金属が酸化反応にほぼ影響しないためだと考えられる。また、Pd を含む錯体では錯体の再酸化(0/+1)のピーク電流値が基質滴下後には減少する挙動が観測されたが、Pt を含む錯体ではこの減少は観測されなかった。以上の結果から、反応生成物の安定性に M'部位が関与していることが示唆され、タイプ A では、Scheme 1 のような反応機構で進行していると推定した。また、各反応における生成物は、単離が困難なため、分光電気化学測定により検討中である。



Scheme 1 M_2M'型三核錯体

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L14

水溶性$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ナノ粒子の光触媒活性に及ぼす粒子表面状態の影響

○瀧山 貴之[1]，亀山 達矢[1]，桑畑 進[2]，鳥本 司[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Influence of Surface Conditions of Water-Soluble $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ Nanoparticles on Their Photocatalytic Activity

Takayuki Takiyama,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata,[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

1．目的

半導体光触媒を用いた水素生成は、クリーンエネルギーである水素を化石燃料や電力を用いずに製造できることから注目を浴びている。当研究室では低毒性元素のみからなる $ZnS\text{-}AgInS_2$ 固溶体($(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$, ZAIS)に着目し、そのナノ粒子の液相合成に成功した。さらに、ZAIS ナノ粒子を光触媒として用いると、その粒子組成と形状が水素発生反応活性に大きく影響することを見出した[1,2]。しかしながら、これらの報告では ZAIS ナノ粒子の表面修飾剤はいずれも疎水性の 1-ドデカンチオール(DDT)であり、その長い炭素鎖が水分子の接近を阻害し、光触媒活性を低下させる原因となる可能性がある。そこで本研究では、比較的高い光触媒活性を示すことが報告されている固溶比 x = 0.5 の DDT 修飾 ZAIS ナノ粒子の表面修飾剤を、様々な鎖長の親水性チオール分子に交換し、表面修飾剤の長さや官能基が光触媒活性に及ぼす影響を調査した。さらに、ZAIS ナノ粒子表面を ZnS で被覆してコア・シェル構造を形成させ、光触媒活性に及ぼす影響を評価した。

2．実験

ZAIS ナノ粒子は既報[1]に従い作製した。作製した DDT 修飾 ZAIS ナノ粒子クロロホルム分散液を、親水性官能基をもつ種々のチオール分子と水酸化テトラメチルアンモニウムを含む極性溶媒溶液と混合し、撹拌しながら加熱することで ZAIS ナノ粒子の配位子交換を行った。粒子の光触媒活性は、正孔捕捉剤として Na_2S を含む水/2-プロパノール混合溶液(1：1)に ZAIS ナノ粒子を分散させて Xe ランプを照射(λ＞350 nm)し、発生する水素量を定量することによって評価した。

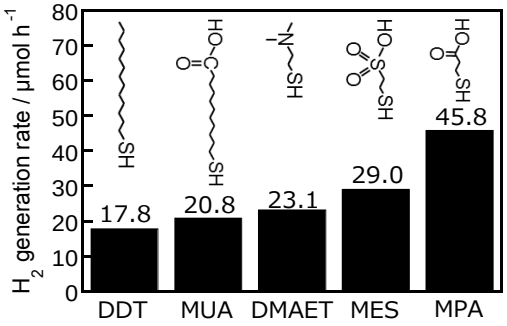


Fig. 1 Photocatalytic H_2 generation rates of ZAIS NPs modified with different ligands.

3．結果および考察

ZAIS ナノ粒子の粒径、組成および吸収スペクトルは、配位子交換前後で大きな変化は見られなかった。一方、発光ピーク波長は、配位子交換後に 20～30 nm 程度レッドシフトし、さらに量子収率は低下した。これらの ZAIS ナノ粒子を光触媒として水素生成反応を行ったところ、光照射時間とともに水素生成量が直線的に増加した。Fig. 1 に、用いた表面修飾剤と水素発生反応速度の関係を示す。水溶性配位子により修飾した ZAIS 粒子は、DDT 修飾のものよりもいずれも大きな水素発生反応速度を示した。用いた表面修飾剤の炭素鎖が短い方がより高活性となり、3-メルカプトプロピオン酸(MPA)修飾 ZAIS 粒子で最大の 46 μmol h^{-1} となった。これらより、表面修飾剤が粒子の光触媒活性に大きく影響することが明らかになった。

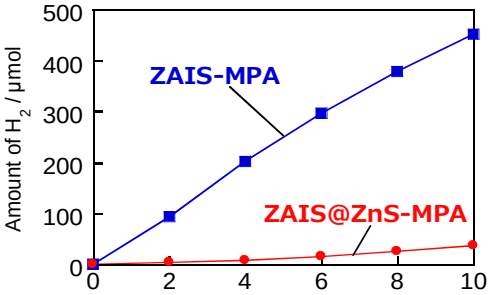


Fig. 2 Time courses of H_2 generation by irradiation to ZAIS and ZAIS@ZnS NPs

半導体ナノ粒子では、粒子表面を ZnS で被覆することによって、無輻射再結合サイトが除去されることが知られている。そこで光触媒活性の向上を目指し、ZAIS 粒子表面に約 1 nm の ZnS 層をもつ MPA 修飾 ZAIS@ZnS ナノ粒子（ZAIS@ZnS-MPA）を作製した。Type I のヘテロ構造をもつ ZAIS@ZnS ナノ粒子は、量子閉じ込め効果によって ZAIS ナノ粒子と比較して高い発光量子収率を示した。しかしながら、ZAIS@ZnS-MPA の光触媒活性は ZAIS-MPA の 1/5 程度と非常に低く(Fig.2)、比較的厚い ZnS シェルによって ZAIS コア中に生成した光励起電子が溶液中の水分子と反応することを阻害したことがわかる。

(1) T. Torimoto, et al., *J. Phys. Chem. C.*, **2015**, 119, 24740. (2) T. Torimoto, et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 27151.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L15

DNA アプタマーを用いた光誘起電子移動系の構築

○中村芙喜子，石田昭人（京府大院）

Construction of the Photo-induced Electron Transfer System with DNA Aptamer
Fukiko Nakamura, Akito Ishida (Kyoto Pref. Univ.)

１．目的

近年、人工光合成や有機太陽電池などが活発に研究されており、光電荷分離・電子輸送機能をもつ連結分子系が数多く報告されている。しかし、その合成には高度な技術と費用を必要とし、さらに水溶性が低いため、その応用範囲が制限されている。そこで、我々は電極表面への修飾や自己修復が容易かつ水に可溶な光電荷分離・電子輸送系を構築するために DNA アプタマーに着目した。DNA アプタマーとは配列を設計することで特定の分子と結合する能力を持つ DNA である。これを用いてドナー/メディエーター/アクセプターとなる光応答性分子を電極表面上に空間配置して、光電子移動系を構築するのが本研究の概念である（図 1 左）。今回は、ポルフィリン環などと結合する DNA アプタマーを用いて、金基板上への分子の空間配置と光電流発生の制御について検討を行った。

２．実験

光応答性分子として Protoporphyrin IX（PPIX）を採用した。DNA アプタマーとしてポルフィリン環と選択的に結合する G-quadruplex 構造を持つ PPIX Binding Aptamer（PBA）を用い、PBA 配列をそれぞれ 1,2,3 個持ち、末端に SH 基を持つ DNA（PBA_n）を用意した。真空蒸着した 50 nm 金基板表面に PBA_n を固定化し、そこへ PPIX 溶液を添加し PBA_n-PPIX 複合体を形成した。BK7 分散プリズム上に金基板をマッチングオイルで貼り付け、裏面から 635nm 半導体レーザー光を照射して、表面プラズモン増強励起により発生する光電流を測定した（図 1 右）。

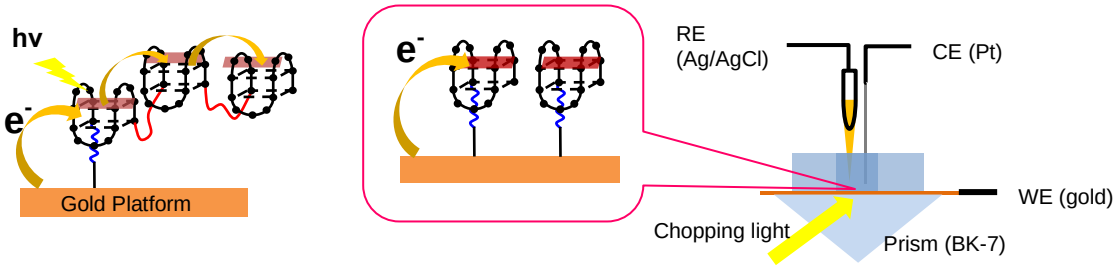


図 1.　（左）PBA_n による PPIX の取り込みと空間配列の概念図
（右）PPIX を取り込んだ PBA_1 修飾金基板の表面プラズモン増強光電流測定系

３．結果および考察

PBA_1 による PPIX の取り込みは溶液中の吸収スペクトルと PBA_1 修飾金基板の表面プラズモン共鳴センサによる測定によりそれぞれ確認された。さらに、PBA_1 修飾金基板の吸収スペクトルから、PPIX と PBA は 1 : 1 もしくは 2 : 1 で結合していることが分かり、金基板上における PPIX の空間配置を確認することができた。

PPIX を取り込んだ金基板の光電流を測定すると、入射光の ON と OFF に同期した光電流の発生を確認することができた（図 2）。この結果から、DNA アプタマーを用いて光応答性分子を金基板上に空間配列することで、光誘起電子移動系を構築する方法論が有効であることが明らかになった。

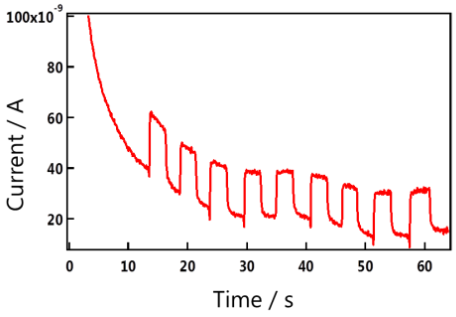


図２．PBA に取り込まれた PPIX からの光電流発生

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション1（一般講演1）

2018年9月25日(火) 09:00 〜 10:00 M会場 (208教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

表面における反応プロセスならびに界面構造を，ナノスケールで理解することは，基礎・応用の両面において重要である．界面・表面構造，表面分光，反応機構，電極触媒，ナノ微粒子，結晶成長・薄膜形成，センサーなど，広範囲の研究発表を募集する．招待講演および一般公演で企画.

[1M01] 固体高分子形燃料電池電極触媒層の*In situ*および*Ex situ* TEM解析

○清水 貴弘[1]、矢口 紀恵[2]、上野 武夫[3] （1. 日立自動車研究所、2. 日立ハイテクノロジーズ、3. 山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター）

09:00 〜 09:15

[1M02] イオン液体/金属スパッタリングによる PtRu複合ナノ粒子の作製と電極触媒活性評価

○中島 光俊[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院）

09:15 〜 09:30

[1M03] 金属ナノ粒子表面のプロトン伝導設計に向けたプロトンダイナミクス解析

○福島 知宏[1]、村越 敬[1] （1. 北海道大学大学院理学研究院）

09:30 〜 09:45

[1M04] Pt-Co合金単結晶電極における水素発生反応の解析

○小林 駿[1,2]、飯山 明裕[3]、内田 裕之[2] （1. 山梨大学　医工農学総合教育部、2. 山梨大学　クリーンエネルギー研究センター、3. 山梨大学　燃料電池ナノ材料研究センター）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1M01

固体高分子形燃料電池電極触媒層の *In situ* および *Ex situ* TEM 解析

○清水貴弘[1]，矢口紀恵[2]，上野武夫[3]
（日本自動車研究所[1]，日立ハイテクノロジーズ[2]，山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター[3]）

In situ and *ex situ* TEM analyses of the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells
Takahiro Shimizu,[1] Toshie Yaguchi,[2] and Takeo Kamino[3] (Japan Automobile Research Institute,[1] Hitachi High-Technologies Corporation,[2] Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi[3])

１．目的

水素社会の実現に向けて，自動車や産業用車両等のモビリティ全体の低炭素化が求められている．走行中に CO_2 を排出しない燃料電池自動車は 2030 年に 80 万台の利用を目指すとされており，目標とする普及台数の達成には，水素ステーションの設置拡大や車両の低コスト化が課題となっている[1]．車両コストについては，燃料電池スタックに搭載される電極触媒の低コスト化や高耐久化が大きな課題である．これまで我々の研究グループでは，電極触媒の劣化メカニズムを詳細に解析するため，固体高分子形燃料電池の電極触媒が実際に置かれる環境を模擬した種々のガス雰囲気において，電極触媒の同一部位を動的に観察する「その場（*in situ*）TEM 観察技術」を開発してきた[2]．また最近では，「その場 TEM 観察技術」を発展させ，TEM 試料室内に電気化学測定環境を構築し，電圧測定や電圧印加と TEM 観察の両立にも成功した[3]．本研究では，電極触媒の微細構造変化と特性変化の関係解明に向けて，TEM 試料室内での *in situ* TEM 解析および電極触媒の耐久性評価を模擬した電位サイクル試験前後の MEA 触媒層の *ex situ* TEM 解析を実施することを目的とした．

２．実験

MEA は市販の Pt/C 触媒，アイオノマー溶液，電解質膜（Nafion 117）で構成されるものを使用した．Pt 担持量はアノード・カソードともに 0.3 mg cm^{-2} である．TEM 観察にはガス供給機能と電圧測定機能を備えた MEA 用試料ホルダ[4]を用いた．試料ホルダは 2 種類の反応ガスを供給するノズル（兼電圧測定用配線）で電極面積が 1〜2 mm^2 となる MEA 小片を固定する設計である．また，TEM 観察には日立ハイテク製 H-7650（100 kV）を用いた．TEM 試料室内での *in situ* TEM 解析では，反応ガスとして水素および酸素を用い，室温で電圧測定と TEM 観察を行った．また，*ex situ* TEM 解析では，TEM 外に設置した試料反応装置を用いて大気圧，試料温度 91〜92°C，加湿窒素雰囲気において電位サイクル試験を実施し，その前後の触媒層の構造変化を室温で TEM 観察した．

３．結果および考察

はじめに *in situ* TEM 解析として，MEA の OCV 測定中の電圧変化と構造変化を時系列で比較した．その結果，カーボン担体の劣化やアイオノマーの相分離と思われる構造変化が確認された[4]．また，*ex situ* TEM 解析として，実セルにより近い環境で MEA のコンディショニングと負荷応答を模擬する電位サイクル試験（-0.6〜-0.2 V vs. Pt，上限・下限電位で 3 s 保持の矩形波 1,000 サイクル）を実施し，カソード触媒の構造変化を同一視野で評価した．Fig. 1 に負荷応答試験前後の TEM 像を示す．矢印で示す Pt ナノ粒子に単セル試験結果に合致する凝集・粗大化等の微細構造変化が確認された．当日は Pt 有効表面積算出等の電気化学測定結果についても報告する．

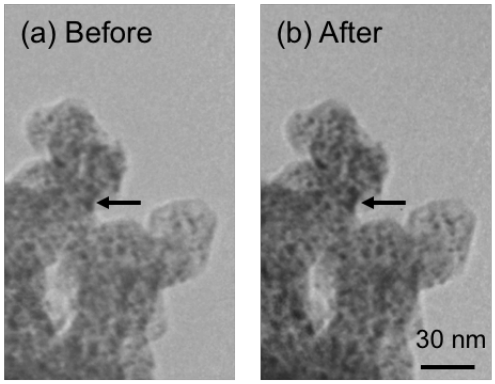


Fig. 1 TEM images of the cathode catalyst layer (a) before and (b) after a durability test for load-change cycle. The arrows show coalescence of Pt particles.

謝辞　本研究の一部は JSPS 科研費（基盤研究（B）JP16H04528）の助成を受けて実施された．

(1) 水素基本戦略，経済産業省，2017 年
(2) T. Yaguchi, T. Kanemura, T. Shimizu, D. Imamura, A. Watabe, T. Kamino, *J. Electron Microsc.*, **61**(4), 199 (2012).
(3) 清水貴弘，矢口紀恵，上野武夫，電気化学会第 84 回大会，1D31 (2017).
(4) T. Kamino, T. Yaguchi, T. Shimizu, *Microsc. Microanal.*, **23**(5), 945 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M02

イオン液体/金属スパッタリングによる PtRu 複合ナノ粒子の作製と電極触媒活性評価

○中島光俊[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 PtRu alloy nanoparticles via ionic liquid/metal sputtering and their electrocatalytic activity

Hirotoshi Nakajima,[1] Tatsuya Kameyama[1], Susumu Kuwabata[2], and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

金属ナノ粒子および合金ナノ粒子は、サイズや粒子組成によってその物理化学特性が大きく変化することから、新規高活性触媒の開発を目指して活発に研究されている。これまでに私たちの研究グループでは、イオン液体に金属をスパッタ蒸着することで、金属ナノ粒子および合金ナノ粒子を簡便に作製することに成功した（イオン液体／金属スパッタ法）(1)。従来法とは異なりこの方法では、粒子安定化のための修飾剤を添加する必要が無く、生成したナノ粒子の表面が未修飾であるという特徴をもつ。さらに、異なる金属種を同時あるいは逐次的にスパッタ蒸着することで、合金ナノ粒子を作製することができ、各金属種のスパッタ蒸着割合を制御することでその組成を自在に変調できる。一方、合金ナノ粒子を高活性な電極触媒として利用し、新規燃料電池の開発や既存の燃料電池のさらなる高効率化が盛んに行われている。直接メタノール燃料電池は、高エネルギー密度、低コストという利点があり、また液体燃料としてのメタノールの取り扱いが容易であるため、ポータブル電源として注目を集めている。これまでに Pt 金属および Pt 合金からなるナノ粒子が比較的高いメタノール酸化活性を示すことが報告された(2)。そこで本研究では、イオン液体／金属スパッタ法により PtRu 複合ナノ粒子を作製し、メタノール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、Pt ターゲットに対しては Ar ガス圧 3 Pa で電流値 20 mA、Ru ターゲットに対しては Ar ガス圧 6 Pa で電流値 40 mA の条件でスパッタ蒸着し、Pt ナノ粒子または Ru ナノ粒子のみが分散したイオン液体を得た。これら２つのナノ粒子分散イオン液体を所定の割合で混合し、さらにカーボンブラック(CB)粉末を添加して加熱することにより、Pt ナノ粒子および Ru ナノ粒子を同時に CB に担持させ、PtRu 複合ナノ粒子担持 CB 触媒(Pt-Ru/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、1 M メタノールを含む 1M $HClO_4$ 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

作製した PtRu/CB の TEM 像を Fig. 1 に示す。球状の PtRu 複合ナノ粒子（粒径：約 3.3 nm）が CB 粒子表面に密に担持されていることがわかった。担持された PtRu 粒子中の Pt 含有割率(f_{Pt})は、混合する Pt ナノ粒子分散イオン液体と Ru ナノ粒子分散イオン液体の比を変化させることで制御することができた。Pt-Ru/CB の XRD パターンを Fig. 2 に示す。f_{Pt} の減少とともに、fcc 構造の Pt に帰属されるピークが高角度側にシフトし、fcc 構造 PtRu 合金ナノ粒子の形成が示唆された。以上のように、イオン液体/金属スパッタリング法により Pt、Ru 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複合化・合金化することが分かった。得られた Pt-Ru/CB のメタノール酸化活性を評価したところ、f_{Pt}= 0 で担持した Ru ナノ粒子/CB は、全く活性を示さなかったが、f_{Pt} の増加とともに 0.6 V vs. RHE のメタノール酸化ピークが増大した。講演では、Pt-Ru/CB の電極触媒活性と粒子組成の関係について報告する。

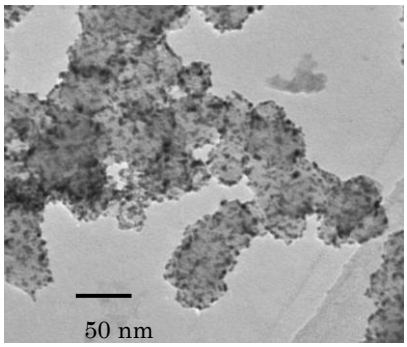


Fig. 1 A TEM image of PtRu/CB (f_{Pt} = 0.67)

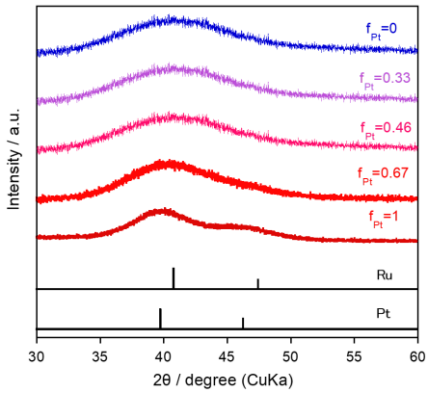


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Pt, PtRu, and Ru nanoparticles.

(1)M. Hirano, *et* al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 7286 (2013) (2) Yu. V. Tolmachev, O. A. Petrii., *J Solid State Electrochem*, **21**, 613–639 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M03

金属ナノ粒子表面のプロトン伝導設計に向けたプロトンダイナミクス解析

○福島知宏，村越 敬（北大院理）

Analysis of proton dynamics on the surface of metal nanoparticle for designing proton conductivity

Tomohiro Fukushima, and Kei Murakoshi (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)

１．目的

電極近傍におけるプロトンの動的挙動の理解と制御は、界面における触媒反応やイオン輸送の観点から重要な課題である。さらに金属のナノ構造化に伴い創出される局在プラズモン場など、界面設計の重要性は高まっている。しかしながら、一般的な電気化学測定では集合平均としての情報であるために、分子レベルでの理解ができたとは言い難い。本研究では、金属ナノ粒子をプロトン伝導膜に担持したモデル材料を構築し、電気化学交流インピーダンス測定、さらに核磁気共鳴法(NMR)を適用することにより、金属ナノ構造近傍における分子レベルでのプロトンダイナミクスの解析を試みたので報告する。

２．実験

0.1 M H_2SO_4 水溶液中で煮沸洗浄した Nafion 膜を 50 mM $Ag(NO_3)$水溶液に 10 秒間浸漬した後、50 mM アスコルビン酸、0.1 M NaOH 水溶液に 10 秒間浸漬することにより、Ag ナノ粒子の Nafion 膜への担持を行った。以下 Ag-Nafion とする。ITO 電極を用いて、Nafion 膜および Ag-Nafion 膜を接触させ、二極式セルの構築を行った。飽和水蒸気存在下、交流インピーダンス測定を 100 kHz から 0.1 Hz の周波数範囲において行った。NMR 測定は 1.4 T (600 MHz)の磁場を用い、直径 5 mm のチューブ内部に Nafion 膜および Ag-Nafion 膜を導入し、静止下での ^{1}H および ^{109}Ag の核種に関して測定を行った。

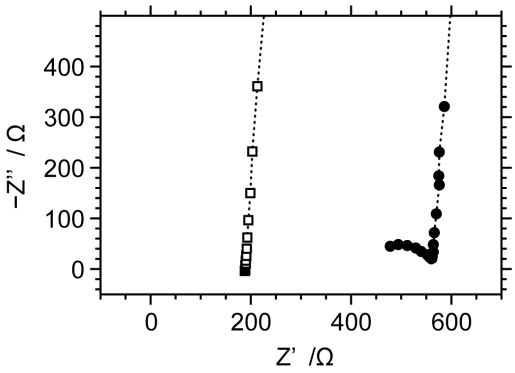


Figure 1. Proton conductivity measurement from AC impedance experiments. Cole-Cole plot of Nafion (open square) and Ag-Nafion (closed circle) at room temperature.

３．結果および考察

Figure 1 に Nafion 膜、Ag-Nafion 膜の交流インピーダンス測定結果を示す。Nafion 膜に由来するイオン伝導度は 3 mS/cm 程度であった。更に界面抵抗ならびに電気二重層形成に伴う半円が観測された。一方、Ag-Nafion 膜に由来する伝導度は 0.3 mS/cm 程度のイオン伝導度が観測され、Ag ナノ粒子導入によるイオン伝導度の減少が観測された。Ag-Nafion 膜には抵抗と容量の並列回路で記述される回路が少なくとも 3 成分観測され、Ag ナノ粒子導入による界面構造の変化が示唆された。Figure 2 に ^{1}H NMR の結果を示す。これらのピークは水の ^{1}H 核種に由来し、Nafion においては化学シフト 5.1 ppm 近傍にピークが観測され、4.5 ppm 付近に微量ながら、鋭敏なピークが観測された。一方で Ag-Nafion においては、化学シフトが高磁場側にシフトし、多数の鋭敏なピークおよび共鳴線幅の広いピークが 5 ppm 付近に同時に観測された。一般に NMR 測定において、半値幅は横緩和時間に関連付けられ、分子の局所的な運動性の上昇により半値幅は狭くなる。Ag-Nafion 膜においては、プロトンが固体に近い静的な状態と、動的な状態が混在しており、ナノ相分離状態が誘起されていることが新たな知見として得られた。

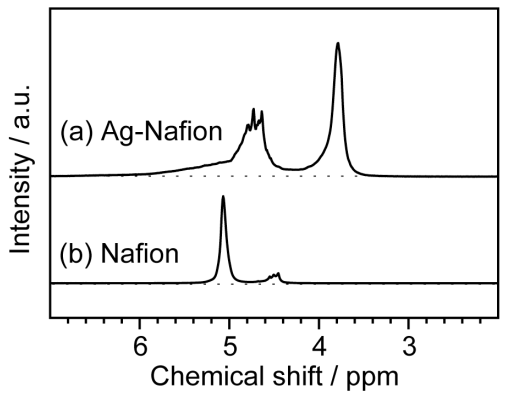


Figure 2. ^{1}H NMR spectra of water in (a) Ag-Nafion and (b) Nafion.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M04

Pt-Co 合金単結晶電極における水素発生反応の解析

○小林 駿[1, 2]，飯山 明裕[3]，内田 裕之[2]（山梨大学　医工農学総合教育部[1]，山梨大学　クリーンエネルギー研究センター[2]，山梨大学　燃料電池ナノ材料研究センター[3]）

Analysis of Hydrogen Evolution Reaction on Pt-Co Alloy Single Crystal Electrodes
Shun Kobayashi,[1, 2] Akihiro Iiyama,[3] and Hiroyuki Uchida[2, 3] (Univ. Yamanashi, Integrated Graduate School,[1] Clean Energy Research Center[2], Fuel Cell Nanomaterials Center[3])

１．目的

変動の大きな再生可能電力を長時間・大規模貯蔵する媒体として水素が有望視されている．起動停止が容易で高効率な固体高分子形水電解の水素発生極には多量の Pt が使用されており，低コスト化には高活性・高耐久性の触媒開発が必要である．これまで Pt スキン/Pt-Co 合金ナノ触媒が Pt/C と比べて高い水素酸化反応(HOR)活性を示すことが見出された [1]．ごく最近，この触媒が水素発生反応(HER)にも高い活性を示すことがわかった [2]．本研究では，HER 触媒の設計指針を得るために，組成と構造がよく規制された Pt-Co 合金単結晶を用いて活性向上因子の解明を目指している．任意組成の Pt-Co 合金(111)，(110)，(100)単結晶ディスク電極を作製し，HER 活性に対する表面原子配列並びに合金組成の効果について検討した．

２．実験

Clavilier 法によって作製した Pt 単結晶ビーズに，Co を添加・溶融し，任意組成の Pt-Co 合金単結晶ビーズを作製した [3]．ディスク電極に加工した後，純 H_2 中，1273 K で加熱処理した．この処理により表面に原子スケールで平坦な Pt スキン層が形成できた [4, 5]．Pt-Co 単結晶ディスク電極をテフロンスリーブにはめ込み，水素飽和した 0.1 M $HClO_4$ 電解液中で電極を回転させて気泡発生の効果を低減して HER 活性を評価した．

３．結果および考察

Pt(100)，Pt(110)電極及び $Pt_{73}Co_{27}$(110)電極の HER ボルタモグラムを Fig. 1 に示す．これまでの Pt 単結晶電極を用いた研究では，HER 活性が(111)≦(100)＜(110)の順に増加していくことが報告されている [6]．Fig. 1 に示すように本研究においても，Pt(110)の方が Pt(100)よりも HER 活性が高いことが確認できた．

Co との合金化により(110)の活性は顕著に向上した．−0.02 V vs. RHE での HER 電流密度 i は，Pt(110)で−6.7 mA cm^{-2}，$Pt_{73}Co_{27}$(110)で−12.1 mA cm^{-2} となり，HER 活性が約 2 倍向上することを明らかにできた．水素中での熱処理によって Pt-Co 単結晶電極表面には 1 原子層の Pt スキンが，第 2 層には Co リッチ層が形成されている [5]．この Co リッチ層からの電子修飾効果によって HER 活性が向上したと考えられる．発表では Pt スキン/Pt_3Co(111), (100)電極における HER 活性向上機構と Co 合金及び表面原子配列の効果について議論する．

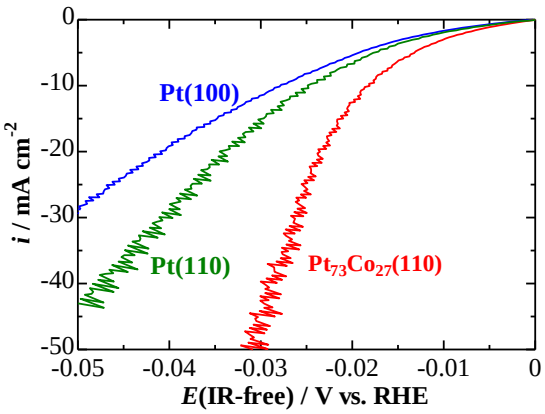


Fig. 1 HER voltammograms at Pt and Pt-Co alloy (100) and (110) single-crystal electrodes at 2000 rpm in H_2-saturated 0.1 M $HClO_4$ solution.

本研究は科研費基盤研究(A) 17H01229 により行われた．関係各位に感謝する．

(1) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *ACS Catal.* **7**, 267 (2017).
(2) H. Uchida, H. Ohno, Y. Miyamoto, G. Shi, S. Nohara, K. Kakinuma, and H. Yano, *69th ISE Meeting*, ise180803 (Bologna, 2018/9/6).
(3) M. Wakisaka, Y. Hyuga, K. Abe, H. Uchida, and M. Watanabe, *Electrochem. Commun.* **13**, 317 (2011).
(4) S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, and H. Uchida, *J. Phys. Chem. C* **121**, 11234 (2017).
(5) S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T, Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D. A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo, and H. Uchida, *ACS Omega*, **3**, 154 (2018).
(6) N. M. Markovic, B. N. Grgur, and P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5405 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション2（一般講演2）

2018年9月25日(火) 10:00 〜 11:00 M会場 (208教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

表面における反応プロセスならびに界面構造を，ナノスケールで理解することは，基礎・応用の両面において重要である．界面・表面構造，表面分光，反応機構，電極触媒，ナノ微粒子，結晶成長・薄膜形成，センサーなど，広範囲の研究発表を募集する．招待講演および一般公演で企画.

[1M05] 電気化学質量分析による同位体存在下における水の電気化学還元反応プロセスの解明

○逢坂 凌[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学総合化学院、2. 北海道大学理学研究院）

10:00 〜 10:15

[1M06] ナノ構造電極における水素発生反応の同位体選択性変調

○南本 大穂[1]、村越 敬[1] （1. 北海道大学）

10:15 〜 10:30

[1M07] チオール単分子膜／金電極界面の超低波数表面増強ラマン観察

○稲垣 元春[1]、本林 健太[1]、池田 勝佳[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

10:30 〜 10:45

[1M08] 金ーチオール接合の界面構造と電子移動度の関係評価

○小林 祐大[1]、本林 健太[1]、池田 勝佳[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

10:45 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1M05

電気化学質量分析による同位体存在下における水の電気化学還元反応プロセスの解明

○逢坂　凌[1]，南本大穂[2]，村越　敬[2]（北大院総化[1]，北大院理[2]）

In situ electrochemical mass spectroscopy analyses of the isotopic electrochemical hydrogen evolution reaction process
Ryo Osaka[1], Hiro Minamimoto[2], and Kei Murakoshi[2] (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,[1] Faculty of science, Hokkaido University[2])

１．目的

近年の水素技術の普及に向けた高効率水素発生反応制御の需要から，電気化学的な還元プロセスによる水素発生反応は重要な技術であるが，その詳細な電子移動プロセスは未だ完全に解明されたとは言い難い．水素発生反応において，特に重水混合溶液中における系は，その素過程の複雑性からこれまでに多くの検討がなされている．例えば水素と重水素の発生割合は，電極電位や温度等の因子に敏感に応答するが，未だそれらの明確な制御因子は特定されていない[1]．本研究では，同位体存在下での水の電気化学還元反応プロセスの解明に向けて，電極表面の形態変化がプロセスに与える影響を調査した．電気化学質量分析を用いて，重水混合溶液の電気化学還元反応生成物である H_2，HD，D_2 をその場観察し，それら生成比変化から反応変調因子の考察と反応プロセス解明を試みた．

２．実験

作用極に白金電極または銀電極を用い，白金泊を対極，Ag/AgCl 電極を参照極とした三極式セルを用いて，それぞれの電極に対して 0.5 M H_2SO_4 または 0.1 M KCl 溶液中で電気化学酸化還元反応を行うことで表面を原子レベルで粗面化した．同様の三極式セルで未処理，粗面化処理を施した電極をそれぞれ作用極として用い，電気化学質量分析計を構築し，電気化学電位進行下において生成する反応物をその場解析した．

３．結果および考察

水と重水の比が 1：10 である 0.5 M Na_2SO_4 水溶液を用い，それぞれの電極の電気化学電位を過電圧が−1.0 V より負となる条件で定電位を印加し，水素発生反応を進行させた．このとき電気化学質量測定により検出した H_2，HD，D_2 の質量スペクトルを取得し，そこから電解分離率 S_D = {[H]/[D]}$_{gas}$/{[H]/[D]}$_{liquid}$ を算出した．白金電極では，得られた質量スペクトルのうち H_2 と比較して D_2 の発生量が大きくなっているが，銀電極ではこの関係が逆転しているのが分かる (Figure (a, b))．このことは白金と銀における反応プロセスの違いに起因していると推察される．次いで，電気化学粗面化処理を施した電極を用いて同様の測定を行った．その場合，表面処理の有無によって特に銀電極で S_D が増加するという傾向が確認された (Figure (c, d))．これは，白金電極では粗面化による効果は乏しいが，銀電極では粗面化によって H_2 の生成がより促進されるという事実を意味している．つまり,同位体効果が吸着水素同士の脱着過程ではなく，水分子による吸着水素の解離反応において顕著に発現することが示唆された．これを基に，溶液の水と重水の組成比，電位，pH と pD を変化させ，各種金属における構造形態の違いが同位体電気化学還元反応プロセスへ及ぼす影響を検討した．

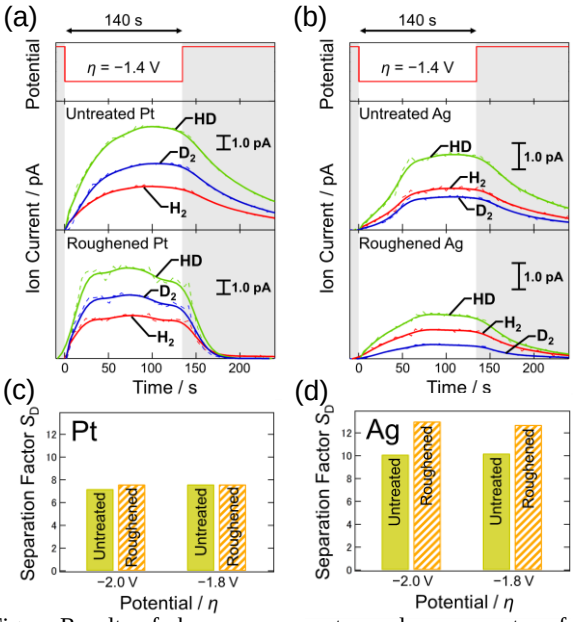


Figure Results of chronoamperometry and mass spectra of (a) Pt and (b) Ag electrode at η < −1.0 V. The supporting electrolyte solution was 0.5 M Na_2SO_4 in a mixture of H_2O and D_2O (volume ratio 1 to 10). The middle and bottom column correspond to the untreated and roughened electrode. The separation factors for (c) Pt and (d) estimated from (a) and (b), respectively.

(1) B. E. Conway, and J. O. Bockris, *J. Chem. Phys.* **26**, 532 (1957); D. L. Stojić, Š. S. Miljanić, T. D. Grozdić, D. D. Golobočanin, S. P. Sovili, and M. M. Jakšić, *Int. J. Hydrogen Energy* **19**, 587 (1994)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M06

ナノ構造電極における水素発生反応の同位体選択性変調

○南本大穂，村越　敬（北大院理）

Isotopic Hydrogen Evolution on Nanostructured Electrodes

Hiro Minamimoto, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

１．目的

電気化学的水素発生反応(HER)は、古くから数多くの調査がなされている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に不明瞭な部分が多く、より高効率な系の確立が持続可能な社会の確立に繋がると考えられている。様々な実験事実があるなかで、なかでも重水と水の混合系は複雑で、同位体比を自由に変調し得る明確な制御因子等は依然として明らかになっていない。これを明らかにすることは、現在の重水濃縮反応といった工業プロセスの飛躍的な高効率化に繋がると期待される。他方、当研究グループではこれまでに、局在共鳴プラズモンを誘起するような金属ナノ構造において、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による金属電子の集団振動モードが水分子と強く相互作用するという事実を見出している。[1] そこで本研究では、種々のプラズモニック構造を有する水素発生電極を作製し、重水ー水混合溶液中で進行する HER を *in-situ* 電気化学(EC)表面増強ラマン散乱(SERS)観測や in-situ 電気化学質量分析(EC-MASS)により調査し、HER プロセスの同位体選択性に及ぼす金属ナノ構造の固有振動モードによる効果を検証した。

２．実験

電気化学酸化還元反応を繰り返すことで表面を原子レベルで粗面化したプラズモン活性金属電極に加えて、ポリスチレンビーズを用いたテンプレート法により作製したプラズモン特性が規定された金属ナノ構造を表面に担持した電極を種々作製した。作製した電極を作用極とし、対極に Pt 板、参照極を Ag/AgCl とした電気化学三極式セルを用いて重水混合溶液中において電気化学 HER 反応を進行させ、電気化学質量分析(Fig. 1)等により同位体選択性や電極表面における分子挙動を調査した。電極表面の分子挙動は、表面増強ラマン散乱(SERS)によって評価した。

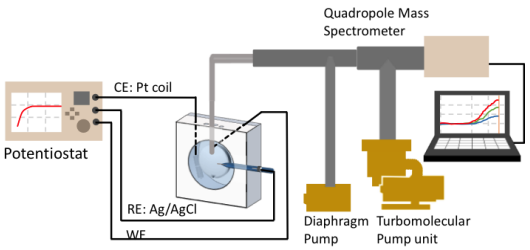


Fig. 1 Schematic illustration of in-situ electrochemical mass measurements system.

３．結果および考察

表面を粗面化した LSPR 活性 Ag 電極を用いて、重水混合溶液中で HER を進行させながら SERS 測定を行った結果、重水が LSPR 局所空間で異常濃縮されることが確認された。回転振動に由来するバンド領域に重水の氷に帰属されるバンドが観測され、同時に非常に線幅が狭い伸縮振動が観測されたという事実から、局所ナノ構造表面に同位体選択的に濃縮された重水分子は、周囲の水素結合からは孤立していることが示唆された。この知見を基に、我々が構築した電気化学質量分析系を用い、プラズモン特性が規定された Ag ナノ構造担持炭素電極を用いて HER の同位体選択性を調査した。その結果、金属ナノ構造を担持していないカーボン電極と比較して、種々の LSPR 活性 Ag 構造を担持したカーボン電極の場合、水素発生選択性が重水素発生に対して向上することが確認された(Fig. 2)。これにより LSPR一分子相互作用に基づく重水素濃縮が起因となり、同位体選択性が制御され得る可能性が示された。担持するプラズモン活性 Ag 構造の固有モードを系統的に変化させることで、同位体反応選択性の変調が期待される。電気化学 HER 反応における LSPR 同位体効果に関して、電極電位、温度、溶液組成の効果について検討を行った。

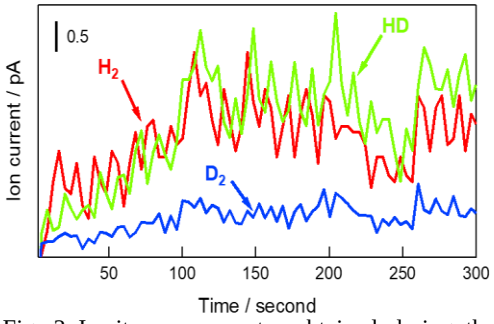


Fig. 2 In-situ mass spectra obtained during the static current of 5 mA. The electrolyte solution was 0.5 M Na_2SO_4 aq. The electrolyte solution was the mixed solution of H_2O and D_2O with the mixed ratio of 1 to 10.

(1) H. Minamimoto, and K. Murakoshi *et al.*, *ChemNanoMat*, **3**, 843 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M07

チオール単分子膜／金電極界面の超低波数表面増強ラマン観察

○稲垣元春，本林健太，池田勝佳（名工大院工）

THz SERS observation of thiol monolayers on Au electrodes

Motoharu Inagaki, Kenta Motobayashi, and Katsuyoshi Ikeda (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

表面増強ラマン散乱は，電極表面吸着種のその場観察に有効な分光法である．電気化学反応の解明には，吸着分子構造の情報が得られる指紋領域の測定に加えて，電極－分子間相互作用の直接的な情報が得られるテラヘルツ領域の測定が有効である．しかし，このような超低波数領域はレイリー散乱近傍のため，測定が技術的に困難である．我々はこれまでに表面増強ラマン散乱における超低波数領域の観察を試みてきた[1]．本研究では，様々なチオール単分子膜について電気化学環境下での低振動モードの比較を行った．

２．実験

電気化学酸化還元サイクルにより作成した SERS 活性のある金粗表面を基板電極に用い，その表面にメチルベンゼンチオール(MBT)並びにメルカプト安息香酸(MBA)の単分子膜を自己組織化によって作成した．SERS の励起光には波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いた．本研究では，一般にラマン分光法で用いられるノッチフィルターよりも狭帯域なノッチフィルターを使用し，0.1 M リン酸緩衝液での MBT 及び MBA 単分子膜の電位応答や pH 応答について低波数領域のその場観測を試みた．

３．結果および考察

図は，リン酸緩衝液 (pH = 10.2)における MBT 及び MBA の超低波数並びに指紋領域の SERS スペクトルである．80 cm^{-1} 付近に観測されるピークは，ベンゼン環全体が基板に対し変角する大振幅振動モード(δAuS-Ph)であり，MBA におけるこのピークは MBT の場合よりも小さくブロードだった．pH = 10.2 では，MBA-SAM はパラ位のカルボキシル基が電離しており，δAuS-Ph の差異は分子間相互作用の違いを反映しているものと考えられる．

当日は pH に対する MBA の応答及び電位印加によるスペクトル変化について報告する．

(1) M. Inagaki, K. Motobayashi, and K. Ikeda, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4236 (2017).

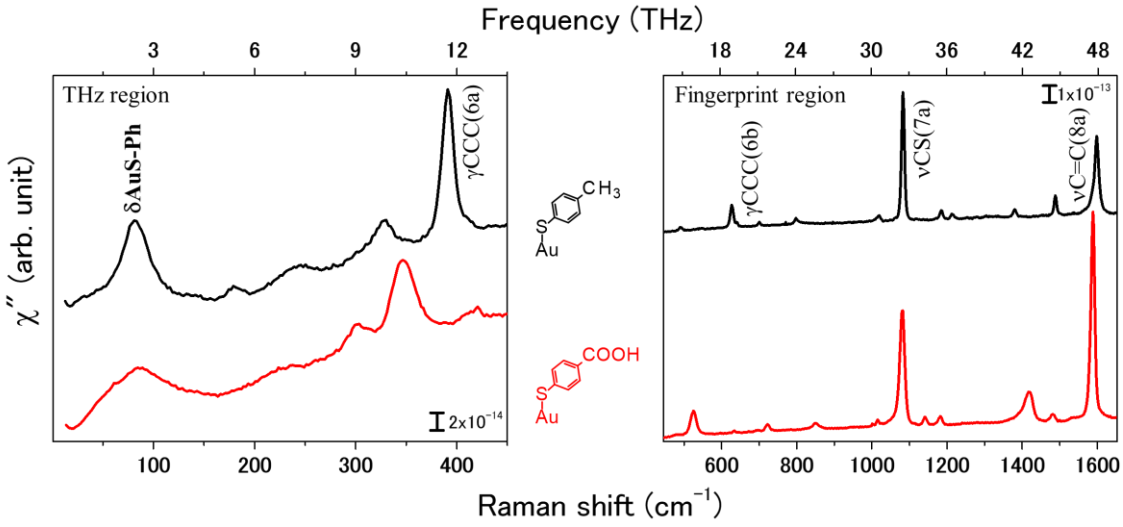


Fig. THz and fingerprint SERS spectra of 4-methylbenzenthiol and 4-mercaptobenzoic acid monolayers on roughened Au substrates in 0.1 M phosphate buffer (pH = 10.2)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M08

金－チオール接合の界面構造と電子移動度の関係評価

○小林祐大，本林健太，池田勝佳（名工大院工）

Influence of Au-S bonding structures on electron transfer
Yudai Kobayashi, Kenta Motobayashi, and Katsuyoshi Ikeda (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

金－チオール接合は，分子修飾電極や分子エレクトロニクスにおける重要な構成要素である．チオール分子は，金表面のオントップ，ブリッジまたはホローサイトに吸着する可能性がある．この吸着サイトの違いが，界面電子移動に大きな差を生じる可能性が議論されている．近年，単結晶金表面での表面増強ラマン測定が可能になり，チオール吸着サイトの面方位依存性が明らかになってきた[1]．そこで本研究では，電極基板に各種面方位の金単結晶を用いてチオール吸着サイトを制御し，チオール吸着サイトと界面電子移動度の関係を評価した．電子移動の評価は，①末端にヒドロキノンを持つチオール単分子膜における酸化還元応答の観測，②ポルフィリン連結チオール単分子膜における光電流応答の観測より行った．

２．実験

②光電流応答の観測について記す．Fig. 1 は，作製した試料の模式図である．直径 10 mm の Au(111)及び Au(100)ディスクの表面に，末端にイミダゾールを持つアルカンチオール(ImC_9SH)の単分子膜を自己組織化により構築した．さらに，ルテニウムテトラフェニルポルフィリン(RuTPP)を，イミダゾールとの配位結合により固定した．チオール吸着サイトの面方位依存性は，表面増強ラマン測定で評価した．RuTPP 層の吸光度は，反射率測定で評価した．また，光電気化学測定では，5 mM メチルビオロゲン(MV^{2+})を電子受容体として添加した 0.1 M $NaClO_4$ 水溶液中にて，試料を所定の電極電位に保持し，Xe ランプを分光器に通した光を照射して光電流を観測した．

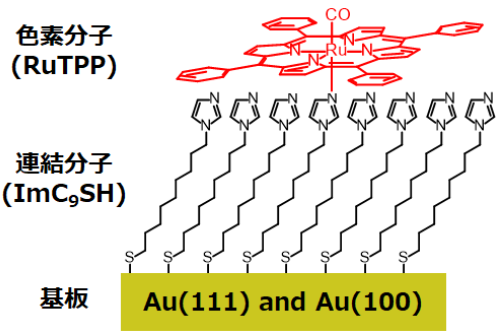


Fig. 1. A schematic illustration of RuTPP/ ImC_9SH /Au(111) and Au(100).

３．結果および考察

表面増強ラマン測定による Au－S 伸縮振動の観測から，Au(111)ではホローサイト，Au(100)ではブリッジサイトへの吸着が支配的であることを確認した．

光電気化学測定では，RuTPP の Soret 帯を励起した際に電極から MV^{2+}に流れる光電流を，電極電位-200 mV－+200 mV vs. Ag/AgCl の範囲で観測した．光電流から内部量子効率への変換は，反射率測定で求めた RuTPP 層の吸光度を用いた．Fig. 2 は，内部量子効率の電極電位依存性を Au(111)と Au(100)で比較した結果である． -200 mV vs. Ag/AgCl では，Au(111)，Au(100)ともに内部量子効率がおよそ 10 %であった．電極電位をよりポジティブにすると，Au(111)，Au(100)ともにその内部量子効率は減少していくが，Au(111)では効率低下がより顕著であった．一般に，金属ポルフィリンの酸化還元電位は，+1 V vs. Ag/AgCl 程度であるため，これよりネガティブな電極電位で，過電圧を大きくするほど電荷分離効率は高くなる．したがって，この差異はブリッジサイト吸着の方がホローサイト吸着よりも界面電子移動度が高いことを示唆している．

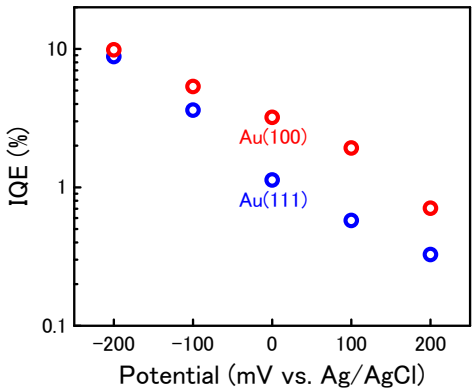


Fig. 2. Potential dependence of internal quantum efficiency of photocurrent generation on RuTPP/ ImC_9SH /Au(111) and Au(100) under excitation of Soret band in 0.1 M $NaClO_4$ aq. with 5 mM MV^{2+}.

(1) M. Inagaki, K. Motobayashi, and K. Ikeda, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4236 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション3（一般講演3）

2018年9月25日(火) 11:00 ～ 12:00 M会場 (208教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

表面における反応プロセスならびに界面構造を，ナノスケールで理解することは，基礎・応用の両面において重要である．界面・表面構造，表面分光，反応機構，電極触媒，ナノ微粒子，結晶成長・薄膜形成，センサーなど，広範囲の研究発表を募集する．招待講演および一般公演で企画.

[1M09] 金属電析反応進行下におけるイオン液体の電極界面構造の直接観測

○芝村 悠平[1]、池田 勝佳[1]、本林 健太[1] （1. 名古屋工業大学 大学院）

11:00 ～ 11:15

[1M10] Li塩添加によるイオン液体/Pt電極系の電位窓拡張と電極界面構造の相関

○岩橋 崇[1]、三輪 祐次郎[1]、山縣 雅紀[2]、石川 正司[2]、周 尉[3]、Kim Doseok[4]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学、2. 関西大学、3. 上海大学、4. Sogang大学）

11:15 ～ 11:30

[1M11] IV-SFG studies on the Li concentration dependence of interface structure of Pt/glyme-lithium solvate ionic liquids

○斉 成紫[1]、岩橋 崇[1]、山口　征太郎[2]、藤田 正博[3]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学 、2. リンテック株式会社、3. 上智大学）

11:30 ～ 11:45

[1M12] 中性子反射率測定によるイオン液体/電極界面の構造解析

○田村 和久[1]、阿久津 和宏[2] （1. 日本原子力研究開発機構、2. 総合科学研究機構　中性子科学センター）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1M09

金属電析反応進行下におけるイオン液体の電極界面構造の直接観測

○芝村悠平，池田勝佳，本林健太（名工大院工）

In-situ observation of metal electrodeposition at ionic liquid/electrode interface

Yuhei Shibamura, Kastuyoshi Ikeda, and Kenta Motobayashi (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

イオン液体は，その優れた電気化学安定性から，金属電析反応などへの応用が注目されている．反応場である電極との界面では，正負のイオンが交互に積み重なった，分子性溶媒とは異なる構造を形成することが分かってきた．しかし，この界面構造が電析反応に与える影響については，理解が進んでいない．本研究では，界面敏感な振動分光法である表面増強赤外吸収分光法(Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy: SEIRAS)と電気化学的手法を組み合わせることにより，界面の構造変化と金属電析の反応速度を同時観測し，両者の関係性について考察した．

２．実験

1-propyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide([C3mpyrr][TFSA])及び $Co(TFSA)_2$ やチオ尿素を添加した溶液に対し，電位制御した金電極界面における SEIRAS 測定を行った．電極には Si プリズム上に無電解めっきで作成した金薄膜を用いた．SEIRAS 測定は内部反射配置で，真空ガラスセル中で行った．

３．結果および考察

[C3mpyrr][TFSA]の SEIRAS 測定では, ある電位を境に負電位ではカチオンに，正電位側ではアニオンに対応する信号が強く現れた．これは表面第一層目のイオン種の入れ替わりを示している．さらに，他の多くのイオン液体と同様に、電位の走査方向によってこの入れ替わる電位が異なる履歴効果 [1] が現れた．電極界面ではイオンの秩序構造が保たれて安定化しているため，構造変化には活性化障壁を乗り越えるための過電圧が必要となる．これが履歴効果となって現れたと考えられる．

次に[C3mpyrr][TFSA]に $Co(TFSA)_2$ を添加し，電位を走査しながら，SEIRAS 測定と反応電流測定を行った．その結果，負方向の電位走査において，表面第一層目のイオンの入れ替わりと，Co の析出反応が，同じ電位で開始する様子が観測された(Fig)．これは，イオンの秩序構造により電極への接近が阻害されていた Co イオンが，表面第一層目のイオンの入れ替わりの際に，電極への接近が可能となり反応が起きたと解釈できる．

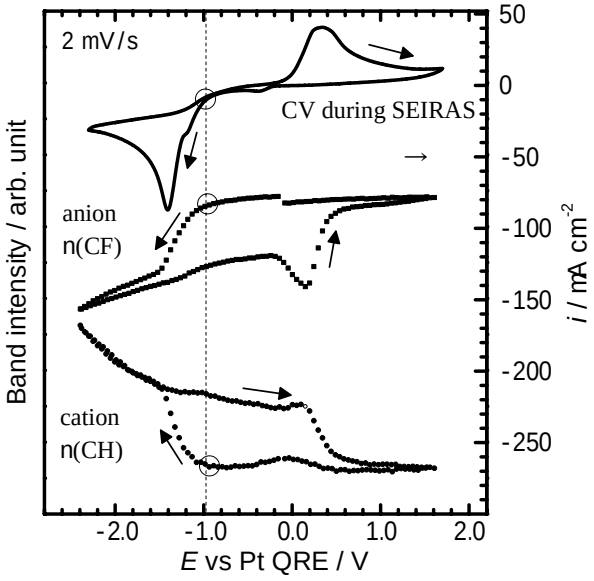


Fig. Electrochemical current and SEIRAS band intensities of [C3mpyrr][TFSA] containing $Co(TFSA)_2$ on an Au electrode as a function of electrode potential.

さらに金属電析の際レベリング剤として機能するチオ尿素を添加し，SEIRAS 測定を行った．その結果，表面第一層目のイオンの入れ替わりに必要な過電圧は小さくなった．同じ電位で Co の析出も開始した為，Co の析出に必要な過電圧も小さくなる結果となった．過去にも報告された過電圧の低下 [2] が，界面構造の変化に起因する可能性が示唆された．

以上の結果は, 電極表面で起きる反応は電極界面の構造と密接に関係していることを示している. 従って, 界面構造のデザインから電極表面での反応をコントロールできる可能性が示唆される.

[1] K. Motobayashi, N. Nishi, Y. Inoue, K. Minami, T. Sakka, and M. Osawa, *J. Electroanal. Chem.* **800**, 126 (2017)
[2] R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta.* **56**, 1190 (2011)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M10

Li 塩添加によるイオン液体/Pt 電極系の電位窓拡張と電極界面構造の相関

○岩橋崇 [1]，三輪祐次郎 [1]，山縣雅紀 [2]，石川正司 [2]，周尉 [3]，Kim Doseok[4]，大内幸雄 [1]
（東工大・物質理工 [1]，関西大・化学生命工 [2]，上海大・化学系 [3]，Sogang 大 [4]）

IV-SFG Studies on the Effect of Li^+ in the Interfaces of the Pt Electrode and Ionic Liquids
Takashi Iwahashi,[1] Yujiro Miwa,[1] Masaki Yamagata,[2] Masashi Ishikawa,[2] Wei Zhou,[3] Doseok Kim,[4] and Yukio Ouchi[1]
(Tokyo Tech.,[1] Kansai Univ.,[2] Shanghai Univ.,[3] Sogang Univ.)

1．目的

イオン液体とは常温で液体状態の塩の総称であり、難揮発性、難燃性、イオン伝導性、比較的広い電位窓など電解液として有益な特徴を有することから、様々な電気化学デバイスの電解液としての展開が精力的に研究されている。Li イオン電池の電解液としてのイオン液体の応用研究も盛んに進められているが、負電位側の電気化学安定性の問題から Li 金属や炭素電極など高負電位を要する一部の負極材の適用が困難と指摘されてきた [1]。近年 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide（[C_2mim][FSA]; Fig. 1）など一部のイオン液体に Li 塩を添加することで負電位側の電位窓が大幅に拡張され [2]、Li イオン電池用途のイオン液体電解液の可能性が広がった。一方、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（[C_2mim][TFSA]; Fig. 1）などのイオン液体では Li 塩添加による電位窓拡張効果が十分発現しない等、そのメカニズムについては不明な点が残されていた [2,3]。そこで、本研究では表面・界面選択的な赤外−可視周波発生振動分光法（IV-SFG）を用いて Li 塩添加イオン液体/Pt 電極界面構造の電位応答を評価し、電位窓拡張と電極界面構造の相関を検討した。Li 塩添加効果が高い[C_2mim][FSA]と低い[C_2mim][TFSA]とで Pt 電極界面構造における Li^+の影響を比較することで、電位窓拡張の発現メカニズムの解明を目的とした。

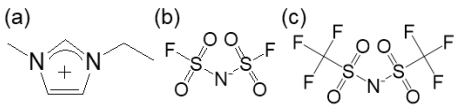


Fig. 1. Structures of (a) $[C_2mim]^+$, (b) $[FSA]^-$ and (c) $[TFSA]^-$.

2．実験

イオン液体電解液は Li 塩無添加および 0.45M の Li 塩を添加した[C_2mim][FSA]と[C_2mim][TFSA]の計 4 種類を用いた。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 HZ-5000（北斗電工）を用いた。各イオン液体電解液の電位窓の正電位側の端の電位から負に印可電位を掃引して 0.5V 毎に SFG 測定を行い、アニオンの吸着状態の印可電位依存性を評価した。

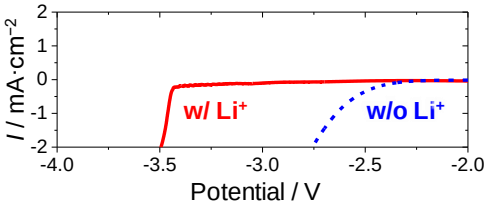


Fig. 2. LSV of Pt/[C_2mim][FSA] system with and without Li^+.

3．結果および考察

Li^+有無における[C_2mim][FSA]/Pt 系の LSV の結果を Fig. 2 に示す。Li^+有の系では負電位側の電位窓が 1V 以上拡張されることが分かる。続いて Fig. 3 に Li^+有無における[C_2mim][FSA]/Pt 界面の SFG スペクトルの印可電位依存性を示す。アニオン吸着種由来の 1225cm^{-1} 付近のピークが Li^+無の系では−1.5V で消失するが Li^+有の系では−2.5V で消失した。これは電極表面に Li^+が存在することで負電位印可時に $[FSA]^-$アニオンの脱離が阻害されることを示す。一方、−2.5V より負電位ではアニオン脱離後も電極表面に残存する Li^+が静電反発により $[C_2mim]^+$カチオンの吸着を妨げて還元反応を阻害し、結果として系の負電位側の電気化学安定性が向上したと解釈できる。当日は[C_2mim][TFSA]/Pt 系との比較について詳細に議論する。

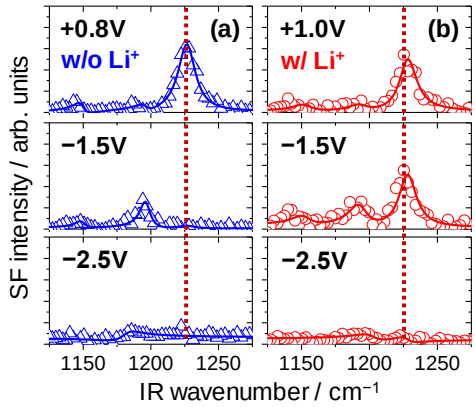


Fig. 3. SFG spectra at Pt/[C_2mim][FSA] interfaces (a) without and (b) with Li^+.

(1) B. Garcia et al, *Electrochim. Acta* **49**, 4583 (2004).
(2) M. Yamagata et al, *Electrochim. Acta* **110**, 181 (2013).
(3) W. Zhou et al, *Electrochim. Acta* **49**, 4583 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M11

IV-SFG studies on the Li concentration dependence of interface structure of Pt/glyme-lithium solvate ionic liquids

Chengzi Qi,[1] Takashi Iwahashi,[1] Seitaro Yamaguchi,[2] Masahiro Fujita,[3] and Yukio Ouchi[1]
(Tokyo Tech., [1] Lintec Corp., [2] Sophia Univ.[3])

1. Introduction

Recently, solvate ionic liquids (SILs) have been developed and extensively studied as electrolytes in lithium-based batteries. SILs are composed of a salt and a solvent that strongly coordinates to the cation or anion of salt to form stable complex ions. One of the most popular SILs is glyme and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Li[TFSA] mixture [Li(glyme)][TFSA]. It has been reported that the electrochemical anodic stability of [Li(glyme)$_x$][TFSA] (x: mole ratio of glyme and Li[TFSA]) SILs depends on the concentration of Li[TFSA][1]. However, it is still unclear how Li[TFSA] concentration affects the oxidation stability of [Li(glyme)$_x$][TFSA] SILs in terms of interfacial structure. In this work, infrared-visible sum frequency generation (IV-SFG) vibrational spectroscopy is applied to study Li[TFSA] concentration and potential dependence of platinum (Pt)/[Li(G4)$_x$][TFSA] (x = 8, 4, 2, 1) SILs (G4: tetraglyme) interfacial structure. The chemical structures of G4 and Li[TFSA] are shown in Fig.1.

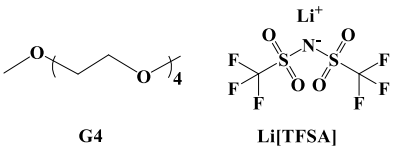


Fig.1 Structures of G4 and Li[TFSA]

2. Experimental

Li[TFSA] salt was added into G4 solvent to form different Li concentration [Li(G4)$_x$][TFSA] SILs, where the mole ratio of G4 and Li[TFSA] was fixed at x = 8, 4, 2 and 1. Linear sweep voltammetry (LSV) of [Li(G4)$_x$][TFSA] SILs as well as potential dependent SFG measurements are carried out with a three-electrode cell. The working and reference electrodes are a polycrystalline Pt disk and Ag/Ag$^+$, respectively. A mode-locked picosecond Nd:YAG laser (pulse duration of 20 ps, repetition rate of 10 Hz) system is used to carry out SFG measurement. The polarization combination used in this work is ssp (denoting in order s-polarized SF, s-polarized visible and p-polarized field).

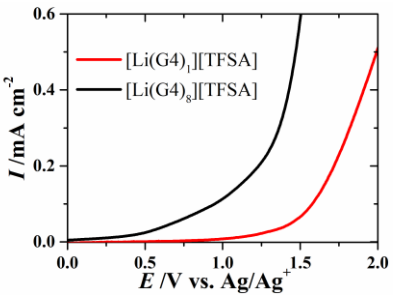


Fig.2 LSV results of [Li(G4)8][TFSA] and [Li(G4)1][TFSA] SILs at Pt

3. Results and discussion

Fig.2 shows LSV results of [Li(G4)$_8$][TFSA] (black line) and [Li(G4)$_1$][TFSA] (red line) at Pt electrode with a scan rate 50 mV s^{-1}. The oxidation limit in [Li(G4)$_1$][TFSA] is located at around 1.7 V, which is much higher than that in [Li(G4)$_8$][TFSA] (around 1 V). The results show that the anodic stability of [Li(G4)$_x$][TFSA] SIL is enhanced with an increase in Li[TFSA] concentration. Fig.3 shows SFG spectra of (a) [Li(G4)$_8$][TFSA] system and (b) [Li(G4)$_1$][TFSA] system at 1V, respectively. In [Li(G4)$_8$][TFSA] system, the peak at 1020 cm^{-1} may be contributed by Li$^+$-G4 complex as well as free G4. The peak at 1078 cm^{-1} is related with Li$^+$-G4 complex. SFG result in Fig.3(a) indicates that Pt electrode surface is mainly occupied by Li$^+$-G4 complex and free G4 at 1 V. While in [Li(G4)$_1$][TFSA] system, the spectrum shows three new peaks appeared at 1145 cm^{-1}, 1211 cm^{-1} and 1250 cm^{-1}, which are assigned to SO_2 symmetric stretching mode ($\nu_{ss\text{-}SO2}$), CF_3 antisymmetric stretching mode ($\nu_{as\text{-}CF3}$) and CF_3 symmetric stretching mode ($\nu_{ss\text{-}CF3}$) of [TFSA]$^-$ anion, respectively. In addition, the peak at 1083 cm^{-1} might be derived from both SNS anti-symmetric stretching vibration mode ($\nu_{as\text{-}SNS}$) of [TFSA]$^-$ anion and Li$^+$-G4 complex. Comparing to SFG result in [Li(G4)$_8$][TFSA] system, the amount of [TFSA]$^-$ anion absorbed on Pt surface is greatly increased in [Li(G4)$_1$][TFSA] system. Consequently, we can conclude that positively charged Pt surface in high Li concentration SIL is largely covered by [TFSA]$^-$ anion, decreasing the available space for free G4 adsorption on Pt surface and therefore resulting in the enhancement of anodic stability. In the poster presentation, the other two different Li concentration SILs will be discussed.

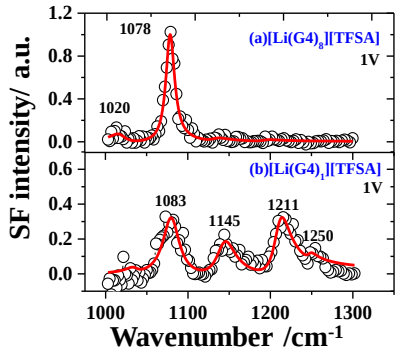


Fig.3 SFG spectra in (a) [Li(G4)$_8$][TFSA] and (b)[Li(G4)$_1$][TFSA] at 1 V.

(1) K. Yoshida et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13121 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M12

中性子反射率測定によるイオン液体/電極界面の構造解析

○田村和久[1]，阿久津和宏[2]（日本原子力研究開発機構[1]，総合科学研究機構[2]）

Study of ionic liquid/electrode interface structures using neutron reflectivity

Kazuhisa Tamura[1] and Kazuhiro Akutsu[2] (JAEA,[1] CROSS[2])

１．目的

イオン液体(IL)は，分子構造をデザインすることで物性の制御が可能な，室温で液体である塩である．加えて，高い電気伝導度を持ちかつ，電位窓が広いことから，新規な電解液としての利用が期待されている．これまでの様々な研究から，水溶液同様，イオン液体も電極表面近傍ではバルクの構造とは異なる構造，いわゆる電気二重層を形成していることがわかっている．しかしながら，理想的な電気化学条件下でかつ非破壊的な手法によりイオン液体が形成する電気二重層の構造の解析が行われた例は少ない．そこで，本研究では，中性子反射率測定法を用い，理想的な電気化学条件下で，電極表面極近傍のイオン液体分子の配列構造の電極電位依存性を解析した．

２．実験

電極には Si(100)基板を用いた．実験前にアセトン，エタノール，超純水の順で洗浄を行った．参照極，対極には白金線を用いた．イオン液体には，カチオンを重水素化した 1-ブチル-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)アミド (d-[BMIM]TFSA)を用いた．d-[BMIM]TFSA は実験前に，真空下80℃にて脱水を行った．中性子反射率測定用電気化学セルは，グローブボックス内で組立て，中性子反射率測定は，J-PARC BL17 にて行った．

３．結果および考察

中性子反射率測定の前に，[BMIM]TFSA 中における Si 電極のフラットバンド電位を調べるためにインピーダンス測定を行った．その結果，フラットバンド電位は-0.88 V vs Pt であった．中性子反射率測定では，反射率プロファイルを，-1.1 V(フラットバンドより負側)と+0.5 V(フラットバンドより正側)で測定した．これらの反射率プロファイルの解析を行った結果，どちらの電位においても，電極表面に吸着しているイオン液体分子層があることが確認できた．また，E = -1. 1 V のとき，$[BMIM]^+$分子が層構造を形成して電極表面に吸着し，$TFSA^-$分子は$[BMIM]^+$分子層の上で層構造を形成しているが，一方で，E = +0.5 V のときも同様にイオン液体分子が層構造を形成しているが，順序が逆，つまり，$TFSA^-$層が電極表面上に形成し，その上に$[BMIM]^+$層が形成されていることがわかった(図 1)．このことから，イオン液体分子の積層構造は，電極表面の電子状態を反映して決まっていることが示唆された．

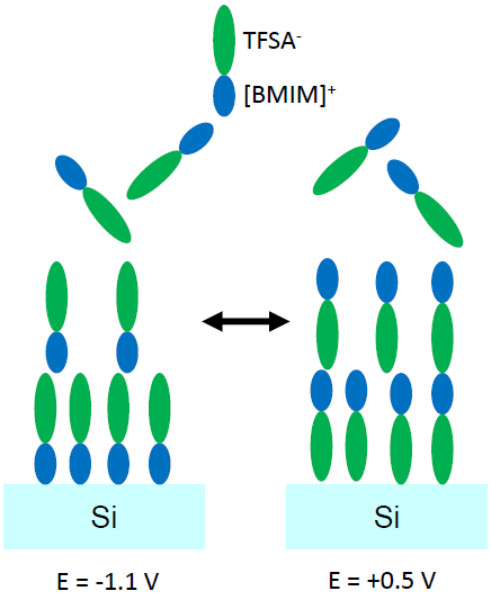


図 1　電極表面上でのイオン液体分子層の構造

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション4（一般講演4／特別講演）

2018年9月25日(火) 13:00 〜 14:00 M会場 (208教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

表面における反応プロセスならびに界面構造を，ナノスケールで理解することは，基礎・応用の両面において重要である．界面・表面構造，表面分光，反応機構，電極触媒，ナノ微粒子，結晶成長・薄膜形成，センサーなど，広範囲の研究発表を募集する．招待講演および一般公演で企画.

[1M13] 高速周波数変調原子間力顕微鏡を用いたカルサイト結晶溶解過程の原子スケールその場観察

○福間 剛士[1]（1. 金沢大学）

13:00 〜 13:45

[1M14] 走査型プローブ顕微鏡を用いた水素発生反応における電極界面の観察

○古川 貴祥[1]、南本 大穂[1]、村越 敬[1]（1. 北海道大学）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1M13

高速周波数変調原子間力顕微鏡を用いたカルサイト結晶溶解過程の原子スケールその場観察

○福間剛士[1]（金沢大[1]）

Atomic-Scale Imaging of Calcite Dissolution by High-Speed Frequency Modulation Atomic Force Microscopy

Takeshi Fukuma[1] (Kanazawa Univ.[1])

１．目的

カルサイトに代表される炭酸塩鉱物は、地球上で最大の炭素貯蔵庫であり、その成長や溶解は地球規模の天候や地形の形成、湖水の酸性度などに大きな影響を与える。また、カルサイトの成長や溶解はバイオミネラリゼーションや建物の風化、石油精製などにも深く関係しており、その機構に関する研究は古くから幅広く行われている。しかし、結晶成長・溶解の最も基本的な素過程である結晶表面のステップ端における原子レベルでの挙動は、直接観察することが難しく、詳細に理解されていない部分も多い。本研究では、液中で原子分解能観察が可能な周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)の動作速度を大幅に向上させた高速 FM-AFM を開発し、それによりカルサイト溶解過程のその場観察を行い、原子レベルでの理解を試みた[1,2]。

２．実験

純水中に浸漬したカルサイトへき開表面を液中高速 FM-AFM により観察した。実験には、自作の低ノイズカンチレバー変位検出器を備えた FM-AFM 装置を用いた[3-5]。

３．結果および考察

Fig. 1 に、2 s/frame で測定した連続 FM-AFM 像の一部を示す。この図において、右下から左上の方向にステップ端が移動する様子がリアルタイムに計測されている。図において上部テラスと下部テラスの間の段差は約 0.3 nm 程度で、カルサイトの結晶構造から予想される原子ステップの大きさに一致している。しかし、その中間に幅 2 nm 程度で、高さが 0.1-0.2 nm 程度の遷移領域が存在していることが分かった。この領域は、一見、AFM 計測においてしばしばみられるアーティファクトにも見えるが、我々はその可能性を検証するための実験を実施し、間違いなくアーティファクトでないという実験的傍証を得ている。この遷移領域の存在は、従来の結晶溶解モデルでは全く予想されておらず、この高速 FM-AFM 計測より初めて明らかとなったものである。

この遷移領域の起源を明らかにするために、我々は考えうる様々なモデルを用いて分子動力学（MD）シミュレーションを行った。その結果、Ca^{2+}や CO_3^{2-}などのイオンやそれらの水和物を様々な配置でステップ端に配置しても、すぐに脱離するか、カルサイトを形成してしまい、安定に存在しないことが示唆される。一方で、ステップ端における水分子の乖離吸着が生じる可能性を考慮して、$Ca(OH)_2$単層膜がステップ端に形成されるものと仮定すると、その構造は長時間にわたってステップ端に安定に存在しうることが分かった。この結果は、観察された遷移領域がカルサイトの溶解過程において中間状態として形成された $Ca(OH)_2$ 単層膜である可能性を強く示唆している。この結果は、我々は従来のカルサイトの結晶溶解モデルを大きく刷新するものであり、結晶成長学および鉱物学分野の進展に大きく貢献するものと言える。

(1) K. Miyata, J. Tracey, K. Miyazawa, V. Haapasilta, P. Spijker, Y. Kawagoe, A. S. Foster, K. Tsukamoto, T. Fukuma, Nano Lett. 17 (2017) 4083–4089.
(2) K. Miyata, T. Fukuma, Beilstein J. Nanotechnol. 9 (2018) 1844−1855.
(3) T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, Rev. Sci. Instrum. 76 (2005) 053704 (8 pages).
(4) T. Fukuma, S. P. Jarvis, Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 043701 (8 pages).
(5) T. Fukuma, Rev. Sci. Instrum. 80 (2009) 023707 (8 pages).

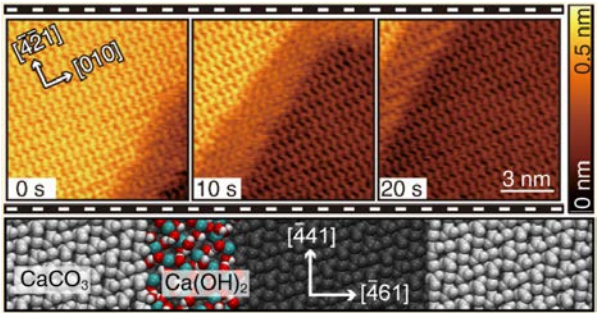


Fig. 1: FM-AFM images of calcite dissolution in water (2 s/frame). MD simulation model of the transition region formed at the step edge[1].

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M14

走査型プローブ顕微鏡を用いた水素発生反応における電極界面の観察

○古川貴祥[1], 南本大穂[2], 村越 敬[2]（北大院総化[1], 北大院理[2]）

Observation of the electrode surface structure change caused by hydrogen evolution reactions using scanning probe microscope

Takayoshi Furukawa,[1] Hiro Minamimoto,[2] Kei Murakoshi,[2] (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University.[1] Faculty of science, Hokkaido University.[2])

１．目的

高過電圧下で進行する電気化学水素発生反応(HER) に伴い、電極表面に原子レベルでの構造変化が誘起されることが知られているが、近年では、この現象を利用した金属ナノ粒子の作製法が報告されるようになってきており[1]、さらには最近になって構造変化が生じるオンセットポテンシャルに関する調査も進んでいる[2]。それらの詳細な検討がなされている中でも、依然として構造変化に起因する詳細なメカニズムは明らかになっておらず、更なる検討が求められている。

本研究では、HER に伴い誘起される構造変化に関する詳細な情報を明らかにすることを目的とし、金単結晶電極を用いて表面形態の変化を電気化学的信号とプローブ顕微鏡等の表面観察手法の両面から調査した。各種溶媒条件下において、電位・電気量といった電気化学的要因を変化させながら HER を進行させ、それらの要因に起因する電極劣化のメカニズム解明を行った。それらを行うことで、反応活性が電極表面構造に及ぼす影響し、構造変化機構や電子移動プロセス等の情報を取得した。

２．実験

作用極として火炎溶融法により作製した Au(111)単結晶電極を水素炎でアニールしたものを用い[3]、0.1 M H_2SO_4 aq. 中にてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。その後、同 Au(111)単結晶電極を用いて各電気化学電位・電気量において HER を進行させた。その後, 再び 0.1 M H_2SO_4 aq.中にて CV 測定を行い、両者を比較した。対極には Pt、参照極には可逆水素電極 (RHE) を用いた。表面観察は電気化学走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM) を用いて行い、I_t=1 nA、ϕ_{sample} = 300 mV, ϕ_{tip} = 400 mV として HER 後の Au(111)の表面構造を観察した。対極には Pt、参照極に Ag/AgCl を使用した。探針にはアピゾワックスでコーティングした Pt/Ir 線を用いた。

３．結果および考察

水素炎でアニールした Au(111)単結晶電極を作用極に用いて 0.1 M H_2SO_4 aq. 中で取得した CV 測定結果を Fig. 1 に示す。HER を進行させる前の結果に関しては、0.55 V 付近に Au(111)の(√3×22)から(1×1)への相転移に帰属されるピークが確認でき、0.8 V 付近には硫酸アニオンの吸着に由来されるピークが観測されたことから、比較的良質な Au(111)面の調製が確認された。 次にこの電極を用いて 0.5 M $HClO_4$ aq.中において保持電位−0.3 V にて 1 分間 HER を進行させた後に再び CV 測定を行った。その結果、先の表面相転移に帰属される電流値は減少し、Au(111)への硫酸イオン吸着に起因する 0.6 – 0.8 V 付近の電流値が増加することが確認された。このことは、HER の進行に伴い Au(111)表面が構造変化することを示している。この電極を用いて、電気化学走査型トンネル顕微鏡を用いて Au(111)上の表面観察を行い、それぞれの電位や電気量に依存した構造変化の詳細を検討した。

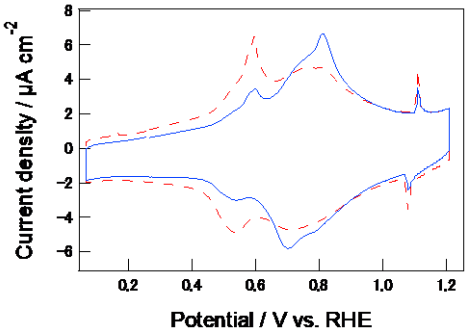


Fig. 1. Cyclic voltammograms for Au(111) electrode obtained (broken) before and (solid) after HER. The potential scan rate was set to 50 mV / s.

(1) M. T. M. Koper *et al.*, *Angew. Chem Int. Ed.* **50,** 6346 (2011).
(2) M. T. M. Koper *et al.*, *Nat. Commun.,* 7, 12653 (2016).
(3) J. Clavilier *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205,(1980).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション5（一般講演5）

2018年9月25日(火) 14:00 〜 15:00 M会場 (208教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

表面における反応プロセスならびに界面構造を，ナノスケールで理解することは，基礎・応用の両面において重要である．界面・表面構造，表面分光，反応機構，電極触媒，ナノ微粒子，結晶成長・薄膜形成，センサーなど，広範囲の研究発表を募集する．招待講演および一般公演で企画.

[1M15] 末端ホスホリルコリン基およびスルホベタイン基をもつナノ構造分子膜の表面構造解析

○澤口 隆博[1]、黒澤 茂[1]、田中 睦生[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 埼玉工業大学）

14:00 〜 14:15

[1M16] ハロゲン官能基を有するポルフィリン誘導体の C-Cカップリングと構造制御

原口 龍星[1]、池田 侑磨[1]、○吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学）

14:15 〜 14:30

[1M17] 水溶性分子カプセルを利用したナノグラフェン単分子膜の作製とナノ構造解析

○織口 咲[1]、吉沢 道人[2]、吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学大学院、2. 東京工業大学）

14:30 〜 14:45

[1M18] アミロースーグラフェンコンボジット電極による重金属除去

○李 爽[1]、Guizani Mohktar[1]、伊藤 竜生[1]、上面 雅義[2]、船水 尚行[1]、川口 俊一[1] （1. 北海道大学、2. 日立化成株式会社）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1M15

末端ホスホリルコリン基およびスルホベタイン基をもつナノ構造分子膜の表面構造解析

○澤口隆博[1]、黒澤 茂[1]、田中睦生[2]（産業技術総合研究所[1]、埼玉工業大学[2]）

Interfacial Structure and Functions of Nano-structured Membranes of Phosphorylcholine and Sulfobetaine Derivetives on Electrodes.

Takahiro Sawaguchi[*1], Shigeru Kurosawa[1], Mutsuo Tanaka[2] (AIST[1], Saitama Inst. of Tech.[2])

１．目的

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は、バイオセンサや生体適合性が要求される医療機器などの表面構築に極めて有用である。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[1-5]が 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($HSC_{12}PC$, $HSC_{12}SB$ 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 ホスホリルコリン系チオール水溶液に浸漬して単分子膜を形成させた。電極は水洗した後、0.1 M $HClO_4$ 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。

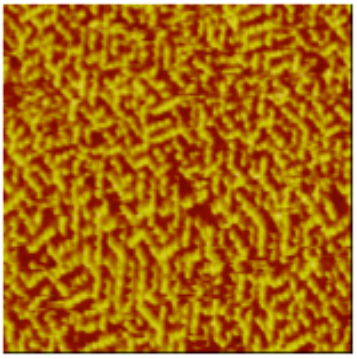


Fig.1 0.1M $HClO_4$ 中、Au(111)/$HSC_{12}SB$ ナノ構造分子膜の EC-STM 像(20nm x 20nm). 電極電位：0.72 V vs. SCE. トンネル電流：0.5 nA.

３．結果および考察

末端に SB 基を導入した $HSC_{12}SB$ 膜を EC-STM により 0.1 M $HClO_4$ 溶液中でその場観察したところ、$HSC_{12}SB$ 分子は√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(Fig.1)。PC 基をもつ $HSC_{12}O_2PC$ 膜においても√3 方向への分子配列が観測されており、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、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、$HSC_{12}SB$ 膜が約 5.74×10^{-10} mol/cm^2、$HSC_{12}O_2PC$ 膜が約 5.25×10^{-10} mol/cm^2 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、$HSC_{12}O_2PC$ 膜で見られたダブルストライプ状に規則配列した分子列が観察されたが、$HSC_{12}SB$ 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・分子配列に影響を及ぼしているものと考えられる。さらに詳細な表面構造解を行い、PC 基及び SB 基をもつナノ構造分子膜の比較検討を行っている。

【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). (5) M.Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Hirata, O. Niwa, K. Tawa, C. Kuraoka, *J. Colloid and Interface Sci.*, **497**, 309 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M16

ハロゲン官能基を有するポルフィリン誘導体の C-C カップリングと構造制御

○原口龍星[1]，池田侑磨[1]，吉本惣一郎[1]（熊本大[1]）
C-C coupling and structural control of porphyrin derivatives with halogen functional groups
Ryusei Haraguchi,[1] Yuma Ikeda,[1] and Soichiro Yoshimoto[1] (Kumamoto Univ.[1])

１．目的　分子をビルディングブロックとして組み立てていくボトムアップ手法による電子デバイスの開発が注目されている。触媒活性や導電性など新規な物性発現を目指して金属基板上で分子間の熱縮合反応を利用した１次元あるいは２次元ナノ構造体の作製が盛んに試みられている[1)]。これまで，アントラセン誘導体などを用いたグラフェンナノリボン形成が報告されているが，金属錯体を含む化合物の C-C カップリングは容易ではない。そこで本研究では、中心金属にコバルトが配位した金属ポルフィリンに着目し，金基板上でのポルフィリン誘導体の吸着条件を探索，およびヨウ素単原子層を利用した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。

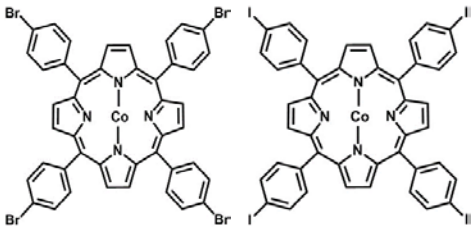


Fig. 1　CoTBrPP (左)　CoTIPP (右)の構造式。

２．実験　Au(111)ファセットを含む単結晶ビーズを作製，アニールした後，テトラブロモフェニルポルフィリン (CoTBrPP) 及びテトラヨードフェニルポルフィリン(CoTIPP) (Fig. 1) の 10 μM ベンゼン溶液にそれぞれ所定時間浸漬し，その後真空下（1×10^{-7} torr）において 350 °C で加熱を行った。また，アニール処理した金単結晶ビーズを 10 mM KI 水溶液に 10 秒間浸漬し，ヨウ素が吸着した Au(111)電極を作製し，同様の操作を行った。得られたナノ構造体は電気化学走査型トンネル顕微鏡（EC-STM）を用いて 0.05 M 硫酸中で観察した。

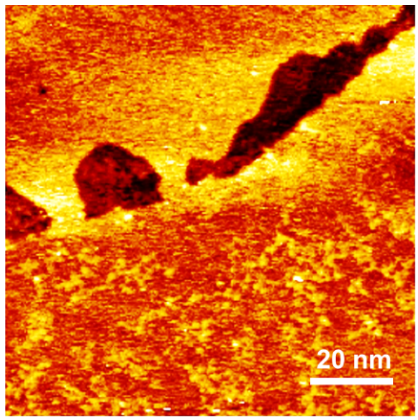


Fig. 2 CoTBrPP を吸着させ 350°C で加熱して得られた STM 像(100 × 100 nm^2)

３．結果および考察　CoTBrPP が吸着した Au(111)基板を 350 °C で 1 時間加熱して得られた STM 像を Fig. 2 に示した。ステップラインよりも下の部分のテラス上には、CoTBrPP の熱縮合によって形成されたと考えられる小さなネットワーク構造が観察された。しかし、そのサイズは 5 ~ 10 nm 程度であり，３～５分子が連なった構造と考えられる。これは CoTBrPP 分子と Au(111)基板間の相互作用が比較的強く，基板上での衝突頻度が低いことが原因と考え，CoTBrPP を基板上でより動きやすくするためにヨウ素修飾 Au(111)電極に CoTBrPP を吸着させ，同様に 350 °C で 1 時間加熱して縮合反応を試みた。得られた STM 像を Fig. 3 に示した。テラス上には 5 ~ 10 nm 程度のアイランドが点在している様子が観察された。これは CoTBrPP 分子が表面を動きやすくなることで，錯体同士の相互作用で凝集した部分と考えられる。一方，テラス部分に注目すると Fig. 3 の左上部などに一部グリッド状のナノ構造の形成が確認され，金基板上に直接吸着するよりも分子間で熱縮合反応が進行することが示唆された。現在，鉄が配位した FeClTBrPP についても検討を進めている。

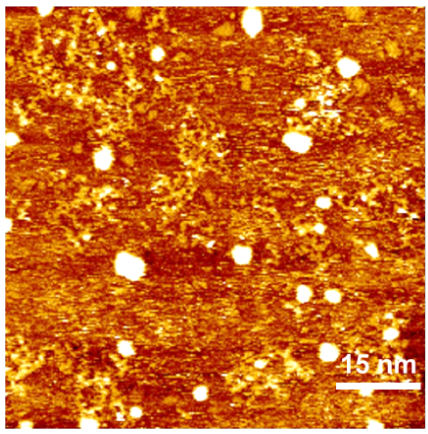


Fig. 3 ヨウ素修飾 Au(111)上に CoTBrPP を吸着させ 350°C で加熱して得られた STM 像(75 × 75 nm^2)

[参考文献] (1) G. Kuang *et al*. *Chem.–Eur. J.* **2015**, *21*, 8028.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M17

水溶性分子カプセルを利用したナノグラフェン単分子膜の作製とナノ構造解析

○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]）

Fabrication and Nanoscale Characterization of Nanographene Monolayers Using Water Soluble Molecular Capsules

S. Origuchi[1], M. Yoshizawa[2], S. Yoshimoto[1] (Kumamoto Univ.[1] Tokyo Institute of Technology.[2])

１．目的　グラフェンをベースとする２次元炭素材料は、電子デバイスや水素製造のための無金属電極触媒として注目を集めている。一方、種々の化学構造を有する多環芳香族炭化水素（PAHs）は、π共役系により優れたドナー性を有しており、新たな機能を有する分子デバイスや電極触媒を創出するためのビルディングブロックとして有望である。しかし、PAHs はその多くが水や多くの有機溶媒に不溶あるいは難溶であるため、電極表面への薄膜形成が困難である。本研究では、アントラセン環を持つ V 字型の両親媒性分子 **1**（Fig. 1）を利用した水中でのミセル型カプセルの形成により種々の PAHs の水溶化を試み、それらの電気化学挙動と界面吸着状態について検討した。

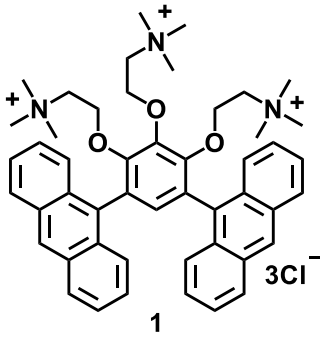


Fig. 1 Chemical structure of bent polyaromatic amphiphiles.

２．実験　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、^{1}H-NMR、ESI-TOF MS により確認した。合成した **1** と各種 PAH (dicoronylene(Dic), coronene, ovalene, circobiphenyl) をメノウ乳鉢上で 2 : 1 でグラインディングし[1]、水に溶解した後 UV-vis による内包の確認を行った。電極表面の吸着状態は 0.1 M H_2SO_4 中で電気化学走査型トンネル顕微鏡（EC-STM）を用いて観察した。電極表面の電気化学的性質の検討にはサイクリックボルタンメトリー(CV)を用いた。作用極は Au(111)電極、電極電位は銀/塩化銀電極を基準とした。

３.結果および考察　**1** と Dic のグラインディング後の水溶液の UV-Vis スペクトルから、空のミセル$(\mathbf{1})_n$のスペクトルに対して 450~480 nm 付近に新しく吸収帯が出現しており、Dic がミセル中に内包されていることが確認された(Fig. 2)。Dic 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、分子が最も効率的に取り込まれていることが明らかになった。PAHs を内包したミセル溶液を電解質溶液中に溶存させた状態、また電極に浸漬させた状態で、0.1 M H_2SO_4 中で CV 測定を行ったところ、溶存のボルタモグラムでのみ内包するゲスト分子の有無や PAHs の化学構造による明瞭な違いが観測された。更にゲスト分子を Au(111)表面に導入するため、$(1)_n \supset (Dic)_m$ の 1) 大気中でのドロップキャスト、2) 硫酸中での吸着の２つの方法を検討した。1)では複数のドメインが観測され、分子の縞模様が観察されたが、部分的にしか単分子膜は形成されていなかった。2)では明瞭な Dic の分子列の観察に成功した (Fig. 3)。下地の原子列方向に対して Dic の短軸方向の分子間距離が約 1.1 nm で並んでいること、ドメインの交差する角度が Au(111)の交差する角度と同じ 60 度であることから、原子列方向に Dic が配列していることが判明した。Dic 以外の数種類の PAH も同様の手法で電極表面に配列させることに成功しており[2]、現在、電位による構造変化について詳細を検討中である。

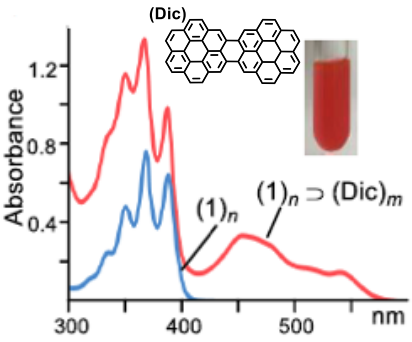


Fig. 2 UV-vis spectra (r.t.) of $(\mathbf{1})_n$ and $(\mathbf{1})_n \supset (Dic)_m$ in H_2O.

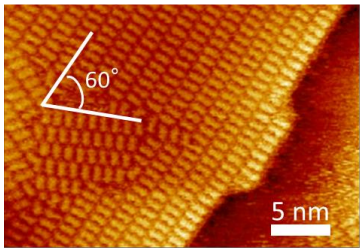


Fig. 3 Typical EC-STM image of (Dic) adlayer on Au-(111) observed in 0.1 M H_2SO_4.

(1) K. Kondo, M. Yoshizawa *et al. Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 12741.
(2) S. Origuchi *et al., submitted*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M18

アミロースーグランフェンコンボジット電極による重金属除去

○李爽[1]，Guizani Mohktar[1]，伊藤　竜生[2]，上面　雅義[3]，船水　直行[1]，川口　俊一[1]
（1．北海道大学大学院国際食資源学院，2．北海道大学大学院工学院，3．日立化成株式会社）

Evaluation of Heavy Metal Adsorption Property of Amylose-Graphene Composite Electrode
Shuang Li,[1] Mohktar Guizani [1], Ryusei Ito[2], Masayoshi Jyoumen[3], Naoyuki Funamizu[1], Toshikazu Kawaguchi[1]
(Graduate School of Food Resources Hokkaido Univ.,[1] Graduate School of Engineering Hokkaido Univ. [2], Hitachi Chemical Co., Ltd.[3])

１．目的

現在、重金属汚染は生態系や人間の健康へ大きな影響を与えている。環境水中から重金属を除くために様々な技術が研究されているが、低コストな技術が求めらている。19 世紀から鉱山からの排水に含まれる重金属を取り除くのに水辺のイネ科植物が使われてきた。イネ科植物は水に浸っている茎の部分に難水溶性アミロースから成る澱粉粒を作り、養分を蓄積する。この時、根から吸い上げられた水の中に重金属が含まれていると糖鎖で囲まれた構造の中に重金属を捕捉することが知られている。そこで本研究では、ヨシから抽出した□-アミロースを多孔質グラファイト電極とコンポジット化した吸着材料を使い、環境水中の重金属を電気化学的に除去する方法について検討を行った。

２．実験

塩化銅標準溶液や塩化鉛標準溶液や塩化クロム標準溶液を用いて、ヨシから抽出した澱粉を使って吸着実験を行った。銅や鉛やクロムなどの量は原子吸光計（日立、A2000）を用いて、アセチレンガス炎中で 460.7 nm の吸光度を測定した。□ーアミロースの構造評価には、レーザー粒度分布計を用いた。また、多孔質炭素基板は電子顕微鏡（日立、S4000)、ラマン散乱スペクトルメーター（JASCO, NRS series）を使って構造を評価した。電気化学測定では、ポテンシオスタット(IVIUM)を用いて、三電極セル中にて吸着実験を行った。参照極には銀塩化銀電極、対極には多孔質炭素基板を用いた。

３．結果および考察

はじめに、日立化成株式会社が開発した新規の 6 種類の多孔質炭素基板について評価を行った。その中から、電気伝導性の観点から sp^2 炭素が多く含まれていて、なおかつ、孔径が微小であるものを選択した。つぎに、□ーアミロースのゾルーゲル構造と吸着特性の関係について検討を行った。その結果、銅や鉛やクロムなどの吸着量□ーアミロースの量に決まるが、溶液中銅や鉛やクロムなどの量が増えると吸着量を増大することから、効率はまだ上がる余地があると考えられる。最後に□ーアミロースと多孔質グラファイトをコンポジット化した電極を合成した。電位を印加すると、15 分間程度で試料水中のほぼすべての重金属を吸着させることがわかった。このことから、淡水中の環境水から、低コストで効率良く重金属を除去できる可能性を見出した。

参考文献

(1) Md. Saiful Islam. ect. Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh, *Chemosphere*. **201**, 25-32 (2018).
(2) Ricardo Núñez, ect. Arsenic, cadmium and lead in fresh and processed tuna marketed in Galicia (NW Spain): Risk assessment of dietary exposure, *Science of the Total Environment*. **627**, 322-331 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション6（一般講演6）

2018年9月25日(火) 15:00 〜 16:00 M会場 (208教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

表面における反応プロセスならびに界面構造を，ナノスケールで理解することは，基礎・応用の両面において重要である．界面・表面構造，表面分光，反応機構，電極触媒，ナノ微粒子，結晶成長・薄膜形成，センサーなど，広範囲の研究発表を募集する．招待講演および一般公演で企画.

[1M19] 単層グラフェンへの電気化学ドーピングとその電気化学的挙動の評価

○保田 諭[1]、田村 和久[1]、朝岡 秀人[1]、丹野 駿[2]、佐藤 祐輔[2]、加藤 優[2]、八木 一三[2] （1. 日本原子力研究開発機構、2. 北海道大学）

15:00 〜 15:15

[1M20] ホウ素ドープダイヤモンド電極の電気化学的酸化過程における*in situ* ATR-IR観測

○生越 大河[1]、笠原 誠司[2]、池宮 範人[2]、栄長 泰明[2]、星 永宏[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大院工、2. 慶應義塾大院理工）

15:15 〜 15:30

[1M21] 軟 X線分光測定による白金表面への酸素種の吸着脱離の観察

○石原 知子[1,2]、堀川 裕加[2,3]、加藤 優[1,2]、徳島 高[2]、大浦 正樹[1,2]、八木 一三[1,2] （1. 北大 院 地球環境科学、2. 理研 放射光科学研究センター、3. 山口大 院 創成科学）

15:30 〜 15:45

[1M22] Au(111)表面上に形成された Pd原子層における酸素吸着構造決定

○増田 卓也[1]、脇坂 祐輝[2]、近藤 敏啓[3]、田 旺帝[4]、朝倉 清高[2]、魚崎 浩平[1] （1. 物質・材料研究機構、2. 北海道大学、3. お茶の水女子大学、4. 国際基督教大学）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1H19

単層グラフェンへの電気化学ドーピングとその電気化学的挙動の評価

○保田 諭[1]，田村和久[2]，佐藤祐輔[3]，加藤 優[3]，丹野 駿[3]，朝岡秀人[1]，八木一三[3]
（原子力機構 先端研[1]，原子力機構 物科研[1]，北大院[3]）

Characterization of Electrochemical Doping of Monolayer Graphene
Satoshi Yasuda[1], Kazuhisa Tamura[2], Yusuke Sato[3], Masaru Kato[3], Shun Tanno[3], Hidehito Asaoka[1], Ichizo Yagi[3]
(JAEA ASRC[1]., JAEA MSRC[2]., Hokkaido Univ[3].)

１．目的

グラフェンへの電気化学ドーピングは、グラフェンを用いた電気二重層トランジスタや電極触媒反応の高活性化、バイオセンシングの高感度化を実現するうえで重要な手法である。しかしながら、電気化学ドーピング時における固液界面の挙動について十分な知見は得られておらず、応用だけでなく学術的観点においても、これら挙動の詳細な理解は必要不可欠である。本研究では、構造が規定された単層グラフェン電極を作製し、水溶液系における単層グラフェンへの電気化学ドーピングを評価、固液界面における物理化学現象の基礎的知見を得ることを試みた。

２．実験

化学気相蒸着法により Au(111)電極表面上に単層グラフェンを合成(グラフェン/Au(111))した。[1] 0.1 M の KOH 水溶液中(対極：Pt 線、参照極：Ag/AgCl)におけるグラフェンへのドーピング挙動について電気化学ラマン分光法(532nm, 1mW)により評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 は Au(111)およびグラフェン/Au(111)のサイクリックボルタモグラムを示す。Au(111)では、正電位側において Au の酸化・還元、負電位側では水素発生反応由来の電流が観察される。一方、グラフェン/Au(111)では、グラフェンを被覆したことにより Au 由来の酸化・還元反応が効率よく抑制されるが、同時に-1.0V の負電位近傍において、新たな電流ピークが観察される。観察された電流ピークについて知見を得るため、グラフェンの電荷状態の精密評価が可能なラマン分光法を用いて解析を行った。Fig. 2 は、グラフェンの特異的なフォノンモードである G および 2D バンドのピーク波数の電位依存性を示す。0V から-1.0V の電位領域において、2D バンドのピーク波数は電位依存性を示さないが、G バンドのピーク波数はコーン異常による電子格子相互作用の変化を反映し、-0.7V 近傍で最小値をとる電位依存性を示す。観察された最小値の-0.7V 近傍がグラフェンのディラック点に対応し、-0.7V よりも負電位の印加は電子ドープを意味する。-1.2V 以上の負電位印加では、G バンドおよび 2D バンドのピーク波数の顕著な高波数および低波数シフトが観察された。異なるカチオン種を用いた同様な実験から、観察された急激なフォノンモードのシフトは、グラフェンへの電子ドープによって誘起した水和カチオンの吸着が関与していることが示唆された。以上、水和カチオンの吸着がグラフェンへの電気化学ドーピングにおいて重要な役割を担うことが示され、ドーピング過程の電気化学界面現象の基礎的知見を得た。

(1) S. Yasuda et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3403 (2015).

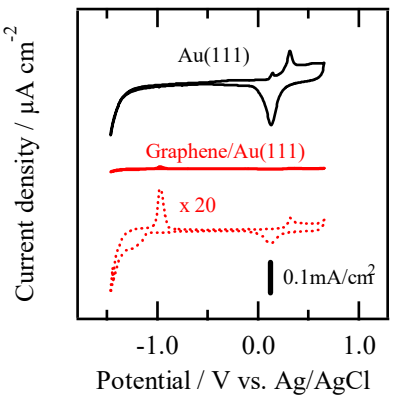


Fig. 1 Cyclic voltammograms of bare Au(111) and graphene/Au(111) electrodes in 0.1M KOH.

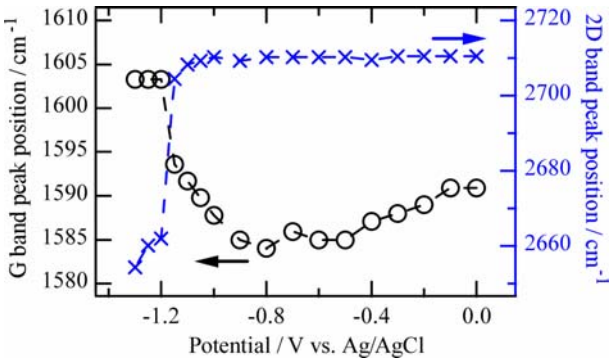


Fig. 2 Electrochemical potential dependence of G and 2D band peak positions.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M20

ホウ素ドープダイヤモンド電極の電気化学的酸化過程における *in situ* ATR-IR 観測

○生越大河[1]，笠原誠司[2]，池宮範人[2]，星永宏[1]，栄長泰明[2]，中村将志[1]（千葉大院工[1]，慶応大院理工[2]）
In situ ATR-IR Observation of the Electrochemical Oxidation of a Boron-Doped Diamond Electrode
Taiga Ogose,[1] Seiji Kasahara,[2] Norihito Ikemiya,[2] Nagahiro Hoshi,[1] Yasuaki Einaga,[2] and Masashi Nakamura[1] (Chiba Univ.,[1] Keio Univ.[2])

1．目的

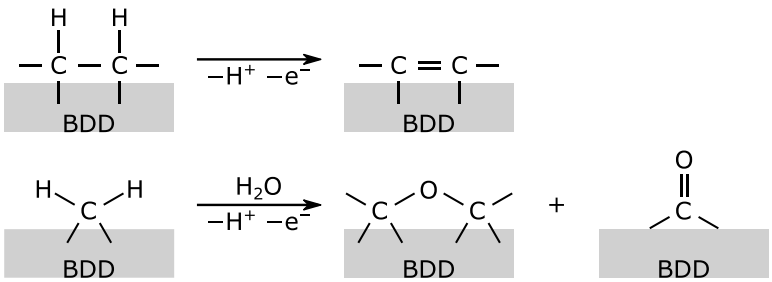
ホウ素ドープダイヤモンド（BDD: boron-doped diamond）電極は，従来の金属電極や他の炭素材料電極とは大きく異なる電気化学特性を有し，高感度センサーや電極触媒への応用が期待される材料である[1,2]．BDD 電極は電気化学的な前処理の方法によって，その電気化学特性が変化し，センサーとしての選択性や感度が変化することが知られている．これは表面の化学構造の変化に起因するといわれているが，分光学的な証拠は十分でなく，特に *in situ* での研究例は皆無である．そこで本研究では，電気化学環境下における BDD 電極表面の化学構造を解明することを目的とし，全反射赤外分光法（ATR-IR）による *in situ* 観測を行った．

2．実験

Si 製 ATR プリズム上に，マイクロ波プラズマ化学気相成長によって BDD 薄膜を合成した．炭素源とホウ素源には，それぞれアセトン（CH_3COCH_3）とホウ酸トリメチル（$B(OCH_3)_3$）を用いた．B/C 比はおよそ 0.2% とし，粒径 0.1–2.0 μ m，膜厚 2.1–2.3 μm の多結晶 BDD 薄膜が得られた．酸性水溶液中において−3.0 V (RHE) で 20 分間の還元処理を施した後，+0.1 V (RHE)において参照スペクトルを測定し，差スペクトルを各試料電位において測定した．

3．結果および考察

0.1 M $HClO_4$ 水溶液中における BDD 電極の IR スペクトルを Fig. 1 に示す. +1.3 V (RHE)より正の電位において, 1100, 1250, 1595, 1750 cm^{-1} に上向きのバンドが現れた. H_2SO_4 水溶液中で行った実験との比較から，1100 cm^{-1} のバンドは ClO_4^-アニオンに由来し，電位による波数シフトがないことから溶液種によるものであると考えられる．D_2O 中で処理を行っても波数の変化がないことから，1250, 1595, 1750 cm^{-1} のバンドはそれぞれ，C−O−C，C=C，C=O に帰属できる．また，電位を負側に変化させると，+0.9 V (RHE)付近でこれらのバンドは消失した. バンドの出現および消失の電位はサイクリックボルタモグラムにおける酸化および還元ピークの電位と対応した．+1.3 V (RHE)より正の電位において，Scheme 1 に示すような酸化的な脱水素および H_2O との反応により，C=C，C−O−C，C＝O の官能基が BDD 表面に形成されていると考えられる．



Scheme 1. Electrochemical oxidation processes of BDD electrode.

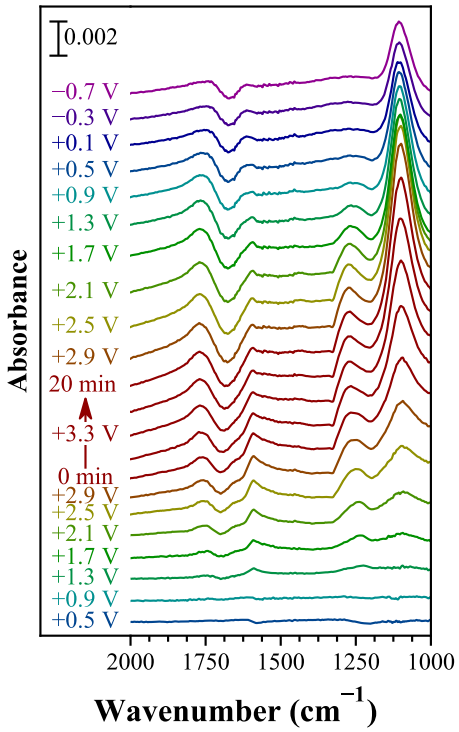


Fig. 1. ATR-IR spectra of the BDD electrode in 0.1 M $HClO_4$.

(1) Y. Einaga, *J. Appl. Electrochem.* **40**, 1807 (2010).
(2) T. A. Ivandini, and Y. Einaga *Chem. Commun.* **53**, 1338 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M21

軟 X 線分光測定による白金表面への酸素種の吸着脱離の観察

○石原知子[1,2]，堀川裕加[2,3]，加藤優[1,2]，徳島高[2]，大浦正樹[1,2]，八木一三[1,2]
（北大[1]，理研[2]，山口大[3]）

Observation of adsorption and desorption of oxygen species on platinum surface by soft X-ray spectrometry

Tomoko Ishihara[1,2], Yuka Horikawa[2,3], Masaru Kato[1,2], Takashi Tokushima[2], Masaki Oura[1,2], Ichizo Yagi[1,2]
（Hokkaido Univ.[1]， RIKEN SPring-8 Center[2]， Yamaguchi Univ.[3]）

１．目的

物質の表面や界面は種々の化学反応の場であり、物質や材料の性質を決める電子状態は重要な研究対象である。軽元素原子の電子状態観察には軟 X 線分光が有効であるが、軟 X 線は大気中では透過力が低く、これまでは真空中に置かれた試料の測定が主であった。近年、Si_3N_4 や SiC などの薄膜により真空と大気圧を仕切った構造の実験装置が開発されたことで、大気圧下や溶液中における分子の電子状態研究が進められるようになった。本研究では、液体試料用軟 X 線分光装置に利用可能な分光電気化学セル[1]を開発し（Fig. 1 ）、作用極である Pt 表面における酸素種の吸着脱離挙動の観察を目指した。

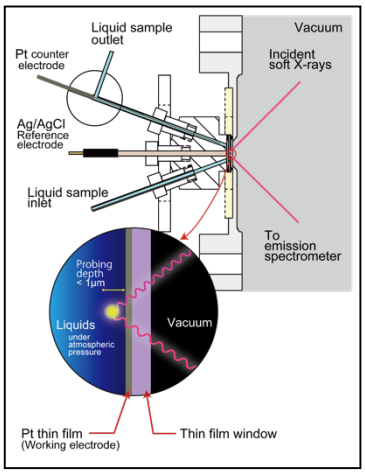


Fig. 1. Spectroelectrochemical cell for soft X-ray spectrometry

２．実験

開発した分光電気化学セル[1]の設計は、Fig. 1 に示すとおり、標準の三電極式電気化学セルに基づいており、SiC 窓上の Pt 膜が作用極となる構造をしている。SPring-8 BL17SU の発光ステーションに上記の分光電気化学セルを設置して、試料裏面から軟 X 線を照射し、Pt 薄膜上の電気化学反応の観察を行った。酸素飽和状態の 0.1 M $HClO_4$ 水溶液をフローさせながら、電位を保持した状態で、X 線吸収分光（XAS）測定および X 線発光分光（XES）測定を行った。入射する軟 X 線のエネルギーを掃引しながら照射し、試料裏側に生じた軟 X 線発光を全て検出することで XAS を、入射軟 X 線を特定のエネルギーに固定して得られた軟 X 線発光を、回折格子により分散させ、CCD で検出することにより XES を得た。

３．結果および考察

軟 X 線 XAS 測定をサイクリックボルタンメトリー（CV）と組み合わせて実施した。しかしながら、SiC 窓表面にスパッタ成膜した Pt 膜は平坦であり、軟 X 線の侵入長が 1 μm 程度と長いためバルク部分の Pt 分子からの信号も含み、電極表面の分子からの信号量は全体の強度の数パーセントに満たず、電気化学反応の実時間観察には、電極表面からの信号を増加させる必要があることが分かった。白金黒めっきによって Pt 電極の表面積を増加させることにより、白金表面が水素吸着している電位と酸化物皮膜で覆われている電位で得られた XAS に有意な差が見られた。その差が大きくなる軟 X 線エネルギーに固定して、電位を掃引しながら吸収強度を計測することにより、CV と同時に吸収変化が得られることも確認できた。発表では、このようにして得られた XAS の結果ならびに XES 測定を行った結果について報告する。

謝辞

本研究は新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）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] Tomoko Ishihara *et al.*, *Rev. Sci. Instr.* **88**, 104101 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M22

Au(111)表面上に形成された Pd 原子層における酸素吸着構造決定

○増田卓也[1]，脇坂祐輝[2]，近藤敏啓[3]，高草木達[2]，田 旺帝[4]，朝倉清高[2]，魚崎浩平[1]
（NIMS[1]，北大[2]，お茶大[3]，ICU[4]）

In Situ Determination of Oxygen Adsorption Structure
at Under-potentially Deposited Pd Atomic Layers on Au(111) Surfaces
Takuya Masuda,[1] Yuki Wakisaka,[2] Toshihiro Kondo,[3] Satoru Takakusagi,[2] Wang-Jae Chun,[4]
Kiyotaka Asakura,[2] and Kohei Uosaki[1] (NIMS,[1] Hokkaido Univ.,[2] Ochanomizu Univ.,[3] ICU,[4])

１．目的

金属表面上に形成した異種金属層では、格子ミスマッチングおよび電子状態の変化によって、しばしば基板・析出金属のいずれとも異なる触媒活性が得られる。Au(111)表面上にアンダーポテンシャル析出（UPD）した Pd 原子層は、Pd-Pd 原子間距離が通常の Pd 結晶（2.75 Å）と比べてわずかに伸びた状態（2.88 Å）となり、種々の多電子移動反応に対して、Au および Pd のいずれにも優る触媒活性を示す[1-3]。本研究では、Au(111)表面上に構築した Pd UPD 単原子層について偏光全反射蛍光（PTRF-）X 線吸収微細構造法（XAFS）[4-7]および表面 X 線散乱法（SXS）[8-10]によるその場測定を行うことにより、酸素還元反応時における表面構造ならびに酸素吸着構造の決定を試みた。

２．実験

水素炎によりアニールした Au(111)単結晶電極を、Pd の析出が起こらない電位に保持した状態で K_2PdCl_4 を含む $HClO_4$ 水溶液と接触させ、電位を負方向に走査した。UPD ピークの直後、オーバーポテンシャル析出（OPD）が開始する直前まで電位を走査することによって Pd UPD 単原子層を構築した。高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NW 10A および PF BL4C において、Pd K edge の PTRF-XAFS ならびに SXS 測定を行った。

３．結果および考察

p および s 偏光測定によって得られた EXAFS 振動をフーリエ変換し、カーブフィッティングすることによって、基板に対して垂直および水平方向における結合状態について検討した。s 偏光では Pd-Pd 結合が支配的に観察され、結合距離は通常の Pd 結晶における Pd-Pd 結合（2.75 Å）より長く、Au 結晶における Au-Au 結合（2.88 Å）とおよそ一致した。これは Pd 原子が下地の Au(111)-1 × 1 構造と同じ原子配列で析出したということを示している。一方、p 偏光においては、通常の Au 結晶における Au-Au 結合より短く、Pd 結晶における Pd-Pd 結合より長い原子間距離の Pd-Au 結合が観察された。このような Pd 結晶とも Au 結晶とも異なる原子配列が電子状態をチューニングし、それぞれの単体とは異なる優れた触媒活性を発現しているものと考えられる。酸素還元反応中におけるその場測定により得られた p 偏光での EXAFS 振動には、酸素の吸着を示す Pd-O 結合成分が観察され、SXS を相補的に用いることによってその構造について議論する。

(1) H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* 102, 4366 (1998).
(2) H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal Chem.* 500, 435 (2001).
(3) M. Takahashi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, K. Uosaki, *Surf. Sci.* 461, 213 (2000).
(4) W.-J. Chun, Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, M. Nomura, K. Asakura, *J. Synchrotron Rad.*, 8, 213 (2001).
(5) T. Masuda, H. Fukumitsu, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, K. Uosaki, *Adv. Mater.*, 24, 268 (2012).
(6) T. Masuda, K. Uosaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 221, 88 (2017).
(7) T. Masuda, Y. Sun, H. Fukumitsu, H. Uehara, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C* 120, 16200 (2016).
(8) T. Masuda, K. Uosaki, Chapter 6, “Novel In Situ Techniques”, Electrochemical Science for a Sustainable Society A Tribute to J.O’M Bockris, Springer International Publishing, 2017, 147-174.
(9) T. Masuda, T. Kondo, K. Uosaki, Chapter 31, “Solid-Liquid Interfaces”, XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces, Springer International Publishing, 2016, 505-525.
(10) T. Kondo, T. Masuda, K. Uosaki, Chapter 7, “In situ SXS and XAFS measurements of electrochemical interface”, X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization, Springer, 2016, 367-449.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション7（一般講演7）

2018年9月25日(火) 16:00 ～ 16:45 M会場 (208教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

表面における反応プロセスならびに界面構造を，ナノスケールで理解することは，基礎・応用の両面において重要である．界面・表面構造，表面分光，反応機構，電極触媒，ナノ微粒子，結晶成長・薄膜形成，センサーなど，広範囲の研究発表を募集する．招待講演および一般公演で企画.

[1M23] 疎水性カチオンによる Pt電極上の ORR高活性化と固液界面構造への影響

○久米田 友明[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学）

16:00 ～ 16:15

[1M24] アルカン修飾による Pt単結晶電極の ORR高活性化

○和田 直也[1]、久米田 友明[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

16:15 ～ 16:30

[1M25] 疎水性物質で修飾した Pt_3Co単結晶電極の酸素還元活性

○大島 立寛[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 電気化学会

1M23

疎水性カチオンによる Pt 電極上の ORR 高活性化と固液界面構造への影響

○久米田 友明，中村 将志，星 永宏（千葉大院工）

Effect of Hydrophobic Cations on Activity for the ORR and Structure of Solid-Liquid Interface on Pt Electrodes

Tomoaki Kumeda, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

電極界面は電子授受や物質変換における重要な反応場であり，界面のイオン種や水分子は電極反応効率に大きく影響を及ぼす．Pt(111)電極では，アルカリ金属カチオンの水和エネルギーが小さいほど燃料電池反応活性は向上する (Fig.1).[1] 赤外反射吸収分光(IRAS)および表面 X 線回折(SXRD)による界面構造観測の結果，Pt の活性および表面酸化にカチオン種が影響を与えていることが明らかとなった.[2] 本研究では，疎水性カチオンであるテトラアルキルアンモニウムカチオン(TAA^+)を添加した酸性溶液中における Pt 電極の酸素還元反応(ORR)活性を評価した．さらに， IRAS および SXRD により固液界面構造を決定し，反応活性との相関を解明した．

２．実験

作用電極には Pt(111), Pt(100), Pt(110), および Pt(331)単結晶電極を用いた．電位はすべて RHE 基準である．使用した疎水性カチオンはテトラメチルアンモニウム(TMA^+), テトラエチルアンモニウム(TEA^+), テトラブチルアンモニウム(TBA^+), およびテトラヘキシルアンモニウム(THA^+)であり、これらを 0.1 M $HClO_4$ に添加し電解液として用いた．添加濃度は TMA^+および TEA^+は 10^{-3} M, TBA^+は 10^{-5} M, THA^+は 10^{-6} M で行った．IRAS は 0.3 V を参照電位とした電位差分光法で行い，各スペクトルは 640 回の積算を行った．SXRD は SPring-8 BL13XU で行い(0 0)ロッドの回折強度を測定した．測定電位は 0.5 V および 0.9 V で行った．

３．結果および考察

Fig.1 に添加した TAA^+と 0.9 V における Pt(111)の ORR 活性との相関を示す．アルカリ金属カチオンと同様に [1], TAA^+の水和エネルギー[3] と ORR 活性には指数関数的な相関が見られた．著しい活性向上を示した THA^+溶液中において，他の Pt 指数面を用いて活性評価をしたが，(111)と同様の活性化は見られなかった．

THA^+による Pt(111)の ORR 高活性化メカニズムを解明するため，IRAS による電極表面吸着種の観測を行った．1050 cm^{-1}付近には吸着 OH 種の変角振動(δ_{PtOH})に帰属されるバンドを検出した. Fig.2 に δ_{PtOH} バンド強度の電位依存性を示す．0.6 V 付近から形成される PtOH が，THA^+の添加により開始電位が高電位シフトした．また，バンド強度は THA^+の低下により 50%程度減少し，THA^+が活性阻害種である吸着 OH 種の形成を抑制していることが明らかとなった．さらに，Pt 基板も含めた詳細な固液界面構造を決定するため SXRD 測定を行った. Pt 表面の第 1-2 層間隔は吸着 OH 種との電子的な相互作用によりバルクと比較して 4%程度緩和したが，THA^+添加溶液中ではこの緩和は見られなかった．吸着 OH 種は水分子との水素結合により安定化し反応阻害因子となる．疎水性カチオンによってこの水素結合構造が不安定化することで活性が向上すると考えられる．

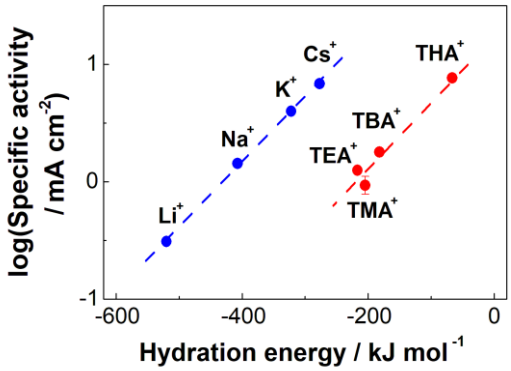


Fig.1 Correlations between the specific ORR activities of Pt(111) at 0.9 V and hydration energies of TAA^+ [3].

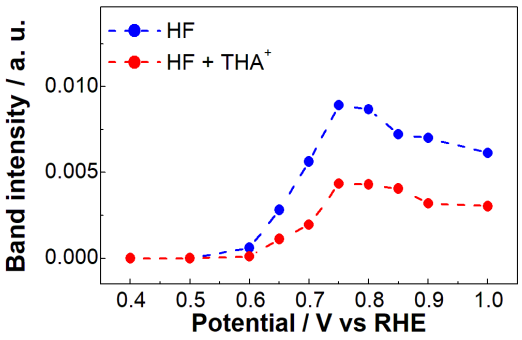


Fig.2 Potential dependence of the band intensity of δ_{PtOH} on Pt(111).

(1) D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic and N. M. Markovic, *Nat. Chem.* **1**, 466 (2009).
(2) M. Nakamura, Y. Nakajima, N. Hoshi, H. Tajiri and O. Sakata, *ChemPhysChem* **14**, 2426 (2013).
(3) Y. Marcus, *J. Solution Chem.* **37**, 1071 (2008).

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．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M24

アルカン修飾による Pt 単結晶電極の ORR 高活性化

○和田直也，久米田友明，中村将志，星　永宏（千葉大院工）

Enhancement of the ORR Activity on Pt Single Crystal Electrodes by Alkane Modification

Naoya Wada, Tomoaki Kumeda, Masashi Nakamura and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1．目的

燃料電池の空気極の酸素還元反応(ORR)の過電圧が大きいため，高価で資源量の乏しい Pt が電極触媒として大量に必要になっている．燃料電池の普及には ORR 活性を向上させて Pt 使用量を削減することが重要である．疎水性のアルキルアミンを Pt ナノ微粒子に修飾することで ORR 活性が向上する報告がある [1]．我々は Pt 高指数面を用いて，アルキルアミンによって ORR が高活性化される表面構造を明らかにした [2]．

本研究では疎水性のアルカンによって ORR が高活性化される表面構造を報告する．下地となる Pt 高指数面には，裸の状態で高活性を示す *n*(111)-(111)系列を用いた [3]．Fig. 1 に Pt(331)=3(111)-(111)の剛体球モデルを例として示す．

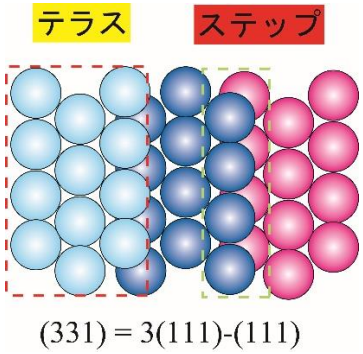


Fig.1 Hard sphere model of Pt(331).

2．実験

Pt 単結晶は Clavilier 法で作製した [4]．O_2 雰囲気化で RDE(回転ディスク電極)を用いて回転速度 1600 rpm，電位走査範囲 0.05 -1.0 V (RHE)，電位走査速度 10 mV / s として ORR ボルタモグラムの測定を行った．また，ORR 活性は 0.90 V (RHE) での面積比活性(j_K)を用いて評価した.アルカンは直鎖状のヘキサデカン(C16)を用いた．Pt 単結晶電極をヘキサデカンのアセトン溶液に浸漬させてヘキサデカンを表面に修飾した．

3．結果および考察

Ar 下の CV では，ヘキサデカン修飾後に酸化物生成ピークが減少した．Fig. 2 にヘキサデカン修飾後の Pt 基本指数面の ORR 活性を示す．Pt(111)を，炭素数 12 のドデカンと炭素数 16 のヘキサデカンのアセトン溶液に浸漬させると，ORR 活性は約 2 倍に向上する．Pt(110)をヘキサデカンで修飾すると ORR 活性は 1.5 倍となるが，Pt(100)では ORR 活性はわずかに低下する．

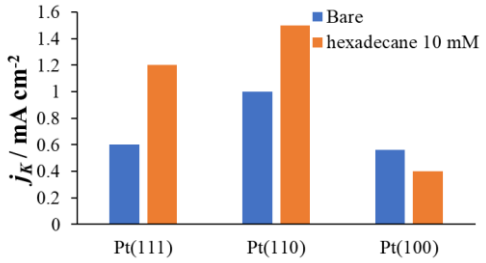


Fig. 2 Comparison of ORR activity of Pt low-index planes before and after modification with hexadecane.

Fig. 3 にアルカン修飾後の *n*(111)-(111)系列の Pt 高指数面電極における ORR 活性増大率の面依存性を示す．Pt(331) (*n* = 3)，Pt(553) (*n* = 5)，Pt(775) (*n* = 7)の活性はわずかに低下するか，ほとんど変化しない．*n*(111)-(100)系列でも実験を行ったが活性は低下した．このことよりアルカンによる ORR 活性向上は Pt(111)で特に顕著であることが分かる．また，Pt(111)では修飾するアルカンの炭素数増加による ORR 活性の違いはほとんど見られなかったが，Pt(110)では炭素数の増加に伴い ORR 活性が向上した．

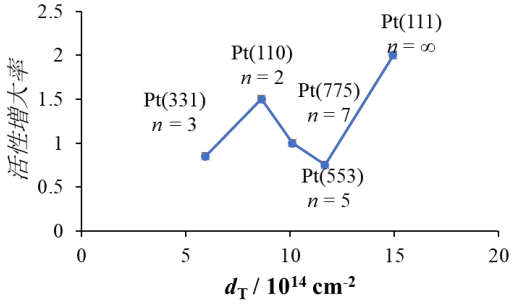


Fig. 3 Enhancement ratio of the ORR activity by hexadecane plotted against the terrace atom density.

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．

(1) K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, *Langmuir* **30**, 2936 (2014).
(2) K. Saikawa, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochem. Commun*. **87**, 5 (2018).
(3) N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*. **112**, 899 (2013).
(4) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M25

疎水性物質で修飾した Pt_3Co 単結晶電極の酸素還元活性

○大島立寛，中村将志，星　永宏（千葉大院工）

Oxygen Reduction Reaction on Pt_3Co Single Crystal Electrodes Modified with Hydrophobic Species
Tatsuhiro Oshima, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ)

１．目的

酸素還元反応（ORR）の活性が高く，耐久性の高い触媒を開発し，　Pt の使用量を減らすことが燃料電池普及のために必要である．活性向上の手法の一つとして合金化がある．Pt_3Co(111)の ORR 活性は Pt(111)の 10 倍である[1]．また，Pt ナノ微粒子にオクチルアミン(OA)とピレン環を持つアルキルアミン(PA)を修飾させると，ORR 活性が増大する[2]．我々は構造規整した Pt 単結晶電極に OA/PA(=9/1 モル比)を修飾し，7 原子列以上の(111)テラスを持つ面で ORR 活性が向上することを明らかにした[3]．また Pt(111)単結晶電極に Tetra-n-hexylammonium（THA）を修飾すると ORR 活性が 7 倍向上することを報告している[4]．本研究では，Pt_3Co 単結晶電極に上記の有機物を修飾し，さらなる ORR 活性の向上を目指す．

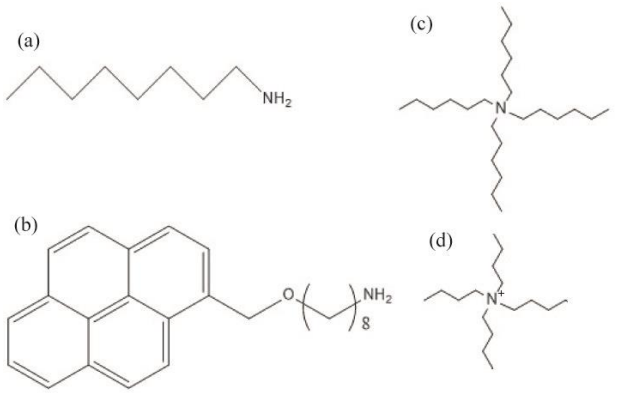


Fig. 1. Hydrophobic species examined.
(a) OA, (b) PA, (c) THA, (d) TBA.

２．実験

Pt 単結晶を火炎溶融法で作製した後 Co を導入し，Pt_3Co を作製した[5]．0.1 M の過塩素酸を電解液とし，OA/PA(=9/1)，THA，TBA をそれぞれ Pt_3Co 単結晶電極に修飾し，Ar 雰囲気下と O_2 雰囲気下でボルタモグラムを測定した．修飾方法としては OA/PA，THA，TBA の溶液に Pt_3Co 単結晶電極を浸漬させ表面に吸着させる方法と，THA は電解液に直接添加する方法とを用いた．活性評価は 0.90 V(RHE)での面積比活性 j_K で行った．各有機物の構造式を Fig. 1 に示す．

３．結果および考察

有機物を修飾させた Pt_3Co 単結晶電極の j_K を Fig. 2 に示す．OA/PA を修飾させた場合，全ての電極で活性が大きく低下する．THA を添加した電解液で測定した場合，Pt_3Co(111)では ORR 活性が 1.7 倍となり，Pt_3Co(110)，Pt_3Co(100)では活性が低下する．THA 溶液に電極を浸漬して修飾した場合，Pt_3Co(111)では ORR 活性が 1.8 倍，Pt_3Co(100)では 1.3 倍となるが，Pt_3Co(110)では ORR 活性が低下する．TBA を修飾した場合，Pt_3Co(111)，Pt_3Co(110)では活性が変化せず，Pt_3Co(100)では ORR 活性が低下する．

OA/PA は Pt_3Co 単結晶に対して ORR 阻害種となる．THA は六回対称の Pt_3Co(111)の ORR 活性を大きく向上させるが，TBA は Pt_3Co 単結晶に有効ではなく，Pt 単結晶とは有機物の活性への影響が異なる．

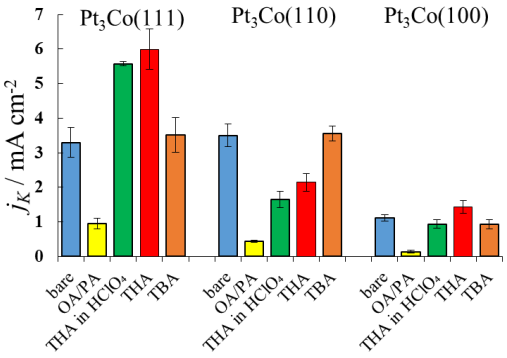


Fig. 2. Specific activity of Pt_3Co single clystal electrodes modified with hydrophobic species.

(1) V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross N. M. Markovic, *J. Phys. Chem*. B, **106**, 11970 (2002).
(2) K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, *Langmuir*, **30**, 2936 (2014).
(3) K. Saikawa, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochem. Commun.* **87**, 5 (2018).
(4) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *Nat. Commun*. in review.
(5) M. Wakisaka, Y. Hyuga, K. Abe, H.Uchida, M.Watanabe, *Electrochem. Commun*. **13** 317 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション1（一般講演1）

2018年9月25日(火) 09:30 ～ 10:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[1N01] 電解重合膜中への酵素-金ナノ粒子複合体の包括固定化と電子移動特性

○土屋 光範[1]、大川 祐輔[1]、柴 史之[1] （1. 千葉大学）

09:30 ～ 09:45

[1N02] 電子線グラフト重合法を用いた多孔質炭素へのアズール修飾および電気化学評価

○鈴木 遼[1]、寶田 達也[1]、東條 敏史[1]、相川 達男[2]、四反田 功[1,3]、近藤 剛史[1,3]、湯浅 真[1,3] （1. 東理大理工、2. 住友金属鉱山株式会社、3. 東理大総研）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

1N01

電解重合膜中への酵素−金ナノ粒子複合体の包括固定化と電子移動特性

○土屋光範，柴史之，大川祐輔（千葉大, 大川研）

Entrapment of enzyme-gold nanoparticle complex in an electrolytic polymerized membrane and the electron transfer characteristics of the modified electrode

Mitsunori Tsuchiya, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.,Ookawa Inst.)

１．目的

西洋ワサビペルオキシダーゼ (HRP) と金ナノ粒子 (AuNP) 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]。この複合体を電極上に固定化する方法として、電解重合法を用いてポリピロール (PPy) 膜を形成する際に、この複合体を膜中に取り込ませて固定化する方法を検討した。PPy は形成が比較的容易な導電性高分子であり、形成時に様々な物質を取り込ませることができ、重合条件によってその導入量も制御できる。本研究では金ナノ粒子の働きを具体的に解明するため、金ナノ粒子の有無による電子移動特性の比較を行った。

２．実験

クエン酸還元法で作製した AuNP 分散液 (平均粒径 15 nm) に HRP 32.5 mg/L、蒸留によって精製したピロール 0.1 mol/L を加え、電解重合溶液とした。また、AuNP がない場合の比較として、AuNP 分散液から AuNP を除去し、そこに同じ濃度の HRP、ピロールを加え、電解重合溶液とした。ITO 電極 (1.0 cm^2) を作用極とし、定電位電解 (800 mV vs Ag/AgCl) によって PPy 膜を形成した (重合電気量 5 mC)。作製した電極を用いて過酸化水素での還元応答電流を測定した (参照極：Ag/AgCl，対極：Pt ワイヤ)。0.2V の電位をかけた状態で過酸化水素を滴下し，還元応答電流が飽和するまで測定を行った。

３．結果および考察

重合膜の TEM 観察を行った結果、膜中に AuNP が存在していることが確認できた。調製した電極について、過酸化水素に対する応答を比較した (Fig.1)。AuNP 無しで HRP を取り込ませた PPy 電極よりも、AuNP との複合体として HRP を取りこませた電極の方が電流値は大きくなった。低い過酸化水素濃度域では電流は H_2O_2 濃度に比例しているが、その傾きは複合体を用いた PPy 膜の方が大きく、実効的に働いている HRP の数がより多いと考えられる。一方、高い過酸化水素域まで見ると、複合体を取り込んだ PPy 膜では HRP を単純に包括した PPy 膜に比べ、高い濃度まで電流が飽和しない。これは導入した酵素分子の電子移動効率が高いことを示唆している。塗布法 [1] と比較し感度、電子移動効率共に低いのでそれらの改善が今後の課題である。

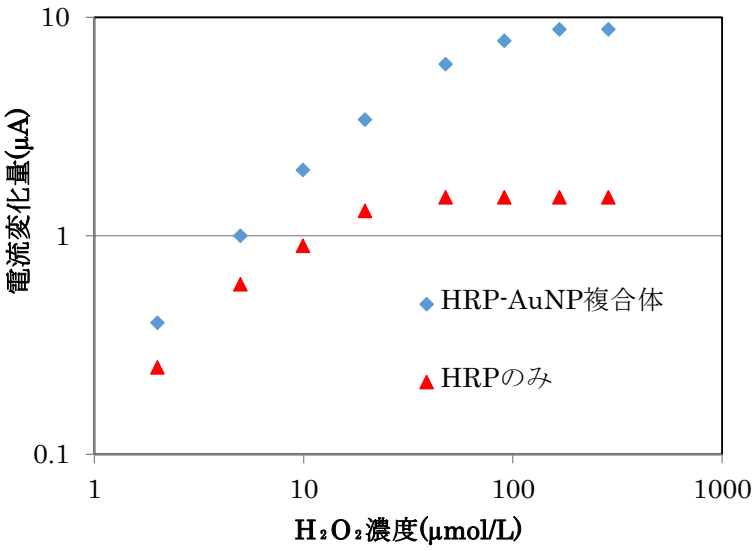


Fig.1 金ナノ粒子の有無での過酸化水素還元応答電流

参考文献

[1] Y. Okawa, et al. *Anal. Chem. Res.*, **2015**, 5, 1.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N02

電子線グラフト重合法を用いた多孔質炭素へのアズール修飾および電気化学評価

○鈴木　遼[1]，寶田達也[1]，東條敏史[1]，相川達男[2]，四反田功[1,3]，近藤剛史[1,3]，湯浅　真[1,3]
（東理大理工[1]，住友金属鉱山株式会社[2]，東理大総研[3]）

Azure A modification on porous carbon using radiation-induced graft polymerization and electrochemical evaluation

Ryo Suzuki,[1] Tatsuya Takarada,[1] Toshifumi Tojo,[1] Tatsuo Aikawa,[2]
Isao Shitanda,[1,3] Takeshi Kondo,[1,3] and Makoto Yuasa[1,3]
(Dept. of Pure and Appl. Chem., Tokyo Univ. of Sci.,[1] Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.,[2] RIST, Tokyo Univ. of Sci.[3])

１．目的

酵素型バイオ燃料電池はグルコースや乳酸を燃料として発電することができる. アノード側で使用される酵素は電極と直接電子移動ができない場合が多くこの場合, 炭素電極上に電子伝達メディエーターを修飾固定化する必要がある[1]．本研究では、電子線グラフト重合を活用し，メディエーター修飾のための足場ポリマーを多孔質炭素電極にグラフトし，メディエーターの固定化を試みた.

２．実験

電子線照射 (50 or 100 kGy) を行った多孔質炭素と glycidyl methacrylate (GMA)を，DMF 中に加え，Ar 雰囲気下で加熱撹拌 (60–100 °C, 750 rpm, 24–48 h) した．また control として，電子線未照射の炭素で重合反応を行った. GMA グラフト多孔質炭素粉末，poly-1,1-difluoroethene および *N*-methylpyrrolidone を混合したインクをグラッシーカーボン電極に塗布し一晩乾燥後, methanol 中に飽和させた Azure A（メディエーター）を 3 μL 滴下し一晩乾燥した. これを作用極とし，電解液に 1/15 M リン酸緩衝液を用いて CV 曲線を取得した (Fig. 1) ．15 サイクルの最大アノード電流密度の減少率から Azure A が固定されているか評価した.

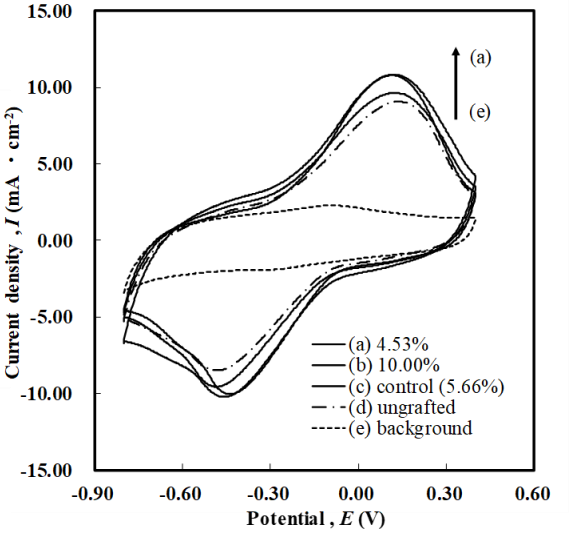


Fig. 1. Cyclic voltammograms in PBS (pH 7.0) at Azure A-modified porous carbon electrodes. Scan rate was 10 mV/s.

３．結果および考察

DMF 中において 80 °C 以上で重合が進行し，メディエーターの電子ホッピングに起因する電流密度の増加が確認された．GMA 未修飾の場合，最大電流密度は 15 サイクル後に初期の 69%まで減少したが，GMA をグラフトした場合，84%まで維持された (Fig. 2a) ．この結果から炭素表面にある GMA のグラフト鎖が Azure A と共有結合で固定化され，バルク中への溶出を抑制したと考えられる．また，グラフト率は低いほど安定性が向上する結果を示し (Fig. 2b) ，低グラフト率では多孔質炭素の細孔奥深くにおいて，Azure A をグラフト鎖で固定できたことが示唆された.

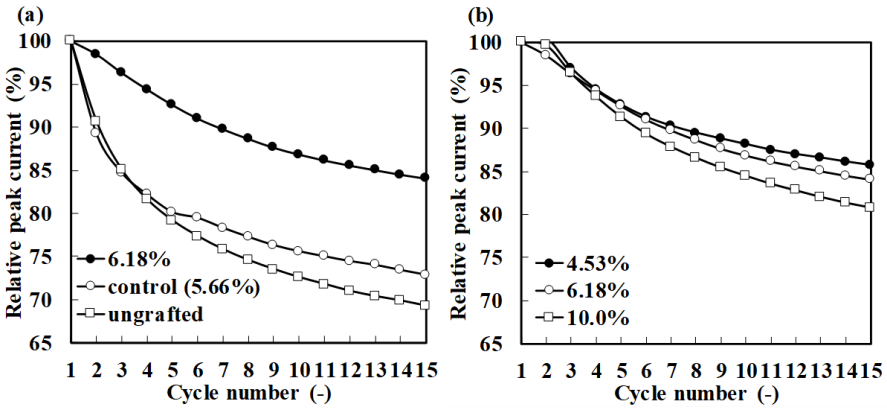


Fig. 2. Relative peak current as a function of cycle number for Azure A – modified porous carbon electrodes.

(1) Y. Tokita, et al, Energy. Environ. Sci., **2**, 133-138 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション2（一般講演2）

2018年9月25日(火) 10:00 ～ 11:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[1N03] 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(3)

○内藤 久実[1]、丸本 健志[2]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1] （1. 名古屋工業大学大学院、2. 名古屋工業大学）

10:00 ～ 10:15

[1N04] メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイス

○樋口 昌芳[1]、藤井 幸男[1] （1. 物質・材料研究機構）

10:15 ～ 10:30

[1N05] カーボンナノチューブを導入したポリアクリル酸ゲルアクチュエータの動作特性(2)

○小林 堅亮[1]、内藤 久実[1]、高田 主岳[1] （1. 名古屋工業大学・工学研究科・生命応用化学専攻）

10:30 ～ 10:45

[1N06] ホウ素ドープダイヤモンド電極上における $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$酸化還元系の *in situ* ATR-IR観測

○鴨志田 尚輝[1]、池宮 範人[1]、星 永宏[2]、中村 将志[2]、栄長 泰明[1,3] （1. 慶應義塾大学、2. 千葉大学、3. JST-ACCEL）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

1N03

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(3)

○内藤久実[1]，丸本健志[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 (3)

Kumi Naito, Takeshi Marumoto, Yuri Maeda, Takashi Yasui, and Kazutake Takada (Nagoya Inst. Tech.)

1. 目的

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、未解明な点が多く、数多くの研究が行われてきている。本研究ではこれまでに、ヒドロキノン(QH_2)の多結晶金電極への吸着を、CVおよび飛行時間型二次イオン質量分析法を用いて評価してきた[1,2]。さらに、QH_2の吸着により溶存種の電子移動が遅くなることも見出した[1]。今回は、吸着特性へのpHの影響を評価した。また溶存種の電子移動に対するQH_2の表面濃度の影響についても検討した。

2. 実験

多結晶金ディスク電極(0.020 cm^2)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 H_2SO_4水溶液中で電気化学的に洗浄した。その際のCVの酸化被膜形成の電気量から実際の表面積を算出した。洗浄した電極をpH 4あるいは5のQH_2を含む0.1 M $NaClO_4$水溶液に浸漬させ金表面にQH_2を吸着させた。その後、電極を0.1 M $NaClO_4$水溶液に移してCV測定を行い、酸化ピーク電気量から吸着したQH_2の表面濃度(Γ)を算出した。

3. 結果および考察

3.1 吸着の熱力学的評価

QH_2水溶液(pH 4および5)の溶液濃度(C^*)に対する平衡時の表面濃度(Γ_e)のプロットをFig. 1に示す。Langmuir型吸着等温式(式1)[2]を用いてフィッティングしたところ、吸着係数(β)は

$$\beta C^* = \theta/(1-\theta) \qquad \theta: \Gamma_e/\Gamma_s \qquad (1)$$

pH 4では890 L M^{-1}、pH 5では175 L M^{-1}となり、飽和表面濃度(Γ_s)はpH 4では1.2 × 10^{-10} mol cm^{-2}、pH 5では1.8 × 10^{-10} mol cm^{-2}となった。これまでの検討において、pH 4以上ではQH_2が金表面に吸着し、pH 3.5以下ではほとんど吸着しなかったことから、QH_2は金表面に存在する酸化物との相互作用により吸着する可能性を考えている。したがって、pH 4と5における吸着特性の違いは、酸化物のプロトン化状態の違いを反映したものと考えており、今後より詳細に検討していく。

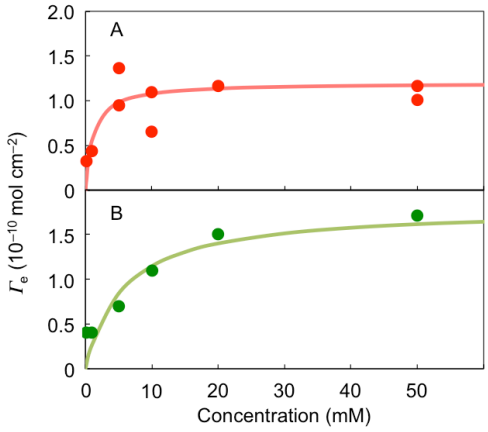


Fig. 1 Langmuir isotherm fitted to the experimental points for QH_2 adsorbed on a polycrystalline gold electrode in 0.1 M $NaClO_4$ solution containing QH_2 at (A) pH 4 and (B) pH 5.

3.2 金表面へ吸着したQH_2の溶存種の電気化学特性への影響

未修飾およびQH_2吸着金電極(5 mM QH_2水溶液(pH 5)に12時間あるいは50 mM QH_2水溶液(pH 5)に24時間浸漬させた電極)を用いて、5 mM $K_4[Fe(CN)_6]$を含む0.1 M $NaClO_4$あるいは5 mM $[Ru(NH_3)_6](NO_3)_3$を含む0.1 M $NaNO_3$水溶液中においてCV測定を行った。未修飾およびQH_2吸着金電極のどちらにおいても、式量電位は$Fe(CN)_6^{3-/4-}$では約220 mV vs. Ag/AgCl、$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$では−130 mVとほぼ等しくなった。したがって、外圏型反応である$Fe(CN)_6^{3-/4-}$および$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$の電子移動は、QH_2の吸着の有無に依存しないと考えられた。

5 mMアスコルビン酸を含む0.1 M $NaClO_4$水溶液中における、第一掃引時、および酸化電位(+0.8 V)を30分間印加しQH_2が脱着した後のCVを比較した。+0.8 V印加の前後で酸化ピーク電位($E_{p,a}$)は、未修飾金電極では6 mV負側にシフトした(以後$\Delta E_{p,a}$と表記)。5 mM QH_2水溶液(pH 5)に12時間浸漬させた電極(Γ: 約0.8 × 10^{-10} mol cm^{-2})の$\Delta E_{p,a}$は15 mV、50 mM QH_2水溶液(pH 5)に24時間浸漬させた電極(Γ: 約1.5 × 10^{-10} mol cm^{-2})は28 mVであった。QH_2吸着金電極の$\Delta E_{p,a}$は未修飾金電極よりも大きく、またQH_2の表面濃度が高いほど$\Delta E_{p,a}$がより大きくなったことから、内圏型反応であるアスコルビン酸の電子移動を、吸着したQH_2が妨害したと考えている。

(1) K. Naito, Y. Maeda, T. Yasui, K. Takada, A. Yuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H670 (2017).
(2) K. Naito, H. Iezaki, T. Yasui, K. Takada, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, H455 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N04

メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイス

○樋口昌芳，藤井幸男（物材機構）

Electrochromic Devices with Metallo-Supramolecular Polymer

Masayoshi Higuchi and Yukio Fujii (NIMS)

１．目的

メタロ超分子ポリマーは、金属イオンと有機配位子が錯形成で交互につながった構造を有する超分子ポリマーであり、金属イオンから有機配位子への電荷移動吸収が、金属イオンの電気化学的酸化還元によりオン／オフすることで、優れたエレクトロクロミック特性を有することを明らかにしている[1-5]。本発表では、メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイス開発に関する最新の研究成果を報告する。

２．実験

鉄イオンを含むメタロ超分子ポリマー（polyFe）（図１）をメタノールに溶解させ、ITO ガラス基板上に製膜した。今回、ITO として、図２に示すように、ITO をセグメント化し、セグメント同士を細い ITO で連結したものを使用した。更にリチウム塩を含むゲル電解質、及びもう一枚の ITO ガラスを重ねることで調光デバイスを作製した。

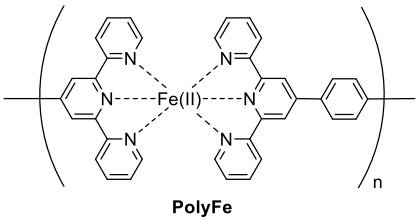


Fig. 1. Structure of polyFe.

３．結果および考察

これまでに、polyFe 中の鉄イオンが、0.77 V vs. Ag/Ag^+の電位で 2 価から 3 価へと電気化学的に酸化され、それに伴って、ポリマー色が青から無色へと変化することを明らかにしている。ポリマーの青色は、金属イオンから有機配位子への電荷移動吸収に基づく呈色であり、鉄が 3 価になることで消失する。

これを用いて作製したエレクトロクロミックデバイスでは、３V の電圧印加により色が変わるが、印加電圧を少し小さくすると、応答速度が遅くなることをこれまでに確認している。今回、ITO 電極の構造を工夫し、セグメント化された ITO 同士を（抵抗値の高い）細い ITO で連結することで、電源から遠くなるほど ITO の抵抗値が大きくなるように設計した。その結果、本 ITO を用いてデバイスを作製することで、図３に示すようなグラデーション変化を起こす調光ガラスの作製に成功した。

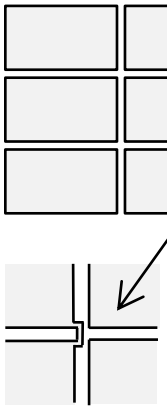


Fig. 2. Structure of a segmented ITO electrode.

本デバイスは、「遮光と眺望を両立する調光ガラス」として将来の実用化が期待される。

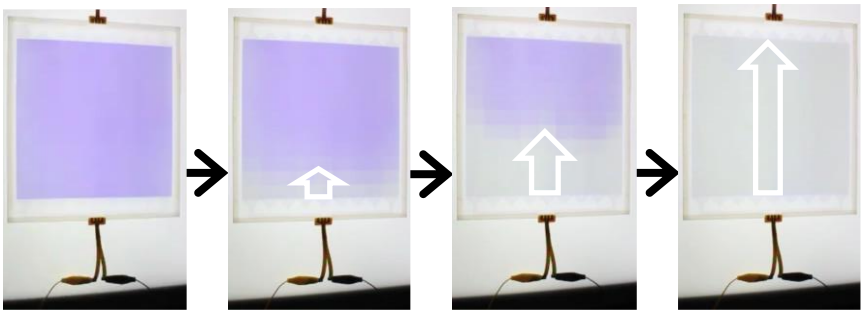


Fig. 3. Gradient-tint smart window

４．謝辞

本研究は、JST-CREST「超高速・超低電力・超大面積エレクトロクロミズム」(プロジェクト番号 : JPMJCR1533）の支援を受けて行った。

(1) M. Higuchi, D. G. Kurth, *Chem. Rec.*, **7**, 203-209 (2007).
(2) F. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2073-2081 (2008).
(3) M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9331-9341 (2014) (Feature article).
(4) T. Yoshida, M. Higuchi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **31**, 343-347(2018).
(5) M. K. Bera, C. Chakraborty, U. Rana, M. Higuchi, *Macromol. Rapid Commun.*, (2018) in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N05

カーボンナノチューブを導入したポリアクリル酸ゲルアクチュエータの動作特性(2)

○小林堅亮，内藤久実，高田主岳（名工大院工）

Characteristics of a polyacrylic acid gel-carbon nanotubes actuator (2)
Kensuke Kobayashi, Kumi Naito, and Kazutake Takada (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

電気化学アクチュエータは電気エネルギーを機械的エネルギーに変換する素子であり、軽量かつ柔軟であることから人工筋肉や医療用カテーテルなどへの応用が期待されている。本研究室ではこれまでにポリアクリル酸(PAA)ゲルアクチュエータの開発を行ってきた[1, 2]。このアクチュエータは、キノンの酸化還元反応を電気化学的に制御することによりゲル内のpHを変化させ、それに伴うゲルの体積変化を利用して伸長・屈曲する。先行研究のフィルム電極の両面にゲルを被覆したアクチュエータは低エネルギーで少なくとも400回の動作が可能であった[2]。しかし、動作が比較的遅く、また動作を繰り返すとゲルが剥離するなどの問題点があった。そこでこれらの問題点を改善するために単層カーボンナノチューブ(CNT)の導入を行った。CNTは高い電気伝導性、大きい比表面積、高い機械的強度などを持つ。そのため、このCNTをアクチュエータの電極に被覆することにより、見かけの電極面積の増大による動作速度の向上が期待される。これまでにCNT被覆フィルム電極を用いた両面被覆アクチュエータの作製を行ってきたが、ゲルがフィルム電極から剥離してしまうことが多かった。そこで今回はCNTにビニル基を導入することで、PAAゲルとCNTとの接合性の向上を目指した。

２．実験

CNT(単層)は NanoIntegris 製の HiPco®を用いた。CNT を混酸(濃硫酸:濃硝酸=3:1)で酸処理をし、CNT にカルボキシ基を導入した。その後、DMF(*N*,*N*-ジメチルホルムアミド)に分散させた CNT に塩化アクリロイル(70 mM)を加えて、ビニル基を導入した[3]。ポリイミドフィルム(5 mm × 25 mm × 12.5 μm、東レ・デュポン)を基板とした金フィルム電極上に、ビニル基を導入した CNT 分散液(0.2 mg mL^{-1})を 0.054 mg cm^{-2} キャストし、これを 70 度で加熱乾燥することにより、CNT 被覆金フィルム電極を作製した。これにより、ゲルを重合する際にゲルと CNT との間にも化学結合が形成される。アクリル酸(2.1 M)、ポリエチレングリコール(平均分子量 20000, 2.3 mM)、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド(2.1 mM)などからなるプレゲル溶液を、テフロン®板とフィルム電極との間隔(0.16 mm)に 6.4 μL 注入した。これを窒素雰囲気下で 70 度で 3 時間加熱することで CNT 被覆金フィルム上に薄層 PAA ゲルを合成した。これをゲル面積が 3.0 × 1.5 mm^2 になるように切断し、両面被覆アクチュエータとした。

３．結果および考察

ビニル基を導入したCNT、酸処理のみを行ったCNT、未処理CNTの赤外分光(IR)スペクトルをFig. 1に示す。ビニル基導入CNTおよび酸処理CNTでは1730 cm^{-1}と1640 cm^{-1}にピークが確認された。1730 cm^{-1}はカルボキシ基およびカルボニル基のC=O伸縮振動、1640 cm^{-1}は末端ビニル基のC=C伸縮振動のピークと考えられる。また、ビニル基導入CNTでは酸処理CNTに比べて1640 cm^{-1}のピークが大きいことからCNTにビニル基が導入されていると考えられた。

作製したアクチュエータは0.1 mMの過塩素酸ナトリウムを含むそれぞれ5 mMのヒドロキノン-ベンゾキノン混合水溶液に一晩浸漬させると合成時に比べてゲルは膨潤したが、フィルム電極からゲルが剥離することはなかった。これはビニル基の導入によりCNTとゲルとの接合性が向上したためと考えられる。現在、このアクチュエータの動作特性評価を行っている

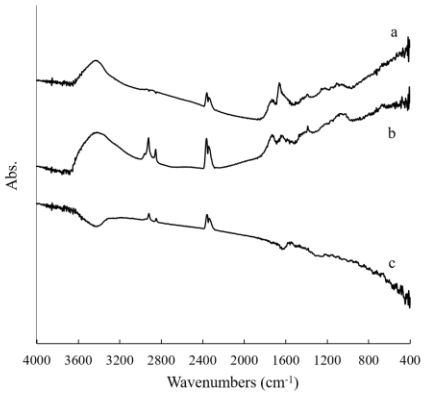


Fig. 1 FTIR spectra of (a) Vinyl group-introduced CNTs, (b) Acid- treated CNTs, and (c) Pristine CNTs

(1) K. Takada, T. Iida, Y. Kawanishi, T. Yasui, A. Yuchi, *Sens. Actuators B*, **160**, 1586 (2011).
(2) N. Hisamatsu, K. Takada, T. Iida, T. Yasui, A. Yuchi, *Sens. Actuators B*, **203**, 289 (2014).
(3) X. Kang, W. Ma, H. Zhang, Z. Xu, Y. Guo, Y. Xiong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1915 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N06

ホウ素ドープダイヤモンド電極上における $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 酸化還元系の *in situ* ATR-IR 観測

○鴨志田尚輝[1]，池宮範人[1]，星永宏[2]，中村将志[2]，栄長泰明[1,3]（慶應義塾大学[1]，千葉大学[2]，JST-ACCEL[3]）

In situ ATR-IR study of $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redox system on boron-doped diamond electrode

Naoki Kamoshida,[1] Norihito Ikemiya,[1] Nagahiro Hoshi,[2] Masashi Nakamura,[2] and Yasuaki Einaga[1,3]
(Keio Univ.,[1] Chiba Univ.,[2] JST-ACCEL[3])

1．目的

ホウ素ドープダイヤモンド（BDD）は、電気化学的な酸化還元などにより表面の終端構造を変換することのできる電極材料である。内圏型の酸化還元種である $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 系は BDD 表面の終端構造に敏感であり、その電子移動速度は水素終端構造では速く、酸素終端構造では遅くなることが知られている。本研究では電位印加された BDD 電極－溶液界面の化学種を“その場”観測することが可能な ATR-IR 測定の手法を $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 酸化還元系に適用し、その反応ダイナミクスを観測することで BDD 表面の終端構造が電子移動速度に影響を与える要因について考察する。

2．実験

マイクロ波プラズマ化学気相成法で 1% BDD 多結晶を Si プリズム上に直接製膜することで ATR-IR 測定系を構築した。銀塩化銀電極を基準として電位規制した電気化学セル中に $K_nFe(CN)_6$ 水溶液を導入し、FTIR によって酸化還元反応下での電位差スペクトルを取得した。

3．結果および考察

Ferricyanide（$Fe(CN)_6^{3-}$）溶液中で測定した還元反応の電位差スペクトル（fig. 1）では、400 mV 以下の電位において 2034cm^{-1} 付近に化学種の増加を示す上向きのバンドを観測した。同時に 2050 ~ 2115 cm^{-1} 付近に化学種の減少を示す下向きのバンドを観測した。また、ferrocyanide（$Fe(CN)_6^{4-}$）溶液で測定した酸化反応の電位差スペクトル（fig. 2）では、100 mV 以上の電位で還元反応と逆向きの対称なバンドを観測した。酸化還元反応で生成した ferrocyanide、ferricyanide は 2034, 2110 cm^{-1} 付近にピークを持つバンドにそれぞれ帰属される[1]。また、2090 cm^{-1} 付近にピークを持つバンドは ferricyanide の吸着中間体に帰属される[2,3]。2060 cm^{-1} 付近にピークを持つバンドは、ferrocyanide の吸着により生じたバイポーラバンドの寄与あるいは ferricyanide の吸着中間体によるものであると考えられる。

陽極酸化（AO）処理を施した電極で測定した電位差スペクトルでは、酸化・還元反応ともに 2060, 2090cm^{-1} 付近の吸着中間体によるバンドの強度が顕著に減少した。このスペクトルの変化は、酸素終端構造が ferro/ferricyanide 分子の吸着を阻害していることを示している。

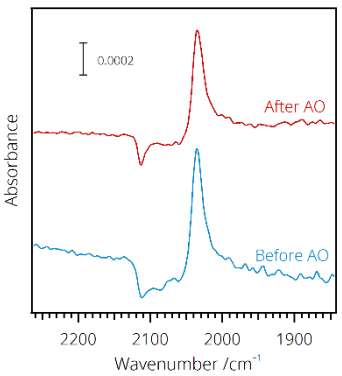


Fig 1. 酸化反応の電位差スペクトル。20 mM $K_3Fe(CN)_6$ + 0.1 M K_2SO_4 水溶液中、参照電位 800 mV、サンプル電位 －300 mV で測定。

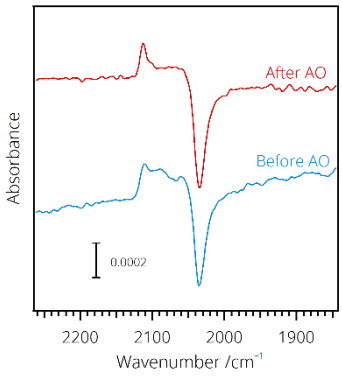


Fig 2. 還元反応の電位差スペクトル。20 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0.1 M K_2SO_4 水溶液中、参照電位 －300 mV、サンプル電位 800 mV で測定。

(1) Pharr, C. M. & Griffiths, P. R. *Anal. Chem.* **69,** 4665 (1997).
(2) Bockris, J. O. M. & Yang, B. *J. Electroanal. Chem.* **252,** 209 (1988).
(3) Pons, S., *et al. J. Electroanal. Chem.* **160,** 369 (1984).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション3（一般講演3）

2018年9月25日(火) 11:00 ～ 12:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[1N07] 写真化学的手法によって得られる金-銀中空ナノ構造体の生成過程(2)

○古谷 聡司[1]、大川 祐輔[2]、柴 史之[2] （1. 千葉大学大学院融合理工学府、2. 千葉大学大学院融合理工学府工学研究院）

11:00 ～ 11:15

[1N08] 濃硫酸中の二酸化硫黄の電極酸化反応

○今林 慎一郎[1]、西嶋 陽之[1]、野村 幹弘[1]、田中 伸幸[2]、久保 真治[2] （1. 芝浦工業大学工学部、2. 日本原子力研究開発機構）

11:15 ～ 11:30

[1N09] ポテンシャルスイープクーロメトリー法によるレドックスフロー電池炭素電極の評価

○佐藤 縁[1]、根岸 明[1]、大平 昭博[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1N10] ミクロ孔サイズの構造特異的電気二重層が界面電子移動速度に与える影響

○中西 聖嗣[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、中西 和樹[2]、山本 雅博[3]、加納 健司[1] （1. 京都大学大学院農学研究科、2. 京都大学大学院理学研究科、3. 甲南大学理工学部）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1N07

写真化学的手法によって得られる 金-銀中空ナノ構造体の生成過程(2)

○古谷聡司，柴史之，大川祐輔（千葉大，大川研）

Formation process of gold-silver hollow nanostructure obtained by silver halide photographic methods (2)

Satoshi Furuya, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ., Okawa Inst.)

1．緒言

銀塩写真乳剤に露光・現像を行うことで容易かつ再現的にナノスケールのフィラメント状金属銀 (AgNF) が得られる。この銀ナノワイヤ表面に金-チオ尿素錯体と銀の反応による金析出処理を施すことで、金および銀からなる中空状の新規金属ナノ構造体を作製できることがわかった。われわれはこの中空ナノ構造体（hAuAgNS）はフルクトース酸化を触媒とする酵素である FDH に対する直接電子移動活性が非常に高いことを報告した。[1] この活性の本質を理解するためにも、hAuAgNS の微細構造やその生成過程を解析することは重要である。本研究では hAuAgNS の生成過程について、TEM 観察や原子吸光分析による AgNF の形態及び化学組成の変化の追跡、Ag 電極と Au 電極を用いた電気化学モデル実験の結果から、生成機構の解明を目指した。

2．実験

AgNF 中空化の初期過程を観察するために、氷浴により反応速度を下げた。反応開始から 20, 60, 100, 140 s 後に反応分散液から少量の試料を取り出し、ただちに吸引ろ過によって AgNF を回収・洗浄した。回収した構造体を TEM によって観察した。予想した中空化の反応機構 (後述) にもとづき、銀電極と金電極を用いたマクロなモデルセルを作製し電流及び電位の時間変化を測定した。

3．結果・考察

吸引ろ過後の AgNF は TEM で観察すると、20 s の段階ですでに空洞化が始まり、全体に時間経過とともに空洞は大きくなっていった。中空化が発生する場所は AgNF ごとに異なっていた。

hAuAgNS の生成過程について以下のような仮説をたてた。反応開始直後では AgNF 表面で金-チオ尿素錯体と Ag が酸化還元反応をおこし、Au が析出する。反応がある程度進行すると析出した Au 上での金-チオ尿素錯体の還元と、Au に覆われていない場所での Ag の溶出がガルバニ反応としておこり、中空化が進行すると考えた。

Fig. 2 に示すモデルセルで電極 B を金電極として金錯体を添加すると、電極 B をカソードとする電流が流れた。Ag の酸化溶解と金-チオ尿素錯体の還元がおきていると考えられる。電極 B を銀電極にした場合、金錯体を添加してからの早い時間では電流はあまり流れなかったが、次第に電流は流れるようになった(Fig. 3)。反応初期では電極 B 表面の銀と金錯体が直接反応し、電極 B を覆うように Au が析出する。銀表面への析出がある程度進むと Ag が溶出しづらくなる。そのため、もう片側の銀電極が代わりに酸化溶解することで金の還元がおこるようになると考えている。このときの電位は、金電極を用いた場合とほぼ一致した。AgNF においてもこのような二段階の反応が進んでいることが示唆される。

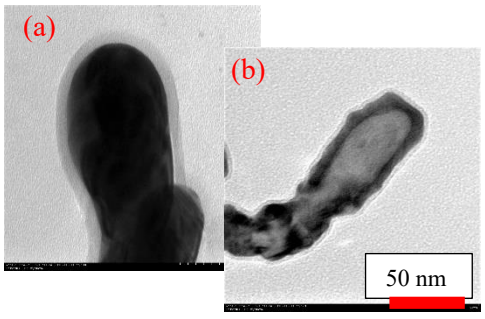


Fig. 1 金調色処理前後
(a) AgNF (b) hAuAgNS

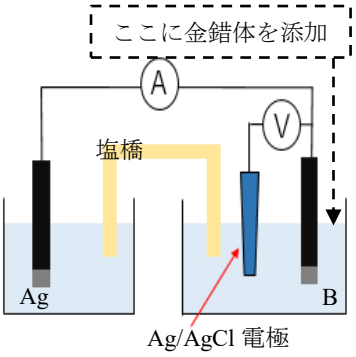


Fig. 2 電気化学モデルセル

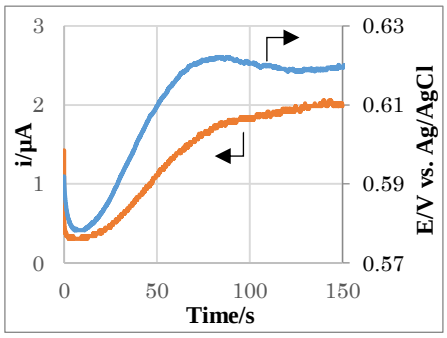


Fig. 3

[1] 島田,柴,大川, 電気化学会 83 回大会講演要旨集(2016) 2H04.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N08

濃硫酸中の二酸化硫黄の電極酸化反応

○今林 慎一郎[1]，西嶋 陽之[1]，野村 幹弘[1]，田中 伸幸[2]，久保 真治[2]
（1.芝浦工大，2.日本原子力研究開発機構）

Electrooxidation Reaction of Sulfur Dioxide in Concentrated Sulfuric Acid

Shin-ichiro Imabayashi,[1] Haruyuki Nishijima,[1] Mikihiro Nomura,[1] Nobuyuki Tanaka,[2] Shinji Kubo[2]
(1.Shibaura Institute of Technology, 2.Japan Atomic Energy Agency)

1. 目的

水から水素を製造する熱化学プロセスとして、ヨウ素（Iodine）および硫黄（Sulfur）化合物を循環物質として用いるISプロセスがある。現在、プロセスを構成するブンゼン反応を陽イオン交換膜で隔てた電解セルで行う（陽極：$SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-$、陰極：$I_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HI$）膜分離ISプロセスの開発が行われている（**図 1**）。電解電圧の増加を抑えるためには、陽極で起こる濃 H_2SO_4 中の SO_2 酸化反応の過電圧を低減する必要がある。この反応は Westinghouse 社が提案した水素製造方法 HyS プロセスの陽極反応でもあり、Lu らは Pd が有用であると報告している。[1] 過電圧の低減を目標に濃 H_2SO_4 中の SO_2 酸化反応について検討した結果を報告する。

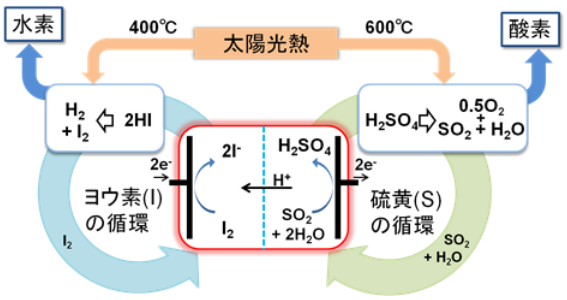


図 1 膜分離 IS プロセスの原理

2. 実験

30 mmol dm^{-3} SO_2 を含む 1 mol dm^{-3} H_2SO_4 中、0.1 V s^{-1} で測定したボルタモグラムから読取った SO_2 酸化の開始電位（E_{onset}）、ピーク電流密度（i_p）、E－log i プロットの傾きを基に、各電極の SO_2 酸化特性を評価した。

原子力研究開発機構における膜ブンゼン反応試験は、陽イオン交換膜に Nafion 212、Anode 溶液に一定時間 SO_2 ガスをバブリングした 47 wt% H_2SO_4 溶液、Cathode 溶液に[HI] = 10 mol (kg-H_2O)$^{-1}$ および[I_2] = 5 mol (kg-H_2O)$^{-1}$ を含む水溶液を用い、電解前後にセル電圧－電流密度の関係を、0.2 A cm^{-2} で電解中は 30 分毎に電解電圧を測定した。

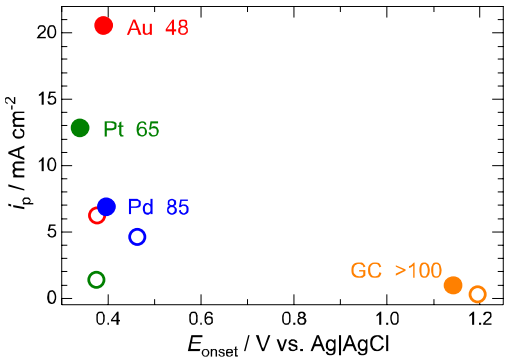


図 2 各電極の i_p と E_{onset} の関係（塗りつぶしは 1st サイクル、白抜きは 200th サイクル、添字は E－log i プロットの傾き [mV decade^{-1}]）

3. 結果および考察

図 2 に Pt, Au, Pd, GC 電極について i_p と E_{onset} をプロットした。プロットが左上にあるほど SO_2 酸化特性が優れるため、GC よりも Pt, Au が陽極材料に適しており、Au が最も良い結果を示した。200 回の電位掃引に伴って i_p が減少した（●→○）。大気中に微量含まれる SO_2 が PEFC 正極の Pt 触媒を劣化させ、電圧が減少することが知られている。[2] 本測定においても硫黄酸化物の吸着を示唆するデータが得られたが、i_p 減少の大小と明確な相関はなかった。

電解用陽極基材として使用される Ti 板上に Au あるいは Pt を電析させて Au/Ti, Pt/Ti 電極を作製し、膜ブンゼン反応試験装置を使用して SO_2 酸化特性を評価した。**図 3** に電解電圧の時間変化を示す。開始 2 時間以降はどの電極も電解電圧が上昇する傾向が見られ、電極触媒やイオン交換膜の劣化が疑われた。発表では、電極多孔化による SO_2 酸化の過電圧低減についても報告する。

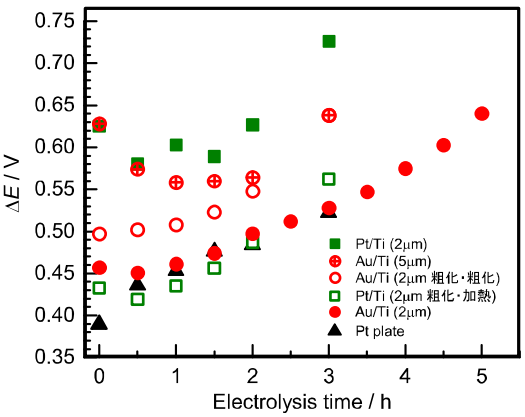


図 3 電解電圧の経時変化

謝辞 本研究は 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。関係各位に感謝する。

参考文献

(1) P. W. T. Lu, R. L. Ammon, *J. Electrochem. Soc*, **127**, 2610-2616 (1980).
(2) Y. Garsany, O. A. Baturina, K. E. Swider-Lyons, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B670–B675 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N09

ポテンシャルスイープクーロメトリー法によるレドックスフロー電池炭素電極の評価

○佐藤　縁，根岸　明，大平昭博（産総研）
Evaluation of Carbon Electrode by using the Potential Sweep Coulometric Method
Yukari Sato, Akira Negishi, and Akihiro Ohira (Nat'l Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

１．目的

レドックスフロー電池(RFB)のセルスタックの出力密度の向上はめざましく [1]、電極触媒活性など [2]、電極性能の向上が必要とされている。産総研（旧電総研）での小型フローセルを用いる炭素繊維(CF)電極のスクリーニング以来 [3]、我々の液静止小型セル（マイクロセル）電圧ステップ法など [4]、各種手法が提案されてきた。また、董らは Ti/Mn 系電解液に小型セルによる CV 法を適用して、その電極反応を解析した [5]。我々は小型セル（マイクロセル）を用いる CV とポテンシャルスイープクーロメトリー(PSC)をバナジウム電解液に適用したので報告する。

２．実験

1 M または 0.1 M $VOSO_4$/3.5 M H_2SO_4 溶液、作用極に東洋紡（株）AAF304ZS CF を、対極に白金線あるいは CF 電極、隔膜に Nafion® NR212 を用いた。作用極電解液は静止、対極には 3.5 M H_2SO_4 を 15 または 25ml/min で流した。.

３．結果および考察

Fig.1(A)は正極反応の E-i 曲線で、1,2 サイクルを示した。ピーク電位は 0.92 V vs. Ag/AgCl 付近であり、この電位の前後のピーク波形はほぼ対象である。充電ピーク（上向き）と放電ピーク（下向き）の電位差は 40mV 程度で、ピーク電流値に対する過電圧と考えられる。(B)の E-Q 曲線の半波電位は(A)のピーク電位に対応しており、VRFB の SOC 50%にほぼ一致する。なお、E-Q プロットは各サイクルのスタート時に Q をリセットしている。Fig.1(B)において、各サイクルの充電曲線は減少傾向にあり、第 1 サイクルの充電容量は 18C、第 2 サイクルは 14 C で、ぞれぞれのクーロン効率は 77%、82%であった。通常、東洋紡の CF 電極 AAZ304ZS のクーロン効率は 98%程度であるのに対し、本法のクーロン効率の低さは異常であり、現在その原因を検討中である。

本方法により、電極材料の評価を迅速に行える見通しを得た。今後、本方法の基本的問題点を解明し、CF 電極の評価手法として確立していく予定である。

（謝辞）研究資金をご提供いただいた住友電気工業（株）、炭素繊維電極をご提供いただいた東洋紡（株）に深く感謝いたします。

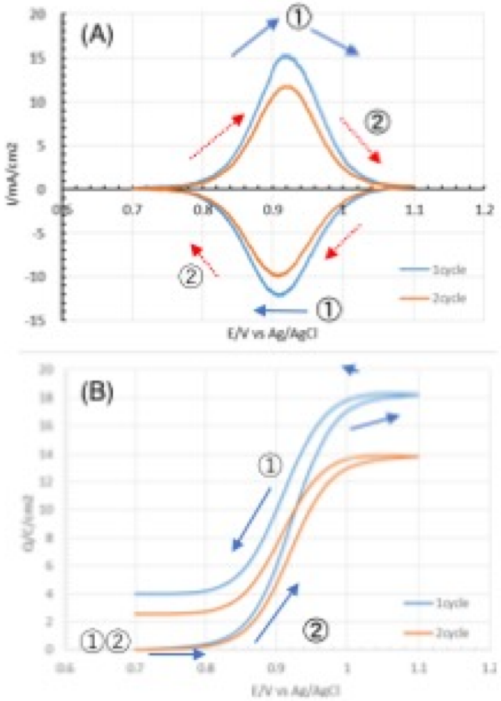


Fig.1. 1 M $VOSO_4$、3.5 M H_2SO_4 水溶液の E-i (A)および E-Q (B)曲線. 走査速度：0.1 mV/s.

(1) M. L. Perry et.al., *ECS Transaction*, **53(7)**, 7 (2013).
(2) M. Park et. al., *Chem. Asian, J.* **10**, 2096 (2015).
(3) 野崎ほか、*Denki Kagaku*, **51**, 189 (1983).
(4) Y. Sato et. al., *ECS Transaction*, **75**, 37(2017).
(5) 董ほか、*Electrochemistry,* **85**(3), 142 (2017),　,

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N10

ミクロ孔サイズの構造特異的電気二重層が界面電子移動速度に与える影響

○中西聖嗣[1]，北隅優希[1]，白井　理[1]，中西和樹[2]，山本雅博[3]，加納健司[1]（京都大学大学院農学研究科[1]，京都大学大学院理学研究科[2]，甲南大学理工学部[3]）

Specific Effect of Electrical Double Layer at Micro Porous Structure on the Surface Electron-transfer Rate Constant
Seiji Nakanishi,[1] Yuki Kitazumi,[1] Osamu Shirai[1], Kazuki Nakanishi[2], Masahiro Yamamoto[3] and Kenji Kano[1] (Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ.,[1] Graduate School of Science, Kyoto Univ.,[2] Faculty of Science and Engineering, Konan Univ.[3])

１．目的

電極がその表面に nm-サイズの微細構造を持つ場合，凸構造の先端部で電気二重層が薄くなり電場が強まる[1]．このような電極上での酸化還元反応は，構造特異的な電場と微視的球形拡散の影響で見かけの界面電子移動速度定数が大幅に向上することが予想される．本研究ではフェロシアン化物イオン（$[Fe(CN)_6]^{4-}$）をマーカーイオンとし，nm-サイズの微細構造を有する金電極と平坦な金電極上での見かけの速度定数を比較することを目的とした．一般に，非定常電流に基づいたボルタモグラムは物質供給の時間依存性のためにその解析が複雑になる．そこで，回転電極を用いて定常電流を得た．また，支持電解質濃度を増加させて，電気二重層の厚みを薄くさせたときの，速度定数の電極表面構造依存性を調べることにより，構造特異的に生じる電気二重層効果が界面電子移動速度定数の向上に寄与していることを実証することを目的とした．

２．実験

塩化カリウムを支持電解質として含んだ$K_4[Fe(CN)_6]$溶液 100 μM (M = mol dm^{-1}) を調整した．支持電解質の濃度は 100 μM, 1 mM, 10 mM 及び 100 mM とした．金ディスク電極 (BAS Inc.) を 2 本用意し，研磨方法を変えることで，表面構造の異なる 2 種類の電極を作製した．この電極を作用極として，4000 rpm の回転条件下で各溶液中での$[Fe(CN)_6]^{4-}$の酸化反応を対流リニアスイープボルタンメトリー (RDE-LSV) により測定した．対極には白金線を，作用極には銀塩化銀電極を用いた．また両電極の表面を原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察した．

３．結果および考察

得られた RDE-LSV ボルタモグラム及び AFM 像を Figure 1 に示す．AFM 観察において，電極 b には数 10 nm 程度の構造が観察されたが，電極 a ではこの構造は観察されなかった．また RDE-LSV のボルタモグラムの限界電流は電極の表面構造に依存せず，電極の投影面積から予想される値となった．これは微細構造での拡散層の重なりを意味する．しかし，立ち上がりは平坦な電極 a と比べて，nm-サイズの構造を有する電極 b では急峻となった．これは後者での速度定数の増大を意味している．両電極とも，速度定数は，支持電解質濃度の増大に伴い増大したが，支持電解質 100 mM ではほぼ同じになった．以上より，電極表面の微細構造に由来する構造特異的な電気二重層効果が，界面電子移動速度定数に影響を与えていると結論した．

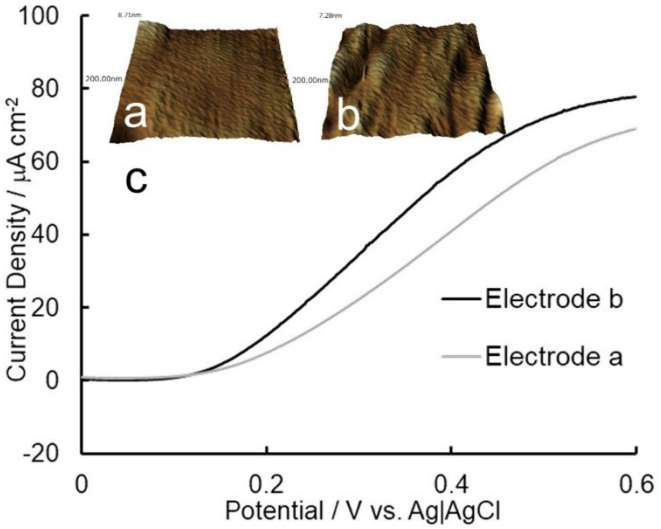


Figure 1: AFM images of (a) flat and (b) uneven gold electrodes. (contact mode, 200 nm × 200 nm) (c) Background-subtracted RDE-LSV voltammograms of 100 μM $K_4[Fe(CN)_6]$ in 1 mM KCl solution. (Scan rate = 10 mV s^{-1})

(1) Y. Kitazumi, O. Shirai, M. Yamamoto and K. Kano, *Electrochim. Acta*, **112** (2013) 171-175.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション4（一般講演4）

2018年9月25日(火) 13:00 ～ 14:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[1N11] 2-アミノエタンチオールの金電極への吸着特性評価

○飯田 香苗[1]、稲吉 凛香[2]、内藤 久実[1]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1] （1. 名古屋工業大学大学院工学研究科、2. 名古屋工業大学工学部）

13:00 ～ 13:15

[1N12] グラファイトに吸着したアルキルビオロゲンの電気化学挙動

○畑野 朱音[1]、岡島 武義[1]、北村 房男[1] （1. 東京工業大学）

13:15 ～ 13:30

[1N13] 特異吸着アニオンおよびアニオン性 SAMとの静電的相互作用によるビオロゲン類の高感度検出

○西山 勝彦[1]、園田 涼[1]、中山 晴菜[1]、鶴田 敬祐[1]、吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学）

13:30 ～ 13:45

[1N14] ビオロゲンを電気化学プローブとした Nafion膜のミクロ構造および膜厚依存性解明へのアプローチ

○綾部 達也[1]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大院工）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1N11

2-アミノエタンチオールの金電極への吸着特性評価

○飯田 香苗[1], 稲吉 凛香[2], 内藤 久実[1], 安井 孝志[1], 高田 主岳[1] （名工大院工[1], 名工大工[2]）

Characterization of adsorption properties of 2-aminoethanethiol onto Au electrode
Kanae Iida,[1] Ririka Inayoshi,[2] Kumi Naito,[1] Takashi Yasui,[1] and Kazutake Takada[1] (Nagoya Institute of Technology, Graduate School of Engineering,[1] Nagoya Institute of Technology[2])

１．目的

2-アミノエタンチオール(AET)の自己組織化単分子膜は、電極上に機能性分子を固定化するためのカプラとして広く用いられている。AET の炭素鎖は短いため、その膜の電子トンネリングは容易である一方、配向性は低くなり、その後導入される分子の配向性も低くなる問題がある。また多結晶金上における AET の配向性の詳細な報告は我々の知る限りない。そこで本研究では、AET の多結晶金電極への吸着特性を速度論的および熱力学的に評価し、AET の多結晶金上への吸着の包括的な知見を得ることを目的とする。

２．実験

多結晶金ディスク電極(φ: 0.16 cm)をアルミナ懸濁液で研磨した後、0.1 M 硫酸水溶液中において電気化学的に前処理した。その電極を、AET エタノール溶液に濃度と浸漬時間を変えて浸漬させ、金上に AET を修飾した。0.1 M 水酸化カリウム溶液中において CV により AET を還元脱離させ、その電気量から AET の表面濃度Γを算出した。

３．結果および考察

AET溶液に浸漬させた多結晶金ディスク電極の、0.1 M水酸化カリウム水溶液中でのCV測定において、1 サイクル目では−0.6、−0.8、 −1.0 V vs. Ag/AgClに還元ピークが現れたが、2サイクル目以降では現れなかった。このことから、これらの還元ピークはAETの還元脱離反応に対応し、またそれぞれ金(111)、(100)、(110)面に吸着したAETが脱離したと考えた[1]。

速度論的評価　AETの電極への吸着が律速段階となる場合、電極のAETへの浸漬時間tに対する表面濃度Γ_tは、平衡時の表面濃度Γ_eおよび反応速度定数k'を用いて式1で表される[2]。またAETの拡散が律速段階となる場合、溶液への浸漬時間の平方根に対するAET表面被覆率Γ_t/Γ_eは式2で表される[3]。

$$\Gamma_t = \Gamma_e\left(1-\exp\left(-k'C^*t\right)\right) \quad C^*: \text{バルク濃度} \quad (1), \qquad \Gamma_t/\Gamma_e = K\left(C^*/\Gamma_e\right)(Dt)^{1/2} \quad \left(K=2\pi^{-1/2}\right) \quad (2)$$

式1のフィッティング結果および式2の傾きから求めたAETの拡散係数Dを表1にまとめた。またパルス磁場勾配NMRにより求めたエタノール中におけるAETのDは、9〜17×10^{-6} cm^2 s^{-1}であった。この値から20 μM AET溶液では遅くとも、浸漬時間が7.6秒で吸着平衡に達すると考えられる。そのため20 μM以上のAET溶液では、AETの吸着が速く、実験のタイムスケール(1分以上)では正確なk'およびDは算出できないため、今後は10 μM以下で詳細に検討する予定である。

Table 1　Calculated kinetic parameters

	Concentration (μM)						
	1	5	10	20	35	50	100
Γ_e (10^{-10} mol cm^{-2})	3.0	4.0	4.9	5.1	5.4	5.2	4.8
k' (10^2 M^{-1} s^{-1})		3.6	4.1	(12)	(9.6)	(6.1)	(9.9)
D (10^{-6} cm^2 s^{-1})		4	3	(5)	(2)	(1)	(0.3)

熱力学的評価　フィッティングにより得られたΓ_eを用いて吸着等温線を作成し、Langmuir型吸着等温線(式3)[4]を用いてフィッティングしたところ、吸着係数βは1.2×10^6 L mol^{-1}、飽和時の表面濃度Γ_sは5.2×10^{-10} mol cm^{-2}となり、金(111)面に密に吸着した場合の約80%の吸着量であった。これは、配向性が低く密に吸着していない、あるいは多結晶であるため、結晶面によってチオールの吸着状態が異なっているためと考えている。

$$\beta C^* = \theta/(1-\theta) \qquad \theta: \Gamma_e/\Gamma_s \qquad (3)$$

(1) Mohamed S, et al., *Electrochimica Acta*, **49**, 2189 (2004).　(2) J. D. Tirado, et al., *Langmuir*, **10**, 1971 (1994).
(3) W. H. Reinmuth, *J. Phys. Chem.*, **65**, 473 (1961).　(4) D. Acevedo, et al., *Langmuir*, **10**, 1300 (1994).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N12

グラファイトに吸着したアルキルビオロゲンの電気化学挙動

○畑野朱音，岡島武義，北村房男（東京工業大）

Electrochemical Behavior of Alkyl Viologen Adsorbed on Graphite

Akane Hatano, Takeyoshi Okajima, and Fusao Kitamura (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

ビオロゲンは酸化還元反応に伴う鮮やかな色彩変化、優れた電子移動触媒特性を示し、さらに繰り返し耐久性にも優れた化合物である。一方、炭素原子がハニカム状に並んだ単原子シートであるグラフェンは優れた電子的、機械的、光学的特性を持つ新たなナノ材料として注目されている。ビオロゲンとグラフェンを組み合わせることで、鮮明かつフレキシブルな次世代ディスプレイ素子や、高活性な触媒材料などへの応用が期待される。優れた材料の設計指針を得るためには、表面・界面で起きている反応メカニズムを解明することが必要不可欠である。当研究室ではアルキル基を側鎖にもつビオロゲン類が、高配向性熱分解グラファイト（HOPG）の劈開面であるベーサル面に配向吸着することを明らかにしてきた[1]。先行研究ではベーサル面に関する検討しか行われてこなかったが、グラファイトにはベーサル面に対して垂直なエッジ面が存在する。グラフェンはベーサル面だけでなく、エッジ面の性質も含む材料であるため、各々の面に対するビオロゲンの反応性の違いを理解する必要がある。そこで本研究では、グラファイト電極におけるビオロゲンの電気化学特性について検討を行った。

２．実験

作用極にベーサル面、あるいはエッジ面が露出した HOPG 電極（市販品）、補助電極に白金線、参照電極に KCl 飽和の Ag | AgCl 電極を用いた三電極系で電気化学測定を行った。各 HOPG 電極は、まずラッピングフィルム（12 および 3 μm）で表面を研磨し、Milli-Q 水中で超音波洗浄を行った。その後、ベーサル面に関してはスコッチテープを用いて表面層を剥離してから電気化学的前処理を施した。0.1 M KBr を支持電解質として、各 HOPG 電極におけるビオロゲンの電気化学挙動を主に CV 法を用いて検討した。測定溶液はあらかじめアルゴンガスにて十分に脱気し、測定もアルゴン雰囲気下で行った。全ての測定は室温にて行った。

３．結果および考察

Fig.1 に 1 mM のヘプチルビオロゲン（HV）を含む 0.1 M KBr 水溶液中における HOPG のベーサル面電極およびエッジ面電極のサイクリックボルタモグラム（CV）を示す。両電極とも二対の酸化還元電流ピークが観測された。-0.5 V 付近の酸化還元波は HV のジカチオン、ラジカルカチオン間の一電子反応に対応し、還元体のバルク析出が起こる。また、-0.3 V 付近の一対のピークはビオロゲンの単分子層吸着種の一電子反応に起因している[1]。ベーサル面において観察された挙動は、先行研究の結果と一致していることが確認された。一方でエッジ面の場合、単分子層吸着種に起因する酸化還元波は、ベーサル面と比較して電気量はおよそ 40 倍も大きいことが明らかになった。これは、ベーサル面とエッジ面では電極表面の構造が大きく異なることに起因するものと考えられる。エッジ面ではグラファイトの層間までビオロゲン分子が入り込むことが可能なため、より多くのビオロゲンが電極表面に単分子層吸着し、このような応答を示したと考えられる。

講演では、さらに吸着挙動の濃度依存性、走査速度依存性等を検討した結果についても報告する予定である。

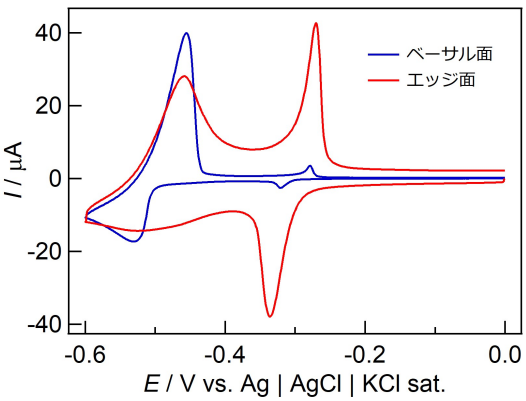


Fig.1 Cyclic voltammograms of HOPG electrode in aqueous 0.1 M KBr solution containing 1 mM HV. Sweep rate was 0.1 V s^{-1}.

(1) K. Arihara, F. Kitamura, N. Nukanobu, T. Ohsaka and K.Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, **473**, 138 (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N13

特異吸着アニオン及びアニオン性 SAM との静電的相互作用による ビオロゲン類の高感度検出

◯西山勝彦[1], 園田涼[2], 中山晴菜[2], 鶴田敬祐[2], 吉本惣一郎[1]
（熊大院先端科学[1], 熊大院自然科学[2]）

Highly Sensitive Detection of Viologens Using Electrostatic Interaction with Specific Adsorbed Anion or Anionic SAMs

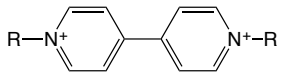
K. Nishiyama[1], R. Sonoda[2], H. Nakayama[2], K. Tsuruta[2], S. Yoshimoto[1]
(Faculty of Adv. Sci. & Tech.[1] and Graduate School of Sci. & Tech.[2], of Kumamoto Univ.)

１．目的

メチルビオロゲン(MV)は 1965 年に開発された除草剤の主成分であり、現在でも販売され広く使用されている。MV は人体に対して強い中毒作用があり、国内でも 12 人の犠牲者が出ている。解毒が困難で中毒経過が悲惨であることから MV の高感度の検出法の開発が求められているが、これまでに報告されている電気化学的検出法[1, 2]では、検出感度はそれほど高くない。我々は近年、単結晶上に吸着した特異吸着アニオンと MV の静電的な相互作用を用いた高感度検出に関して報告した。[3] 本研究では MV の誘導体の検出メカニズムに関して詳細に報告すると共に末端にスルホン基を有する SAM を用いた場合の MV の検出に関しても報告する。

２．実験

用いたビオロゲン誘導体の構造を Fig. 1 に示した。MV 及び PhV は市販品をそのまま使用した。EV 及 HV はイオン交換により、カウンターアニオンを Br から Cl に交換して使用した。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。メルカプトエタンスルホン酸(MES)およびメルカプトプロピルスルホン酸(MPS)を用いて末端にスルホン基を有する SAM を蒸着金薄膜電極上に作製した。対極には白金、基準電極には標準水素電極を使用した。電気化学測定にはサイクリックボルタンメトリー(CV)およびクロノアンペロメトリー(CA)を用いた



R=Me(MV), Et(EV), Heptyl(HV), Ph(PhV)

Fig. 1 Chemical structures of viologens used.

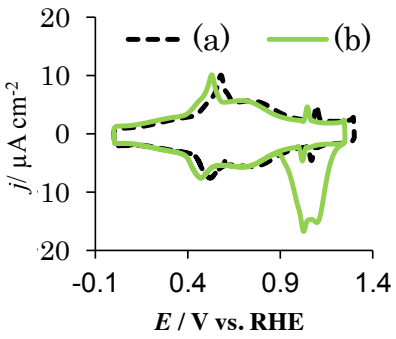


Fig. 2. CVs pf (a) 0.05 M H_2SO_4 and (b) 0.05 M 0.05 M H_2SO_4 + MV at Au(111). Scan rate : 50 mV s^{-1}

３．結果および考察

Fig.2 に Au(111)電極上の 0.05 M H_2SO_4 及び 0.05 M H_2SO_4 + 1 pM MV の CV を示した。1 pM の MV を含む場合では 1.25V で 30 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 1.25 V における保持時間と MV の濃度に依存したが 2nd scan では還元波が確認されなかった。1.2 V では Au(111)電極表面に硫酸水素イオンが吸着し、高配向硫酸水素イオン層を形成することが知られている。[4] MV はこの電位領域ではジカチオンであり電極表面の硫酸水素イオン層との静電的相互作用により吸着したと考えられる。その後ネガティブ方向の scan 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。MV 以外のビオロゲン誘導体についても Fig. 2 と同様の実験を行い、還元電流が観測された検出限界を Table 1 に示した。本手法では他の誘導体も比較的低濃度まで検知可能であるが、MV の検出限界は 1 pM と極めて低濃度であり、この応答が極めて分子構造に依存する反応であることが示された。一方、末端にスルホン基を有する MES 及び MPS SAM/Au 電極では現時点では単結晶電極で観測されたこのような現象は現時点では観測されていない。

Table 1 Detection limit of viologens

Viologens	MV	EV	HV	PhV
Detection limit	1 pM	10 nM	1nM	10 nM

参考文献

(1) H. C. Chang, T. J. Cheng, R. J. Chen, *Electroanalysis* 10(1998)1275.
(2) L. Mao, J. Jin, L. n. Song, K. Yamamoto, L. Jin, *Electroanalysis* 11(1999)499.
(3) K.Tsuruta, S.Yoshimoto, and K.Nishiyama. 2017 電気化学会要旨集 2H12.
(4) K. Sato, S. Yoshimoto, J. Inukai, and K. Itaya, *Electrochem. Commun*. 8 (2006) 724.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N14

ビオロゲンを電気化学プローブとした Nafion 膜のミクロ構造および膜厚依存性解明へのアプローチ

○綾部達也，相樂隆正（長崎大院工）

An Approach to Clarification of Thickness Dependent Micro Structure of Nafion Film using Viologen as Electrochemical Molecule Probe

Tatsuya Ayabe, Takamasa Sagara (Nagasaki Univ.)

１．目的

固体高分子型燃料電池などで安定な電解質膜として広く用いられている Nafion 膜のミクロ構造に関し、X 線小角散乱データなどから、様々な構造モデルが提案されており [1]、階層構造をもつことが報告されている [2]。加えて Nafion ミクロ構造が膜厚に依存することが指摘されている [3]。Nafion 膜の構造モデルの多くは分光学的データに基づくが、実際の Nafion 膜内ミクロ化学環境の理解には redox 種をプローブとした電気化学的アプローチが特に有効である。水和した Nafion 膜中には、フルオロアルキル鎖（Rf 鎖）相、イオンチャネルクラスター・ネットワーク水相に加え、Rf 鎖＋エーテル部位の共存中間相の三つの領域が存在するものと想定できる [4] が、反応種の挙動と各領域の物性との関係の把握が課題となっている。

本研究では、スルホン基サイトとだけでなく、Rf 鎖領域とも同時に親和的相互作用するプローブとして、右下に示す化合物 **1** (*N*,*N*'-di(1H,1H,2H,2H-perfluorobutyl)-4,4'-bipyridinium dichloride)を合成し、２つの厚みの Nafion 膜中での挙動を電気化学的及び分光学的手法で精査した。

２．実験

Nafion 膜を金多結晶電極にキャスト法により被覆し、**1** や種々の viologen 化合物を溶解した KCl 水溶液中に浸漬して、サイクリックボルタモグラム（CV）の時間変化や電位変調可視反射分光応答を、Ag/AgCl(sat-KCl) 参照極を用い、室温で測定した。作製した膜の膜厚は 1 μm および 56 nm であった。

３．結果および考察

Fig. 1 の上段に、膜厚 1 μm の Nafion 膜修飾電極上における **1**（500 μM）の CV の時間変化を示す。電極浸漬後 10 分後までは redox 電流は増加し続け、準可逆な応答を与えた。その後は、応答が減衰して可逆性が低下し続け、720 分で非可逆な定常応答に達した。対照的に、参照化合物 dibutyl viologen は、30 分以降は経時変化がほとんどない拡散律速応答を与えた。

Fig. 1 の下段に、膜厚 56 nm の Nafion 膜修飾電極上における **1**（500 μM）の CV の時間変化を示す。時間とともに電流値は減少したが、膜厚 1 μm の応答のように、反応が非可逆になることはなかった。また温度に敏感に反応量が変化する傾向がみられた。

Nafion 中で、**1** はイオン間相互作用でイオンチャンネルに取り込まれると同時に、Nafion の中間相とも不可逆的に相互作用して動きが制限され、自らの物質移動過程を阻害していると推定できる。また、Nafion 膜厚によって水溶液側から電極表面まで届いていないデッドエンドと呼ばれるイオンチャネルが存在する [5]。デッドエンド内の FC4VFC4 は膜の構造変化に寄与するが電気化学応答に寄与しない。デッドエンドの割合は膜厚が厚くなると増えると考えられ、膜厚の相違による応答の差異は、デッドエンドの数密度とそれに入る FC4VFC4 が及ぼす効果の膜厚による違いよるものであると仮説を立てられる。内部の構造を精査するため、分光電気化学的検討を進めている。

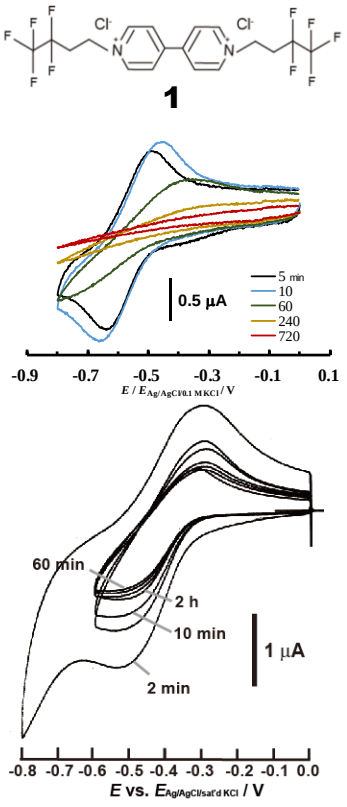


Fig. 1. CVs of a Nafion film-modified Au electrode (0.02 cm^2) in 0.5 mM **1** + 0.1 M KCl solution with film thicknesses of 1 μm (*upper*) and 56 nm (*lower*).

4. 参考文献：[1] K. A. Mauritz *et. al.*, *Chem. Rev*. **2004**, *104*, 4535. [2] S. C. DeCaluwe *et. al.*, *Nano Energy*, **2018**, *46*, 91. [3] S. A. Eastman, *et. al.*, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 7920. [4] M. Inaba, *et. al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*, 706 and references therein. [5] A. M. Barnes, *et. al. J. Phys. Chem. B.*, **2018**, *122*, 1289.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション5（一般講演6）

2018年9月25日(火) 14:00 〜 14:15 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[1N15] 酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応

○桑原 彬任[1]、神谷 和秀[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学）

14:00 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

1N15

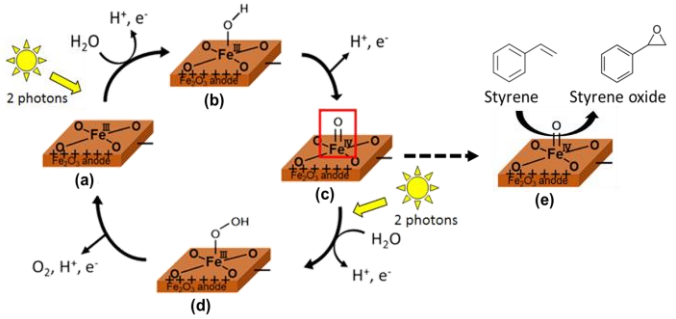
酸化鉄半導体電極による炭化水素の光酸化反応

○桑原彬任 [1]，神谷和秀 [1]，原田隆史 [1]，中西周次 [1]（大阪大 [1]）

Photoelectrochemical oxidation of hydrocarbon on hematite semiconductors
Akito Kuwabara,[1] Kazuhide Kamiya,[1] Takashi Harada,[1] and Shuji Nakanishi[1] (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炭化水素選択酸化反応を進行させることから大きな注目を集めている．最近、このフェリルオキソ種が酸化鉄(α-Fe_2O_3)半導体電極上での水の光酸化反応によって生成することが報告された [1]．この光生成したフェリルオキソ種を炭化水素の選択酸化反応へと応用できれば、太陽エネルギーを利用した新しい物質変換系構築の観点から大変興味深い．しかし、実際に炭化水素酸化反応に用いられた例はなく、競合反応である酸素発生反応との選択性なども明らかになっていない．そこで本研究では、太陽エネルギーを利用した高効率な炭化水素酸化系の構築に向けて、酸化鉄半導体電極上で光生成したフェリルオキソ種の炭化水素との反応性の光強度依存性について検証した．



Scheme 1. Expected pathway for the photoelectrochemical oxidation of styrene on hematite semiconductors

2．実験

酸化鉄半導体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]．フェリルオキソ種によって選択的に進行することが知られているスチレンのエポキシ化をモデル反応として用いた [3]．水銀キセノンランプを用いてリン酸緩衝液中(pH=7)で定電位光電解を行い、反応生成物は高速液体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

Figure 1a に光照射下における酸化鉄半導体電極のリニアスイープボルタンメトリーを示す．光強度に依存して、水の酸化に帰属される電流が+0.4 V vs. Ag/AgCl より増大することが確認された．続いて、電解質に 3 mM のスチレンを加え、+0.8 V の定電位電解を行った．Figure 1b に酸化生成物であるスチレンオキシドの経時変化を示す．光照射下においてのみスチレンオキシドの増加が確認された．水の 2 電子光酸化反応で生成したフェリルオキソ種が、スチレンのエポキシ化反応を進行させたと考えられる(c-e in Scheme 1)．さらに、各光強度におけるスチレンの光エポキシ化反応のファラデー効率を算出したところ、光強度が 50 mW cm^{-2} の場合は 0.40 %であったのに対し、5 mW cm^{-2} の場合は 0.73 %となった．この結果は、競合反応である酸素発生に対する炭化水素酸化反応の選択性が、弱光下では向上することを示している．

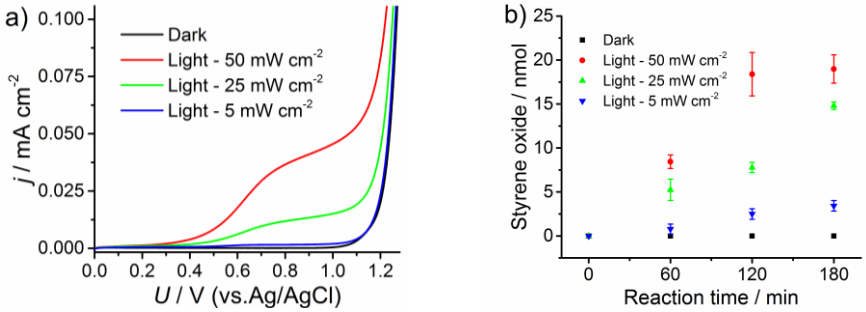


Figure 1. (a) Polarization curves of hematite semiconductors measured in 0.1 M phosphate buffer (pH=7) in the dark and under several illumination intensities. (b) Changes in a styrene oxide concentrations as a function of time under several illumination intensities : 3 mM styrene in 0.1 M phosphate buffer (pH=7), +0.8 V vs. Ag/AgCl

(1) O Zandi and T W. Hamman, *Nat. Chem.* **8**, 778-783 (2016). (2) L. Xi *et al.*, *Chem. Sci.* **4**, 164-169 (2013).
(3) J A. Fruetel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6987-6993 (1992).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション7（特別講演1）

2018年9月25日(火) 14:15 〜 15:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[1N16] 有機半導体 p-n接合体光触媒の高効率化

○長井 圭治[1]、Mohd-Fairus Ahmad[1]、阿部 敏之[2] （1. 東京工業大学、2. 弘前大学）

14:15 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

1N16

有機半導体 p-n 接合体光触媒の高効率化

○長井圭治[1]，Mohd-Fairus Ahmad[1]，阿部敏之[2]（東工大[1]，弘前大[2]）

Organic Semiconductor p-n junction toward Highly Efficient Photocatalysis

Keiji Nagai,[1] Mohd-Fairus Ahmad,[1] and Toshiyuki Abe[2] (Tokyo Tech.,[1] Hirosaki Univ.[2])

1．目的

本研究は、有機分子結晶の光誘起酸化還元を反応速度、酸化還元電位の両面から高効率に起こさせて、光触媒として利用することを目的としている。電極表面を単一分子層で修飾する場合に比べて、ナノ結晶では、1）光吸収効率、2）吸収後のエネルギー移動速度の速さによる高効率化が期待できる。さらに、p-n 接合体とすることにより、3）電荷分離効率が高まり、4）再結合の抑制も起こる。一方で、p-n 接合体では電荷分離時にエネルギーロスが生じてしまう（右図矢印部分）という欠点がある。本講演ではこうした欠点の克服による高効率化の試みとして、マイクロ構造の制御による酸化力の獲得ほかについて述べつつ、総合的な高効率化の方法を議論したい。

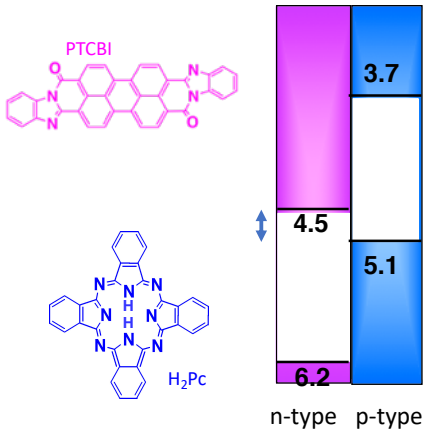


Fig. 1 potential diagram of PTCBI and H2Pc

2．実験

典型的な有機 n 型半導体として、ペリレンテトラカルボン酸ビスイミダゾール(PTCBI)、フラーレン(C_{60})を、p 型半導体には酸化助触媒を兼ねるフタロシアニン（金属置換および無置換）を用いた。ITO または Au 電極上に、抵抗加熱真空蒸着法により、膜厚 50 nm づつの積層を行った。電極をもちいて、ケルビン力プローブ顕微鏡を用いて接触電位差を測定した。また、ポテンショスタットを用いて電流電位曲線を測定した。光照射は、LED を直接、もしくはハロゲンランプを単色化させておこなった。典型的な光照射強度は 1mW/cm^2 である。

3．結果および考察

p-n 接合体を積層することにより、単層とは異なる接触電位差が観測され、従来知られる p-n 界面における電位差の発生とつじつまの合う結果となった。n 型の上にマスクを用いて部分的に p 型を積層すると、Fig. 2 のように面内に二層（左上）と n 単層(右下)が結合する形態が得られた。このケルビン力プローブ顕微鏡による接触電位差図は(c) のようであり、青色に見えるような 0.1V 程度プラス側にシフトした領域が 5 ミクロン幅に渡って観察された。これは、n 型半導体を C_{60} に変えた場合や、基板を Au に変えた場合にも同様に観察された。また、逆に積層した場合 (p の上に n) では観察されなかった。

このような正の電位は、酸化反応の発生に有用と考えられる。これを検証する目的で、ドット状に二層のドットが並ぶ電極を別途作成し、それを用いて、暗時および光照射時における電流電位測定を行った。この結果、可視光照射のみアノード電流の発生がおこり、またアノード電流の発生閾電位はドット電極の卑側に 0.1 V シフトした。この結果は、実際に酸化力が高まることを示している。さらに、電極を用いず（無バイアス）に酢酸の CO2 への酸化分解を定量したところ、量子収率の向上がみられた。以上の結果はミクロンサイズの構造制御により、電位利得ロスを減らすことができたと捉えることができる。

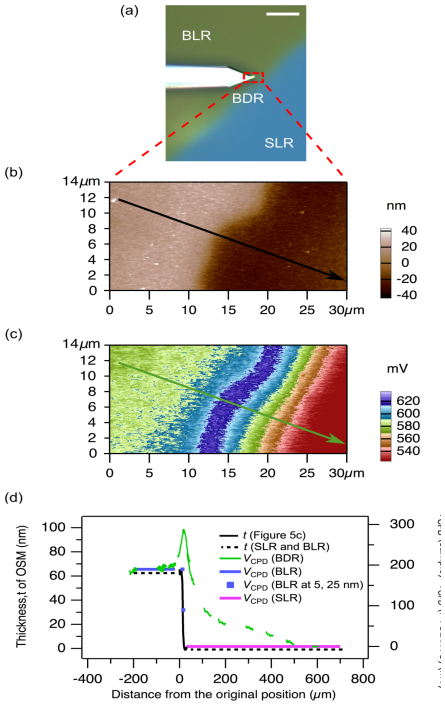


Fig. 2 a) optical image of p/n border with Kelvin probe tip, b) AFM image at the border, c) Kelvin probe microscopic image at the border, d) zoom-outed image around p-n border.

(1) M.-F. Ahmad, M. Suzuki, T. Abe, K. Nagai, *NPG Asia Mater.*, (2018). DOI 10.1038/s41427-018-0058

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション8（一般講演7）

2018年9月25日(火) 15:00 〜 16:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[1N17] 水からの高効率な過酸化水素生成を目指した金属酸化物修飾電極の開発

○宮瀬 雄太[1,2]、井口 翔之[2]、三石 雄悟[2]、郡司 天博[1]、佐山 和弘[1,2] （1. 東京理科大学、2. 産業技術総合研究所）

15:00 〜 15:15

[1N18] 電解法による Pd-Co二元触媒の作製と酸素還元特性

○籠宮 拓[1]、岡島 武義[1]、北村 房男[1] （1. 東京工業大学）

15:15 〜 15:30

[1N19] Coドープした電解二酸化マンガンの酸素反応に対するバイファンクショナル性

○猪原 大二郎[1]、森井 圭[1]、中山 雅晴[1]、藤井 康浩[2] （1. 山口大学大学院、2. 東ソー（株）無機材料研）

15:30 〜 15:45

[1N20] Pd系金属間化合物ナノ粒子の電極触媒活性

○郡司 貴雄[1,2]、Noh Seung[3]、安藤 風馬[2]、Byungchan Han[3]、大坂 武男[2]、田邉 豊和[2]、松本 太[2] （1. 電気通信大学、2. 神奈川大学、3. Yonsei University）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1N17

水からの高効率な過酸化水素生成を目指した金属酸化物修飾電極の開発

○宮瀬雄太[1,2]，井口翔之[2]，三石雄悟[2]，郡司天博[1]，佐山和弘[1,2]（東理大[1]，産総研[2]）

Development of metal oxide modified electrode for efficient H_2O_2 production from H_2O

Yuta Miyase,[1] Shoji Iguchi,[2] Yugo Miseki,[2] Takahiro Gunji[1] and Kazuhiro Sayama[1,2] (Tokyo Univ. of Sci.,[1] AIST[2])

１．目的

CO_2 還元反応や水分解による水素生成反応に対するアノード反応として、水の 4 電子酸化による酸素生成反応はこれまで盛んに研究されてきた。しかし、水の 2 電子酸化による過酸化水素生成・蓄積反応に関する報告例はほとんどないのが現状である。これは、アノード上で過酸化水素生成反応の競争反応である水からの酸素生成反応が過酸化水素生成反応よりも優先的に進行すること、また生成した過酸化水素がアノード上で逐次酸化分解してしまうことに起因する。これに対して、当研究室では炭酸水素イオンを添加した電解液中において Al_2O_3 修飾した $BiVO_4$ 光電極を用いて反応することで酸化的に過酸化水素を生成できることを見出した。[1] また、FTO 電極に対してそれぞれの金属酸化物を表面修飾した $BiVO_4$/FTO、Al_2O_3/FTO 電極上では、暗所下の電解反応においても効率的に過酸化水素が生成できることも明らかにしてきた。[2] しかし、FTO 電極に対してこれらの金属酸化物を表面修飾した際の過酸化水素生成量向上の要因は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、暗所下の反応におけるそれぞれの金属酸化物の表面修飾効果を検討した。

２．実験

$BiVO_4$/FTO、Al_2O_3/FTO 電極はそれぞれ MOD(Metal organic decomposition)法を用いて調製した。$BiVO_4$, Al_2O_3 層は Symetrix 社製の金属酸化物の塗布材料を用いて 0.1 M の前駆体溶液を調製し、FTO 上にスピンコートにより塗布・焼成することで調製した。電極反応はアノード室とカソード室を Nafion 膜で仕切った二室セル中において白金カソードを用いた二極式により行った。また、電解液として 0.5 M $KHCO_3$ 水溶液(35 mL)を用いて 2.0 mA の一定電流下で反応を行った。酸化生成物としてアノード室内に生成した過酸化水素は Fe^{2+}の水溶液を用いた比色法により定量を行った。

３．結果および考察

各種電極上における過酸化水素生成のファラデー効率の経時間変化を図 1 に示す。FTO 電極に対して $BiVO_4$、Al_2O_3 をそれぞれ修飾することで過酸化水素生成量(Q = 1.8 C)は 2.38 μmol, 2.07 μmol（ファラデー効率: 26%, 22%）と未修飾の FTO 電極(35 μM, ファラデー効率: 13%)と比較して大きく向上した。また、未修飾の FTO 電極上における過酸化水素生成のファラデー効率は、初期(Q = 0.05 C)の過酸化水素生成量が 47%であったものの、生成した過酸化水素の逐次的な分解反応の影響により経時的に低下した。これに対して、$BiVO_4$/FTO 電極では、初期のファラデー効率が 95%となった。この結果より、$BiVO_4$ 修飾は電極上における水からの酸素生成反応を抑制していることが示唆された。また、Al_2O_3/FTO 電極のファラデー効率は、初期が 53%と高くないものの、経時的なファラデー効率の低下が小さいことがわかった。これは、Al_2O_3 修飾が生成した過酸化水素の逐次的な酸化分解を抑制したためであると考えられる。そこで、これらのように修飾効果の挙動が異なる金属酸化物を積層化させた Al_2O_3/$BiVO_4$/FTO 電極を作製し、過酸化水素生成を検討した。その結果、過酸化水素生成量は 3.85 μmol（ファラデー効率: 41%）とこれまでの $BiVO_4$/FTO, Al_2O_3/FTO 電極と比較して飛躍的に向上した。また、この時の初期のファラデー効率は 97%に達した上に、経時的なファラデー効率の低下も $BiVO_4$/FTO 電極と比較して大きく抑制できることを見出した。これらの結果から、修飾した Al_2O_3, $BiVO_4$ の修飾効果が複合したことで過酸化水素生成量が飛躍的に向上したと考えられる。

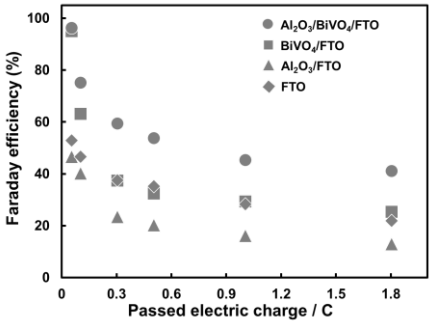


図 1 過酸化水素生成の経時変化

(1) K. Fuku, Y. Miyase, Y. Miseki, T. Gunji and K. Sayama, *RSC Adv.*, **7**, 47619 (2017).
(2) K. Fuku, Y. Miyase, Y. Miseki, T. Gunji and K. Sayama, *Chemistry Select*, **1**, 5721 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N18

電解法による Pd-Co 二元触媒の作製と酸素還元特性

○籠宮 拓，岡島 武義，北村 房男（東京工業大）

Preparation of Pd-Co binary catalyst by electroreduction process and its activity for oxygen reduction reaction

Taku Kagomiya, Takeyoshi Okajima, and Fusao Kitamura (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

近年、自動車や家庭用電源への利用が進められている固体高分子形燃料電池(PEFC)は、他のタイプの燃料電池に比べて低温で作動することから電極反応が進行しにくく、特にカソードでの酸素還元反応(ORR)がネックとなっている。現在、電極触媒には稀少かつ高価な白金(Pt)が使用されているが、同電池のさらなる普及のためには Pt に代わる安価で高活性な電極触媒の開発が求められている。本研究では、簡便かつ省エネルギーで触媒合成が可能な電解析出法を用いて、白金と類似の性質を持つ Pd と、触媒活性・耐久性向上を目的にコバルト(Co)[1] とを合金化させた Pd-Co 二元触媒の作製を試みた。作製した Pd-Co 触媒の酸素還元反応(ORR)活性と耐久性を調べ、Pd 単味の場合との比較を行った。

２．実験

0.1 M KCl を支持電解質とした水溶液中に市販の $PdCl_2$ と $CoCl_2・6H_2O$ を任意の濃度で溶解させ、電解浴を調製した。作用極にはアルミナ粉で機械的研磨、および電気化学的前処理を行ったグラッシーカーボン(GC)電極(d = 6 mm)、補助電極には Pt 線、参照電極には Ag | AgCl | KCl sat.を用いた。GC 電極を 400 rpm で回転させながら、電位ステップ法(Ar 飽和下、-0.8 V、300 s)を用いて Pd および Co を同時に電析した。得られた Pd-Co/GC は 0.1 M $HClO_4$ 中でサイクリックボリタンメトリー(CV)と回転電極測定(RDEV)を行うことで、ORR 特性を評価した。触媒の耐久性は電位サイクル試験(O_2 飽和下、0.3 – 0.75 V、900 rpm、100 cycle)で評価した。また、触媒の表面分析を X 線光電分光法(XPS)により行った。

３．結果および考察

図 1 は、電解浴中の Pd と Co の組成比を 1:1、1:2 として作製した触媒（それぞれ 1Pd-1Co、1Pd-2Co と表記）、さらに Pd だけを電析させた GC 電極について得られた対流ボルタモグラムを比較したものである。電流値が-0.25 mA に達する電位を $E_{on\text{-}set}$ として ORR 活性を評価したところ、電解液中の Co 比率が増えるほど $E_{on\text{-}set}$ は正となり、優れた ORR 活性を示すことがわかった (図 2 の 1st cycle 参照)。

図 2 には、電位サイクル試験における 1st cycle と 100th cycle の $E_{on\text{-}set}$ の変化を示している。この結果より、試験前後での $E_{on\text{-}set}$ の変化は 1Pd-2Co/GC で最も小さくなった。一方で、Co を含まない Pd/GC の $E_{on\text{-}set}$ の変化は最も大きくなったことから、Co の有無が ORR 活性、および耐久性に大きく寄与していることが示唆された。

また、1Pd-1Co および 1Pd-2Co 表面の元素組成比を XPS で調べたところ、それぞれ Pd:Co = 98:2 および 92:8 となったことから、電解液の組成を変えることにより Pd と Co の組成比をコントロールできることが明らかとなった。

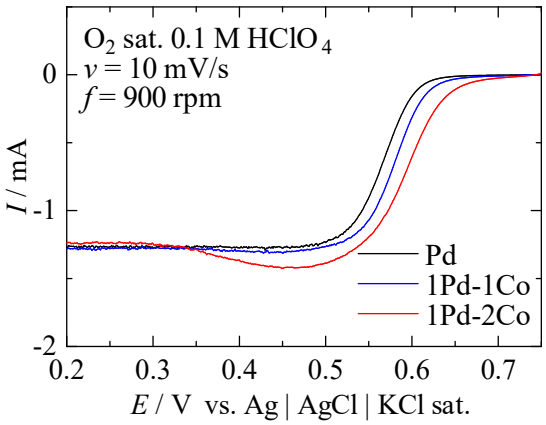


Fig.1 ORR polarization curves of the prepared catalysts.

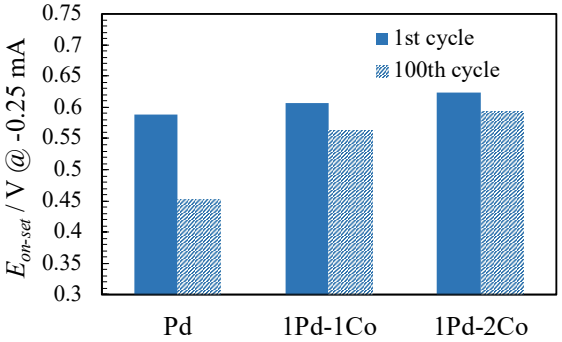


Fig.2 ORR durability of the prepared catalysts.

(1) O. Savadogo, K.Lee, and K. Oishi, *Electrochem Commun.* **6**, 105-109. (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N19

Co ドープした電解二酸化マンガンの酸素反応に対するバイファンクショナル性

○猪原大二郎[1]，森井圭[1]，中山雅晴[1]，藤井康浩[2]（山口大院[1]，東ソー[2]）

Bifunctional Performance toward Oxygen Reactions of Electrolytic Manganese Dioxide Doped with Co
Daijiro Inohara,[1] Kei Morii,[1] Masaharu Nakayama,[1] and Yasuhiro Fujii (Yamaguchi Univ.,[1] Tosoh Corp.[2])

1．目的　酸素還元反応(ORR)と酸素発生反応(OER)に対して高い活性を示すバイファンクショナル触媒の探索が可逆な金属(特に亜鉛)－空気電池の開発における重要課題である。非白金電極触媒の中で，二酸化マンガンの ORR は活発に研究されてきた[1]。工業的に生産されている電解二酸化マンガン(EMD)はγ型の結晶構造を有し，一次電池の正極材料として長年使用されてきた。γ-MnO_2 の ORR 活性についてはいくつか報告があるが，MnO_2 は一般に OER 不活性であることが知られている[2]。今回，ヒドラジン存在下で Co(II)イオンと EMD(γ-MnO_2)を接触させることによってγ-MnO_2 構造に Co を導入し，OER および ORR 活性に与える影響を調べた。

2．実験　硫酸コバルト水溶液にヒドラジンを加え 5 min 攪拌した。この液にγ-MnO_2 を加え 30 min 攪拌した。攪拌後，濾過を行い，残渣を水洗，乾燥することで Co-γ-MnO_2 を得た。キャラクタリゼーションは XRD, TEM, XPS により行った。活物質，ナフィオン，導電性カーボンを混錬した後，回転ディスク電極上にキャストした。電気化学試験は酸素飽和した 1.0 M KOH 中で LSV によって行った。OER 測定では酸素の気泡を取り除くため作用極を 1600 rpm で回転させた。ORR 測定では電解液中の溶存酸素濃度を維持するため，電解液表面に酸素ガスをパージした。

3．結果および考察　Fig. 1 は粉末サンプルの XRD パターンである。a はγ-MnO_2 の回折パターンであり，ピークは低角度側からそれぞれ 110, 021，121，221，061 面に帰属される。b は Co とヒドラジンで処理後のγ-MnO_2(Co-γ-MnO_2)である。すべてのピークが低角度側にシフトし，各回折ピークがブロード化した。新たなピーク(例えば，Co 酸化物相)は観察されない。この現象はγ-MnO_2 の LiI 処理によって得られた lithiated γ-MnO_2 について報告されたものと似ており[3]，さらに ICP-AES によって Co が検出されたことからγ-MnO_2 中のトンネルに Co が導入されたと考えられる。

Fig. 2 はγ-MnO_2(a)および Co-γ-MnO_2(b)の OER 測定の結果と対応するターフェルプロットである。Co の導入によって OER 電流は著しく増大し，ターフェル勾配は純粋な Co_3O_4 や Pt/C よりも小さい。Fig. 3 は ORR 応答である。Co-γ-MnO_2 はγ-MnO_2 よりも-1 mA/cm^2 到達時の過電圧が 64 mV 大きく，限界電流はわずかに小さくなった(-3.09→-2.77 mA/cm^2)。またターフェル勾配は 97mV/dec と見積もられた。いずれのパラメーターにおいても純粋な Co_3O_4 よりも ORR 活性は良好である。以上より，Co の導入によってγ-MnO_2 の OER 活性は著しく向上し，Pt/C や純粋な Co_3O_4 よりも高活性であった。一方，ORR において，γ-MnO_2 のトンネルに導入された Co が酸素への電子移動を阻害しないことが分かる。

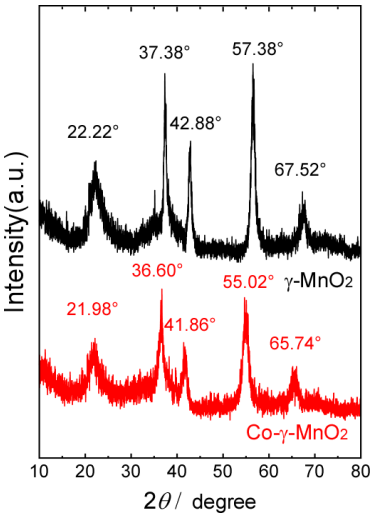


Fig. 1 XRD patterns of γ-MnO_2 before (black) and after (red) being treated with hydrazine and $CoSO_4$.

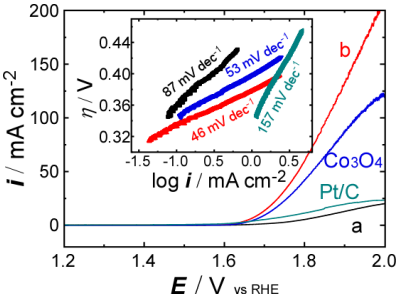


Fig. 2 Anodic LSVs of γ-MnO_2 (a) and Co-γ-MnO_2 (b) taken in 1 M KOH solution at 1600 rpm and the corresponding Tafel plots (inset).

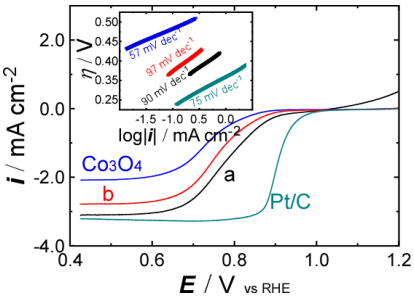


Fig. 3 Cathodic LSVs of γ-MnO_2 (a) and Co-γ-MnO_2 (b) taken in 1 M KOH solution at 1600 rpm and the corresponding Tafel plots (inset).

4．参考文献

(1) Y. L. Cao *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **557**, 127 (2003).
(2) S. L. Suib *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11452 (2014).
(3) R. Kanno *et al.*, *J. Mater. Chem.*,**19**, 800 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N20

Pd 系金属間化合物ナノ粒子の電極触媒活性

○郡司 貴雄[1,2]、Noh Seung[3]、安藤 風馬[2]、Byungchan Han[3]、大坂 武男[2]、田邉 豊和[2]、松本 太[2]
(電気通信大学[1]、神奈川大学[2]、延世大学[3])

Electrocatalytic Activity of Pd-based Ordered Intermetallic Compounds
Takao Gunji,[1,2] Seung Noh,[3] Fuma Ando,[2] Han Byungchan,[3] Takeo Ohsaka,[2] Toyokazu Tanabe,[2] Futoshi Matsumoto[2]
(The University of Electro-Communications,[1] Kanagawa University,[2] Yonsei University[3])

１．目的

近年、我々は電極触媒の結晶構造、電子状態のファクターから、理論計算を取り入れ、燃料電池用触媒として種々のパラジウム(Pd)系金属間化合物(規則合金)の創生に着手している[1-3]。例えば Pd と鉛(Pb)の金属間化合物はギ酸(FA)の酸化反応に関して非常に高い触媒活性を示し[1]、またコアシェル金属間化合物 $PdCu_3$ では酸性水溶液中の酸素還元反応(ORR)において、白金(Pt)と同等程度の触媒性能を持つ可能性を示した[2]。本講演では Pd 系金属間化合物ナノ粒子の合成および、得られた電極触媒の表面構造、電子状態と電極反応に関する触媒活性の相関性ついて、我々の最近の研究成果を報告する。

２．実験

Pd 系金属間化合物ナノ粒子の合成はポリオール法で合成した。例えば Pd-Cu ではエチレングリコールを還元剤と溶媒として使用し、前駆体である $Pd(CH_3COO)_2$ と Cu acethyl acetate、担体であるカーボンブラック(CB)を混合させ攪拌した。その後塩基性下でマイクロ波を照射し、懸濁液をメタノールで 3 回洗浄し、一晩真空下で乾燥させた。得られた粉末触媒を Ar 雰囲気下、700 °C でアニール処理を施し、電極触媒とした。電極触媒性能については回転電極(RDE)を用いサイクリックボルタンメトリーで評価した。

３．結果および考察

Figure 1 にギ酸の酸化反応に関するボルタモグラムを示す。Pt のボルタモグラムを観察すると、0.3 および 0.8 V 付近に酸化ピークが観察された。これはギ酸が二酸化炭素に直接酸化する反応と、ギ酸の脱水反応を経て生じた CO の酸化反応が競合して起きていることを示している。一方で Pd および合成した金属間化合物 Pd_3Pb 触媒に関しては、ギ酸の直接酸化が主反応として起きており、金属間化合物 Pd_3Pb に関しては、Pd 単体と比較して、約 2 倍の触媒活性の向上が確認でき、さらに、CO の被毒(CO の酸化ピーク)も観察されなかった。Figure 2 には Pd および合成した触媒 $PdCu_3$ の ORR における触媒活性に関するボルタモグラムを示す。Pd/CB の場合、ORR に関する Onset potential(開始電位)が 0.84 V から観察されているのに対し、$PdCu_3$/CB では 0.95 V から観察され、Pd に Cu を添加したことによって、ORR 活性が大幅に向上した結果を示した。講演会ではこれら金属間化合物の表面構造と触媒活性の関係などについても詳しく報告する。

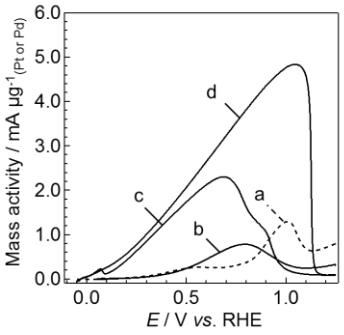


Figure 1 Voltammograms for FA electrooxidation over (a) Pt/CB, (b) Pt-Ru/CB, (c) Pd/CB and (d) Pd_3Pb/CB in 0.1 M $HClO_4$ + 0.5 M FA.

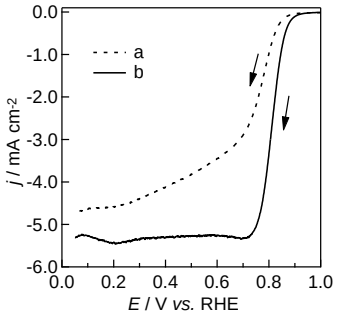


Figure 2 RDE voltammograms for ORR in oxygen-saturated 0.1 M $HClO_4$ aqueous solution 1600 rpm on (a) Pd/CB and (b) $PdCu_3$/CB.

参考文献

[1] T. Gunji, S. H. Noh, T. Tanabe, B. Han, C. Y. Nien, T. Ohsaka, and Futoshi Matsumoto *Chem. Mater.* **29**, 2906 (2017).
[2] T. Gunji, S. H. Noh, F. Ando, T. Tanabe, B. Han, T. Ohsaka, and Futoshi Matsumoto *J. Mater. Chem. A* (Accepted, DOI: 10.1039/C8TA03233E)
[3] T. Gunji, R. H. Wakabayashi, S. H. Noh, B. Han, F. Matsumoto, F. J. DiSalvo, and H. D. Abruña *Electrochim. Acta* **283**, 1045 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション9（一般講演8）

2018年9月25日(火) 16:00 ～ 17:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[1N21] Photoelectron Spectroscopic Studies of Immersed Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers on Au

○ウォン レイモンド[1]、横田 泰之[1]、脇坂 暢[2]、犬飼 潤治[3]、金 有洙[1] （1. 理化学研究所、2. 富山県立大学、3. 山梨大学）

16:00 ～ 16:15

[1N22] 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(3)

○安藤 風馬[1]、田邉 豊和[1]、郡司 貴雄[1]、金子 信吾[1]、大坂 武男[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

16:15 ～ 16:30

[1N23] 酸素発生反応のための金クラスター担持 LDHナノシートにおける電極触媒特性

○北野 翔[1]、山内 美穂[1] （1. 九州大学）

16:30 ～ 16:45

[1N24] 塩化物イオン存在下での金属酸化物および複合酸化物の塩素/酸素発生特性

○岡田 拓弥[1]、上田 祐司[1]、小早川 民江[1]、阿部 光[1,2]、若林 徹[2]、中山 雅晴[1] （1. 山口大学大学院創成科学研究科、2. 株式会社ナカボーテック）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1N21

Photoelectron Spectroscopic Studies of Immersed Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers on Au

○ウォン レイモンド (PD, raymond.wong@riken.jp)[1]，横田 泰之[1]，脇坂 暢[2], 犬飼 潤治[3], 金 有洙[1]（理化学研究所[1]，富山県立大学[2], 山梨大学[3]）

Raymond Wong,[1] Yasuyuki Yokota,[1] Mitsuru Wakisaka[2], Junji Inukai[3] and Yousoo Kim[1] (RIKEN[1], Toyama Prefectural University[2], University of Yamanashi[3])

1．目的

The detailed knowledge of interfacial charge transfer at electroactive surfaces is critical to rational design and performance characteristics of bio(chemical) sensors, molecular electronics, actuators and energy storage/conversion devices. To address this, models system such as ferrocene-terminated alkanethiol self-assembled monolayers (Fc SAM) are actively investigated owing to their practical significance and versatility with structural modifications. Here, we provide details regarding the redox-dependent electronic and interfacial structures of Fc SAM immersed in aqueous solutions.[1] We aim to understand these redox-dependencies, since an alteration of the redox state will invariably change the interfacial structure with respect to the double layer, interactions with the electrolyte and work function. Further motivation comes from the lack of correlation amongst studies between the observed electrochemical behavior and the changes with the electronic structure, which can be addressed as we will show here with photoelectron spectroscopic methods.[2]

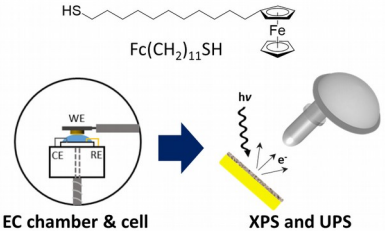


Figure 1 EC chamber combined with XPS/UPS used to examine ferrocene-terminated SAM on Au.

2．実験

We employ X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy combined with an electrochemical cell (EC-XPS/UPS) which allows us to electrochemically control the Fc SAM redox state and spectroscopically probe the redox-induced changes.[2,3] As XPS/UPS is an ultra-high vacuum (UHV) technique, EC measurements are performed in a separate EC chamber (Figure 1) under Ar atmosphere which can be subsequently evacuated allowing for transfer to the XPS/UPS analysis chamber.[4] This setup is important as oxidized moieties including ferrocenium (Fc^+) ions are known to decompose upon exposure to O_2 in the ambient.

3．結果および考察

Using the abovementioned approach, we are able to directly observe changes to the Fc/Fc^+ redox center, deduce the occurrence of ion-pairing and also changes in the Fc SAM monolayer orientation and thickness. Moreover, we are able to identify electrolyte dependencies between $NaClO_4$ and $HClO_4$ when probing mixed Fc/Fc^+ states. Oxidation to Fc^+ from UPS shows that a shift of the highest occupied molecular orbital (HOMO) towards higher binding energy along with an increase in work function. The reversibility of our observations is confirmed by reproducibly switching between the Fc/Fc^+ states. Additional details will be provided at the presentation.

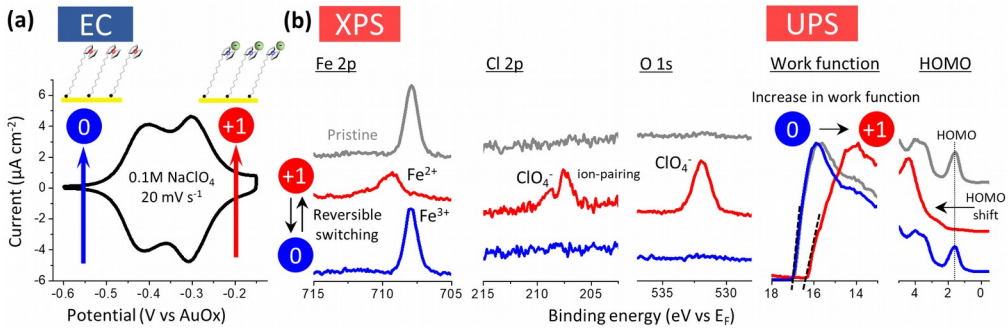


Figure 2 Fc SAM (a) Cyclic voltammogram and, (b) XPS/UPS spectra taken in Fc and Fc^+ states.

(1) K. Uosaki, *Electrochemistry* **12**, 1105 (1999)
(2) R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim, *Submitted*.
(3) M. Wakisaka, S. Mitsui, Y. Hirose, K. Kawashima, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **46**, 23489 (2006)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N22

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(3)

○安藤 風馬，田邉 豊和，郡司 貴雄，金子 信悟，大坂 武男，松本 太
(神奈川大学)

Study on improvement of ORR activity by tuning Pt *d*-band center of Pt-based intermetallic compound nanoparticles on Metal Oxide Support Materials (3)

F. Ando, T. Tanabe, T. Gunji, S. Kaneko, T. Ohsaka, and F. Matsumoto
(Kanagawa University)

１．目的　燃料電池の普及への問題点は、正極側で起こる酸素還元反応(ORR)が白金担持カーボンブラック触媒(Pt/CB)を用いた場合でも、高い過電圧を生じてしまうことである。これまでの研究では、カップスタックカーボンナノチューブ(CSCNT)の表面上に TiO_2 を析出させ、TiO_2 上に Pt を析出させて Pt/TiO_2/CSCNT を合成することで従来の Pt/CB よりも ORR 活性が向上することを明らかにしてきた[1]。また、Pt/TiO_2/CSCNT に第二元素として鉛(Pb)を添加した触媒では、電位を掃引することで Pb が溶出し、それに伴って活性に変化が起こり ORR 活性と Pt の *d*-band センターの間に火山型の関係が見られることを判明した[2]。これは、Pt-TiO_2 および Pt-Pb 間における電子的相互作用によるものであり、これまでにも ORR 電極触媒活性と Pt の電子状態の相関関係について多くの報告がある[3,4]。そこで、本研究では、Pt および Pt に第二元素 X (X=Pb, Fe, Co)を添加した Pt-X ナノ粒子を CB に担持させ電位を印加することで第二元素を溶出させて Pt との組成比を変化させることによる Pt の 5*d* 軌道の変化と ORR 活性の向上の検討、表面電子状態の評価及び TEM による表面観察を行った。

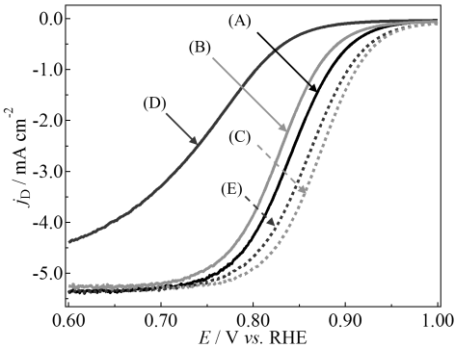


Fig. 1 Linear sweep voltammograms (LSVs) obtained for the ORR with Pt-X/CB in O_2-saturated 0.1 M $HClO_4$ aqueous solution at an electrode rotation rate of 1600 rpm and potential scan rate of 5 mVs^{-1}. (A) Pt/CB, PtFe/CB (B) before and (C) after 1,000 potential cycles, PtCo/CB (D) before and (E) after 10,000 potential cycles.

２．実験　CSCNT表面を酸処理した試料とMO_xの前駆体として各金属アルコキシドを2-プロパノール中に加え1 h 攪拌した後、加水分解させたのちに、Ar雰囲気下で焼成を行うことでMO_x/CSCNTを得た。合成試料を分散させた水溶液中にH_2PtCl_6を添加し、メタノールを犠牲試薬として加え、Ar雰囲気下で紫外光を6 h 照射することによってPt/MO_x/CSCNTを得た。Pt-X合金はポリオール法を用いて、市販のPt/CBをエチレングリコール中に分散させ、第二元素の酢酸塩とKOHを添加し、マイクロ波 300 Wで照射することで得た。合成した試料を、Nafion を用いてグラッシーカーボン(GC)電極上に塗布し、電極とした。ORR 触媒活性は0.1 M $HClO_4$溶液中、O_2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法により行った。

３．結果および考察　ORR 活性の変化を評価したところ、Pt-X/CB の初期のサイクルの段階では高い活性を得ることができなかったが、電位を掃引させていくことによって従来の Pt/CB 触媒より高 ORR 活性を示す結果が得られた (Fig. 1)。 また、それらの試料を高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡(HAADF-STEM)を用いて観察を行うと、それぞれの試料において Pt ナノ粒子とは違う結晶構造を有しており、さらにサイクル前後での第二元素の割合に変化が見られた (Fig. 2)。これらの結果から、Pt に対し第二元素を添加することで結晶構造に変化を与え、電位を掃引させることによって同一のサンプルでも Pt と第二元素の割合を変化させることができ、ORR 活性を向上させることができることが明らかになった。

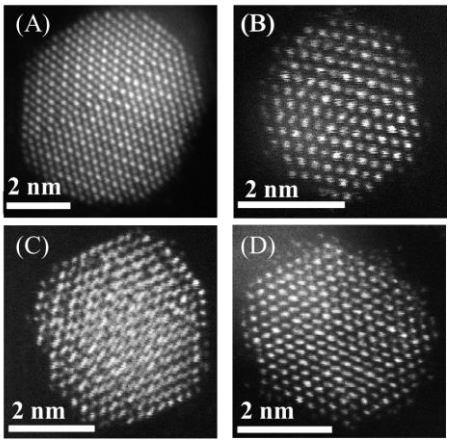


Fig. 2 HAADF-STEM of As-prepared ordered intermetallic PtFe/CB(A) before and (B) after 1,000 potential cycles, and PtCo/CB(C) before and (D) after 1,000 potential cycles.

(1) F. Ando, *et. al.*, *Electrochimica Acta*, **232**, 404 (2017). (2) F. Ando *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 2844 (2018). (3) J. Zhang, *et. al.*, *Angew Chem. Int. Ed.*, **44**, 2132 (2005). (4) V.R. Stamenkovic, *et. al.*, *Nature Matt.*, **6**, 241 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N23

酸素発生反応のための金クラスター担持 LDH ナノシートにおける電極触媒特性

○北野　翔 (PD, skitano@i2cner.kyushu-u.ac.jp)，山内美穂（九州大）

Electrocatalytic performances of gold cluster-loaded layered double hydroxide nanosheets for oxygen evolution reaction.

Sho Kitano, Miho Yamauchi (Kyushu Univ.)

１．目的

酸素発生反応（OER）は再生可能エネルギーを水素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．しかし，OER の開始には大きな過電圧の印加が必要となるため，低い過電圧で反応を進行させる高活性な触媒の開発が求められている．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（LDH-ns）とナノシート間に挿入されるアニオンおよび水分子によって構成される層状化合物であり，特に、Ni^{2+}と Fe^{3+}で構成される LDH から剥離した LDH-ns が OER に高い活性を示すことが報告されている [1]．最近我々は，NiFe- LDH-ns に金クラスター（AuNC）を担持した新規な AuNC 担持 LDH-ns（Au/LDH-ns）を合成し，電極触媒として適用したところ，未担持の LDH-ns よりも低い過電圧で OER を進行させることに成功した．AuNC の担持により LDH-ns 上における OER の過電圧が低減した理由として，AuNC から LDH-ns への電荷移動により LDH-ns の活性サイトの電子状態が変化したことが示唆されたが，詳細は明らかになっていない．本研究では，新たに Mn^{3+}, Co^{3+}を含む LDH ナノシートを合成して AuNC を担持し，構成元素が触媒特性に与える影響を調べた．また、XPS や XAS などの分光測定から，AuNC 担持による過電圧減少とナノシートの電子構造の相関を検討した．

２．実験

既報に従って LDH-ns および AuNC のコロイド溶液を合成した [2-4]．Au/LDH-ns 電極は，LDH-ns と AuNC のコロイド溶液を混合させ，グラッシーカーボン電極基板上に塗布，乾燥させることで作製された．白金線を対極，Hg/HgO 電極を参照極とした 3 電極系を用い，Ar 雰囲気下，1 M KOH 水溶液中で OER の活性評価を行った．

３．結果および考察

TEM 観察，AFM 測定，紫外可視光吸収測定から，単層に剥離された LDH-ns および AuNC が得られたことを確認した．Au/LDH-ns の STEM 観察により，平均粒径 1.2 nm 程度の AuNC が全ての LDH-ns 上に分散性良く担持されていることわかった．XPS 測定から，AuNC は LDH-ns への担持により酸化され，逆に，LDH-ns の 3 価金属は還元された状態にあることがわかり，AuNC から LDH-ns へ電荷移動が起きていることが明らかとなった．

作製した LDH-ns および Au/LDH-ns を用いて、リニアスウィープボルタメトリーによる触媒活性評価を行った．貴方向への電位の掃引に伴い，OER の理論電位（1.23 V vs RHE）よりも貴な電位で，反応の進行にともなう電流密度の増大がみられた．LDH-ns および Au/LDH-ns 電極を用いた時の 10 mA cm^{-2} における過電圧を Fig. 1 に示す．各々の金属を含むナノシートにおいて，Au/LDH-ns は未担持の LDH-ns よりも低い過電圧を示した．これは，AuNC から LDH-ns への電荷移動により，活性サイトである 3 価金属が還元されることで反応中間体との結合エネルギーが弱まるため，反応が促進されたと考えられる。また，LDH-ns の電子構造に着目したところ，3 価金属の 3*d* 軌道によって構成される伝導帯下端のエネルギーが低いほど，過電圧減少の程度が大きいことがわかった．伝導帯下端のエネルギーが低いほど，AuNC からの電荷移動による 3 価金属の還元が進行しやすいため、より反応性が向上したと考えられる．

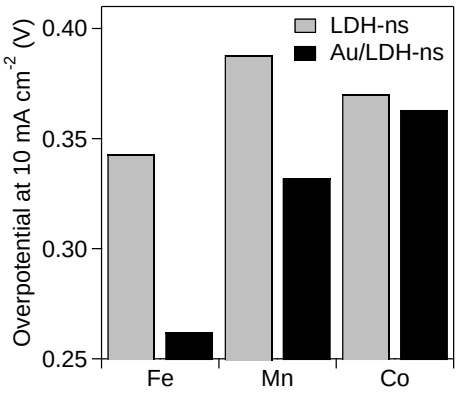


Fig.1　Overpotential at 10 mA cm^{-2} of OER on the Au/LDH-ns and pristine LDH-ns in 1 M KOH aqueous solution.

(1) F. Song, *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 4477 (2014)
(2) G. Abellan *et al.*, *J. Mater. Chem.* **20**, 7451 (2010)
(3) T. Sasaki *et al.*, *Nanoscale* **8**, 10425 (2016)
(4) R. Ma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5257 (2007)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N24

塩化物イオン存在下での金属酸化物および複合酸化物の塩素/酸素発生特性

○岡田拓弥[1]，上田祐司[1]，小早川民江[1]，阿部　光[1,2]，若林　徹[2]，中山雅晴[1]
(山口大院創成科学[1]，株式会社ナカボーテック[2])

Chlorine/oxygen evolution properties of metal oxides and composites in the presence of chloride ions

Takuya Okada,[1] Yuji Ueda,[1] Tamie Kobayakawa,[1] Hikaru Abe,[1,2] Toru Wakabayashi,[2] Masaharu Nakayama[1]
([1]Yamaguchi Univ., [2]Nakabohtec Corrosion Protecting Co., Ltd.)

１．目的　貴金属系電極を用いた食塩電解では，4 電子反応の酸素発生(OER)よりも 2 電子反応の塩素発生(CER)が優先される。塩素は重要な工業製品であると同時に毒性・腐食性ガスであり，水素製造のための海水電解において必ずしも“最良の副産物”ではない。塩化物イオン存在下でも選択的に OER を促進する電極触媒に関する研究はわずかであり[1,2]，海水からの OER 研究は緒に就いたばかりである。今回，α-$Co(OH)_2$ 薄膜，層状 MnO_2 薄膜，および両者の積層薄膜を不活性な FTO 電極に被覆し，Cl^-存在下および非存在下でのアノード挙動を観察することで CER，OER 特性を明らかにした。

２．実験　0.1 M $Co(NO_3)_2$ 水溶液を-1.0 V vs Ag/AgCl でカソード電解することにより，FTO 電極上にα-$Co(OH)_2$ 薄膜を作製した。得られたα-$Co(OH)_2$/FTO 電極を 50 mM セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTA^+Cl^-)と 2 mM $MnSO_4$ および 1 mM $CoSO_4$ を含む電解液を 70℃に保持して+1.0 V vs Ag/AgCl でアノード電解することにより，α-$Co(OH)_2$ 上に，CTA^+をインターカレートした層状 MnO_2 薄膜を析出させた[3]。このとき MnO_2 シート中の Mn の一部は Co で置換されている。さらにこの薄膜(CTA/Co-MnO_2/$Co(OH)_2$)を 0.5 M $MgCl_2$ 水溶液に 24 h 浸漬することで，層間を CTA^+から Mg^{2+}に交換し，Mg/Co-MnO_2/$Co(OH)_2$ 薄膜を得た。薄膜被覆電極の LSV を 0.5 M NaCl および同じイオン強度の Na_2SO_4(0.17 M)水溶液中で測定した。

３．結果および考察　Fig. 1 はα-$Co(OH)_2$，CTA/Co-MnO_2/$Co(OH)_2$ および Mg/Co-MnO_2/$Co(OH)_2$ の XRD パターンである。α-$Co(OH)_2$ は 10°付近にブロードな回折を示した。CTA/Co-MnO_2/$Co(OH)_2$ は層構造特有の等間隔ピークを示し，層間距離は 3.2 nm と見積もられた[3]。浸漬後，ピークは高角度側にシフトし，層間距離が減少した。これは大きな CTA^+から液相の Mg^{2+}へとイオン交換されたためであり，見積もられた層間距離 0.96 nm は，層間に二層の水分子を収容したブーゼライト型 MnO_2 に帰属される[4]。Fig. 2a はα-$Co(OH)_2$ の Cl^-存在下および非存在下での LSV である。点線は未修飾 FTO の LSV であり，Cl^-の有無に関わらず，OER と CER に対して不活性なのは明白である。α-$Co(OH)_2$ 膜の場合，Cl^-存在下のアノード電流は Cl^-非存在下に比べてはるかに大きかった。Cl^-非存在下の電流は OER のみによる。一方，Cl^-存在下での電流は OER および CER 由来の電流の和と考えてよい。Mg/Co-MnO_2/$Co(OH)_2$ に対して同様の LSV 測定を行った(Fig. 2b)。α-$Co(OH)_2$ とは異なり，Cl^-の有無は電流応答に実質的な違いを与えなかった。これは Mg/Co-MnO_2 薄膜が CER を完全に抑制したことを意味する。Mg/Co-MnO_2 単独では CER，OER とも観察されなかったことから，$Co(OH)_2$ が OER 触媒として働くこと，Mg/Co-MnO_2 が Cl^-を排除して H_2O と O_2 を選択的に透過することが分かった。さらに，Cl^-非存在下での a と b の比較より，Mg/Co-MnO_2 膜によってアノード電流は増大しており，$Co(OH)_2$ 上の OER を妨害しないだけでなく，むしろ促進していることが明らかになった。

(1) K. Hashimoto et al., *Electrochim. Acta*, **43**, 3303 (1998).
(2) K. Obata, K. Takanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 1616 (2018).
(3) M. Nakayama, T. Okada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 8406 (2018).
(4) M. Nakayama *et al.*, *Langmuir*, **33**, 4647 (2017).

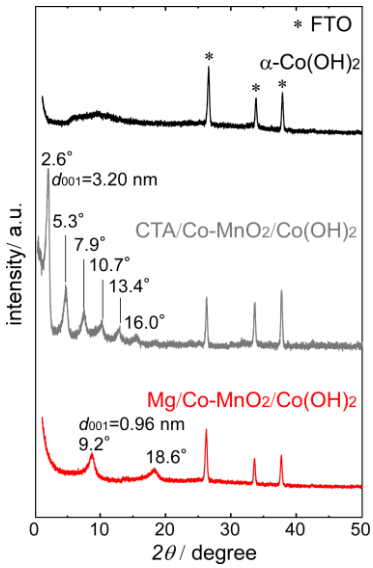


Fig. 1 XRD patterns of α-$Co(OH)_2$, CTA/Co-MnO_2/$Co(OH)_2$ and Mg/Co-MnO_2/$Co(OH)_2$.

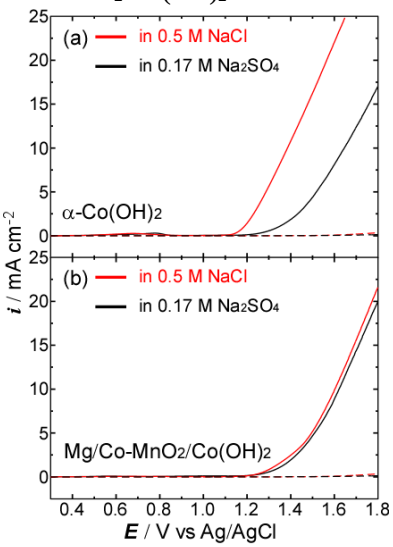


Fig. 2 LSVs of α-$Co(OH)_2$ (a) and Mg/Co-MnO_2/$Co(OH)_2$ (b) electrodes in 0.5 M NaCl and 0.17 M Na_2SO_4 solutions.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション8（一般講演5）

2018年9月26日(水) 10:00 〜 10:45 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[2A01] 二酸化炭素の電解固定化によるα-位に官能基を有するカルボン酸の合成

○仙北 久典[1]、酒井 香奈枝[1]、福井 章洋[1]、佐藤 悠介[1]、峯村 嘉一[1]、山内 雄介[1]、高桑 茉由[1]、原 正治[1]（1. 北海道大学）

10:00 〜 10:15

[2A02] ベンゼンの電解酸化重合条件の検討と重合膜の構造解析

○伊藤 亘[1]、森 翔太[2]、田嶋 稔樹[1,2]、石崎 貴裕[1,2]（1. 芝浦工業大学大学院理工学研究科、2. 芝浦工業大学工学部）

10:15 〜 10:30

[2A03] Dibenzo-7-phophanorbornadieneを用いた遷移金属リン化物の電解合成とプロトン還元触媒への応用

○信田 尚毅[1]、Buss Joshua[1]、Agapie Theodor[1]（1. カリフォルニア工科大学）

10:30 〜 10:45

©公益社団法人 電気化学会

2A01

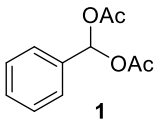
二酸化炭素の電解固定化によるα位に官能基を有するカルボン酸の合成

○仙北 久典[1,2,3], 酒井 香奈枝[1], 福井 章洋[1], 佐藤 悠介[2], 峯村 嘉一[2], 山内 雄介[1], 高桑 茉由[3], 原 正治[1,2]
（北大院工[1], 北大院総合化学[2], 北大工[3]）

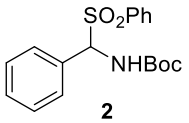
Synthesis of α-Functionalized Carboxylic Acids by Electrochemical Carboxylation
Hisanori Senboku,[1,2,3] Kanae Sakai,[1] Akihiro Fukui,[1] Yusuke Sato,[2] Yoshikazu Minemura,[2] Yusuke Yamauchi,[1] Mayu Takakuwa[3] and Shoji Hara[1,2] (Faculty of Engineering, Hokkaido University,[1] Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,[2] School of Engineering, Hokkaido University[3])

１．目的

α－アミノ酸や乳酸、マンデル酸などα位に官能基を有するカルボン酸は有用な化合物であり、その新たな合成方法の開発に興味が持たれる。カルボキシ基の炭素源として有用な二酸化炭素は、豊富に存在する安価で無毒な炭素源であるが、反応性が低いという欠点がある。



1



2

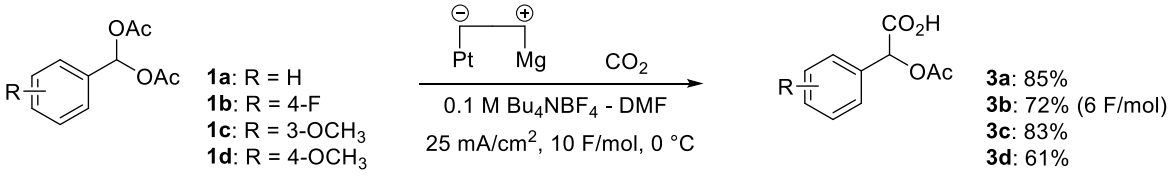
二酸化炭素の固定化反応に効果的な手法である有機電解合成は、電子を試薬とする環境に調和した合成手法である。我々は二酸化炭素の電解固定化（電解カルボキシル化）反応によりこれまでに様々なカルボン酸の合成に成功してきた。今回、ベンズアルデヒドより一段階で容易に得られる二官能性の基質 **1** および **2** を用いて二酸化炭素の電解固定化反応によるα位に官能基を有するカルボン酸の合成について検討を行った。

２．実験

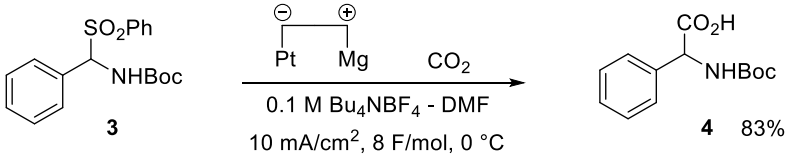
陰極に白金板（2×2 cm^2）、陽極にマグネシウム棒（6 mmϕ）を備えた試験管タイプの一室型電解セルに、支持電解質として 0.1 M Bu_4NBF_4 を含む DMF（10 mL）ならびに基質 **1** もしくは **2**（1 mmol）を加え、二酸化炭素をバブリングしながら、所定の温度にて定電流電解を行った。電解終了後、反応溶液に 1 N 塩酸を注ぎ、酢酸エチルで抽出したのち、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で有機層からカルボン酸を抽出した。この水層に 3 N 塩酸を加えて酸性としたのち酢酸エチルで抽出し、有機層を乾燥後、溶媒を留去して目的の生成物を得た。

３．結果および考察

1 の電解カルボキシル化反応では、1 つのアセトキシ基がカルボキシ基に置き換わったマンデル酸誘導体 **3** が得られることがわかった。反応条件を検討したところ、**1a** からマンデル酸誘導体 **3a** を単離収率 85%で得ることができた。また、芳香環上に置換基を有する基質 **1b-d** についても検討を行い、いずれの場合も良好な収率で相当するマンデル酸誘導体 **3b-d** を得ることに成功した。



一方、**2** の電解カルボキシル化反応では、電解還元によってフェニルスルホニル基が選択的に脱離した後に二酸化炭素を捕捉したフェニルグリシン誘導体 **4** が得られることを見出した。条件検討の結果、下記の反応条件で **2** の電解カルボキシル化反応を行うと、単離収率 83%でフェニルグリシン誘導体 **4** が得られた。



その他の電解カルボキシル化反応の結果や反応経路等についても併せて報告する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A02

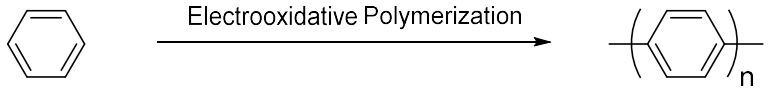
ベンゼンの電解酸化重合条件の検討と重合膜の構造解析

○伊藤亘[1]，森翔太[2]，田嶋稔樹[1,2]，石崎貴裕[1,2]（芝浦工大院理工[1]，芝浦工大工[2]）

Investigation of Electrooxidative Polymerization of Benzene and Characterization of the Polymer Films
Wataru Ito,[1] Shota Mori,[2] Toshiki Tajima[1,2] and Takahiro Ishizaki[1,2] (Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology[1], College of Engineering, Shibaura Institute of Technology[2])

１．目的

グラフェンは六員環構造をとる sp^2 混成軌道で共有結合した炭素原子の単層シートである。その構造に由来して、高い導電性、透明性、高い機械的強度などの機能を有し、様々な応用が検討されている。応用例の一つにグラフェンを電極に修飾する電気化学センサーが挙げられ、ドーパミンなどの検出に有効であることが報告されている[1]。しかしながらグラフェンの合成や電極への修飾は多段階の工程となっている。これに対し、我々はこれまでに耐酸化性と低い求核性を有する 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFIP）を溶媒として用いることで、ベンゼンの電解酸化重合により Pt 電極上にポリフェニレン膜を合成することに成功している（Scheme 1）[2]。しかしながら、得られたポリフェニレン膜はベンゼン環のパラ位で重合が進行したポリパラフェニレン膜ではなく、架橋構造を有するポリフェニレン膜であることが明らかになっている。これはベンゼンの電解酸化重合により電極表面に生成したポリフェニレン膜が更なる酸化を受けたためであると考えられ、電解酸化重合に特有の過酸化が原因であると考えられる。



Scheme 1. Electrooxidative polymerization of benzene

そこで本研究では、ベンゼンの電解酸化重合における過酸化を利用することでベンゼン環の全ての炭素－水素結合を炭素－炭素結合に変換し、一段階の反応でグラフェン骨格を有する修飾電極を得ること目的とし、ベンゼンの電解酸化重合条件の検討および重合膜の構造解析を行った。

２．実験

本実験では、モノマーとしてベンゼン（0.1 M）を用いた。電解セルには作用電極および対極として Pt 電極 （1×1 cm^2)、参照極として $Ag|Ag^+$電極を配した無隔膜円筒型セルを用いた。溶媒として HFIP を用いて 0.1 M Bu_4NPF_6 を支持電解質として含むベンゼン溶液を電解液とした。はじめに電位掃引重合を実施することで酸化重合の進行を評価した。次に定電位重合（1 C, 2.1 V *vs*. $Ag|Ag^+$）を行い、得られた重合膜の評価をラマン分光法および X 線回折法（XRD）等により実施した。

３．結果および考察

電位掃引重合の結果、2 V 付近からモノマーの酸化電流が観察され、掃引回数の増加と共に重合膜由来の酸化還元応答が増大した（Figure 1）。次に定電位重合により重合膜の合成を行ったところ黒色の重合膜が析出した。この重合膜をラマン分光法により解析した結果、1600 cm^{-1} 付近にグラファイト構造に由来する G バンド、1360 cm^{-1} 付近に欠陥構造に由来する D バンドが観察された。この結果から、得られた重合膜は欠陥構造を含むグラファイト構造を有していることが示唆された。本発表では異なる重合条件（モノマー濃度、電位、通電量等）で合成した重合膜の構造解析についても報告する予定である。

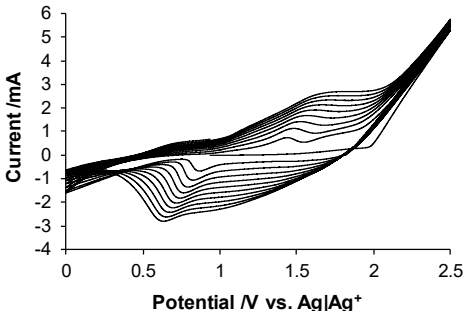


Figure 1. Cyclic voltammogram of 0.1 M Benzene in 0.1 M Bu_4NPF_6/HFIP, recorded at a Pt (1×1 cm^2) electrode. Scan rate was 100 mV s^{-1}.

(1) Y. Wang, Y. Li, L. Tang, J. Lu, J. Li, *Electrochem. Commun*., **2009**, *11*, 889.
(2)田嶋稔樹，電気化学会第 82 回大会，招 1G31 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2A03

Dibenzo-7-phosphanorbornadiene を用いた遷移金属リン化物の電解合成とプロトン還元触媒への応用

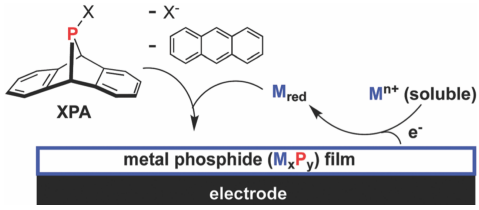
○信田　尚毅，Joshua A. Buss，Theodor Agapie（カリフォルニア工科大）

Electrosynthesis of Transition-metal Phosphide using Dibenzo-7-phosphanorbornadiene and its Application for Proton Reduction Electrocatalysis

Naoki Shida, Joshua A. Buss, and Theodor Agapie (California Institute of Technology)

１．目的

近年、我々は Dibenzo-7-phosphanorbornadiene (XPA)[1] が、低酸化状態にあるモリブデン錯体と反応し、酸化的グループトランスファー反応に伴いモリブデン–リン三重結合を与えることを分子化学的に明らかにした[2]。この結果を拡張し本研究では、XPA を遷移金属リン化物合成における新たなリン源とみなし、電解還元により *in situ* 発生した低酸化状態の金属元素と反応させることで、温和な条件下での一般性の高い遷移金属リン化物の合成法の開発を目的とした（スキーム１）[3]。



スキーム１. XPA (X = Cl, NMe_2)を用いた遷移金属リン化物の電解合成の概念図

２．実験

2.5 mM $NiCl_2$(DME)（DME = dimethoxyethane）および 5 mM XPA を含む 0.1 M Bu_4NPF_6/THF を電解質として用い、グラッシーカーボン（φ＝3 mm）を作用極、グラファイトロッドを対極、銀線を参照電極として 3 電極系で、掃引速度は 100 mV/s においてサイクリックボルタモグラム（CV）測定を行った。銀線を用いて参照した電極電位は、実験後にフェロセンの酸化還元電位に補正した。測定は窒素雰囲気に置換されたグローブボックス内において、禁水条件で行った。

３．結果および考察

既報[1]に基づき合成した XPA(X = Cl, Me_2N) と $NiCl_2$(DME)の電気化学的特性を CV 測定により評価した。Me_2NPA は-2.2 V から-0.2 V、ClPA は-2.0 V から 0 V の範囲で電気化学的に不活性であった（図 1 a, i-ii）。一方 $NiCl_2$(DME)は-1.5 V をピークとする非可逆な還元波を示し、それに伴い-0.8 ~ -0.2 V に非可逆な酸化波を与えた（図 1 a, iii）。以上から、ここに示した電位窓においては $NiCl_2$(DME)が選択的に還元され得ることが示唆された。一方、$NiCl_2$(DME)は同様の電位範囲において掃引回数を増やしてもボルタモグラムに変化は見られず、電析と溶出を繰り返していることが示唆された。

続いて、XPA と $NiCl_2$(DME)共存下で CV 測定を行なった。Me_2NPA と $NiCl_2$(DME)を混合し CV 測定を行うと、$NiCl_2$(DME)のみの場合と比べ還元電位が卑側にシフトした（図 1 c）。これは、Me_2NPA が Ni(ii)に配位し新たな錯体を形成したことに由来する。しかし、掃引回数を増やしても CV に変化は見られず、電極表面への膜形成は示唆されなかった。一方、ClPA と $NiCl_2$(DME)の共存下では還元電位の大きなシフトは認められず、また掃引回数の増加に伴い電流値と還元ピーク電位が変化した。類似の条件で得られた膜の解析から、本系で得られている膜は非晶質性のニッケルリン化物であることが分かった。すなわち、スキーム 1 に示すように低酸化数 Ni の *in situ* 発生とそれに続く ClPA との反応による膜形成が示唆された（図 1 d）。発表においては詳細な解析とプロトン還元反応における電極触媒としての性能評価についても報告する。

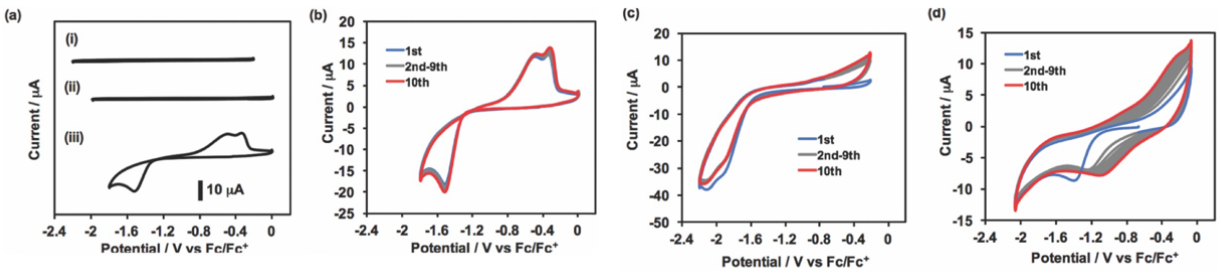


図 1 . XPA（X = Cl, Me_2N）と Ni(II)の CV 測定　(a) (i) 5 mM Me_2NPA, (ii) 5 mM ClPA, (iii) 2.5 mM $NiCl_2$DME. (b–d) (b) 2.5 mM $NiCl_2$DME, (c) 2.5 mM $NiCl_2$DME + 5 mM Me_2NPA, (d) 2.5 mM $NiCl_2$DME + 5 mM ClPA.

(1) A. Velian, C. C. Cummins *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13978
(2) J. A. Buss, P. H. Oyala, T. Agapie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14502
(3) N. Shida, J. A. Buss, T. Agapie *Chem.Commun.*,**2018**, *54*, 767

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション9（招待講演2）

2018年9月26日(水) 10:45 ～ 11:15 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[2A04] 電解グリコシル化を用いた環状オリゴ糖合成への挑戦

○野上 敏材[1]、マンモデ スジット[1]、田部 七大[1]、加藤 萌子[1]、山本 崇史[1]、伊藤 敏幸[1] （1. 鳥取大学）

10:45 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2A04

電解グリコシル化を用いた環状オリゴ糖合成への挑戦

○野上 敏材，マンモデ スジット，田部 七大，加藤 萌子，山本 崇史，伊藤 敏幸（鳥取大）

Synthesis of Cyclic Oligosaccharides Based on Electrochemical Glycosylation

Toshiki Nokami,[1] Sujit Manmode,[1] Shichidai Tanabe, Moeko Kato, Takashi Yamamoto, and Toshiyuki Itoh
(Tottori Univ.)

１．目的

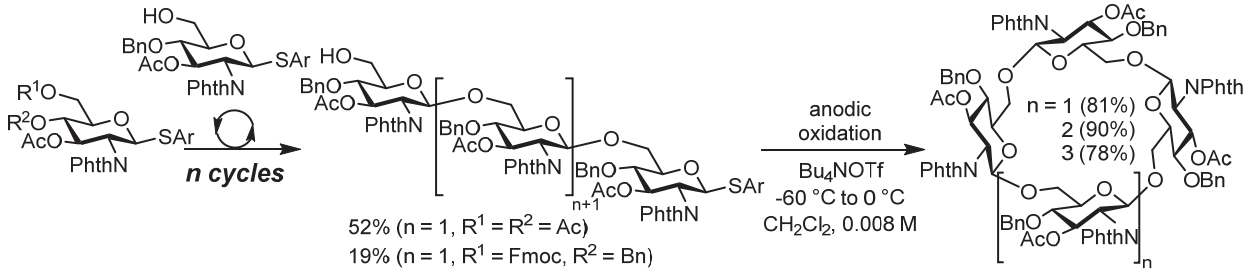
シクロデキストリンに代表される環状オリゴ糖は疎水性内部空間への小分子取り込みを生かした機能性材料や酵素モデルとして盛んに研究され、実用的にも食品添加物として幅広く利用されている。また、環状グルコサミンについても Nifantiev らによって合成[1]ならびに膜貫通型の人工イオンチャネルへの応用が検討されている[2]。しかしながら、合成が煩雑であることに加えて、隣接基関与が期待されるにも関わらず立体異性体の混合物として得られるなど課題があった。そこで、我々は独自に開発した液相電解自動合成法[3-6]を用いて環状オリゴ糖の前駆体を合成し、さらに電解法によって環化して環状オリゴグルコサミン合成の効率化を目指した。

２．実験

環状オリゴ糖の前駆体となる鎖状オリゴ糖の合成ならびに、鎖状オリゴ糖の環状オリゴ糖への変換は我々が独自に開発した液相電解自動合成装置[3]を用いて行った。

３．結果および考察

β-グリコシド結合からなるオリゴグルコサミン合成については実績があったことから[3,4]、ワンポットで脱保護可能な Fmoc 基を導入した糖鎖ビルディングブロックを用いて環状オリゴ糖前駆体を得た(19%, R^1 = H, R^2 = Bn, n =1)。Fmoc 基導入に伴う、4 糖合成の収率低下の理由は定かではないが、Lev 基同様のアノマー炭素への 6 位からの遠隔基関与が疑われる。しかしながら、β-1,6-グリコシド結合で形成される環状オリゴ糖合成に関しては必ずしも 6 位のみを無保護とした前駆体を用いる必要はない。3,4,6-トリ-*O*-アセチル体(R^1 = R^2 =Ac)から出発して得られる 4 糖についても、対応する環状オリゴ糖への誘導に成功している。また、オリゴグルコサミン 5 糖、6 糖についても収率よく環化反応が進行することが分かった。現在 13 糖からなる環状オリゴ糖（環を構成するのは 12 糖）の合成にも取り組んでおり、ちょうど半分の構造である鎖状オリゴグルコシド 6 糖の合成に成功している[6]。大会までにどこまで進んでいるのか、演者自身も楽しみである。



(1) M. L. Gening, D. V. Titov, A. A. Grachev, A. G. Gerbst, O. N. Yudina, A. S. Shashkov, A. O. Chizhov, Y. E. Tsvetkov, N. E. Nifantiev, *Eur. J. Org. Chem.* 2465 (2010).
(2) T. Saha, A. Roy, M. L. Gening, D. V. Titov, A. G. Gerbst, Y. E. Tsvetkov, N. E. Nifantiev, P. Talukdar, *Chem. Commun.* **50**, 5514 (2014).
(3) T. Nokami, R. Hayashi, Y. Saigusa, A. Shimizu, C.-Y. Liu, K.-K. Mong, J. Yoshida, *Org. Lett.* **15**, 4520 (2013).
(4) T. Nokami, Y. Isoda, N. Sasaki, A. Takaiso, S. Hayase, T. Itoh, R. Hayashi, A. Shimizu, J. Yoshida, *Org. Lett.* **17**, 1544 (2015)
(5) S. Manmode, T. Sato, N. Sasaki, I. Notsu, S. Hayase, T. Nokami, T. Itoh, *Carbohydr. Res.* **450**, 44 (2017)
(6) S. Manmode, M. Kato, T. Ichiyanagi, T. Nokami, T. Itoh, *Asian J. Org. Chem. in press.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3. 有機電気化学から広がる新領域

【有機電気化学から広がる新領域】

セッション10（特別講演3）

2018年9月26日(水) 11:15 〜 12:00 A会場 (101教室)

主催：有機電子移動化学研究会

有機電気化学は、化学物質の酸化還元挙動からエネルギーデバイスに至るまで、電子移動に関する広範な事象を研究対象としてきており、様々な複合領域・境界領域へと展開が進んでいる。本シンポジウムでは、有機電気化学の裾野を更に広げた電子移動化学全体を対象とすることで、新しい研究展開を見出し討論する場としたい。有機及び無機化合物の電気化学物性や新反応及びデバイス評価、界面電子移動の制御など、電子移動に関する研究発表を広く募集する。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[2A05] プロトン移動共役型電子移動反応の有機電気化学測定

○宇野 文二[1]（1. 岐阜薬科大学）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2A05

プロトン移動共役型電子移動反応の有機電気化学測定

宇野文二（岐阜薬大）

Electrochemistry of Proton-Coupled Electron Transfer Reactions
Bunji Uno (Gifu Pharm. Univ.)

緒言

2000 年代初期から Proton-coupled Electron Transfer （PCET）という言葉が一般化され，PCET が生物学的または化学的電子移動過程において重要であると認識され始めた．X 線構造解析，時間分解分光法，電気化学測定や計算機科学の進展と共に，急速に PCET の理解が深まった．例えば，呼吸，光合成や酸化還元酵素反応などの生命活動における電荷移動過程においても，プロトンと電子移動が共役することが利点として認識されている．しかし，プロトン移動と電子移動が段階的に進行するのかまたは協奏的に進行するのかという問題，協奏的 PCET といわゆる水素引き抜き反応（HAT）の相違点など，PCET に対する分類上の種々の指摘もある [1]．本講演では，PCET の定義の問題点なども含め議論する予定である．その上で，キノンーハイドロキノンの PCET を基礎に [2]，スーパーオキサイドアニオンラジカル（SAR）とフェノール性化合物の間に起こる電子移動（SAR 消去反応，抗酸化反応）がキノン―ハイドロキノンの PCET 反応に基づくことを電気化学的に明らかにする [3-6]．また，フェノール性化合物の SAR 消去に有効な構造特性や SAR とその他の化合物との PCET 反応についても紹介し，電気化学測定を利用した抗酸化作用の指標について提案する [7-9].

プロトン供与体存在下のキノンの酸化還元メカニズム [2]

カテコールやヒドロキノンに見られるキノン―ハイドロキノンの 2 電子 2 プロトン移動反応を，プロトン供与体存在下のキノンの酸化還元挙動をモデルとして観測し，その供与能によって分類した．そして，各種プロトン供与体存在下のキノンの還元挙動（PCET 反応）の電子移動メカニズムを明らかにした.

カテコールやヒドロキノンと SAR の PCET 反応 [3-6]

カテコールやハイドロキノンは，2 つのプロトン移動と協奏的に進行する 1 電子移動によって SAR を消去することを，電気化学測定，ESR 測定，分光測定および量子化学計算結果から明らかにした．このメカニズムで SAR と反応するためには，カテコールやハイドロキノンに見られる 2 電子 2 プロトン移動による可逆的 PCET 酸化還元反応が重要であることが示された.

SAR の PCET 反応に関わるフェノールの構造特性 [7]

SAR 消去に関わるフェノール化合物の特徴について明らかにした. カテコールやヒドロキノンのみならず，電子移動過程で類似の中間体ラジカルを生成するフェノール性化合物にも，プロトン移動と協奏的に進行する電子移動によって SAR 消去が可能であることが示された．その代表例は，トコフェロールやトロロックスなどのフェノール性化合物である．また，電気化学的挙動を数値化した抗酸化作用の指標を作成し，これを従来の DPPH を用いる抗酸化作用の指標と比較して評価した.

その他の化合物と SAR の PCET 反応 [8,9)]

天然物のポリフェノールの抗酸化作用メカニズムが同じく協奏的 PCET に基づくことを明らかにし，SAR による DNA 中のグアノシン酸化損傷も同様のメカニズムで進行することを明らかにした.

(1) S. Formosinho, M. Barroso, eds., *Proton-Coupled Electron Transfer*, RSC Pub., Cambridge, UK (2012).
(2) J. Katsumi, T. Nakayama, Y. Esaka, B. Uno, *Anal. Sci.*, **28**, 257 (2012).
(3) T. Nakayama, B. Uno, *Chem. Lett.*, **39**, 162 (2010).
(4) T. Nakayama, B. Uno, *Electrochim. Acta*, **208**, 304 (2016).
(5) T. Nakayama, M. Hosokawa, T. Yamamoto, Y. Esaka, B. Uno, *Anal. Sci.*, in press.
(6) T. Nakayama, T. Yamamoto, B. Uno, *Anal. Chem.*, to be submitted.
(7) T. Nakayama, B. Uno, *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.*, **3** (1), 1 (2016).
(8) T. Nakayama, B. Uno, *Chem. Pharm. Bull.*, **63**, 967 (2015).
(9) H. Murakami, Y. Esaka, T. Nakayama, B. Uno, *Chem. Lett.*, **40**, 268 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション7（一般講演7）

2018年9月26日(水) 09:00 〜 10:00 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2. 「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[2B01] 層状複水酸化物の新規合成法の検討とそのイオン伝導度の解析

○山田 裕久[1]、谷口 雄介[1]、岡本 悠介[1]、前田 和樹[2]、三枝 栄子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学株式会社）

09:00 〜 09:15

[2B02] 反応性スパッタリング法により作製した AlN薄膜の水素透過性の評価

○齋藤 美玖[1]、青木 芳尚[1]、朱 春宇[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

09:15 〜 09:30

[2B03] Tysonite型固体電解質の伝導特性(2)

○長谷川 一磨[1]、嶺重 温[1]、辻岡 拓真[1]、矢澤 哲夫[1] （1. 兵庫県立大学）

09:30 〜 09:45

[2B04] アルカリ土類置換 CeF_3固体電解質における F^-伝導度とその構造の関係

○栴檀 祐暉[1]、松原 英一郎[1] （1. 京都大学大学院）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

2B01

層状複水酸化物の新規合成法の検討とそのイオン伝導度の解析

○山田 裕久[1]、谷口 雄介[1]、岡本 悠介[1]、前田 和樹[2]、三枝 栄子[1]、片倉 勝己[1]
(1.奈良工業高等専門学校、2.共栄社化学株式会社)

Studies on Ionic Conductivity of Homogeneously Precipitated Layered Double Hydroxide
Hirohisa Yamada,[1] Yusuke Taniguchi,[1] Yusuke Okamoto,[1] Kazuki Maeda,[2] Eiko Mieda[1] and Katsumi Katakura[1]
(NIT, Nara college., Kyoeisha Inc.)

１．目的

LDH (Layered Double Hydroxides) は $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]$であらわされる不定比化合物である。ここで、$M^{2+}$は 2 価金属、$M^{3+}$は 3 価金属、および A^{n-}は層間陰イオンである。LDH は層間にアニオン交換能を有するため、アルカリ型の燃料電池や金属空気電池用の電解質材料として期待されている。中でも、層間に CO_3^{2-}がインターカレートした炭酸型 Mg - Al LDH について盛んに研究が行われているが、Br^-などアニオン種によってその電導度の向上が報告されている [1)]。一方、LDH の合成法として共沈法が一般的に用いられているが、不均一沈殿法であるため粒子の組成や粒径の制御が困難である。そこで、本研究では尿素の熱分解反応を利用した均一沈殿法を改良した、脱炭酸-均一沈殿法を試行し、種々の NO_3^-や Cl^-などの種々のアニオン種をインターカラントとする一段階合成法の可能性について検討し、合成した種々の生成物の評価及びそのイオン伝導度について評価した結果について報告する。

２．実験

LDH は脱炭酸-均一沈殿法を用いて合成した。Zn 源として $Zn(NO_3)_2$ また、Al 源として $Al(NO_3)_3$ を用いた。これらの金属に対して Urea を所定の比率[$Zn^{2+} + Al^{3+}$] = 0.15、 [Zn^{2+} / Al^{3+}] = 2 、 [Urea /Al] = 3, 4.5, 9.0 となるように調製した溶液を油浴中、還流下で 120 °C、850 rpm、の条件で 24 時間空気雰囲気および Ar 雰囲気で加熱した。得られた沈殿物を遠心分離後、超純水で濾液のイオン伝導度が数十 μS cm^{-1} になるまで十分に洗浄し、75 °C で 24 時間乾燥させた。合成した LDH は XRD、ICP、FT-IR、DSC により同定および定量し、FE-SEM/EDS により形状の観察および元素分析を行った。また、交流インピーダンス法を用いてイオン電導度を測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に脱炭酸-均一沈殿法を用いて作製した試料の XRD パターンを示す。すべての条件において、LDH 特有の(003)と(006)倍角ピークがみられることから Zn-Al LDH の合成を確認した。一方、Urea/Al=9 の条件では単相で炭酸型 LDH のみが生成したが、Urea/Al 比を下げることによって硝酸型の LDH の割合が増加することがわかった。そこで、Ar flow 条件下で同合成を行ったところ Urea/Al=9 の条件においても不純物の少ない硝酸型 LDH の合成に成功した。また、ICP 測定結果より、本合成法で合成した試料の Zn/Al 比は約 2 と一定であった。Fig. 2 に Urea/Al=9 で合成した LDH の FT-IR 測定結果を示す。それぞれ 1380 cm^{-1} および 1360 cm^{-1} に NO_3^- および CO_3^{2-} に帰属するピークがそれぞれ確認された。合成した LDH の 80°C、RH80%でのイオン伝導度を Fig. 3 にまとめた。硝酸型 LDH において最大で約 20 mS cm^{-1} と炭酸型に比べて非常に大きな伝導度を示すことがわかった。

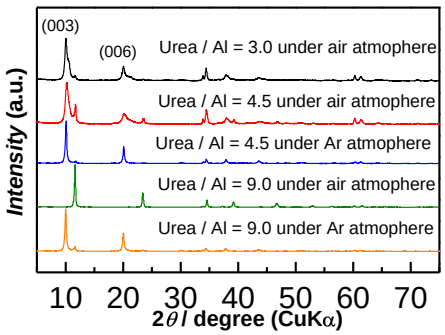


Fig. 1 XRD patterns of homogeniously precipitated samples.

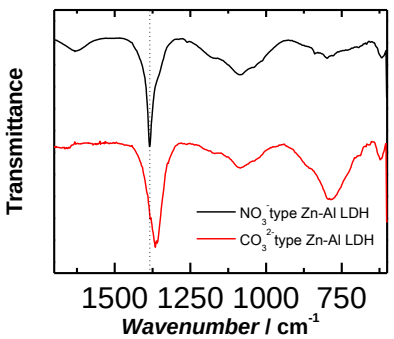


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) NO_3^- type LDH prepared in Ar atmosphere, (b) CO_3^{2-} type LDH prepared in air atmosphere.

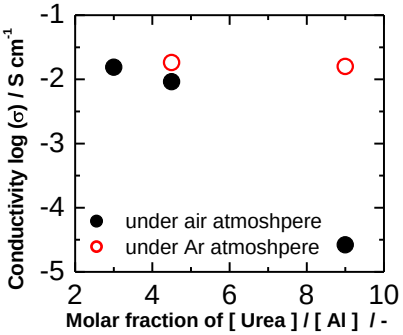


Fig. 3 Ion conductivities of the LDHs at 80°C under RH80%.

(1) Y. Furukawa, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* 192, 185 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B02

反応性スパッタリング法により作製した AlN 薄膜の水素透過性の評価

○齋藤美玖[1]，青木芳尚[2]，朱春宇[1]，幅崎浩樹[2]（北大総合化[1]，北大工[2]）

Hydrogen permeability of AlN thin film prepared by reactive sputtering

Miku Saito,[1] Yoshitaka Aoki,[1] Chun-yu Zhu[1], and Hiroki Habasaki[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

近年 $TiN_{0.71}$ がヒドリドと電子の混合伝導性により，室温で $Pd_{1-x}Ag_x$ 合金膜よりも高い水素透過性を示すことが明らかにされた[1]。TiN のヒドリド伝導性発現に関わる重要な因子は，1)H 原子のドナー/アクセプター閾値(ε (+/-)=-4.4 eV vs V. L.)に比べて TiN のフェルミエネルギー準位は高いために，水素アクセプター，即ちヒドリド欠陥が優先的に生成すること，および 2)ヒドリド欠陥は結晶子界面に Ti-H 末端基として導入されるため，粒界体積が大きいナノ結晶体であること，以上の 2 点である。これらの知見に基づき，比較的低いフェルミ準位をもつワイドギャップ窒化物半導体のナノ結晶体を作製した場合、プロトン伝導性の膜材料が得られると期待される。本研究では，ワイドギャップ(~6 eV)をもつ AlN 膜をスパッタ法により作成し、その水素透過性について検討した。さらに Si ドナーおよび Mg アクセプターを導入した場合の諸物性の変化を調査した。

２．実験

AlN 薄膜は，RF マグネトロンスパッタ装置(ULVAC，ACS-3000)を用いた反応性スパッタリングにより，各種基板上に成膜した。ターゲットとして純度 99.99%，直径 2 inch のアルミニウムターゲットを用いた。チャンバーの圧力が 5.0×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した後，基板を 500°C まで加熱し，チャンバー内の吸着水等の排出を促した。その後，基板温度を 200°C に下げ，高純度アルゴンガス(99.999%)および窒素ガス(99.999%)を 20%N_2/Ar の条件で導入し，出力 100 W にて成膜した。また純シリコン，または純マグネシウムターゲットを用いて同時スパッタリングを行い，Si-dope および Mg-dope AlN 薄膜をスパッタ製膜した。作製した試料について，TEM，XRD，EPMA などの特性評価を行い，また自作の機密セルを用いて水素透過性の評価を行った。

３．結果および考察

上記条件での反応性スパッタ蒸着により，ウルツ鉱型 AlN 単一相の薄膜が得られた。断面 TEM 観察により，AlN 薄膜は幅数十 nm の柱状組織を有していることが確認された。シェラー式に基づき各 XRD ピークから求めた結晶子サイズは 11-15 nm であった。膜厚約 700 nm の AlN 薄膜を多孔質アルミナ基板上に蒸着し，水素透過試験を行った。その結果，AlN 薄膜は 50-300°C にて選択的な水素透過を示し，温度上昇とともに透過量が増加したが，一方 N_2 はほぼ透過しないことがわかった。DFT 計算から，水素原子は AlN 表面の N 原子に配位した場合に最も安定化する可能性が示唆された。

Si を 7%ドープした試料について，XRD からは AlN 単一相であることが確認された。Si ドープ試料は，AlN よりも高い水素透過度を示し、また活性化エネルギーも 12.6 kJ mol^{-1} から 16.2 kJ mol^{-1} へ変化した。Mg を 4%ドープした試料においても，ウルツ鉱型単一相が生成していることが確認され、また AlN よりも高い水素透過度を示したが，250°C 以上で窒素のリークが確認された。

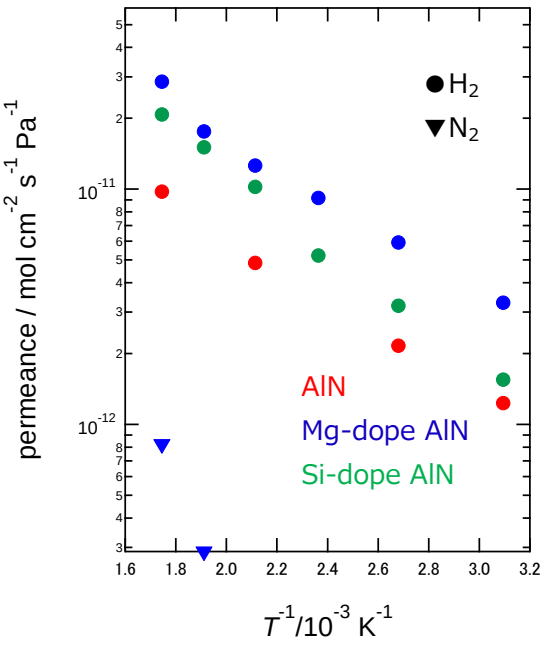


Fig. 1. 50°C-300°C における各試料の水素透過度アーレニウスプロット

(1) C. Kura, et al., *Nature Energy*, 2, 786-794 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B03

Tysonite 型固体電解質の伝導特性(2)

○長谷川 一磨，嶺重 温，辻岡 拓真，矢澤 哲夫（兵庫県大・工）

Grain Interior and Grain Boundary Conducting Behavior of Tysonite-Based Fluoride Ion Conductors (2)
Kazuma Hasegawa, Atsushi Mineshige, Takuma Tsujioka, and Tetsuo Yazawa (Univ. Hyogo)

１．目的

セラミックス固体電解質において、粒界の存在がイオン伝導度を決定する大きな要因となることが知られている。しかし一般に、粒界抵抗の起源を特定することは困難である。本研究では、粒界抵抗の全抵抗に与える影響が大きく、作製条件によってその影響が大きく変化する Tysonite 型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、フッ化物においては室温などの低温域でも高いイオン伝導性が期待される。今回は LaF_3 や CeF_3 に代表される希土類フッ化物に着目し、その粒界イオン伝導特性を調べた。

２．実験

$(Ce_{1-x}Sr_x)F_{3-x}$ (x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07)の組成を持つ置換固溶型 CeF_3 を固相法により合成した。CeF_3 および SrF_2 を遊星ボールミルを用いて 300 rpm、3 時間の条件で粉砕混合し、混合した粉末を一軸加圧成型後 CIP 処理(200 MPa)により成型し、真空置換後に乾燥アルゴンガス雰囲気とした電気炉内で焼成した。焼成温度は 1000℃～1200℃とした。試料の評価として XRD 測定、密度測定ならびに 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。焼成温度の上昇により相対密度は低下し、1000℃焼成試料で 95%以上の相対密度を示した。これらの試料のインピーダンス測定を行い、測定結果のカーブフィッティングにより粒内抵抗(R_{gi})および粒界抵抗(R_{gb})に分離した。Fig. 1 にフィッティングにより分離した 1000℃焼成各試料の R_{gb} の温度依存性を示す。x = 0.00 試料の R_{gb} は非常に大きく、Sr をわずかに置換固溶させることで粒界抵抗は大きく低減することが分かった。50℃における粒内抵抗と粒界抵抗の値の比(R_{gb}/R_{gi})を求めたところ、x = 0.00 試料では R_{gb}/R_{gi} = 6.0、x = 0.01 試料では R_{gb}/R_{gi} = 1.4、x = 0.07 試料では R_{gb}/R_{gi} = 0.3 となり、Sr を置換固溶することで大きく減少した。このことより、Sr ドーピングにより、CeF_3 のもつ大きな粒界ポテンシャルが次第に減少することが示唆された。

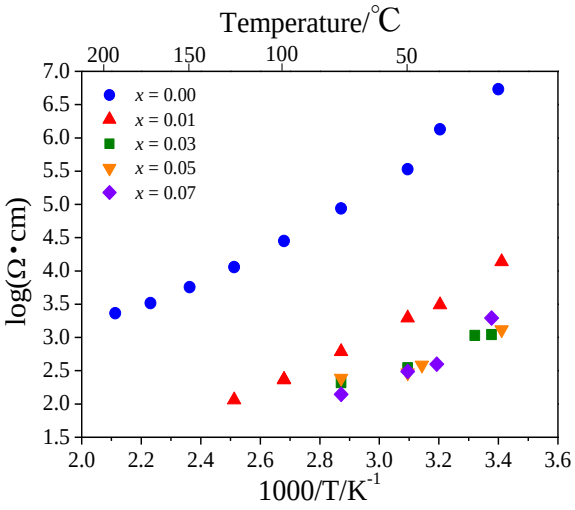


Fig. 1 Arrhenius plots of grain boundary (gb) resistivity for $(Ce_{1-x}Sr_x)F_{3-x}$.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B04

アルカリ土類置換 CeF_3 固体電解質における F^- 伝導度とその構造の関係

○栴檀祐暉[1]，松原英一郎[1]（京都大[1]）

The Relation between F^- Conductivity and Structure of CeF_3 Solid Electrolyte Substituted by Alkaline-earth Elements

Yuki Sendan[1] and Eiichiro Matsubara [1] (Kyoto Univ.[1])

1．目的

従来のリチウムイオン電池(LIB)の性能を大きく上回る性能を持つ革新型蓄電池の候補の一つとして、F^-を電荷担体とするフッ化物イオン電池が注目されている。この電池は、LIB のおよそ 2.5 倍にあたる 4170 Wh/L という非常に高い理論体積エネルギー密度を有している[1]。現在この電池に用いる F^-伝導度に優れた固体電解質の探査の研究が行われており、$Ce_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$ は単結晶の場合室温でも 5.0×10^{-4} S/cm という高い F^-伝導度を持つことが報告されている[2]。本研究では、Sr に加えて、他のアルカリ土類金属 Ba, Ca で置換した系について F^-伝導度と結晶構造の関係を調べ、高い F^-伝導度を示す要因についての知見を得ることを目的とする。

2．実験

遊星ボールミルを用いたメカニカルアロイングにより、CeF_3 中の Ce^{3+}を一部 M^{2+}で置換し、フッ素位置に空孔を導入した固溶体 $Ce_{1-x}M_xF_{3-x}$ を作製した。作製には Si_3N_4 製のポットとボールを用い、Ar 雰囲気中で密封した上で、回転数 600 rpm で 12 h 混合した。F^-伝導度の測定では、試料を 6 mmϕ，厚さ約 0.7 mm のペレット形状に成形し、両側を集電体である Au 箔で挟んで電気化学インピーダンス測定を行った。周波数は 500 mHz～7 MHz、温度は 25 ℃～50 ℃で測定を行った。また、結晶構造解析には、X 線回折測定およびリートベルト解析を用いた。

3．結果および考察

Fig 1 に M = Ca, Sr, Ba、置換量 x = 3 %の際の、置換による体積変化率と 50 ℃における F^-伝導度の関係を示す。Sr で置換を行った際に体積変化が 0.07 %と非常に小さくなり、伝導度も最大となることが分かる。Ba, Ca で置換した際の F^-伝導度は、置換を行わない試料に比べると向上したものの、Sr で置換した場合に比べて半分以下の値となった。これは、Ba^{2+}, Ca^{2+}が Ce^{3+}とのイオン半径の差が大きいために、体積変化に伴う歪が大きくなり、F^-の伝導が阻害されたことが要因であると考えられる。

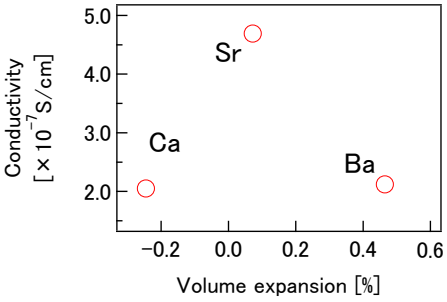


Fig 1 体積変化率と F^-伝導度の関係

Fig 2 には Sr の置換量 x を 0 %, 3 %, 5 %, 8 %と変化させた際のアレニウスプロットを示している。5 %置換を行った $Ce_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ で F^-伝導度が最大になった。また、置換量 5 %のものについて、Sr^{2+}とサイズの異なる 2 価のイオンでの置換や、Ce^{3+}とサイズの異なる 3 価のイオンでの置換を施し、試料全体の格子定数が置換前のものに近くなるようにした $Ce_{0.95}Ba_{0.0185}Ca_{0.0315}F_{2.95}$、$Ce_{0.95}Ca_{0.011}Sr_{0.039}F_{2.95}$、$Ce_{0.855}La_{0.095}Sr_{0.05}F_{2.95}$ なども合成した。この試料の伝導度を Fig 2 の中に合わせて示している。これらの試料では、体積変化をかなり小さく抑えることに成功したが、F^-伝導度に関しては $Ce_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ の半分～7 割程度に留まることが分かった。このことから、F^-伝導度には、原子レベルでのイオンサイズの違いによる、不均一歪の効果が影響を与えることが示唆される。

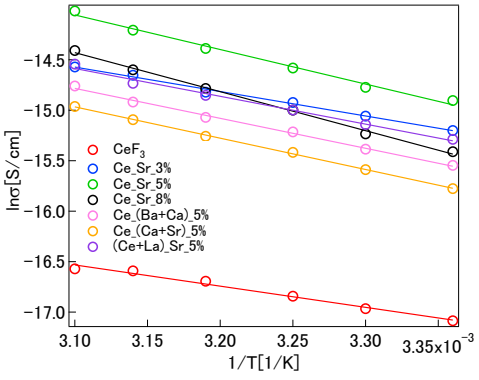


Fig 2 各試料のアレニウスプロット

参考文献

(1) M. Shimada, Panasonic Tech. J. **63**, (2017).
(2) M. Anji Reddy and M. Fichtner, J. Mterial Chem. **21**, 17059 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション8（一般講演8）

2018年9月26日(水) 10:00 ～ 11:00 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[2B05] ランタンシリケート多結晶の中温域伝導度と活性化エネルギー

○八木 彩月[1]、嶺重 温[1]、早川 光[1]、矢澤 哲夫[1] （1. 兵庫県立大学）

10:00 ～ 10:15

[2B06] ランタンシリケート薄膜を用いた中温作動 SOFC/SOEC特性

○百相 瑞貴[1]、嶺重 温[1]、小林 美緒[1]、矢澤 哲夫[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

10:15 ～ 10:30

[2B07] フッ素ドープ系 B型炭酸アパタイトのイオン伝導特性に及ぼす一価カチオンの影響

○米本 秀生[1]、菅野 康仁[1]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学）

10:30 ～ 10:45

[2B08] レーザーアブレーション法による $ATiO_3$(A = Sr, Ca)薄膜の作製と伝導特性

○山田 竜也[1]、猪石 篤[1]、石原 達己[1,2] （1. 九州大学、2. I2CNER）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2B05

ランタンシリケート多結晶の中温域伝導度と活性化エネルギー

○八木 彩月，嶺重 温，早川 光，矢澤 哲夫（兵庫県大・工）

Conductivity and Activation Energy of Polycrystalline Lanthanum Silicate in Intermediate-Temperature Region

Satsuki Yagi, Atsushi Mineshige, Hikaru Hayakawa, and Tetsuo Yazawa (Univ. Hyogo)

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（$La_{9.33+x}Si_6O_{26+1.5x}$：LSO）は既存材料であるイットリア安定化ジルコニアよりも高いイオン伝導性を示すため、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。本研究では、LSO のイオン移動特性が何によって決定されるかを明らかにすることによって、活性化エネルギーが低くて効率的なイオン伝導体の設計を行うための指針を得ることを目的とした。特に、高いイオン伝導度の得られる Fe をドープした LSO の伝導度と活性化エネルギーに着目した。

２．実験

$La_{9.33+x}(Si_{6-y}Fe_y)O_{26+1.5x-0.5y}$ を固相反応法により合成した。出発原料を La_2O_3、Fe_2O_3、SiO_2 とし、1673 K で仮焼を行った。その後、ボールミルで粉砕、プレス成型後、CIP 処理を行って本焼成を行った。焼成温度（T_f）は 1873 K または 1973 K とした。X 線回折測定（XRD）を用いて結晶相を、直流 4 端子法および交流 4 端子法を用いて伝導度とその温度依存性を評価した。交流インピーダンス測定により得られたナイキストプロットから粒内抵抗（R_{gi}）および粒界抵抗（R_{gb}）を分離評価し、粒内伝導度（σ_{gi}）および粒界伝導度（σ_{gb}）を求めた。

３．結果および考察

Fig. 1 および Fig. 2 に 1873 K および 1973 K で焼成した Fe ドープ LSO（x=0.67, y=0.5）の σ_{gi}、σ_{gb} および全伝導度（σ_{tot}）の温度依存性を示した。およそ 500℃以上で R_{gi} が、500℃以下で R_{gb} が伝導度を支配していることがわかった。σ_{gi} の活性化エネルギーは 1873 K 焼成の試料では 0.66 eV、1973 K 焼成の試料では 0.63 eV であり、ほぼ同じ値であった。σ_{gi} の値は、1973 K 焼成試料では 1873 K 焼成試料に比べ半桁ほど高い値であった。一方、1873 K 焼成の試料における σ_{gb} の活性化エネルギーは 1.21 eV であり、1973 K の 1.01 eV よりも大きな値となった。XRD 測定結果より、1873 K 焼成試料には 1973 K 焼成試料にはない第二相 La_2SiO_5 がわずかに共存することが確かめられている。このことから、この相が σ_{gb} ならびに中温域における σ_{tot} を低下させる要因となっていると考えられた。このように、共存相によって伝導度の温度依存性が変化することが明らかとなったことから、中温域伝導度を高めるには粒界や第二相の制御が重要であると考えられた。

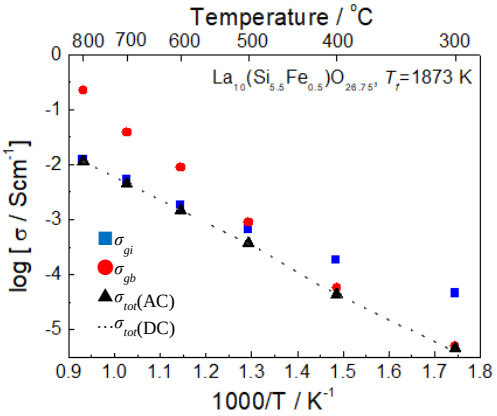


Fig. 1 Temperature dependency of σ_{gi}, σ_{gb} and σ_{tot} of $La_{10}(Si_{5.5}Fe_{0.5})O_{26.75}$ (T_f = 1873 K).

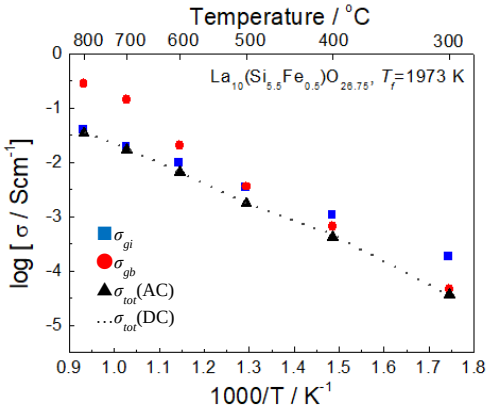


Fig. 2 Temperature dependency of σ_{gi}, σ_{gb} and σ_{tot} of $La_{10}(Si_{5.5}Fe_{0.5})O_{26.75}$ (T_f = 1973 K) .

参考文献 (1) S. Nakayama, H. Aono and Y. Sadaoka, *Chem. Lett.* **24**, 431 (1995).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B06

ランタンシリケート薄膜を用いた中温作動 SOFC/SOEC 特性

○百相 瑞貴，嶺重 温，小林 美緒，矢澤 哲夫 （兵庫県大・工）

Intermediate-Temperature Operated SOFC and SOEC Using Lanthanum Silicate Solid Electrolytes

Mizuki Momai, Atsushi Mineshige, Mio Kobayashi, and Tetsuo Yazawa (Univ. Hyogo)

１．目的

近年、燃料電池の中でも、最も高い発電効率を示す固体酸化物形燃料電池（SOFC）が注目されている。しかし、作動温度が 750～1000℃と非常に高く、材料の耐久性向上や起動停止時間短縮の面から作動温度を600℃以下の中温域へ低下させる試みが続けられている。中山ら[(1)]によって発見されたアパタイト型ランタンシリケート（$La_{9.33+x}Si_6O_{26+1.5x}$: LSO）は伝導度の温度依存性が低いため、中温で作動する電解質材料として期待されている。そこで我々は、LSO を用いた中温作動型 SOFC の開発を行っている。一方 SOFC の逆反応である高温水蒸気電解（SOEC）は余剰電力を用いた電気分解により水素を製造することが可能なデバイスであり、それらを可逆的に作動させる意義は大きい。本研究では、LSO を電解質に用いた SOFC の実用化へ向けて、LSO の緻密薄膜を用いた単セルを作製し、SOFC/SOEC 性能を評価した。

２．実験

NiO 粉末と Mg ドープ LSO（$La_{9.8}(Si_{5.7}Mg_{0.3})O_{26.4}$: MDLS）粉末を重量比 6 : 4 で混合し、直径 18 mm、厚さ 1.8 mm のディスク状にプレス成型後、1400℃で 4 時間焼成し、負極支持体を作製した。この支持体上に MDLS をスピンコーティング法によりコートし、1500℃で 4 時間焼成した。さらに、Gd ドープ CeO_2（$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$: GDC）を同様にコートし、1300℃で 1 時間焼成した。得られた試料のコート膜表面に正極 $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$（LSCF-6428）をスクリーン印刷し、900℃で 1 時間焼き付けて単セルを作製した。これらの試料について、SOFC/SOEC 特性評価と交流インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

燃料を H_2(50 ml/min) - N_2(50 ml/min) の混合ガスとしたときの 600 ～800℃における発電特性を Fig. 1 に示す。最大出力密度は 800℃で 346 mW cm^{-2}、600℃で 75 mW cm^{-2} であった。交流インピーダンス測定より求めた 600℃でのオーム抵抗および分極抵抗は 2.21 および 2.89 Ω cm^2 であった。OCV はそれぞれの温度で 1.0 V 程度と予想より低い値を示し、電解質膜が十分に緻密でない可能性が考えられた。断面 SEM 像より電解質膜の膜厚は 30 μm の厚さであった。今後は、電解質に焼結助剤を導入することでガスタイト性と性能の向上を目指す必要がある。

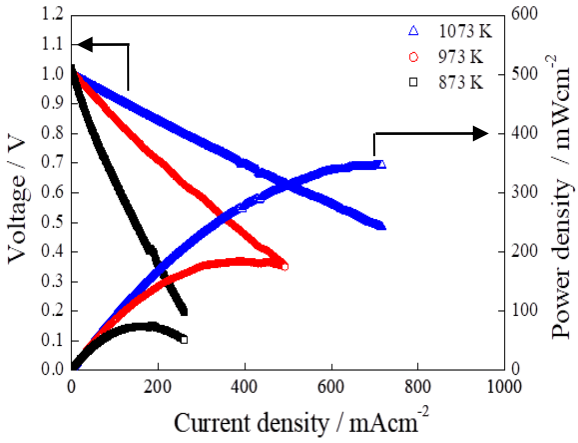


Fig. 1 Fuel cell properties of anode-supported SOFC with MDLS electrolyte film at 873 - 1073 K.

一方、80℃の蒸留水を用いた SOEC モードにおいては、印加電圧 1.5 V における電流密度は 800℃で 260 mA cm^{-2}、600℃で 55 mA cm^{-2} を示したことから、SOFC/SOEC の可逆的な作動が確認された。600℃におけるオーム抵抗および分極抵抗は 3.06 および 4.83 Ω cm^2 であり、SOFC モードと比べて増加した。これは陰極中の一部の Ni が水蒸気により酸化されたことによる電極の性能低下が原因であると考えられる。

以上のことから、LSO を電解質とした負極支持型セルが SOFC/SOEC 型の可逆セルとして応用可能であることがわかった。

参考文献 （1）S. Nakayama, H. Aono and Y. Sadaoka, *Chem. Lett.* **24**, 431 (1995).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B07

フッ素ドープ系 B 型炭酸アパタイトのイオン伝導特性に及ぼす一価カチオンの影響

○米本秀生，菅野康仁，田中優実（東京理科大学）

The effect of univalent cations substitution on ionic conductivity of F^--doped B-type carbonated apatite

Syusei Yonemoto, Yasuhito Sugano, and Yumi Tanaka (Tokyo University of Science)

１．目的

フッ素ドープ系 B 型炭酸アパタイト（FCA；$(Ca_{10-x}Na_{2x/3})[(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x][(H_2O)_x(OH)_{2-x/3-y}F_y]$）は、骨や歯の主成分として知られる水酸アパタイト（$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$）の PO_4^{3-}イオンを Na^+をカウンターとして CO_3^{2-}イオンで部分置換し（B 型炭酸アパタイト）、さらに OH^-の一部を F^-に置換した化合物である。800℃で 10^{-2} Scm^{-1} に至る高い酸化物イオン伝導性を示す[1]ことから、我々はこれまで、固体酸化物形燃料電池用の固体電解質としての利用を視野に入れ、FCA のイオン伝導特性に関する研究を進めてきた。この一環として本研究では、CO_3^{2-}の置換に際して導入する一価のカウンターカチオンが FCA のイオン伝導性に及ぼす影響を調べることを目的に、K^+系及び Rb^+系 FCA（以降、K-FCA、Rb-FCA と表記する）の合成を試みるとともに、Na^+系 FCA（以降、Na-FCA）との比較という観点から、各試料のイオン伝導特性を評価した。

２．実験

M-FCA（M=Na、K 及び Rb） 粉末は、$Ca(NO_3)_2$、M_2HPO_4、M_2CO_3及び MF（Rb-FCA の場合のみ、MF ではなく NH_4F）を用いて湿式法により合成した。この際、仕込みモル比は CO_3^{2-}/PO_4^{3-} =2、F^-/CO_3^{2-}=1 とした。各粉末試料は CO_2雰囲気下、700℃で仮焼し、一軸加圧成形したのち、再び CO_2雰囲気下において 900℃で 2 時間処理することにより焼結体とした。各試料のキャラクタリゼーションは、XRD 測定、FT-IR 測定、TG 測定及びフッ素電極測定により行った。また、導電特性は交流インピーダンス測定結果に基づいて評価した。

３．結果および考察

XRD 測定の結果、得られた試料はいずれもアパタイトの基本構造を有することが確認された。また、FT-IR 及びフッ素電極測定の結果、各試料の炭酸含有量は 3.4～5.4%(m/m)、フッ素含有量は 3.5～3.9%(m/m)と見積もられた。Fig. 1 は交流インピーダンス測定結果より算出した 10^{-4} Hz における導電率のアレニウスプロットである。Na-FCA に注目すると、580℃付近で導電率の立ち上がりが見られたのち、650℃以降で横ばいになる挙動を示していることが分かる。同様の挙動は K-FCA でも見られ、680℃付近で導電率が急激に向上し、800℃以降でこれが鈍化する傾向を示した。一方 Rb-FCA では、測定温度範囲において Na-FCA や K-FCA と同様の挙動は見られなかったが、730℃付近で導電率の立ち上がりが確認された。B 型炭酸アパタイトを対象に別途実施した第一原理計算によると、イオン伝導に対して重要な役割を成すと思われる CO_3^{2-}由来の酸素空孔と Na^+との間に会合が生じていることが示唆されている。ここで、カウンターとして導入した一価カチオンのイオン半径の大きさに対して、導電率の立ち上がりが生じる温度（T_{cr}）をプロットしたところ（Fig. 2）、イオン半径と T_{cr}の間に正の相関があることが分かった。この結果より、CO_3^{2-}の置換に際して導入する一価カチオンの大きさが、FCA における CO_3^{2-}/M^+間の欠陥会合構造や温度に対するその解離挙動に影響を与えている可能性が示された。

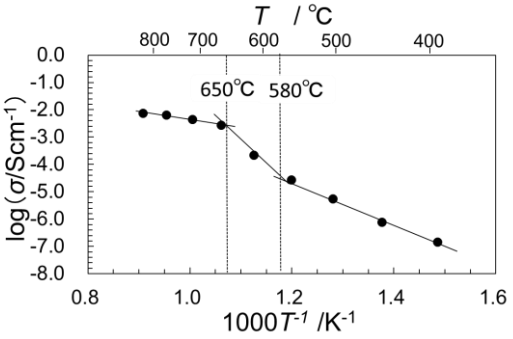


Fig. 1 Arrhenius plots for conductivity of M-FCA ceramics (M=Na, K and Rb)

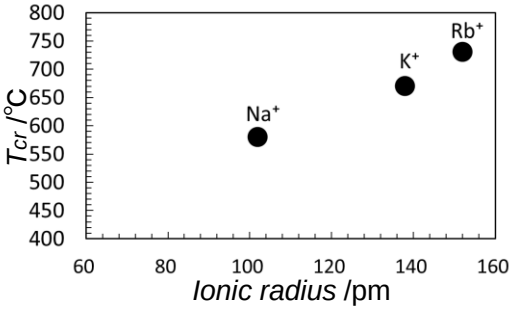


Fig. 2 Relationship between size of counter cation and “conductivity-raising temperature” of M-FCA

４．謝辞

第一原理計算に関する結果は、NIMS の設楽一希氏のご協力により得られたものです。ここに謝辞を表します。

[1] 小林早紀ら，第 54 回セラミックス基礎科学討論会日本セラミックス協会要旨 1C06（2016）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B08

レーザーアブレーション法による $ATiO_3$(A = Sr, Ca)薄膜の作製と伝導特性

○山田　竜也[1]，猪石　篤[1]，石原　達己[1,2]（九州大[1]，I²CNER[2]）

Prepare of $ATiO_3$ (A = Sr, Ca) thin film by laser ablation method and its conducting property

Tatsuya Yamada,[1] Atsushi Inoishi,[1] and Tatsumi Ishihara[2] (Kyushu Univ. ,[1] I²CNER [2])

1．目的

近年、ナノサイズの薄膜において、電気伝導度が大きく変化する現象が報告されており、ナノスケールでの格子歪の影響が指摘されている。従来の研究で、Sm 添加 CeO_2 と Pr_2NiO_4 の nm レベルの膜厚の薄膜を積層した薄膜において、積層する薄膜の膜厚を薄くするほど、伝導度が大きく向上し、イオンブロッキング法により、酸素イオン伝導が向上することが示唆された。そこで、本研究ではレーザーアブレーション法(PLD)を用い、酸素イオン伝導とホール伝導、また電子伝導を主に示す $CaTi_{0.8}Al_{0.2}O_3$ および $SrTi_{0.95}Nb_{0.05}O_3$ を積層した薄膜の作成を行うとともに、伝導度の変化を検討した。

2．実験

酸化物の製膜は、多結晶の Al_2O_3 基板を用いて、PLD 法(パスカル社)を用いて行った。析出温度を 800℃とし、200 mJ/pulse でエキシマレーザーを光源として、析出させた。析出時間を変えることで、膜厚を変えた。高酸素雰囲気でホール伝導を示す電解質材料として $CaTi_{0.8}Al_{0.2}O_3$（CTA）、n 型伝導材料として $SrTi_{0.95}Nb_{0.05}O_3$(STN)をターゲットとして用い、これを積層させた。積層膜は、各層の膜厚が 450, 200, 90, 45 nm になるように作製した。作製した試料は XRD および SEM により膜の状態を確認をするとともに、4 端子法を用いて電気伝導度測定を行った。電気伝導度測定は膜表面に Pt 線を、Ag ペーストを用いて焼き付けた。

3．結果および考察

Fig. 1 は作製した STN, CTA 膜および積層膜の XRD を示す。XRD から $SrTiO_3$ および $CaTiO_3$ の回折ピークを観測することができ、目的とした $SrTiO_3$ および $CaTiO_3$ が析出できたことが分かる。一方、EDX により、組成分析を行ったところ、目的とした $CaTi_{0.8}Al_{0.2}O_3$、$SrTi_{0.95}Nb_{0.05}O_3$ にほぼ匹敵する組成の薄膜が得られていることが確認できた。膜質について SEM を用いて観察を行った。膜表面は非常に平滑で、クラックやピンホールなどのない膜が析出していることが分かった。また、断面の観察を行ったところ、均一な厚さで、製膜できており、CTA/STN の接合界面も良好であることが分かった。膜厚を見積もったところ、2 層では 450 nm、16 層では 1 層 40 nm の均一な膜厚の薄膜が得られていることが分かった。Fig. 2(a)には積層膜の電気伝導度の温度依存性(a)および酸素分圧依存性(b)を示した。温度依存性から STN および CTA に比べると、積層膜では伝動度は中間的な値となり、見かけの活性化エネルギーは減少することが分かった。一方、Fig. 2(b)には伝導度の酸素分圧依存性を示す。図に示すように、STN では電導度は酸素分圧とともに増加するので n 型半導体であるが、CTA との積層により、低酸素雰囲気において電子伝導が抑制できることが分かった。また、逆に高酸素雰囲気において p 型伝導性を示す CTA ではホール伝導を示す酸素分圧依存性が積層により小さくなるという結果となった。このことから、伝導度が低下した理由は電子・ホール伝導が抑制された影響とみられ、積層薄膜化により酸素イオン伝導性が主となる可能性が示された。

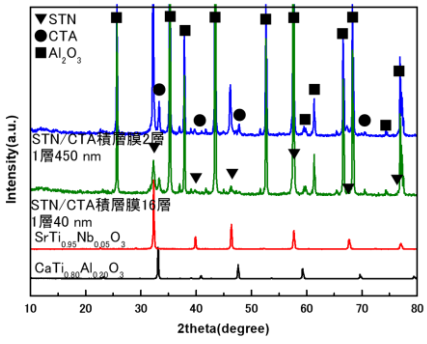


Fig. 1 積層膜の XRD 測定結果

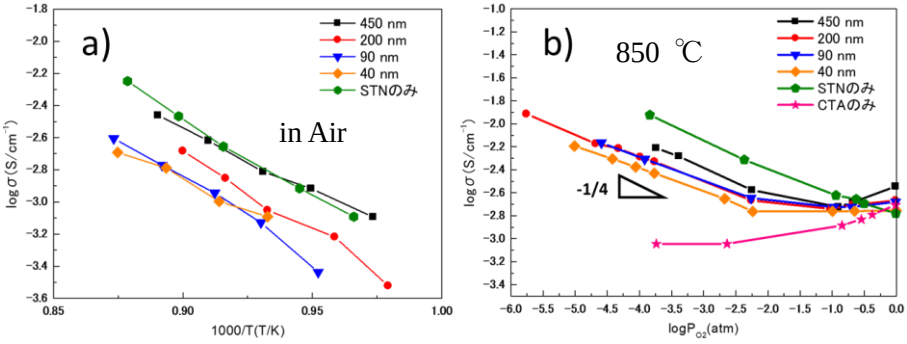


Fig. 2 積層膜の電気伝導度(a)温度依存性(b)酸素分圧依存性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション9（一般講演9）

2018年9月26日(水) 11:00 〜 11:30 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[2B09] 安定化ジルコニアの機械的特性に及ぼす不純物の影響

○梅村 仁美[1]、渡辺 智[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1]（1. 東北大学大学院環境科学研究科）

11:00 〜 11:15

[2B10] $CoFe_2O_4$添加 CeO_2-ZrO_2系酸化物の酸素吸放出能と表面交換反応

○菅原 蓉子[1]、及川 格[1]、高村 仁[1]（1. 東北大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2B09

安定化ジルコニアの機械的特性に及ぼす不純物の影響

○梅村 仁美[1]，渡辺 智[1]，八代 圭司[1]，川田 達也[1] (1.東北大院環境)

Effect of impurities on the mechanical properties of stabilized zirconia

Hitomi Umemura[1], Satoshi Watanabe[1], Keiji Yashiro[1], Tatsuya Kawada[1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

近年，エネルギー変換効率が高く，クリーンな発電デバイスである固体酸化物形燃料電池（SOFC）は注目されている．しかし，SOFC の本格的な普及に向けて解決すべき課題として信頼性および耐久性の向上が挙げられる．機械的に脆弱な固体酸化物（セラミックス）を電解質材料に用いる SOFC の場合，電解質の亀裂などの機械的損傷は SOFC の劣化を招く．最も一般的な電解質材料である，イットリア安定化ジルコニア（YSZ）については，機械的特性の研究を盛んに行われている．しかし，実際の SOFC 作動環境下では，一般的に燃料極材料に用いられる酸化ニッケル（NiO）と YSZ が反応し，Ni イオンが YSZ に固溶，その後 Ni が還元され析出とともに，YSZ の正方晶への相変態が促されることが報告されている[1]．この報告によって，これまでの YSZ についての研究では，実際の作動環境での機械的特性を網羅できていないことが示唆された．そのため，本研究では Ni を反応させた YSZ の機械的特性を測定し，SOFC の耐久性への影響を明らかにすることを目的として，その機械的特性を共振法によって測定した．

2．実験方法および実験原理

YSZ (TZ-8Y，東ソー製)と NiO(住友金属鉱山製)を固相反応法により反応させ，1%NiO-99%YSZ の粉末を作製した．粉末は，一軸成形し，板状に加工した．静水圧プレスを行った後，1623K で，5 時間空気中で焼結した．焼結体は切断成形後，研磨処理を行い，実験に供した．この試料を実際の作動環境下である 1%H_2-1.2%H_2O 中で， 170 時間アニールし，Ni を還元させた．

共振法は，材料の共振周波数からヤング率，剛性率などを求める方法である．サンプルを破壊することなく高精度に機械的特性を測定することができる．本実験には，日本テクノプラス株式会社の弾性率等同時測定装置 EG-HT(Ⅱ)を用いた．1%O_2 中で常温から 1273 K の温度範囲で，昇温，降温を行い，その間 100 ℃間隔で測定を行った．

3．結果および考察

NiO が固溶した YSZ のサンプル(As-sintered)，170 時間作動環境下に置いたサンプル（170h reduced）のヤング率の温度変化を Fig.1 に示す．比較のため，Kushi[2]による 8mol%-Y_2O_3-ZrO_2，4mol%-Y_2O_3-ZrO_2 の測定結果を併せて示している．As-sintered のヤング率の傾向は 723K まで大きく減少し，その後ヤング率が増加することが示された．これは，Ni の含まれない 8YSZ のヤング率変化に類似している．しかし，170 時間作動環境下に置いたサンプルは，温度が上がるにつれてヤング率が線形的に減少する傾向がみられ，これは 4YSZ のヤング率変化と似た傾向であった．1%NiO-99%YSZ のヤング率の温度変化が，還元時間が増加するにつれて 8YSZ から 4YSZ に近いものに変化する現象は，相変態に起因していると考えられる．NiO を固溶させた YSZ は 170 時間作動環境下に置くと，立方晶から正方晶に相変態していることがラマン分光法により確認された．

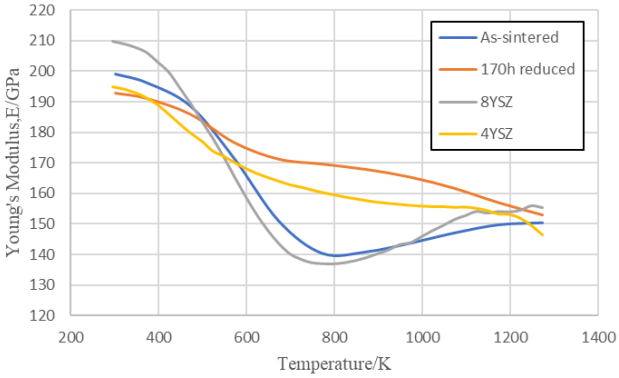


Fig.1 Young's modulus of 1%NiO dope 8YSZ (As sintered/170h reduced)、8YSZ[2]、4YSZ[2]

参考文献

[1] S. Linderoth et al. J. Am. Ceramic Society, 84 [11] 2652-56 (2001)
[2] 櫛拓人，東北大学院修士論文, 2010

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B10

$CoFe_2O_4$ 添加 CeO_2-ZrO_2 系酸化物の酸素吸放出能と表面交換反応

○菅原蓉子，及川格，高村仁（東北大学）

The oxygen storage capacity and surface exchange reaction of $CoFe_2O_4$-added CeO_2-ZrO_2

Yoko Sugawara, Itaru Oikawa, and Hitoshi Takamura (Tohoku Univ.)

1．目的

三元触媒は有害な排気ガスを浄化する機能をもち、自動車に広く用いられている。三元触媒は理論空燃比付近で最も高い CO, HC, NO_x の浄化効率を示すが、排ガス雰囲気を理論空燃比付近で一定に保持することは困難である。そこで理論空燃比を維持するため、Ce の価数変化に伴う酸素吸放出が可能な $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (CZ55) が用いられている。しかし、低温で高い酸素吸放出能 (OSC)を維持することは困難である。先行研究で $CoFe_2O_4$ (CFO)を 5vol%添加することで 400℃における CZ55 の OSC が向上すると判明している。これは CFO の電子伝導性によるものと考えられるが、その表面交換反応に及ぼす影響の詳細は調べられていない。また、CFO 以外でも CZ55 の OSC と表面交換反応を向上させる添加酸化物が存在する可能性がある。そこで本研究では、CZ55 に 5vol%の CFO, $BaZrO_3$ (BZ), 20mol%Y-doped $BaZrO_3$ (BZY), $BaTiO_3$ (BTO)を添加した 5CFO, 5BZ, 5BZY, 5BTO を作製し、これらの OSC と表面交換反応を調査することを目的とした。

2．実験

5CFO, 5BZ, 5BZY, 5BTO 試料は Pechini 法により作製され大気中 800℃で 2h 熱処理された。OSC は熱重量分析法を用いて測定した。試料は合成空気中で 400, 800℃まで昇温され、30 分保持した後 5%H_2-Ar ガスに切り替え 1 時間保持し、その後合成空気に切り替え、放出される酸素量を測定することで OSC/μ mol-O_2・g^{-1} として評価した。表面交換反応速度はパルス同位体交換反応法を用いて評価した。

3．結果および考察

Fig.1 に 800℃における CZ55, 5CFO, 5BZ, 5BZY, 5BTO の OSC を示す。CFO 添加により CZ55 の OSC は約 300 μ mol-O_2・g^{-1} 増加した。これは CFO の高い電子伝導性により CZ55 複合体としての酸素拡散が容易になったためと、還元雰囲気中で CFO が還元されることによる。一方、BZ, BZY, BTO を添加することにより OSC は約 200 μ mol-O_2・g^{-1} 低下した。これは、BZ, BZY, BTO の電子伝導性が低いことに由来すると示唆される。Fig.2 に CZ55, CFO, 5CFO, 5BZ, 5BZY, 5BTO の温度における全表面交換反応速度 R_0 を示す。酸化物の表面交換反応は解離吸着反応と取り込み反応の 2 段階に分解される。CFO 添加により R_0 は向上した。これは、解離吸着反応により律速された CZ55 の R_0 が CFO の電子伝導性により改善されたためと考えられる。一方、BZ の添加でも R_0 は向上した。これは解離吸着反応速度の大きい BZ を添加することで、CZ55 の律速段階が改善されたためと考えられる。また、BZY 添加は BZ 添加と比較して表面交換反応における活性化エネルギーが約 10 kJ 低下した。これは BZ に Y を添加したことでイオン伝導性が向上したため、もしくは CZ55 に Y がドープされることで酸素空孔が増加し、表面での反応が活性化したためと考えられる。BTO の添加により 500℃以下の低温では CZ55 の R_0 は向上していると考えられ、これは BTO 自身の吸着乖離反応速度に起因していると推察される。

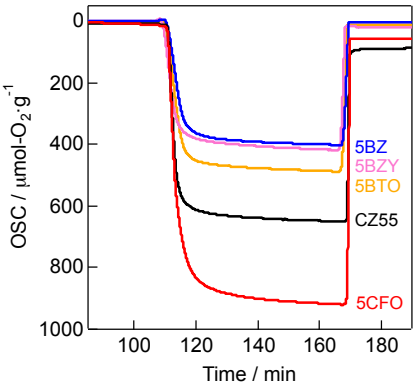


Fig.1 Oxygen Storage Capacity of CZ55, 5CFO, 5BZ, 5BZY, 5BTO

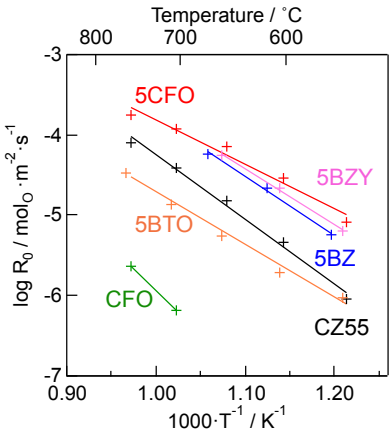


Fig.2 Temperature dependence of Surface exchange reaction rate

(1) H. J. M. Bouwmeester *et al*., Physical Chemistry Chemical Physics **11**, 9640 (2009)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション10（特別講演）

2018年9月26日(水) 11:30 〜 12:00 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[2B11] 固体内酸素種の電気化学的レドックス　ー Co-doped Li_2Oを中心にー

○工藤 徹一[1]（1. 東京大学）

11:30 〜　12:00

©公益社団法人 電気化学会

2B11

固体内酸素種の電気化学的レドックスーCo-doped Li_2O を中心にー

○工藤徹一　（東京大学名誉教授）

Electrochemical Redox Reactions of Oxygen Species in Solid Phases
—With the Focus Mainly on Co-doped Li_2O—

Tetsuichi Kudo (Professor Emeritus, Univ. Tokyo)

１．はじめに

リチウムイオン電池（LIB）の正極活物質（$LiCoO_2$ など）は遷移金属の redox 反応で働く。しかし、この場合、充放電に伴う電荷補償の一部は共有結合性 Co-O の酸素 2p 軌道におけるホールの注入・放出で担われていることが X 線吸収分光等で明らかにされている[1]。酸素に注目すればその酸化還元とみることもできるが、この現象は中心金属と配位子間の電荷移動によるもので、充放電容量は Co の redox を想定したものと異ならない。最近、このような配位子場における電荷移動ではなく、固体内酸素種の実質的な redox 反応（$nO^{2-} \Leftrightarrow (O)_n^{z-}+(2n-z)e^-$）も起こることが知られるようになってきた。これを利用すれば大幅な電池の高容量化が図れるため多くの研究がなされつつある。しかし、酸素種の存在状態はじめ反応の全容は必ずしも明になっていないので、研究の現状を紹介しつつ、今後の研究課題を探る。

２．Li_2MnO_3 関連層状酸化物

Li_2MnO_3（= $Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2$）は $LiCoO_2$ と同様な層状岩塩構造の物質で Li-過剰化合物と通称されている。Li_2MnO_3 は $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ などと広範囲の組成で固溶体を形成するが、これらのなかには $LiCoO_2$ 自体をはるかに超える 250 mAh/g 以上の可逆的な充放電容量を示すものがあることから、ポスト LIB の正極材料として広く研究されている。この容量は化合物中の遷移金属の redox に依るものより 100mAh/g 程度大きいので、酸素種の redox が関わっていることを示す。実際、充放電に伴う O-K 吸収端 XANES の可逆的変化が観測されている[2]．最近、この酸素種の正体を探る試みが盛んである。Li ら[3]は $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ のラマン分光で 850 cm^{-1} 付近のピークが充放電により生成・消滅するのを観測、DFT 計算に基づき酸素間距離 1.3 A の peroxide 種 $(O\text{-}O)^{2-}$ の redox によるものと報告している。一方、Tarascon のグループ[4]は、金属・酸素間共有結合がより強い Li_2IrO_3 等をモデル物質として用いて、中性子線回折、TEM、XPS など多様な測定とともに DFT 計算も行い、充電に伴って MO_6 八面体の酸素間距離が短くなり O-O 結合（距離：~2.7 A）が生じること、また、EPR の観測からそれが $(O_2)^{3-}$ のような“過酸化物種”であり以降の充放電に関与すると報告している。通常の固体過酸化物（Na_2O_2 など）や酸化過酸化物（$Nd_2O_2(O_2)$）における酸素間距離は 1.5 A 程度であるから、上記報告の“peroxide”は極めて特殊な酸素種である。更なる研究が必要と思われる。

３．Co-doped Li_2O (CDL)

われわれのフループは正味の反応が $2Li+Li_2O_2 \Leftrightarrow 2L_2O$ で働く蓄電池を究極的な狙いとして、Li_2O とドーパント源（$LiCoO_2$ など）をメカニカルミリングすることにより CDL を合成し、その正極材料としての特性を調べた[5]。CDL(Co/(Li+Co)～0.09)は Li_2O と同じ逆ホタル石構造で酸素四面体配位の Li サイトに Co がドープされている。有機電解液（1M $LiPF_6$/EC-DEC-Vinylene Carbonate）中で充放電すると、初回の充電では 350 mAh/g 付近から少量の O_2 発生が見られるが、2 サイクル以降は O_2 発生を伴わずに 400 mAh/g の可逆容量を示す。電位が比較的急峻に上昇する充電初期の約 100 mAh/g までは主として Co の酸化が起こっている（Co-K 端 XANES）。以降、電位は 3.2V 付近でほぼ一定となり、酸素種の酸化が進行する（O-K 端 XANES）。過酸化物の化学的定量分析を行い、その生成量 $\Delta n(O_2^{2-})$ と充電電気量 Δq の関係を求めたところ、100～270 mAh/g においては $F\Delta n(O_2^{2-})/\Delta q \div 1/2$ が得られたのでこの範囲での主反応は、$2O^{2-}=O_2^{2-}+2e^-$、と考えられる。放電課程では、初期の 2.9V 付近に 150 mAh/g 相当の電位平坦領域が存在し、この範囲では同じく 1/2 の傾きで分析される過酸化物量が減少する。XRD では充放電に伴う Li_2O の減少・増加は観測されるが、Li_2O_2 は見えないのでこの形で存在するとしても非晶質である。充放電中の過酸化物の生成・消滅をより直接的に観測するため、ラマン分光も行い[6]、O-O 伸縮に帰属できる 790 cm^{-1} のピークが上記とほぼ同じ範囲で成長・減衰することを確認した（なお、超酸化物に帰属されるピークは見えない）。しかし、O_2 発生までの充電容量を 350 mAh/g としても、約 100 mAh に相当する未知の酸化反応が起きている筈であるので、これを解明するのも残された課題である。講演では CDL とよく似た Li_2O と Co_3O_4 の複合体[7]についても触れたい。

(1) Y. Uchimoto et al., J. Synchrotron Rad., **8**, 872 (2001)
(2) M. Oishi et al.,J. Power Sources, 222, 45 (2013)
(3) X. Li et al., Adv. Mater **2018**, 1705197
(4) E. McCalla et al., Science **350**, 1516 (2015) など
(5) S. Okuoka et al., Sci. Rep., **4**, 5682 (2014)、H. Kobayashi et al., J. Electrochem, Soc.,**164**, A750 (2017) など
(6) Y. Shimada et al., Chem. Lett. 2018, **47**, 776
(7) Z. Zhu et al., Nature Energy 1, 16111 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5. 固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション11（一般講演10）

2018年9月26日(水) 13:00 〜 13:45 B会場 (103教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

1. 固体の化学に関連する全ての分野の研究。特に，新現象，新理論，従来理論で説明しにくい特異現象など，固体化学分野の発展の芽となるもの。 2.「SOFC」，「二次電池」など固体化学の応用に関する研究。

[2B12] ペロブスカイト型ニッケル酸化物の電荷均一・不均一相における酸素発生触媒特性

○内村 祐[1]、山田 幾也[1]、八木 俊介[2]、池野 豪一[1] （1. 大阪府立大学、2. 東京大学）

13:00 〜 13:15

[2B13] ペロブスカイト型酸素発生触媒における「四重化効果」

○山田 幾也[1]、高松 晃彦[1]、浅井 海成[1]、小槻 日出夫[1]、白川 拓人[1]、内村 祐[1]、池野 豪一[1]、河口 彰吾[2]、和田 光平[3]、八木 俊介[4] （1. 大阪府立大学、2. (公財)高輝度光科学研究センター、3. 冨士ダイス(株)、4. 東京大学）

13:15 〜 13:30

[2B14] マイクロ波アシスト湿式法による $Na_5DySi_4O_{12}$系固体電解質の合成

○寺田 光希[1]、高瀬 聡子[2]、清水 陽一[2] （1. 九州工業大学大学院工学府、2. 九州工業大学大学院）

13:30 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

2B12

ペロブスカイト型ニッケル酸化物の電荷均一・不均一相における酸素発生触媒特性

○内村祐[1]，山田幾也[1]，八木俊介[2]，池野豪一[1]（大阪府立大[1]，東京大学[2]）

Oxygen evolution catalysis for charge-uniform/disproportionated phases of perovskite nickel oxides

T. Uchimura,[1] I. Yamada,[1] S. Yagi[2], and H. Ikeno[1] (Osaka Pref. Univ.,[1] Univ Tokyo.[2])

１．目的

ペロブスカイト型酸化物は酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction: OER)触媒材料として研究されており、化学組成・結晶構造・電子状態に依存して触媒活性が変化することが知られている。酸素欠損や置換元素を含まず、電子状態が大きく変化する類似組成の物質群をターゲットに系統的な研究を行うことで、触媒活性に関係するパラメータを明らかにできると考えられる。類似組成で電子相転移が起こる系として、RNiO$_3$ (R = 希土類元素)が挙げられる。RNiO$_3$ では、Fig. 1 のように温度の低下や R イオン半径が小さくなると、電荷不均化 ($2\mathrm{Ni}^{3+} \rightleftarrows \mathrm{Ni}^{(3+\delta)+} + \mathrm{Ni}^{(3-\delta)+}$) を伴う金属-絶縁体転移が起こる[1]。本研究では RNiO$_3$ (R = La, Pr, Nd: 金属相、R = Sm, Gd, Y, Lu: 絶縁体相)を対象として、触媒活性と電子状態の関係を理論・実験の両面から調べた。

２．実験

クエン酸錯体重合法で合成した前駆体に KClO$_4$ を混合後、800 ºC・8 GPa で処理して RNiO$_3$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Lu)の試料を得た。放射光 X 線回折データのリートベルト解析から構造を精密化した。Kr ガス吸着データを BET 法に基づき解析し比表面積を求めた。RNiO$_3$ 試料・アセチレンブラック・Nafion を含む触媒インクを担持したグラッシーカーボン製回転ディスク電極を用いて 0.1 M KOH 中で電気化学測定を行った。第一原理計算プログラム Viennna Ab initio Simulation Package を用いて電子状態計算を行った。密度汎関数の交換相関項には GGA-PBE を用い、GGA + U 法(U = 3 eV)を適用した。k 点メッシュを 8 × 8 × 6 として構造最適化を行った。計算で得られた状態密度から酸素 2p・Ni 3d バンド中心を求めた。

３．結果および考察

金属相の R = La, Pr, Nd は一様に高い活性を示し、絶縁体相の R = Gd, Y, Lu と比較して、過電圧は約 0.06 V 小さく、比活性は約 3 倍であった(Fig. 2)。金属-絶縁体相境界近傍に位置する R = Sm の場合中間的な活性を示したことから、バルク状態における電気伝導性の有無[1]が触媒活性に反映されていると考えられる。

これまでに提案されている OER 触媒活性のパラメータとして、O 2p バンド中心($\varepsilon_{\mathrm{O\text{-}2p}}$)[2]、電荷移動エネルギー($\Delta$)[3]、$B$–O–$B$($B$ =遷移金属元素)結合角(φ)[4]などがある。Δ と φ は R イオン半径が小さくなるに従って単調に減少した。$\varepsilon_{\mathrm{O\text{-}2p}}$ の変化は一様ではなく、金属相では R イオンによらずほぼ一定であった一方で、絶縁体相では R イオン半径の減少に伴い深いエネルギー準位へシフトした。当日の発表では、第一原理計算で求めたパラメータと実験で明らかになった触媒活性から、電子相の違いが触媒活性と電子状態に与える影響を議論する予定である。

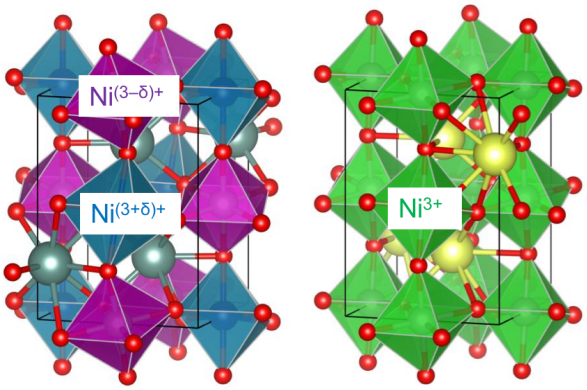


Fig.1 Crystal structures of charge-disproportionated (left) and charge-uniform (right) RNiO$_3$ phases. $\mathrm{Ni}^{(3+\delta)+}$ and $\mathrm{Ni}^{(3-\delta)+}$ ions are ordered in rock-salt manner.

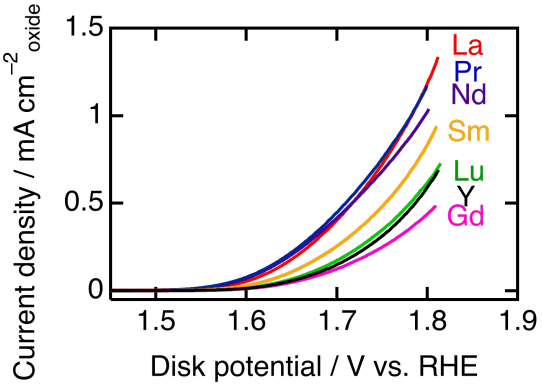


Fig.2 Current density-potential curves for RNiO$_3$.

【参考文献】
(1) J. B. Torrance et al., *Phys. Rev. B* **45,** 8209 (1992).
(2) A. Grimaud et al., *Nat. Commun.* **4,** 2439 (2013).
(3) W. T. Hong et al., *Energy. Environ. Sci.* **10,** 2190 (2017).
(4) L. Haiyan et al., *Chem. Mater.* **30,** 4313 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B13

ペロブスカイト型酸素発生触媒における「四重化効果」

○山田 幾也[1], 高松 晃彦[1], 浅井 海成[1], 小槻 日出夫[1], 白川 拓人[1], 内村 祐[1], 池野 豪一[1], 河口彰吾[2], 和田 光平[3], 八木 俊介[3]（大阪府立大[1], JASRI[2], 富士ダイス(株)[3], 東大[4]）

"Quadruplication Effect" on Oxygen Evolution Catalysis for Perovskite Oxides

I. Yamada,[1] A. Takamatsu, K. Asai, H. Ohzuku, T. Shirakawa, T. Uchimura, H. Ikeno, S. Kawaguchi, K. Wada, and S. Yagi[2] (Osaka Pref. Univ.,[1] JASRI[2], Fuji Die Co., Ltd.[3], Univ. Tokyo[4])

１．目的

四重ペロブスカイト型酸化物(一般式: $AA'_3B_4O_{12}$)は、複数種の遷移金属イオンが独立した結晶学的サイト(平面 4 配位 *A'*サイトと八面体 6 配位 *B* サイト)を占有する構造を持つ秩序型の複合金属酸化物である。$CaCu_3Fe_4O_{12}$ など多くの四重ペロブスカイト酸化物は高圧合成法で得ることができ、酸素発生反応(Oxygen evolution reaction, OER)に対して優れた触媒特性を示す[1,2]。表面吸着エネルギーの第一原理計算により、四重ペロブスカイトの(220)面において配位飽和の *A'*サイトと配位不飽和の *B* サイトの両方に非等価な強度で結合したブリッジサイト上で反応が進み、理論過電圧が低下することが明らかになっている[3]。これまでに報告されている同一の *B* サイトイオンからなる単純・四重ペロブスカイト酸化物の OER 触媒活性を比較すると、四重ペロブスカイトにおいて常に高い活性が観測されている(四重化効果)。本研究では、種々の遷移金属イオンを含むペロブスカイト酸化物における四重化効果の有無と度合いを明らかにするため、同一の *B* サイト元素からなる単純ペロブスカイト酸化物 $CaBO_3$ と四重ペロブスカイト酸化物 $CaCu_3B_4O_{12}$ (*B* = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co) の OER 触媒活性を系統的に調べた。さらに触媒活性に相関のある電子状態パラメータを明らかにすることを目的とし、第一原理計算を行った。

２．実験

クエン酸錯体重合法で調製した前駆体を、大気圧条件もしくは最大 15 GPa の超高圧条件で 1000 °C 程度に加熱することで一連の単純・四重ペロブスカイト酸化物の粉末試料を合成した。既報の論文[1]に従って調製した触媒インクを回転ディスク電極に塗布して、0.1 M KOH 水溶液中で電気化学測定を行った。VASP を用いて電子状態計算を行った。計算で得られた状態密度に基づき、酸素 2p バンド中心・遷移金属 3d バンド中心などの電子状態に関するパラメータを求めた。

３．結果および考察

いずれの *B* イオンを含む場合においても、四重ペロブスカイト酸化物は単純ペロブスカイト酸化物よりも一様に高い活性を示すことが分かった。それぞれの化合物における過電圧は電荷移動エネルギーΔ [= (*B* イオン非占有 3d バンド中心) – (酸素 2p バンド中心エネルギー)]を記述子として整理することができた(Fig. 1)。

単純ペロブスカイト酸化物における Δ–η の関係に対して、四重ペロブスカイト酸化物では η が 0.15 V 程度小さい側へとシフトした。これは、B サイトイオンの違いに加えて、それぞれの化合物における反応メカニズム(単一・ブリッジサイト吸着)の違いが触媒活性に与える影響を反映していると考えられる。

ランダムネスを含まない構造の四重ペロブスカイト酸化物では、遷移金属イオンの複合化によるシナジーを実験・理論の両面から詳細に調べることが可能であり、本研究では実験的に決定した一連の化合物の OER 過電圧を、第一原理計算によって得られた電子状態パラメータにより整理することに成功した[4]。

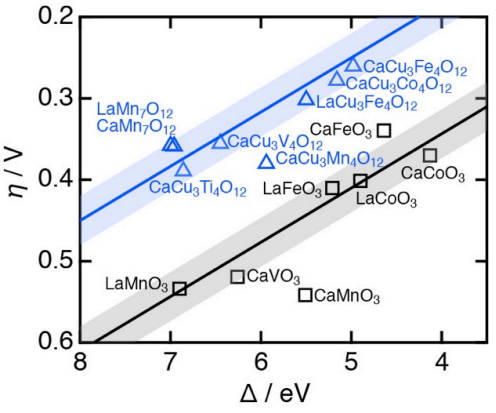


Fig. 1 OER overpotential (η) as a function of charge-transfer energy (Δ) for various simple and quadruple perovskite oxides.

References

(1) S. Yagi, I. Yamada, et al., *Nat. Commun.*, **6**, 8249 (2015). (2) I. Yamada, et al., *Adv. Mater.*, **29**, 1603004 (2017). (3) A. Takamatsu, et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 28403 (2017). (4) I. Yamada, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B14

マイクロ波アシスト湿式法による $Na_5DySi_4O_{12}$ 系固体電解質の合成

○寺田光希，中島一明，高瀬聡子，清水陽一（九工大院工）

Synthesis of $Na_5DySi_4O_{12}$-Type Solid Electrolyte by Microwave Assisted Wet Method

Koki Terada, Kazuaki Nakashima, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. Tech.)

１．目的

高い導電性を示すナトリウムイオン固体電解質は、電解隔膜、Na-S 電池、ガスセンサの材料として必要とされている。これまでに、化学的に安定であるが単相の合成が難しい NASICON 系の $Na_5DySi_4O_{12}$(N5)の湿式合成において前駆体水溶液のマイクロ波(MW)処理が効果があることを見出している。そこで本研究では、マイクロ波(MW)処理の最適化と置換型の N5 を合成し、それらイオンの導電特性を評価した。

２．実験

N5 の合成は、$(C_2H_5)_4SiO_4$、Na_2SiO_3・$9H_2O$、$Dy(NO_3)_3$・$6H_2O$ の各水溶液を混合し MW 処理により 80ºC で還流し、蒸発乾固してキセロゲルとした。これを、700~750℃で仮焼、ボールミル処理後、錠剤成形し 950~1050℃で焼結した。比較としてオイルバスによる水溶液の外部加熱法と水熱法による合成も行った。MW 処理時の pH の影響は、主に HNO_3 を添加することにより調整した。一部置換系については、各置換金属の硝酸塩を用いて $Na_{5-x}M_xDySi_4O_{12}$ (M: Li, K)と $Na_5Dy_{0.8}M'_{0.2}Si_4O_{12}$ (M': Sc, Y, La, Pr, Nd, Gd, Sm)の組成となるように上述の MW 湿式法で合成した。得られたキセロゲル、仮焼体、及び焼結体は TG-DTA、XRD、FT-IR 等でキャラクタリゼーションを行い、リートベルト法により構造解析を行った。またイオン導電性は、交流インピーダンス法により測定温度 30～200°C で測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に種々の pH に調製した水溶液から合成した焼結後のディスクの XRD パターンを示す。これより、pH=12 の条件で MW 処理した場合のみ N5 の単相が得られ、他の条件では N5 相の他に、低導電性の $Na_9DySi_6O_{18}$ や、$Na_3DySi_2O_7$ が含まれていた。MW 処理後の水溶液は、pH=12 のときに最も粒径が小さく分布も狭くなることがわかった。また仮焼体粉末は、XRD パターンと IR スペクトルでも MW 処理の有無や pH の値で異なり、湿式合成における前駆体水溶液に対して pH で MW 処理の影響が変化することがわかった。得られた単相の N5 焼結体の導電率は 30℃において、7.4×10^{-4} S/cm であり、活性化エネルギーは、0.23 eV であった。Dy の一部置換系の合成では、リートベルト解析から格子定数が変化したことを確認した。また、

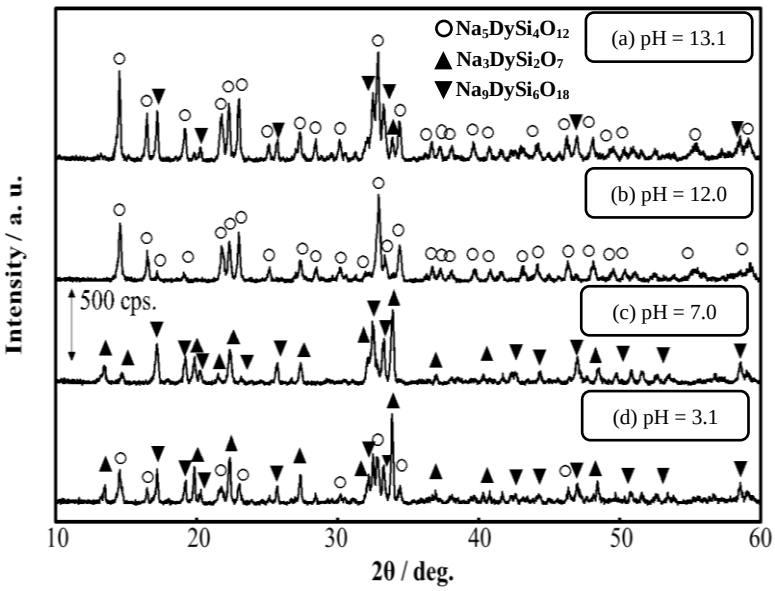


Fig. 1 XRD patterns for $Na_5DySi_4O_{12}$ discs sintered at 1050℃ with microwave assisted treatment at pH:13.1 (a); 12.0 (b); 7.0 (c); 3.1 (d).

$Na_5Dy_{0.8}Gd_{0.2}Si_4O_{12}$, $Na_5Dy_{0.8}Nd_{0.2}Si_4O_{12}$ の 30℃の導電率は、それぞれ 2.0×10^{-3} S/cm、6.4×10^{-4} S/cm 活性化エネルギーは、それぞれ 0.19 eV、0.22 eV と Gd で置換した系で導電率の向上が見られた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション10（一般講演8）

2018年9月26日(水) 09:30 〜 10:15 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[2C01] SECM-ELISA法を用いた細胞から産出される AGEs評価

○髙橋 雄太郎[1]、佐藤 輝弥[1]、星 宏良[2]、葛西 重信[1] （1. 東北工業大学、2. 株式会社機能性ペプチド研究所）

09:30 〜 09:45

[2C02] 電気化学的手法を用いた POD活性イメージング評価

○熊谷 龍馬[1]、佐藤 輝弥[1]、岡崎 歩[1]、岡部 嘉慰[1]、井上 久美[2]、伊野 浩介[2]、末永 智一[2]、葛西 重信[1]（1. 東北工業大学、2. 東北大学）

09:45 〜 10:00

[2C03] 電気化学デバイスを用いたハイドロゲル電解析出と細胞培養への応用

○伊野 浩介[1]、平 典子[1]、梨本 裕司[1]、珠玖 仁[1] （1. 東北大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2C01

SECM-ELISA 法を用いた細胞から産出される AGEs 評価

○髙橋雄太郎[1]，佐藤輝弥[1]，星宏良[2]，葛西重信[1]（東北工大院工[1]，株式会社機能性ペプチド研究所[2]）

Evaluation of AGEs produced from cells using SECM-ELISA method
Yutaro Takahashi,[1] Teruya Sato,[1] Hiroyoshi Hoshi,[2] and Shigenobu Kasai[1]
(Tohoku Inst of Tech.,[1] Research Institute for the Functinal Peptides.[2])

１．目的

終末糖化産物(Advanced Glycation End Products; AGEs)は体内において還元糖とタンパク質のアミノ基が非酵素的に反応して生成される物質であり，強い毒性を持っていることから老化を進める原因として近年注目されている [1]．競合法は低分子の抗原を特異的に捉えることに適しているが，測定において感度が低くなってしまうといった課題がある [2]．

本研究においては，細胞レベルで産生される AGEs を高感度に検出することを目的とし，走査型電気化学顕微鏡(Scanning Electrochemical Microscopy; SECM)を用いて競合 ELISA の電気化学的活性評価を行った結果について報告する．

２．実験

2-1 競合法によるウェルの形成

以下の(1)～(8)の工程で競合法ウェル形成を行った．

(1) AGE Conjugate(10 μg/ mL)と 1×Conjugate Diluent を 1:1 の比で混合し，各ウェルに 40 μL の混合液を加え，4℃で 24 時間静置する．
(2)ウェル内の混合液を除去し，リン酸緩衝液(pH 7.4)で 2 回洗浄する．
(3) Assay Diluent を各ウェルに 50 μL 加え，室温で 1 時間ブロッキングする．
(4) Assay Diluent 除去後，各ウェルに AGE-BSA standard または THP-1 細胞を 20 μL 加え，室温で 10 分間静置する．
(5) 1000 倍希釈した Anti-AGE antibody を各ウェルに 20 μL 加え，室温で 1 時間静置する．
(6) 静置後，ウェル内の溶液を除去し，洗浄液で 3 回洗浄する．
(7) 1000 倍希釈した Secondary Antibody-HRP Conjugate を各ウェルに 40 μL 加え，室温で 1 時間静置する．
(8) 手順(6)と同様に洗浄する．

2-2 SECM-ELISA 法を用いた AGE-BSA standard の検量線の検討

4 mM $FcCH_2OH$，2 mM H_2O_2 を混入したリン酸緩衝液(pH 7.4)を測定溶液とし，実験を行った．作用極に Au 電極(φ 1.6 mm)，対極に Pt 線，参照極に Ag/ AgCl 電極を用い，印加電圧を+0.05 V vs. Ag/ AgCl に保持した．Au 電極を Z 軸方向に掃引速度 10 μm/ s で 500 μm 走査し，Fc^+CH_2OH の還元電流を測定することにより HRP 活性評価を行った(図 1)．初期電流値とピーク電流値の差を ΔI とし，3 回の平均により検量線を作成した．

2-3 SECM-ELISA 法を用いた THP-1 細胞の AGEs 産生評価

実験 2-1 の手順(4)の過程において 20 μL あたり 1.46×10^4 個の THP-1 細胞(ヒト骨髄性白血病細胞株)懸濁液を入れ，手順(5)以降の工程を行い，AGEs 産生評価を行った．

３．結果および考察

図 2 に AGE-BSA standard の検量線を示す．横軸は AGE-BSA standard 濃度，縦軸は還元電流値を示し，AGE-BSA standard が少ないほど高い還元電流値が得られ，競合法特有の結果が確認された．2-100 μg/ mL の濃度領域で電流値と濃度の相関が得られ，この濃度領域で AGEs の濃度計測が可能であると考えられる．

図 3 に THP-1 細胞の AGEs 産生量の結果を示す．3 回の平均ピーク電流値 ΔI が 4.02 nA だったことから，図 2 の検量線と比較すると，20 μg/ mL の AGEs が産生していることが確認された．THP-1 細胞 1 個あたりの AGEs 産生濃度は，1.37 nM と見積もられた．

発表においては，THP-1 細胞数による AGEs 産生量についての検討を報告する．

1) A. Goldin, et al., *Basic Science for Clinicians, Circulation.* 114, 597-605 (2006).
2) S. Kasai, et al., *Analytica Chimica Acta.* 566, 55-59 (2006).

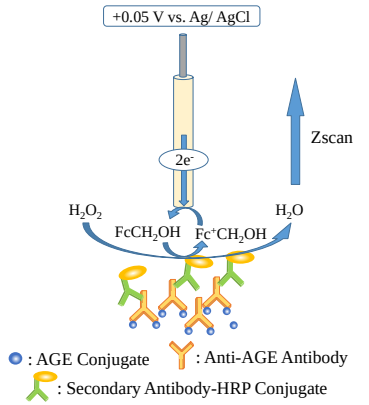


図 1. 競合ELISAの電気化学測定概念図

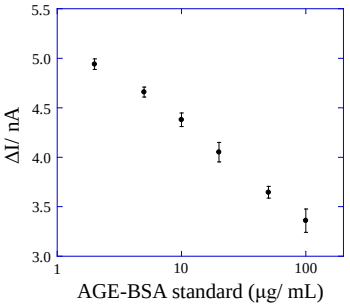


図 2. 各濃度によるAGE-BSA standardの検量線(n=3)

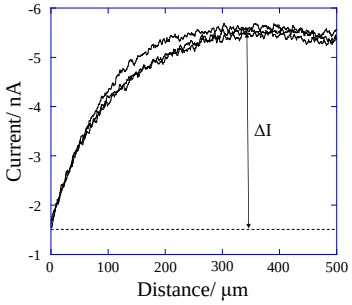


図 3. THP-1細胞のAGEs産生量 Z方向掃引(n=3)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C02

電気化学的手法を用いた POD 活性イメージング評価

○熊谷龍馬[1]，佐藤輝弥[1]，岡崎歩[1]，岡部嘉慰[1]，井上久美[2]，伊野浩介[2]，末永智一[2]，葛西重信[1]
（東北工大[1]，東北大[2]）

Characterization of POD activity for plant tissues imaging using electrochemical measurement system

**Ryoma Kumagai,[1]Teruya Sato,[1]Ayumu Okazaki,[1]Yoshinori Okabe,[1]Kumi Inoue,[2]Kosuke Ino,[2]
Tomokazu Matsue,[2]Shigenobu Kasai[1](Tohoku Inst. of Tech.,[1] Tohoku Univ.[2])**

１．目的

ペルオキシダーゼ(POD)は多くの動植物に存在する酵素である．POD の判明している役割には細胞に必要な物質の産生や酸化ストレス状態の解消などがある．しかし，役割や反応機構が不明な物もある．これまでに，植物組織を対象に走査型電気化学顕微鏡(SECM)を使った POD 活性分布の測定[1]と，バイオ LSI[2]を使った POD 活性空間分布の測定が行われた．本研究では，SECM を用いた局所領域イメージング評価と，バイオ LSI を用いたリアルタイムイメージング評価を検討した．

２．実験

フェロセンメタノール(F_CCH_2OH)を電子伝達メディエータとし，POD 活性を $F_C^+CH_2OH$ の還元電流として評価した(図 1).

2-1. セロリ茎の SECM イメージング

セロリ茎を一辺約 0.5 mm の立方体状に切断し，図 2(A)のシリコン基板を異方性エッチングし製作したピラミッド型ウェル(厚さ: 1 mm, 試料挿入口: 1550 μm, 検出口: 200 μm)に挿入した．シャーレ(ϕ 1.7 cm)にウェルを置き，0.5 mM F_CCH_2OH と 0.5 mM H_2O_2，リン酸緩衝液(pH 7.4)を測定溶液とし，シャーレ内に 4 mL 入れ，作用電極の Pt 微小電極(ϕ 20 μm)に +0.05 Vvs.Ag/AgCl の電位を保持し，$F_C^+CH_2OH$ 還元電流値を SECM によりイメージングした．

2-2. セロリ葉のバイオ LSI リアルタイムイメージング

セロリ葉を一辺約 1 cm 正方形状に切り出し，図 3(D)のようにメスで一辺約 5 mm の十字型の切り傷を加えた．バイオ LSI ウェルに 0.5 mM F_CCH_2OH, 0.05 mM H_2O_2 混合溶液及び，Ag/AgCl 参照極，対極(Pt 線(2.4 mm^2))を導入した．バイオ LSI センサ部(Pt 電極(ϕ 40 μm) × 400 点)に +0.05 Vvs.Ag/AgCl を印加した．セロリ葉をバイオ LSI センサ部上方に固定し，$F_C^+CH_2OH$ 還元電流値をリアルタイムイメージング(Sampling time 200 ms)した．

３．結果および考察

3-1. SECM を用いたセロリ茎の POD 活性イメージ

図 2(C)は，ウェルに挿入したセロリ茎の POD 活性イメージを示す．このイメージはウェルサイズより大きく半球面の形をし，拡散層を反映している．発表では他の植物で同様の測定をした結果についても述べる．

3-2. セロリ葉のバイオ LSI リアルタイムイメージ

図 3(E),(F)は，セロリ葉の POD 活性リアルタイムイメージを示す．これらのイメージはセロリ葉の十字型の傷を反映しながら，時間が経過するにつれて十字の部分が太く広がり拡散を反映するイメージを経時的に捉えることに成功した．

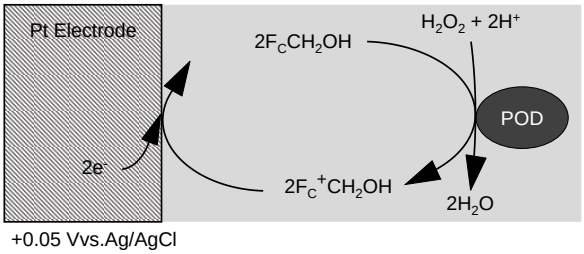


図1 POD電気化学測定概念図

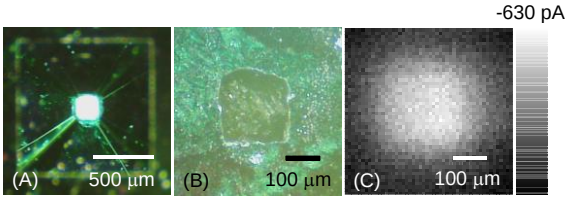


図2 ウェル写真及びSECMイメージ
(A)ピラミッド型ウェル挿入口方向からの写真(厚さ: 1 mm, 試料挿入口: 1550 μm, 検出口: 200 μm)
(B) セロリ茎を入れたピラミッド型ウェル写真
(C) SECMイメージ(ウェル電極間距離: 30 μm, 掃引範囲: 縦500 μm 横500 μm, 掃引速度: 100 μm/s, 解像度: 10 μm)

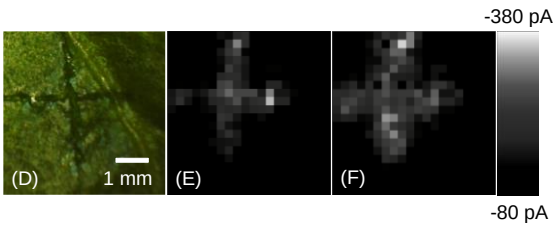


図3 セロリ葉写真及びリアルタイムイメージ
(D) 損傷を加えたセロリ葉写真
(E),(F) POD活性測定開始から90 sec後, 130 sec後のリアルタイムイメージ

(1) H. Zhou,et al., *Bioelectrochemistry*, **54**, 151-156 (2001).
(2) S.Kasai,et al., *231st ECS Meeting*, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C03

電気化学反応電気化学デバイスを用いたハイドロゲル電解析出と細胞培養への応用

○伊野浩介、平 典子、梨本裕司、珠玖仁（東北大学）

Hydrogel Electrodeposition Using Electrochemical Devices for Cell Culture

Kosuke Ino, Noriko Taira, Yuji Nashimoto and Hitoshi Shiku (Tohoku Univ.)

１．目的

ハイドロゲルは様々なバイオ応用に用いられている。例えば、設計した形のハイドロゲルを作製して、その中で細胞を培養することで、目的な形を持つ生体様組織を構築できる。このような生体様組織は、移植医療や創薬開発における動物代替モデルとして使用できる。そのようなハイドロゲルを作製するために、微小流体プローブと xyz ステージを組み合わせた 3D ハイドロゲルプリンタが開発されている。しかしながら、複雑な構造や目詰まりが問題になっており、シンプルなシステム・スキームでハイドロゲルを 3 次元的に作製できる手法が求められている。そこで本研究では、簡便なシステムが期待できる電気化学的手法に注目したハイドロゲル作製法を開発した。

２．実験

ハイドロゲルの電解析出のスキームを図 1 に示す。本研究ではアルギン酸ハイドロゲルを電解析出した。まず、$CaCO_3$ 粒子を含むアルギン酸溶液に電極を設置する。続いて、水の電気分解で H^+を生成した。これにより、$CaCO_3$ 粒子から Ca^{2+}が放出される。この Ca^{2+}によって、アルギン酸ハイドロゲルが電極上に析出する。

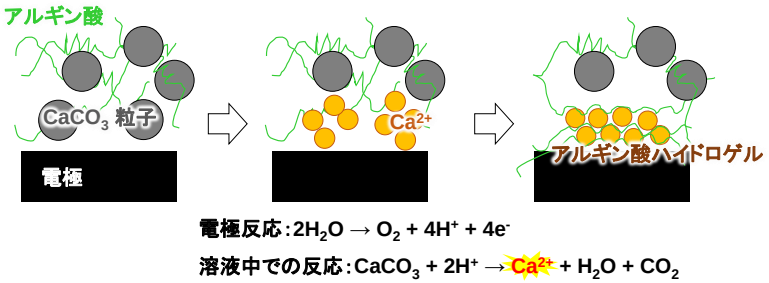


図 1 ハイドロゲルの電解析出のスキーム。

様々な電気化学デバイスを用いてハイドロゲルゲルの局所的な電解析出を行った。ハイドロゲルの局所的な電解析出のため、プローブ型の電極を走査した。また、集積回路を組み込んだ電極アレイデバイス[1]を用いて、2 次元的にデザインしたハイドロゲルを作製した。最後、オーミックな接続がない電極を作製し、バイポーラー電極として利用して、局所的なハイドロゲルを作製した。そして、電解析出したハイドロゲルを用いて、細胞培養への応用を実施した。

３．結果および考察

プローブ型電極を走査することで、電極が通った部分のみでハイドロゲルが電解析出した[2]。その際、ゼラチンゲルを足場として用いることで、電解析出したハイドロゲルを目的箇所に留まらせ、これにより 3 次元的なアルギン酸ハイドロゲルを作製すること成功した。

また、各電極を個別に操作できる電極アレイを用いることで、2 次元的にデザインしたアルギン酸ハイドロゲルを作製することに成功した。電気化学デバイスのハイドロゲル修飾が可能であるため、細胞パターニングへの応用に成功した[3]。また、各ハイドロゲル内に酵素を包埋させることで、バイオセンサへの応用が可能であり、細胞機能評価に向けた電気化学イメージングへのプラットフォームへの応用に成功した。

また、バイポーラー電極を用いたデバイスでは、オーミックナ接触なしでハイドロゲルを作製することに成功した[4]。駆動電極やバイポーラー電極を移動させることで、様々な形にデザインしたハイドロゲルを簡便に作製できた。

さらに、作製したハイドロゲル内で細胞を培養した。細胞の生存率が 80%以上であり、アルギン酸ハイドロゲル内で細胞を培養することに成功した。現在、生体適合性が高い別の材料の電解析出を検討中である。

(1) Ino et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 6818 (2017)
(2) Taira and Ino et al., *Electrochim. Acta*, **281**, 429 (2018).
(3) Ino et al., Local hydrogel fabrication based on electrodeposition with an LSI amperometric device, *under revision*.
(4) Ino et al., Hydrogel electrodeposition based on bipolar electrochemistry, *Lab Chip*, accepted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション11（一般講演9）

2018年9月26日(水) 10:15 〜 11:15 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[2C05] スルーホール型電気化学センシングデバイスを用いた免疫細胞の呼吸バースト評価

○佐藤 佑咲[1]、木内 亮太[2]、渡辺 善幸[3]、葛西 重信[1] （1. 東北工業大学、2. 東北大学、3. 山形県工業技術センター）

10:30 〜 10:45

[2C06] 心筋特異的受容体刺激応答の2D-SPR観察による幹細胞の心筋分化評価

○河島 栞[1]、篠原 寛明[2]、清水 憩[1]、須加 実[2] （1. 富山大学大学院理工学教育部、2. 富山大学大学院理工学研究部）

10:45 〜 11:00

[2C07] Monitoring of the anti-allergic effect of glycyrrhizic acid to RBL-2H3 cell by using 2D-SPR imaging

○楊 霖[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学大学院生命融合教育部）

11:00 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2C05

スルーホール型電気化学センシングデバイスを用いた免疫細胞の呼吸バースト評価

○佐藤佑咲[1]，木内亮汰[2]，渡辺善幸[3]，葛西重信[1]（東北工大院工[1]，東北大院環境[2]，山形県工業技術センター[3]）

Characterization of Respiratory Burst Evaluation for Immune Cells using a through-hole type Electrochemical Sensing Device

Yusaku Sato,[1] Ryota Kinouchi,[2] Yoshiyuki Watanabe,[3]and Shigenobu Kasai[1] (Grad. Sch. of Engineering. Tohoku Inst. of Tech.[1] Grad. Sch. of Environmental Studies.Tohoku Univ.[2] Yamagata Research Inst. Tech.[3])

1．目的

我々はこれまでに電気化学的に呼吸バースト(急激な O_2 消費及び H_2O_2 産生)について検討した.[1)]本研究においては,単球の呼吸バーストを捉える目的で同条件で O_2 消費及び H_2O_2 産生を同時にセンシングした結果について報告する.

2．実験

2-1 スルーホール型電気化学センシングデバイスの作製方法

以下の 1)~10)のプロセスでデバイスの作製を行った.

1) 結晶方位(100)の単結晶 Si ウェハを 1050 ℃,水蒸気雰囲気で 3 時間熱酸化し,厚さ 1 μm の SiO_2（シリコン酸化膜）を形成
2) SiO_2 上に,Cr（20 nm）,Au（500 nm）の順でスパッタ成膜
3) ポジ型フォトレジストを 3000 rpm でスピンコート,100 ℃10 分間プリベーク,露光,現像,120 ℃で 10 分間ポストベークし電極形状を形成.
4) フォトレジストをマスクに,Au,Cr の順でウェットエッチングし,電極を形成し,フォトレジストを硫酸＋過酸化水素水に浸漬して除去.
5) フォトレジストを 3000 rpm でスピンコート,100 ℃2 分間プリベーク,露光,露光後ベーク 100 ℃2 分間、現像し電極形状を形成.
6) Cr（20 nm）,Pt（300 nm）の順でスパッタ成膜.
7) アセトンに浸漬しながら超音波洗浄し,電極をリフトオフ形成
8) 結晶異方性エッチング.
9) ネガ型フォトレジストを 3000 rpm でスピンコート,100 ℃ 10 分間プリベーク,露光,現像,120 ℃10 分間ポストベークし絶縁膜形状を形成.
10) ダイシングによりチップ状に分割.

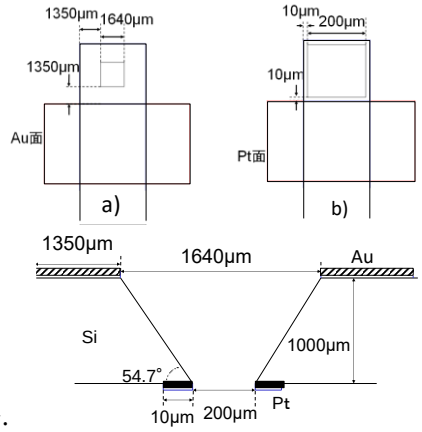


図1 スルーホール型電気化学センシングデバイス設計図
a) Pt電極設計図
b) Au電極設計図
c) 異方性エッチング設計断面図

2-2 スルーホール型電気化学センシングデバイスの基本特性評価

作製したセンシングデバイスを用いて,4 mM フェロシアン化カリウム溶液中において,印加電圧 0 ~ 0.7 V vs.Ag/AgCl,掃引速度 20 mV / s で,サイクリックボルタンメトリーの評価を行った.

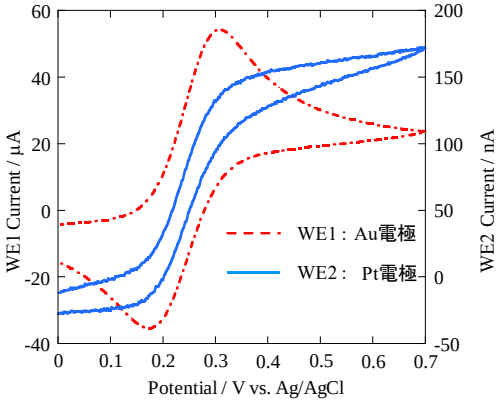


図2 スルーホール型電気化学センシングデバイスのCV

2-3 スルーホール型電気化学センシングデバイスを使用した THP-1 細胞の呼吸活性

測定溶液として 11.4 mM グルコース含有リン酸緩衝液 20 mL を直径(50 mm)シャーレに入れ,継代後 4 日目の THP-1 細胞(7.3×10^2 cells/mL)をピラミッドウェル内に入れ,参照極として Ag/AgCl 電極,対極 pt,温度は測定セル内を 37 ℃に保ち,印加電圧を-0.5 Vvs.Ag/AgCl, sampling time 0.1 sec, 2ch の Pt 電極を用いて,THP-1 細胞の呼吸活性を検討した.

3．結果および考察

3-1 スルーホール型センシングデバイスの基本評価

図 2 に 2ch の CV を示す. WE1 では可逆な酸化還元ピークを持ち,WE2 は微小電極特有のシグモイダルな曲線が得られた.

3-2 スルーホール型電気化学センシングデバイスを使用した THP-1 細胞の呼吸活性

図 3 は THP-1 細胞有無における酸素還元電流のアンペログラムを示す. 横軸は時間, 縦軸は還元電流値を示し,細胞有無の差をΔI とする.ΔI は約 70 nA, cell(-)を沖合の電流値として溶存酸素濃度は約 0.209 mM[1)]とすると,通常呼吸時は約 0.104 mM 酸素を消費していると見積もられる.

発表においては,呼吸バースト評価について詳細に報告する.

(1) A.Prasad, H.Kikuchi, et al.,Frontiers in Physiology. 7,109, 1-10 (2016)

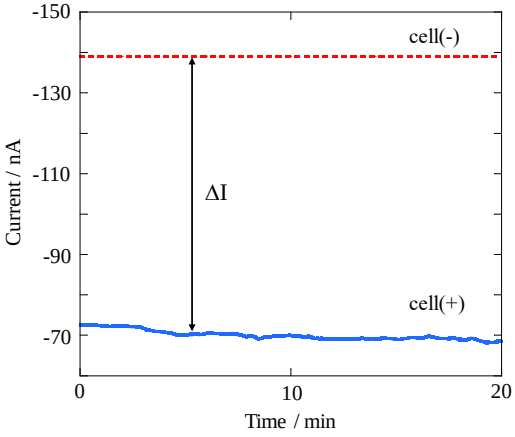


図3 THP-1細胞の有無によるアンペログラム

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C06

心筋特異的受容体刺激応答の 2D-SPR 観察による幹細胞の心筋分化評価

○河島　栞[1]，篠原　寛明[2]，清水　憩[3],須加　実[2]
（富山大学大学院理工学教育部[1]，富山大学大学院理工学研究部[2],富山大学工学部生命工学科[3]）

Evaluation of myocardial differentiation in stem cells by 2D-SPR observation of cell response upon cardiac specific receptor stimulation

Shiori Kawashima,[1] Hiroaki Shinohara,[2] Kei Shimizu[3] and Minoru Suga[2]
(Graduate School of Sci. and Eng. for Education, Univ. Toyama[1],
Graduate School of Sci. and Eng. for Research, Univ. Toyama[2],
Faculty of Engineering, Univ. Toyama[3])

１．目的

2 次元表面プラズモン共鳴（2D-SPR）観察は個々の細胞底部の屈折率変化を観察して、細胞内で起きる反応を非侵襲かつリアルタイムに観察できる方法である。我々はこれまでに高心筋分化性のマウス胚性腫瘍細胞である P19CL6 細胞が DMSO による心筋分化誘導時にアドレナリン(Ad)受容体を発現することに着目し、心筋分化細胞を Ad 刺激した際の SPR 応答を観察し、心筋細胞への分化評価を行ってきた。しかし、Ad 受容体は複数のサブタイプを持ち、Ad 刺激により複雑な細胞内反応を引き起こす。Ad-β1 受容体は Ad 受容体の中でも心筋特異的な受容体として知られており、Ad-β1 受容体特異的アゴニストであるドブタミンは、心筋の収縮作用を引き起こす。本研究では心筋分化処理後の P19CL6 細胞にドブタミン刺激を行った際の SPR 応答特性及び分化の進行に伴う応答性の変化を調べることにより、より正確な心筋分化評価が可能になるものと期待した。また、アドレナリン刺激時とドブタミン刺激時の SPR 応答を比較し、2D-SPR で観察できる細胞内情報伝達経路についても考察した。

２．実験

今回、P19CL6 細胞を分化培地（継代培地＋1.0% DMSO）で心筋分化誘導を行った細胞について、ドブタミン刺激時の細胞応答を 2D-SPR 観察した。分化日数の異なる P19CL6 細胞を金チップ上に播種し、24 時間インキュベータで接着培養した。その後培地を HBSS に置換し、2D-SPR 装置上にセットした。観察開始から 1 分後にコントロールとして HBSS を、さらに 1 分後に 1 μM ドブタミン溶液を添加し、計 30 分間反射光強度の変化を CCD カメラで記録し、解析を行った。

３．結果および考察

心筋分化させた P19CL6 細胞を 1 μM ドブタミンで刺激した際の応答を 2D-SPR 観察した。このドブタミン刺激による細胞領域の反射光強度の経時変化を図 1 に示す。細胞領域の反射光強度は、刺激直後から測定開始 5 分後までに急速に増加し、5 分以降はほぼ一定になるか減少を示す細胞領域もあった。また、刺激前後において反射光強度の変化がほとんどみられなかった細胞領域もあった。一方で、アドレナリン刺激応答に対する SPR 応答は多段階的な反射光強度の上昇がみられ、アドレナリン刺激とドブタミン刺激では異なる反射光強度の上昇パターンを観察することができた。また、ドブタミン刺激により反射光強度が上昇した細胞領域の割合は、アドレナリン刺激時の応答割合よりも従来の免疫染色法で観察できている心筋分化率に近い結果となった。以上の結果は、予期した通り、Ad−β1 受容体特異的であるドブタミンでの刺激応答を 2D-SPR 観察することにより、より正確な心筋分化評価が可能であることを示唆した。

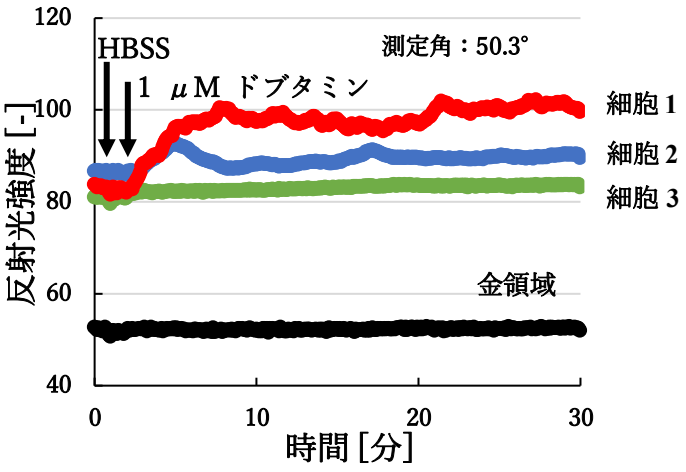


図 1　ドブタミン刺激時の細胞領域の反射光強度の経時変化（分化 12 日目）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C07

Monitoring of the anti-allergic effect of glycyrrhizic acid to RBL-2H3 cell by using 2D-SPR imaging

○楊 霖、篠原 寛明、須加 実（富山大学大学院生命融合教育部）

Lin Yang, Hiroaki Shinohara, and Minoru Suga
Graduate School of Innovative Life Science, University of Toyama

１．Purpose

In this study, 2D-SPR imaging was applied to evaluate anti-allergic effect of Glycyrrhizic acid (GA). GA is one of the most famous components in natural medicine. The evaluation of the inhibitory effect of GA on the degranulation of mast cell (RBL-2H3) was successfully monitored by using 2D-SPR imaging.

２．Experimental methods

RBL-2H3 cells were cultured on a gold chip with a well type of flexiPERM by seeding $5x10^4$ cells/300 μL and incubation for a full day at 37℃ in 5% CO_2 incubator. For 2D-SPR imaging, the culture medium on the cell-adhered chip was replaced to Hanks' solution (pH 7.4, 37 °C) and cells were pre-sensitized with 0.1 μg/ml anti-DNP IgE for 1 h. The solution was then replaced to new Hanks' solution and put the chip on the top of the prism with refractive index matching oil to avoid undesirable reflection. The optimal angle for 2D-SPR of the degranulation of the RBL-2H3 cells was first investigated. Then at the suitable measurement angle, Hanks' solution (10 μl) was first injected for negative control stimulation, and injection (10 μl) of DNP-BSA solution was followed for inducing the degranulation of the RBL-2H3 cells. The 2D–SPR images of cell regions were obtained by using the 7× magnification lens.

３．Results and discussion

Upon 2D-SPR observation, Hanks solution was first injected at 3 min for negative control stimulation. DNP-BSA solution (10 μg/ml) was subsequently injected at 6 min. At the cell regions, the reflection intensities were significantly increased by the DNP-BSA stimulation and no change in the reflection intensity was observed at the cell-free region (Fig. 1). It was suggested that the intercellular signal transduction which contributed to refractive index increase, was induced in individual cells by DNP-BSA stimulation.

To evaluate the inhibitory effect of GA, after the pre-sensitization, the cell surrounding solution was replaced to the Hanks' solution containing 30 μM GA and incubated for 30 min. Then, the 2D-SPR response of RBL-2H3 cells was monitored. There was no significant change in reflection intensity upon DNP-BSA stimulation (Fig. 2). Concentration dependence of the inhibitory effect of GA on the reflection intensity is shown in the presentation.

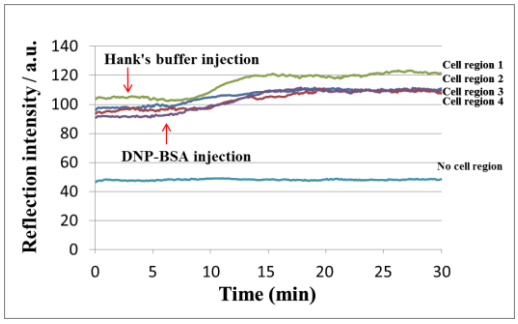


Fig. 1 Time-course measurement of reflection intensity upon DNP-BSA stimulation in the absence of GA.

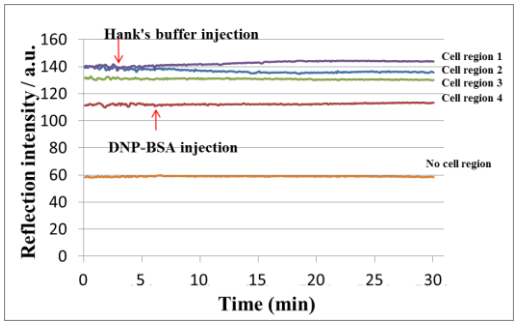


Fig. 2 Time-course measurement of reflection intensity upon DNP-BSA stimulation in the presence of 30 μM GA.

In conclusion, it was suggested that 2D-SPR imaging may be a promising tool for screening anti-allergic components in natural medicine.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション12（一般講演10）

2018年9月26日(水) 11:15 〜 12:00 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[2C08] 神経突起伸長過程におけるアクチンフィラメント発達の2次元 SPR観察

○屋敷 尚汰[1]、篠原 寛明[2]、須加 実[2] （1. 富山大学大学院理工学教育部、2. 富山大学大学院理工学研究部）

11:15 〜 11:30

[2C09] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いたエンドサイトーシスの観察

○宮本 貴史[1]、周 縁殊[1,2]、東 宏樹[1,2]、福間 剛士[1,2]、高橋 康史[1,2] （1. 金沢大学理工研究域電子情報学系、2. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

11:30 〜 11:45

[2C10] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（ SICM）を用いた細胞表面上エクソソーム計測

○東 宏樹[1]、吉田 孟史[2,3]、周 縁殊[1,3]、宮本 貴史[1]、華山 力成[2,3]、福間 剛士[1,3]、高橋 康史[1,3] （1. 金沢大学理工研究域電子情報学系、2. 金沢大学医学保健学域免疫学、3. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2C08

神経突起伸長過程におけるアクチンフィラメント発達の 2 次元 SPR 観察

○屋敷 尚汰[1]、篠原 寛明[2]、須加 実[2]
(1.富山大学大学院理工学教育部、2.富山大学大学院理工学研究部)

Development of actin filament in neurite outgrowth process is monitored by 2D-SPR observation

Shota Yashiki[1], Hiroaki Shinohara[2] and Minoru Suga[2]
(Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama[1]
Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama[2])

１．目的

細胞は一個体を形成する最小の単位である。身体における各器官はそれぞれが担う役割によって、いくつかの特性の異なる細胞から構成される。この特性の異なる細胞は幹細胞の分化によって作り出され、その過程は複雑な機構によって厳密に制御されている。生物を対象とした研究において、正しく分化を評価することの重要性は明らかであるが、一般的に用いられている分化評価法は細胞に侵襲的であるのが実情である。

2 次元表面プラズモン共鳴 (2D-SPR) 観察法は金薄膜へ光を全反射条件で照射することによりプラズモン波とエバネッセント波の共鳴現象を起こし、金薄膜近傍の屈折率を照射した光の反射光の強度として経時的に観察する方法である。当研究室ではこの 2D-SPR 観察法を用いて、神経前駆細胞および幹細胞の神経分化における非侵襲的な分化評価について研究を行ってきた。その研究過程において、神経細胞への分化過程における細胞が特異的な反射光強度の経時変化を示すことが明らかとなった。昨年秋の大会報告ではこれを一種の振動現象としてフーリエ解析を行い、分化過程における細胞が特徴的な振動数の分布パターンを持つことを示した。同時に微小管の重合阻害剤であるコルヒチンの投与により、この振動現象と神経突起伸長に伴う微小管発達との関連性が示唆された。

本報では、アクチンフィラメントの重合阻害剤であるサイトカラシン B を用いて、この振動現象と神経分化過程のアクチンフィラメントの発達との関係について考察した。

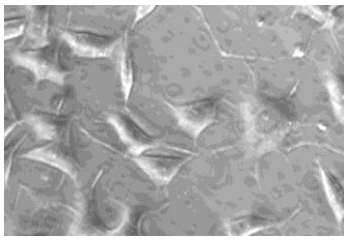


図 1　サイトカラシン B 処理した PC12 細胞(NGF 投与 2 日目)の PC 像

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。この中にモデル神経前駆細胞である 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、あらかじめ調製しておいた分化用培地 (100 ng/ml NGF 添加) に置換し分化誘導を行った。サイトカラシン B の処理は、測定の 24 h 前に 2.0 μM のサイトカラシン B を含有する分化用培地に置換することで行った。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 にサイトカラシン B で処理した NGF 投与 2 日目の PC12 細胞の位相差画像 (PC 像) を示す。未処理の細胞と比較し、神経突起が短く突起の数は多いことが観察された。図 2 はサイトカラシン B で処理した NGF 投与 2 日目の PC12 細胞を 2D-SPR 観察した際の反射光強度の経時変化である。金領域では反射光強度はほぼ一定の値を示すが、細胞領域では反射光強度の微小な振動が観察できた。しかしながら、観測された微小振動は先に報告した特徴的な振動数の分布パターンを示さなかった。これらの結果は神経分化過程の細胞に特異的に見られる振動数の分布パターンとアクチンフィラメントの重合・解重合過程の関連を示唆するものと考えられる。

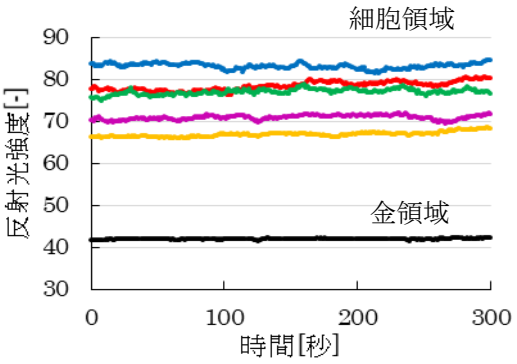


図 2　サイトカラシン B 処理した PC12 細胞(NGF 投与 2 日目)の 2D-SPR 観測結果 (測定角 51.0°)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C09

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いたエンドサイトーシスの観察

○宮本 貴史[1]，周 縁殊[1,2]，東 宏樹[1]，福間 剛士[1,2]，高橋 康史[1,2]（金沢大学理工研究域電子情報工学系[1]，金沢大学ナノ生命科学研究所[2]）

Topographical imaging of endocytosis using Scanning ion conductance microscopy
Takafumi Miyamoto,[1] Yuanshu Zhou,[1,2] Hiroki Higashi,[1] Takeshi Fukuma,[1,2]and Yasufumi Takahashi[1,2]
(Division of Electrical Engineering and Computer Science Kanazawa Univ.,[1] WPI Nano Life Science Institute Kanazawa Univ.[2])

１．目的

エンドサイトーシスは、細胞外の物質を細胞内に取り込む過程であり、癌の転移など、様々な病気にも関与している。従来、エンドサイトーシスの過程を観察するために、電子顕微鏡が用いられてきたが、断面的な情報しか得られない。走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）は、生理条件下かつ、ナノスケールの空間分解能を持つため、エンドサイトーシスの観察に用いられてきた[1]。しかし、解像度が十分とは言えず、カベオラ依存性エンドサイトーシスを生細胞で捉えることはできなかった。本研究は、より微細なナノピペットの作製法を開発し、SICM の空間分解能を向上させることで、これまで捉えることができなかったエンドサイトーシスを連続的に可視化する。

２．実験

SICM は、ナノピペットを探針に用いる。ピペット内と試料側の電解液中に Ag/AgCl 電極を配置し、電圧を印可することで、探針先端部でのイオンの流入出を律速とする電流が観察される。このイオン電流の変化を利用してナノピペットと試料との距離を制御して形状像を得た[2]。ナノピペットの微細化では、ガラスキャピラリーの内径/外径比を、0.58/1.0 から 0.42/1.0 にあらかじめ調整することで、肉厚のガラスキャピラリーを作製し、このキャピラリーを伸張することで、これまでより微細なナノピペットを作製した。本研究では、播種 1～4 日目の Cos-7 細胞を用いて、SICM による形状測定を行った。溶液は、PBS、L15 培地を用いた。

３．結果および考察

従来法で作成した先端開口径 100 nm のナノピペットと新手法で作製したナノピペットを用いて、Cos-7 細胞上のエンドサイトーシスの SICM イメージングを行った（図１）従来のナノピペットでは捉えることができなかった矢印で示した部分の構造を、鮮明に捉えることができた。さらに、より詳細な構造を確認するために、より微小な領域の計測を行ったところ、これまで観測することが困難だった、クラスリン依存性エンドサイトーシスで、細胞膜がせりあがりピットが閉じる様子の可視化にも成功した。（図 2）今後は、新しく作成したピペットの SEM 像により、従来のピペットとの比較を行っていく予定である。

(1)Andrew I. S, Pavel. N, Marcus. T, Ivan A. D, Azza. Z, Marc. B, Pascale. G, Max J. L, Julia. G, Chistien J. M, David. K and Yuri E. K. *Jornal of Cell Biology.* **2012**, 194 (4), 499-508.
(2)Ida. H, Takahashi. Y, Kumatani. A, Shiku. H and Matsue. T. *Analytical chemistry.* **2017**, 89 (11), 6015-6020.

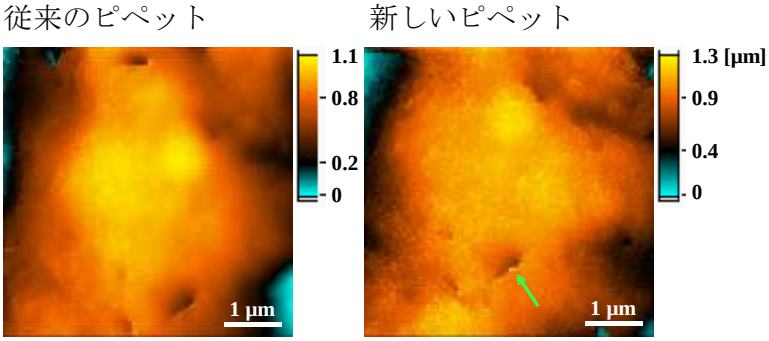


図 1 二種類のピペットによる Cos-7 細胞の形状像

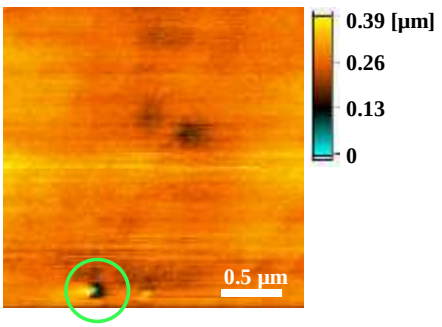


図 2 Cos-7 のエンドサイトーシス

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C10

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）を用いた細胞表面上エクソソーム計測

○東宏樹[1]，吉田孟史[2,3]，周縁殊[1,3]，宮本貴史[1]，華山力成[2,3]，福間剛士[1,3]，高橋康史[1,3]（金沢大学理工研究域電子情報学系[1]，金沢大学医学保健学域免疫学[2]，金沢大学ナノ生命科学研究所[3]）

Imaging of exosomes on the cell surface using scanning ion conductance microscopy (SICM)

Hiroki Higashi,[1] Takeshi Yoshida,[2,3] Yuanshu Zhou,[1,3] Takafumi Miyamoto,[1] Rikinari Hanayama,[2,3] Takeshi Fukuma,[1,3] and Yasufumi Takahashi,[1,3] (Division of Electrical Engineering and Computer Science Kanazawa Univ.,[1] Department of immunology Graduate School of Medical Science Kanazawa Univ.,[2] Nano Life Science Institute Kanazawa Univ.,[3])

１．目的

エクソソームは、細胞が分泌するタンパク質、RNA を含んだ直径 30～100 nm の小胞であり、抗原ペプチドおよび MHC 複合体を含むため免疫応答において重要な役割を果たす。[1] しかし、粒子径が回折限界以下であるため、生細胞でのエクソソームの取り込み過程を捉えることは光学顕微鏡では、困難である。我々は、生細胞表面の形状変化を非接触かつナノスケールの計測が可能な走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）を開発してきた。[2] そこで、本研究では、SICM を用いてエクソソームの細胞内への取り込み過程の可視化を目的として、NIH3T3 細胞表面上のマウス骨肉腫細胞（LM8）由来のエクソソームを可視化した。

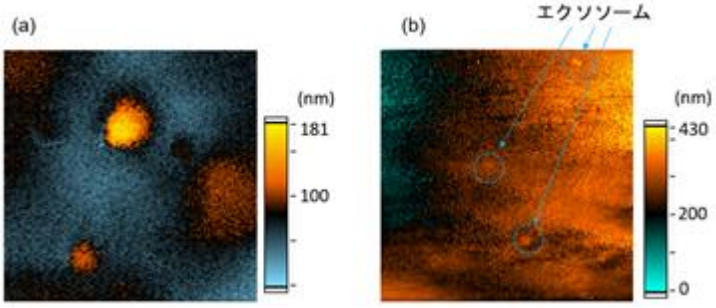


図 1　(a) 固定化細胞上のエクソソーム　（1×1 μm）
(b) 生細胞上のエクソソーム　（2.5×2.5 μm）

２．実験

SICM は、電解液が充填されたナノピペットをプローブとして用いる。ナノピペット内とバスに配置した 2 本の Ag/AgCl 電極間に電圧を印加すると、イオン電流が生じる。このイオン電流は、ナノピペットが試料に近接すると変化するため、このシグナルを位置制御に利用することで試料の形状を計測できる。SICM の分解能はナノピペットの内径に依存しており、本研究では固定化細胞上の計測では、内径 110 nm、生細胞上の計測では、内径 60 nm のナノピペットを用いた。

細胞表面上にエクソソームを付着させるため、エクソソーム表面のホスファチジルセリンと特異的結合する Tim4 を過剰に発現させた NIH3T3 細胞を用いた。この細胞をガラスボトムディッシュ上で培養し、PKH26 により蛍光標識したエクソソームを播種し、30 分待つ。その後 SICM を用いて形状を計測した。

３．結果および考察

蛍光顕微鏡により、細胞上に結合したエクソソームの位置を確認し、SICM により計測を行った。固定化細胞表面上で計測したエクソソームを図 1 に示す。直径約 170 nm, 100 nm のエクソソームが確認できたが、これまで報告と比べ大きなものであった。これは、ナノピペットの大きさがエクソソームと同等であり、分解能が不十分なためと考えられる。そこで、より微細なナノピペットを用いて、生細胞上で計測したエクソソームを図 2 に示す。直径約 80 nm 程度のエクソソームを確認できた。以上から SICM を用いて生細胞表面に存在するエクソソームを可視化でき、ナノスケールの粒子計測では、ナノピペットの微細化が重要であることがわかった。今後は、エクソソームの取り込みを連続的に可視化していく予定である。

(1) Nakai Y, Yoshida T, Diez D, Miyatake Y, Nishibu T, Imawaka N, Naruse K, Sadamura Y, and Hanayama R., *Scientific Reports*. **6,** 33935（2016）.
(2) Yuanshu Zhou, Masaki Saito, Takafumi Miyamoto, Pavel Novak, Andrew I Shevchuk, Yuri E Korchev, Takeshi Fukuma, and Yasufumi Takahashi. *Anal. Chem*. 2018, **90** (4), 2891-2895.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション13（一般講演11）

2018年9月26日(水) 13:00 〜 14:00 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[2C11] [Ni-Fe]ヒドロゲナーゼの水素発生反応における電子供与体との電子移動測定

○相川 智洋[1]、早崎 詩織[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学）

13:00 〜 13:15

[2C12] 光増感剤-電子伝達体-酵素ヒドロゲナーゼを連結した ITO電極を用いた光水素発生反応

○岡上 大翔[1]、若林 健太[1]、井上 智裕[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学生命理工学院）

13:15 〜 13:30

[2C13] セルロースの官能基が Au電極上における特異的電気化学酸化挙動に及ぼす影響

○菅野 康仁[1]、米沢 柚香[1]、King Alistair[2]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学、2. ヘルシンキ大学）

13:30 〜 13:45

[2C14] NADPH単分子層の構築と電極との直接電子移動による酸化還元反応

○安藤 宏直[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2C11

[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼの水素発生反応における電子供与体との電子移動測定

○相川 智洋[1]、早崎 詩織[1]、朝倉 則行[1]（1. 東京工業大学）

Measurement of electron transfer between [Ni-Fe] hydrogenase and electron donor in hydrogen evolution
Tomohiro Aikawa, Shiori Hayazaki,and Noriyuki Asakura(Tokyo Institute of Technology)

１．目的

酵素を利用した高効率な物質生産系として、酸化酵素と還元酵素を電子伝達体で連結させることを目指している。これにおいて重要な反応段階は、酸化反応で得られた電子を還元酵素へ伝達する反応である。高効率な電子伝達を実現するためには、還元酵素と電子供与体の電子移動反応を 1 分子レベルで測定する必要がある。本研究では、水素発生反応を触媒する酵素[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼと電子供与体であるビオロゲンの電子移動反応を 1 分子レベルで測定することを目的とした。

２．実験

基盤電極にビオロゲンの単分子層固定化表面を構築した。微小電極に[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼの単分子層固定化表面を構築した。このとき、電極側が活性点の[Ni-Fe]クラスター、溶液側が遠位[4Fe-4S]クラスターとなる配向で固定化した。

ピエゾ素子を用いて微小電極を基盤電極にサブナノスケールで近づけた。分子同士が電子移動可能な距離まで接近すると電極間に微小な抵抗が生じる。このときの[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとビオロゲンの電子移動反応を測定した。

基盤電極に−0.15 V を印加しビオロゲンを酸化状態に保持し、微小電極でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。

３．結果および考察

Fig.2(a)では、微小電極上の[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼの配向を確かめた。微小電極に固定化した[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼと溶液中のビオロゲンの電子移動反応を測定した。点線のボルタモグラムは、10 mM リン酸バッファー(pH7.0)中で CV を行った結果である。電極上の[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼの分子数が少ないので、[Ni-Fe]クラスター自体の酸化還元は見られていない。実線のボルタモグラムは、ビオロゲンを 200 μM となるように加えて CV を行った結果である。このビオロゲンの酸化還元電位は−0.39 V(vs. SHE)である。今回の測定では、−0.2 V 付近からビオロゲンの還元電流が生じた。このことから電極から[Ni-Fe]クラスター、遠位[4Fe-4S]クラスター、ビオロゲンの順に電子が流れていることが分かった。したがって、電極側に[Ni-Fe]クラスター、溶液側に遠位[4Fe-4S]クラスターとなる配向で固定化できていることが明らかとなった。

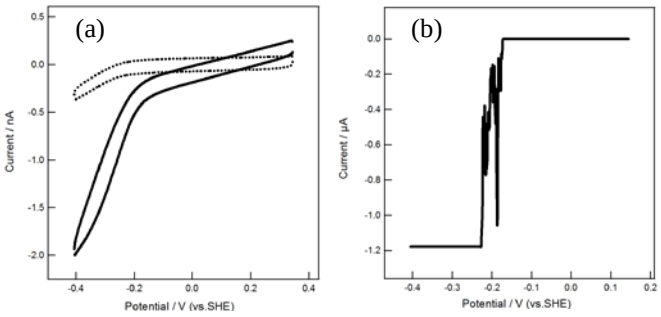


Fig.2 Cyclic voltammograms of [Ni-Fe] hydrogenase immobilized on probe electrode (a) in the presence of 200 μM viologen and (b) under oxidative condition of viologen immobilized on substrate electrode.

Fig.2(b)では、 電子移動可能な距離まで接近した[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとビオロゲンの電子移動反応を測定した。基盤電極上のビオロゲンを酸化状態に保ち、微小電極で CV を行った結果である。測定は 10 mM リン酸バッファー(pH7.0)中で行った。高電位側から電位を掃引し、−0.2 V 付近で電流値が増加した。Fig.2(a)の測定では電位の掃引とともに緩やかに電流値が増加したが、ここでは直線的に増加した。したがって、微小電極の[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼと基盤電極のビオロゲンが連結した状態になっていることがわかった。

以上の結果より、酵素[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼと電子供与体であるビオロゲンの電子移動反応を 1 分子レベルで測定することができた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C12

光増感剤-電子伝達体-酵素ヒドロゲナーゼを連結した ITO 電極を用いた光水素発生反応

〇岡上大翔，若林健太，井上智裕，朝倉則行（東工大）

Photoinduced hydrogen evolution by photosensitizer-electron carrier-hydrogenase triads on ITO electrode.
Taisho Okaue, Kenta Wakabayashi, Tomohiro Inoue, Noriyuki Asakura (Tokyo institute of technology)

１．目的

光水素発生反応は溶液系において電子供与体、光増感剤、電子伝達体、酵素ヒドロゲナーゼの 4 成分から構成されている。光励起状態の光増感剤の LUMO から電子伝達体を経由し、ヒドロゲナーゼへ電子移動し水素発生反応が進行する。水素発生反応によって消費された電子は電子供与体から光励起状態の光増感剤の HOMO に補充される。溶液中では反応成分が拡散することによってエネルギー損失が生じ、電子移動効率が低いことが問題となっている。そこで、本研究では光水素発生反応の 4 成分を連結させた反応系の構築を目的とした。各反応成分を連結させることで拡散しない反応系を構築することができる。これまでに、ITO 電極を電子供与体とし、ITO 電極上に光増感剤、電子伝達体としてのビオローゲン、ヒドロゲナーゼを連結させた光水素発生デバイスの構築を行なってきた。本研究では、ルテニウム錯体を光増感剤として用いた(Figure 1)。

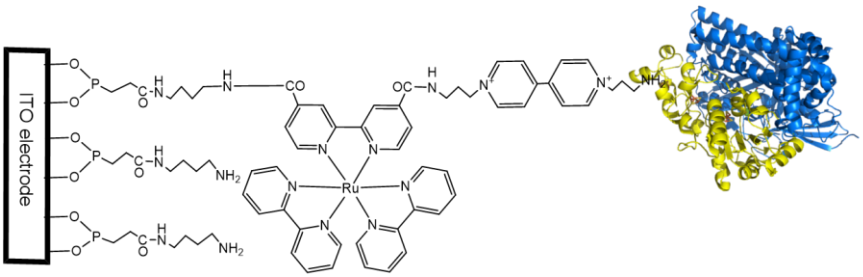


Figure 1 Structure of hydrogenase-viologen-Ru complex-ITO electrode

２．実験

Figure 1 に示すように ITO 電極上にルテニウム錯体、ビオローゲン、ヒドロゲナーゼを順に結合させた。電極の各調製段階においてキャラクタリゼーションを行なった。次に、調製した電極を用いて光水素発生反応を行なった。

３．結果および考察

吸収スペクトル測定を行なってルテニウム錯体が固定化されたことを確認した。次に、サイクリックボルタンメトリーによってビオローゲンおよびヒドロゲナーゼがそれぞれ結合していることを確認した。キャラクタリゼーションの結果から、ルテニウム錯体-ビオローゲン-ヒドロゲナーゼの連結単分子層を ITO 電極上に構築できたことがわかった。

調製した電極において光水素発生反応が進行することを明らかにするために、光励起状態のルテニウム錯体の HOMO への電子供与を電流値として測定した。ITO 電極からルテニウム錯体の HOMO へ電流が流れることは光水素発生反応が進行していることを示す。ルテニウム錯体の HOMO へ電子供与可能な電位である −0.101V(vs. SHE)を印加した状態で光照射を行なった。測定の結果、光を当てることでカソード電流値が増加した。したがって、光励起状態のルテニウム錯体からビオローゲン、ヒドロゲナーゼへと電子移動し、水素発生反応が進行したことがわかった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C13

セルロースの官能基が Au 電極上における特異的電気化学酸化挙動に及ぼす影響

○菅野康仁 [1]，米沢柚香 [1]，Alistair W. T. King [2]，田中優実 [1]（東理大 [1]，Univ. of Helsinki [2]）

Influence of functional group of cellulose into electrochemical oxidation behavior on Au electrode

Yasuhito Sugano,[1] Yuka Yonezawa,[1] Alistair W. T. King [2] and Yumi Tanaka (Tokyo Univ. of Sci.[1] Univ. of Helsinki[2])

１．目的

セルロースは、官能基（C2, 3, 6 位の OH 基）の置換により，その物理化学的特性を変化させるため、次世代の機能性素材の原料として期待されている。従来の化学的アプローチ（e.g. TEMPO 酸化）では、C6 位の OH 基が選択的に酸化される事が報告されている [3]。近年、新たな反応経路として、NaOH を基にした水系溶媒中で，セルロースが Au 電極上で電気化学的に直接酸化され得る事が見出された [1,2]。しかし、詳細なセルロースの電気化学的酸化反応機構は未解明である。本研究では、セルロースの電気化学的酸化反応に寄与する官能基に関する知見を得る事を目的に、セルロースの構成糖単位であるグルコース、C3 位の OH 基を化学修飾したグルコース、および C6 位の OH 基が無いキシロースの電気化学的酸化反応挙動を調べ、分子構造（特定の官能基構造）の違いが、本電気化学酸化反応系に及ぼす影響について調査した。

２．実験

電気化学測定では、グルコース、3-O-メチル-グルコース、キシロース、微結晶セルロースを 1M の NaOH 溶液に溶解したものを基質溶液として用いた。市販の Au ディスク、Hg/HgO (1M NaOH)（E_0 = -81 mV vs Ag/AgCl (sat. KCl)）、Pt 線をそれぞれ作用極、参照極、対極として用い、室温（23℃）、N_2 雰囲気下で微分パルスボルタンメトリー（Differential Pulse Voltammetry: DPV）を行った。

３．結果および考察

各モデル基質およびセルロースの DPVs を Fig. 1 (A)～(C)に示す。基質が無い場合における-0.07 V および 0.30 V 付近の酸化電流は、Au 電極表面への OH^- の吸着および Au 酸化被膜の形成に由来する [4]。Fig. 1 (A)は、C6 位の OH 基の有無による影響を示している。グルコースには、酸化され得る官能基として、還元末端のアルデヒド基および C2, 3, 6 位の OH 基が存在する。アルデヒドは最も酸化されやすく、-0.2 V よりも低電位で酸化されることが報告されている [5]。グルコースの DPV では、-0.06 V, 0.06 V, 0.15 V 付近に特有の酸化電流シグナルが検出された (Fig. 1 A (c)) 。キシロースの DPV を見てみると、グルコースの DPV と比べて 0.06 V 付近の酸化電流強度が減少した(Fig. 1 A (b))。また、3-O-メチル-グルコースの DPV では、グルコースの DPV と比べて-0.06 および 0.06 V 付近の酸化電流が無くなり、0.15 V 付近の電流強度が低下した(Fig. 1 B (b))。セルロースの DPV では、-0.06, 0.15, 0.25 V 付近に特有の酸化ピークが検出された(Fig. 1 C (b))。これらの結果は、セルロースの電気化学的酸化反応では、C6 位側の OH 基よりも C3 位側の OH 基の酸化の寄与が大きい可能性を示唆している。

(1) Y. Sugano et al., *Electroanal*., **22**, 1688-1694, (2010).
(2) Y. Sugano et al., *ChemSusChem*, **7**, 2240-2247, (2014).
(3) A. Isogai, Y. Kato, *Cellulose*, **5**, 153, (1998).
(4) Y. Sugano et al., *ChemCatChem*, **8**, 2401-2405, (2016).
(5) S. B. Aoun et al., *J. Electroanal. Chem*. **567**, 175-183, (2004).

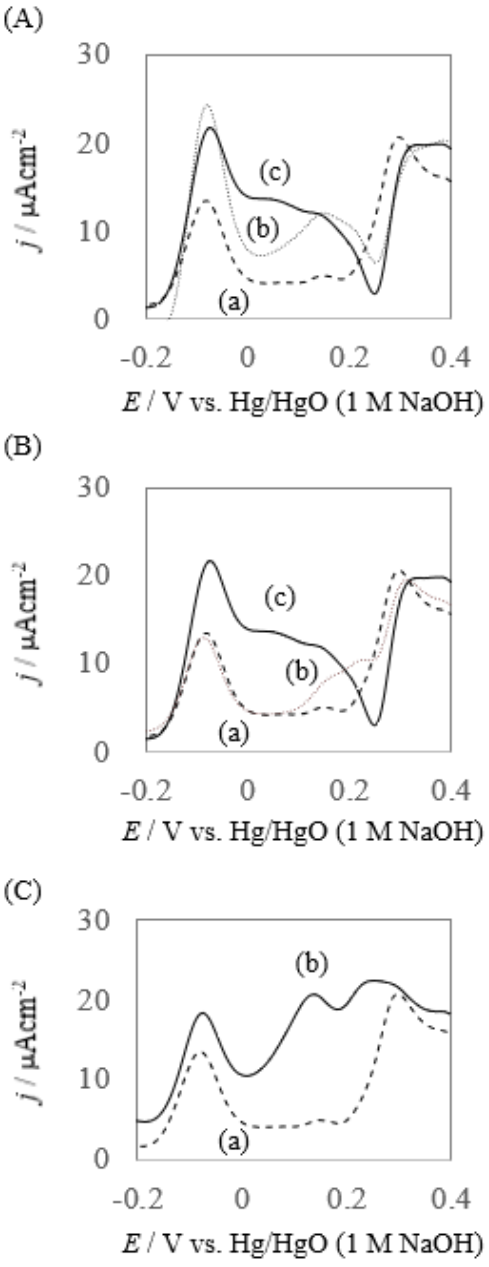


Fig. 1 DPVs of model substrates at a Au electrode in 1 M NaOH. (A) (a) Background (1 M NaOH) (b) 1 mM Xylose (c) 1 mM Glucose, (B) (a) Background (b) 1 mM 3-O-Methyl-glucose (c) 1 mM Glucose, (C) (a) Background (b) 1% (w/v) Cellulose

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C14

NADPH 単分子層の構築と電極との直接電子移動による酸化還元反応

○安藤宏直，朝倉則行（東工大）

Preparation of NADPH immobilized electrode and redox reaction by direct electron transfer
Hironao Ando and Noriyuki Asakura (Tokyo Tech.)

１．目的

本研究では NADPH を電子伝達体とした酵素反応系の応用を目指し、NADPH 単分子層修飾電極の構築を行なった。NADPH 固定化電極の酸化還元では、これまでに酸化還元電位が大きく上昇することと可逆ではないことが問題となっている。そこで、NADPH 単分子層を構築することによって、直接電子移動で可逆な反応系ができると考えた。また、この電極を用いることにより、容易に酵素反応系を構築できると期待される。

２．実験

金電極上に NADPH 単分子層を構築した。金電極上に α-リポ酸自己組織化単分子層を形成させ、3-アミノフェニルボロン酸を α-リポ酸に結合させた。NADPH は電極上の 3-アミノフェニルボロン酸に結合させて単分子層を形成させた。サイクリックボルタンメトリーにより、固定化された NADPH の酸化還元を調べた。グルコースとグルコースデヒドロゲナーゼを含む溶液を用いてサイクリックボルタンメトリーを行なうことにより、構築した NADPH 単分子層が電子伝達体として機能するか調べた。

３．結果および考察

調製した NADPH 固定化電極のサイクリックボルタンメトリーを掃引速度 50 mV/s から 300 mV/s の範囲で行なった。Fig. 1 に掃引速度 300 mV/s のボルタモグラムを示す。アノード電流の 150 mV とカソード電流の 101 mV にそれぞれピークがみられ、NADPH が酸化還元していることがわかった。また、サイクリックボルタンメトリーのピーク電流値の掃引速度依存性を調べたところ、直線関係を示したことから NADPH 単分子層が構築できたことがわかった。

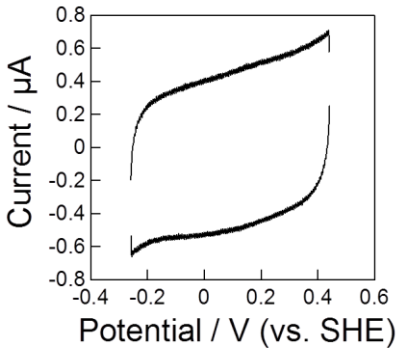


Fig.1 Cyclic voltammogram of NADPH immobilized electrode in 10mM Phosphate buffer (pH7.0)

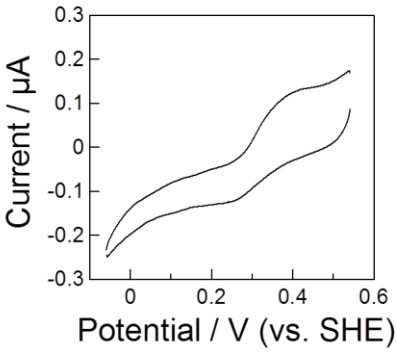


Fig. 2 Cyclic voltammogram of NADPH immobilized electrode in the presence of GDH

構築した NADPH 単分子層が電子伝達体として機能することを確かめるために、グルコースデヒドロゲナーゼとグルコースを含む溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行なった。Fig. 2 にボルタモグラムを示す。約 300 mV よりも高電位側でアノード電流が上昇している。アノード電流の上昇は NADPH 単分子層がグルコースデヒドロゲナーゼから電子を受容し、電極に供与していることを示している。このことから構築した NADPH 単分子層が電子伝達体として機能することがわかった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション14（一般講演12）

2018年9月26日(水) 14:00 〜 15:00 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[2C15] 水素による二酸化炭素の生物電気化学的還元法とギ酸生成システムの構築

○足立 大宜[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、加納 健司[1] （1. 京大院農）

14:00 〜 14:15

[2C16] FAD依存性グルコース脱水素酵素電極反応に及ぼす電解質の影響

○辻村 清也[1]、安立 翼[1] （1. 筑波大）

14:15 〜 14:30

[2C17] エポキシ基修飾 MgO鋳型炭素へのグルコース脱水素酵素およびナフトキノングリシドールの修飾固定化法の検討

○加藤 貴尚[1]、星 芳直[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学大学院理工学研究科先端化学専攻、2. 東京理科大学総合研究科）

14:30 〜 14:45

[2C18] バイオ燃料電池をリアクターとして用いるガラクタル酸生産

○阿部 隼人[1]、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] （1. 東京農工大院工、2. 東京大院農）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2C15

水素による二酸化炭素の生物電気化学的還元法とギ酸生成システムの構築

○足立大宜，北隅優希，白井　理，加納健司（京大院農）

Construction of a formate generating system by bioelectrochemical hydrogen reduction of carbon dioxide

Taiki Adachi, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

持続可能な社会の実現を目指すうえで，プロトン/水素対，二酸化炭素/ギ酸対の相互変換系は，エネルギー・物質生産における新たな資源開発の基盤技術となりうる．しかしながら，これらの酸化還元反応を金属電極上で実現する場合，いずれの反応も過電圧が大きいためエネルギー効率が小さい．また，二酸化炭素還元においては一酸化炭素の生成という有害な副反応を伴う．これらの問題を解決する戦略として，生体触媒である酸化還元酵素に注目した．酸化還元酵素は温和な条件下において高い触媒活性を持ち，高い反応選択性を持つ．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，これを酵素電極反応と呼ぶ．酵素電極反応は，酵素が電極と直接電子授受を行う直接電子移動（DET）型反応と，メディエータと呼ばれる低分子酸化還元物質を介して電子授受を行うメディエータ電子移動（MET）型反応の 2 種に大別できる．今回構築したギ酸生成システムは，プロトン/水素対の酸化還元を両方向に触媒できるヒドロゲナーゼ（H_2ase）をアノード触媒として，二酸化炭素/ギ酸対を可逆に変換できるギ酸脱水素酵素（FoDH1）をカソード触媒として利用した．H_2ase は高い DET 型反応活性を持つことから直接電極に修飾した．FoDH1 は DET 型反応活性が低いため，負の酸化還元電位を持つベンジルビオロゲン（BV）をメディエータとして用いた MET 型反応により電極反応と共役させた．また，両電極が気体を基質とすることから，気体状基質を大量かつ高速に供給できるガス拡散型電極を作製した．そして両電極を短絡することで各々の電極反応を共役させ，外部電源なしで水素と二酸化炭素からギ酸を生成するシステムを構築した．

２．実験

撥水性カーボンクロス（WPCC）上に，多孔質炭素材料であるケッチェンブラック（KB）とバインダーであるフッ素樹脂の分散液を塗布して作用電極（KB/WPCC）を作製した．アノードである H_2ase 固定電極は，H_2ase の配向を改善する *p*-フェニレンジアミン（PDA）を KB/WPCC 上に電解修飾した後，H_2ase を修飾して作製した[1]．カソードである FoDH1・BV 共固定電極は，BV 溶液を KB/WPCC 上に滴下し，乾燥させた後，FoDH1 を修飾して作製した．スイッチと検流計を挟んで両電極を接続し，アノードに水素を，カソードに二酸化炭素を吹き付け，1.0 M リン酸緩衝液（pH 6.5）中，25 ºC で電流を測定した．また，HPLC を用いて一定時間ごとに反応液中のギ酸を定量した．

３．結果および考察

アノードとカソードを接続すると，反応液中のギ酸が増加することを確認した（図 1，$t < 2$ h）．さらに，$t = 2$ h のときに水素および二酸化炭素の供給を停止し，アルゴンを吹き付けたところ，プロトン還元とギ酸酸化の逆反応により反応液中のギ酸が減少することを確認した（図 1，$t > 2$ h）．今回構築したギ酸生成システムにおける，単位電極面積当たりのギ酸生成速度は 290 ± 20 pmol cm^{-2} s^{-1} であった．しかし，ギ酸生成の電流効率は 20 ± 10%と低かった．これは反応液中の溶存酸素が電子受容体として働いたことが原因と考えられる．

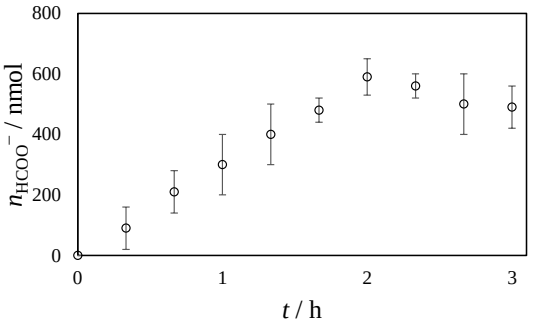


図 1　ギ酸の物質量の時間変化

(1) H.-Q. Xia, K. So, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Nishikawa, Y. Higuchi, K. Kano, *J. Power Sources*, **335**, 105 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C16

FAD 依存性グルコース脱水素酵素電極反応に及ぼす電解質の影響

○辻村清也，安立　翼 (筑波大学)

Effect of electrolyte on Electrochemical Reactions of FAD-dependent glucose dehydrogenase

Seiya Tsujimura, Tsubasa Adachi (Univ. Tsukuba)

１．目的

FAD 依存性グルコース脱水素酵素（FADGDH）は酸素を電子受容体としないために，グルコースを電気化学的に酸化する電極触媒に適しており，血糖センサのみならず，バイオ電池への応用が急速に進んでいる．一方，近年，多孔質炭素などの電極材料の開発により幾何面積当たりの電流密度の向上が達成されている．バイオ電池としての出力も向上が期待でき，ウェアラブル用途を目指した薄くフレキシブルな構造を有する電池の開発が進んでいる．こうした高性能電池では電池内の溶液抵抗を下げるために比較的高濃度の電解質(緩衝液)を必要とする．本講演では高濃度電解質が *Aspergillus terreus* 由来の FADGDH の電極反応に及ぼす影響について紹介する．

２．実験

Na^+，K^+，NH_4^+をカチオン，SO_4^{2-}，Cl^-，NO_3^-をアニオンとする塩をリン酸緩衝に溶解し電解質溶液として用いた．1)拡散挙動 : フェリシアンおよびアントラキノン 2,7 ジスルホン酸の拡散係数について，電解質の種類およびその濃度依存性を検討した．溶液の粘度も計測し，電解質の及ぼす影響を検討した．
2)FADGDH―メディエータ間電子移動速度：メディエータとしてフェリシアンを用い，酵素とメディエータ間の電子移動反応速度の電解質依存性を検討した．
3)FADGDH の安定性 : 各種電解質溶液に酵素を溶解し，50 あるいは 60℃に加熱した後の酵素の残存活性を調べた．

３．結果および考察

1)拡散係数：親水性イオンの場合，その濃度が増えるにつれて溶液の粘度は向上した．それに伴い拡散係数は減少した．一方で，疎水的なイオンの場合，濃度依存的な拡散係数の変化は見られなかった．粘度変化については構成するイオンの加成性な傾向がみられた．
2)速度：酵素と負電荷を有するメディエータ間には静電的な反発が生じている．イオン強度を向上させることにより，その反発が軽減し反応速度は向上する．しかし，高濃度のアンモニウムイオンが存在するときに，その速度は特異的に向上した．このことはアンモニウムイオンの酵素表面への分散力による吸着することによる高価であると考えられる．
3)安定性 : 親水性のイオン，特に親水性アニオンが存在すると，酵素の安定性はその濃度依存的に向上する．塩を含まない場合，50℃で加熱後は 10%以下の活性しか残らなかったが，0.5M の硫酸塩を添加した場合 90%以上の活性を保っていた．CD スペクトル測定の結果より酵素の構造自体が安定化していることがわかり，親水性イオンにより酵素のコンパクションが引き起こしていると考えられる．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C17

エポキシ基修飾 MgO 鋳型炭素へのグルコース脱水素酵素およびナフトキノングリシドールの修飾固定化法の検討

○加藤　貴尚[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]）

Immobilization of Glucose Dehydrogenase and Naphthoquinone-glycidyl on Epoxy Group-modified MgOC-templated Porous Carbon Electrode

Takanao Kato,[1] Yoshinao Hoshi, [1] Isao Shitanda, [1,2] and Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2])

１．目的

我々はこれまでに，バイオ燃料電池の電極に MgO 鋳型多孔質炭素(MgOC)を用いることで出力が飛躍的に向上することを報告してきた[1]．また，MgOC にグラフト重合を用いて，エポキシ基を修飾し，メディエータとしてアズール，酵素としてグルコース脱水素酵素を固定化することで，安定性が向上することを報告した[2,3]．本研究では新たに，MgOC に修飾したエポキシ基を利用し，グルコース脱水素酵素およびメディエータとしてキノン類似体のナフトキノングリシドールの固定化を試みた．

２．実験

MgOC は，東洋炭素製の平均細孔径が 100 nm の粒子を用いた．電子線照射によるグラフト重合[2]によりエポキシ基修飾 MgOC を合成した．この炭素をグラッシーカーボン電極上に塗布し，メディエータとして 1,2-ナフトキノン，酵素としてグルコース脱水素酵素（FAD-GDH）を修飾することで酵素固定化電極を作製した．作製した酵素固定化電極のサイクリックボルタンメトリーおよびクロノアンペロメトリーは 0.1 mol dm^{-3} グルコースを含む 1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液中にて 3 電極系にて測定した．サイクリックボルタンメトリーを多重サイクル行うことにより，酵素電極の安定性を評価した．また，クロノアンペロメトリーによる安定性評価，長期保存性評価を行った．

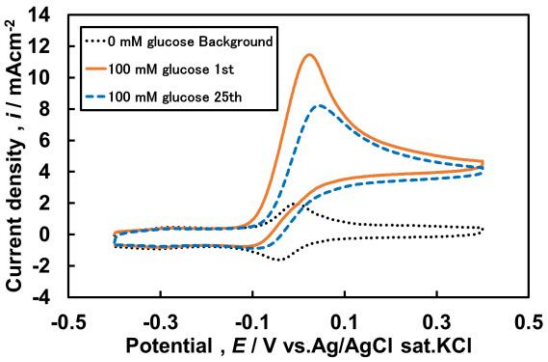


Fig.1 Cyclic voltammogram of enzyme electrode using epoxy group-modified MgOC

３．結果および考察

図 1 に酵素固定化電極のサイクリックボルタモグラムを示す．-0.1 V より貴な電位において，触媒酸化電流が観測された．また，1 st サイクルの最大電流値は 11.2 mA cm^{-2} であった．エポキシ基を修飾していないときと比較して，ピーク電流値の値はほぼ同程度の値となった．図 2 に，多重掃引したときのサイクリックボルタモグラムの 0.3 V における電流値をサイクル数に対してプロットしたものを示す．エポキシ基を修飾した炭素では，25 サイクル後に 95%の電流値を保持していたのに対して，未修飾の場合は 50%であった．以上の結果より,本手法によって測定中の酵素の溶出を抑制することに成功したといえる．現在，さらにキノン類似体のナフトキノングリシドールの固定化の検討を行っている．詳細は当日報告する．

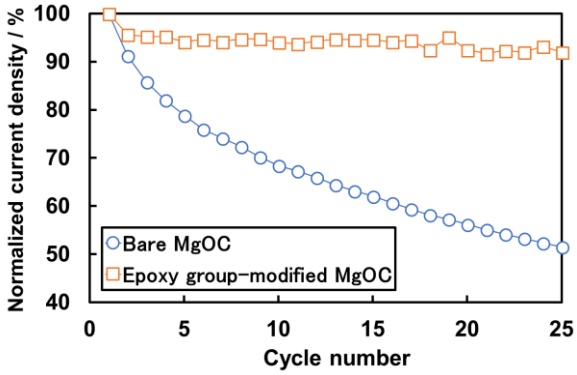


Fig.2 Change in the normalized current density per cycle number at 0.3 V

４．参考文献

[1] I. Shitanda et al., Chemistry Letters, 46(5), 726 (2017).
[2] T. Takarada et al., 2017 年電気化学会秋季大会 講演要旨集 (2017).
[3] T. Kato et al., 電気化学会第 85 回大会 講演要旨集 (2018).

５．謝辞

本研究は JSPS 科研費 70434024 および JST-ASTEP AS272S004a 助成を受けて行われたものです

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C18

バイオ燃料電池をリアクターとして用いるガラクタル酸生産

○阿部隼人[1]，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]）

Production of galactaric acid using a biofuel cell as a reactor

Hayato Abe,[1] Riku Sakuta,[1] Kouta Takeda,[1] Kiyohiko Igarashi,[2] Hiroyuki Ohno,[1] Nobuhumi Nakamura,[1]
(Tokyo Univ. of Agri. and Technol.,[1] The Univ. of Tokyo.[2])

1．目的

ペクチンは食品加工残渣などのバイオマスから大量に得られる多糖である。その主要構成単位である D-ガラクツロン酸の 1 位を酸化して基幹化合物として期待される *meso*-ガラクタル酸の生産を行うグリーンケミストリーが近年注目されている。これまでに金属ナノ触媒や遺伝子組換え微生物を用いた酸化的生産が報告されているが、これらに加えて選択的、環境調和的な酸化が可能で、再生産可能な触媒である酵素を用いた生産も有力な手段の一つである。本研究室ではこれまでに PQQ 依存性グルコース脱水素酵素(PQQ-GDH)によるガラクタル酸の生産を実現している[1]。さらに PQQ-GDH は補酵素を比較的強く結合し、酸素に電子を渡さないため電池のアノード触媒として使用することもできる。そのため、PQQ-GDH をアノード触媒とし、酸素還元反応を行う酵素をカソード触媒とするバイオ燃料電池を構築することができれば、ガラクタル酸と電力の同時生産が可能となる。これまでに PQQ-GDH アノードで D-ガラクツロン酸を基質としたガラクタル酸の電気化学的な合成および、作製したバイオ燃料電池が電池として機能することを確認し、同時生産の可能性を示してきた。そこで本研究では、ガラクタル酸の大量生成のため、立体的で表面積の大きいカーボンフェルト(CF)電極を使用し、実際に作製したバイオ燃料電池の評価および、リアクターとして用いたガラクタル酸生産の検討を行った。

2．実験

・アノード: ポリメチレングリーン(PMG)修飾プラスチックフォームドカーボン(PFC)電極上に PQQ-GDH を修飾した。CF 電極は、PMG の電解重合後に酵素溶液に 30 分間浸漬し洗浄後に使用した。
・カソード: PFC 電極上に BOD を修飾した。CF 電極は、酵素溶液に 30 分間浸漬し洗浄後に使用した。
・ガラクタル酸生産: アノードとカソードを D-ガラクツロン酸を含むリン酸緩衝液中に挿入し、電池の出力が最大となるように電位を印加、または抵抗を挟み、測定を行った。その溶液を凍結乾燥し NMR 測定した。
・CV、電池測定: 2 mV s^{-1} で掃引し測定を行った。電気化学測定では Ag/AgCl (3 M NaCl)を参照極とした。

3．結果および考察

まずは、CF 電極を用いて PQQ-GDH アノードと BOD カソードを組み合わせ、D-ガラクツロン酸を燃料、O_2 を酸化剤としたバイオ燃料電池を構築し、電池としての評価を行った(Fig. 1)。その結果より約 0.3 V の時に電池の出力が最大となることを確認した。出力が最大となる電位を 10 時間印加してアンペロメトリー測定を行い、その測定溶液を凍結乾燥後に NMR 測定を行った。その結果、ガラクタル酸の生成を確認することができ、得られた電荷量と比較することでファラデー効率を求めたところ 94±1 %であった。このことから副反応はほとんど生じず、目的のガラクタル酸が主な生成物として得られることを確認できた。

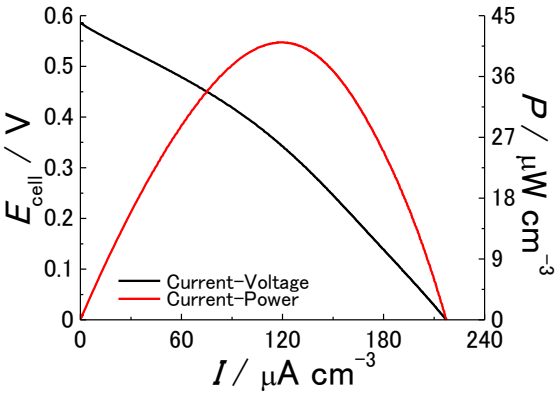


Fig. 1 Polarization curve and power curve of the cell measured in the galacturonate under O_2 atmosphere.

(1) R. Sakuta *et al.*, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*. **133**, S76 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4. 生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション15（一般講演13）

2018年9月26日(水) 15:00 〜 16:00 C会場 (AV講義室)

主催：生物工学研究会

バイオエンジニアリング、バイオメディカルエンジニアリング、ライフサイエンスに関連する電気化学の研究全般。生体関連物質の電極反応、バイオセンサー、バイオセンシング、バイオエレクトロニクス、遺伝子発現制御、細胞・生体膜の機能解析、バイオナノ・マイクロデバイス、細胞操作、バイオイメージング、などに関する技術開発、基礎研究から、医療・医薬・食品・化生品・環境・エネルギーなどの分野への応用研究まで広範囲の研究を募集。招待講演および一般講演で企画。

[2C19] カビ由来 FADグルコース脱水素酵素ーセロビオース脱水素酵素シトクロムドメイン融合酵素を用いた直接電子移動型グルコースセンサーの構築

○伊藤 広平[1]、奥田 順子[2]、森 一茂[2]、小嶋 勝博[2]、津川 若子[1]、早出 広司[2,3] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. 有限会社アルティザイム・インターナショナル、3. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University）

15:00 〜 15:15

[2C20] フルクトース脱水素酵素変異体による直接電子移動型酵素電極反応の解析

○戒田 優也[1]、日比野 佑哉[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、加納 健司[1] （1. 京大院農）

15:15 〜 15:30

[2C21] 擬直接電子移動能を有する脱水素酵素化グルコース酸化酵素を用いたセンサーの開発

○鈴木 ななみ[1]、畑田 実香[1]、Loew Noya[2]、高橋 由香[3]、奥田 順子[3]、森 一茂[3]、津川 若子[1]、早出 広司[2,3] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University、3. 有限会社アルティザイム・インターナショナル）

15:30 〜 15:45

[2C22] 炎症マーカー CRPの検出を目指した新規イムノセンシング素子の開発と機能評価

○本橋 早紀[1]、木村 勇斗[1]、小嶋 勝博[2]、津川 若子[1]、早出 広司[3]、浅野 竜太郎[1] （1. 東京農工大学・院・工・生命工、2. 有限会社アルティザイム・インターナショナル、3. Joint Department of Biomedical Engineering, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina State University）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

2C19

カビ由来 FAD グルコース脱水素酵素-セロビオース脱水素酵素シトクロムドメイン融合酵素を用いた直接電子移動型グルコースセンサーの構築

○伊藤　広平[1]，奥田　順子[2]，森　一茂[2]，小嶋　勝博[2]，早出　広司[3]，津川　若子[1]
（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]，Univ. of North Carolina at Chapel Hill[3]）

Construction of the direct electron transfer type glucose sensor using fungi derived glucose dehydrogenase fused with cytochrome domain of cellobiose dehydrogenase

Kohei Ito[1], Junko Okuda-Shimazaki[2], Kazushige Mori[2], Katsuhiro Kojima[2], Koji Sode[3], Wakako Tsugawa[1],
(Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Ultizyme International Ltd.[2],
Univ. of North Carolina at Chapel Hill.[3])

１．目的

血糖値の管理は糖尿病患者の健康管理に重要である。カビ由来 FAD 依存型グルコース脱水素酵素(FAD Glucose dehydrogenase; FADGDH)は酸素を電子受容体とせず、基質特異性が高いことから自己血糖測定(Self- Monitoring of Blood Glucose: SMBG)機器のセンサー素子として実用化されている。一方、皮下埋め込み型の持続型血糖測定(Continuous glucose monitoring: CGM)機器も既に市販され改良が進められている。CGM 機器のセンサー素子には酵素と電極間での直接電子伝達(Direct electron transfer: DET)の原理が理想である。そこで、本研究では SMBG 用酵素として使用実績のあるカビ由来 FADGDH に対して DET 能を付与する融合酵素の構築とその応用を試みた。

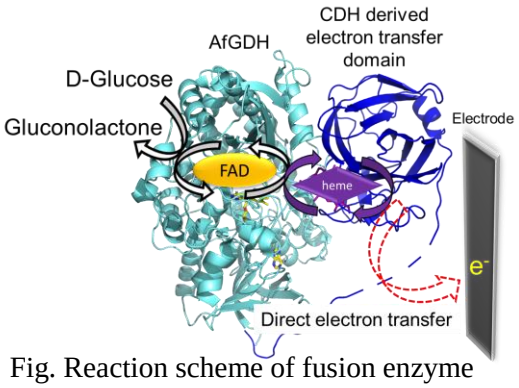


Fig. Reaction scheme of fusion enzyme

２．実験

セロビオース脱水素酵素(Cellobiose dehydrogenase: CDH)は N 末端側に heme *b* を有する電子伝達ドメイン、C 末端側に FADGDH と立体構造上よく似た、FAD を補因子とする触媒ドメインから構成される酵素であり、電子伝達ドメインの heme を介して電極との DET が可能である。近年解明された CDH の結晶構造情報[1, 2]に基づき、CDH 由来の電子伝達ドメインを FADGDH に融合した構造遺伝子を構築した。構築した遺伝子を *Pichia pastoris* のゲノムに導入し、メタノール誘導により酵素の分泌発現を試みた。培地上清より回収した酵素試料を陰イオン交換クロマトグラフィーおよびゲルろ過クロマトグラフィーにより精製した。組換え生産した酵素の酵素特性検討として(1)SDS-PAGE 解析による融合酵素の発現確認，(2)脱水素酵素活性測定，(3)スペクトル測定によるグルコース添加後の heme に由来する吸光度変化の観察を行った。また、電極上に融合酵素を固定化し、種々の濃度のグルコースに対してアンペロメトリー測定を行った。

３．結果および考察

カビ由来 FADGDH と CDH の結晶構造を比較した結果、FADGDH に電子伝達ドメインを融合させることで FAD から heme への電子移動が可能であることが推測された。SDS-PAGE 解析の結果、*P. pastoris* を用いて組換え生産した酵素は、糖鎖が付加されていることが示唆された。また、脱糖鎖処理を行った酵素は融合酵素の理論分子量付近にバンドが観察されたことから、目的の融合酵素の発現が確認された。脱水素酵素活性測定の結果、融合酵素は元の AfGDH の酵素活性を維持し、さらにグルコースに特異的な基質特異性にも変化がないことが確認された。スペクトル解析の結果、グルコースの添加後時間経過に伴ってヘムの還元に由来するスペクトルが観察され、分子内電子伝達が可能であることが示唆された。また、電極との直接電子移動能を電気化学的に評価した結果、グルコースの添加に伴って即座に応答電流値が観測されたことから、融合酵素が直接電子移動可能であることが示された。以上の結果から SMBG 用酵素として使用実績のあるカビ由来 FADGDH と CDH の電子伝達ドメインを融合することで DET 能を有する酵素が構築できることが示された。

[1] Tan, T. C., et al. *Nature communications* 6 (2015): 7542.
[2] Kadek, A., et al. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* 1861.2 (2017): 157-167.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C20

フルクトース脱水素酵素変異体による直接電子移動型酵素電極反応の電気化学的評価

○戒田優也[1]，日比野佑哉[1]，北隅優希[1]，白井理[1]，加納健司[1]（京大院農[1]）

Electrochemical Characterization of the direct electron transfer-type bioelectrocatalysis by mutant of D-fructose dehydrogenase

Yuya Kaida[1], Yuya Hibino[1], Yuki Kitazumi[1], Osamu Shirai[1], and Kenji Kano[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

酸化還元酵素を触媒とする酵素反応と電極反応の共役反応はバイオエレクトロカタリシス反応とよばれ，バイオ燃料電池や電気化学バイオセンサといったデバイスの構築において必須のテクノロジーである．バイオエレクトロカタリシス反応には，酵素反応が電極反応と直接電子の授受を行う直接電子移動（DET）型反応と，酸化還元物質を介して両反応が共役するメディエータ電子移動型（MET）反応がある．DET 型反応を行うことができる酵素の報告例はいまだ少数だが，シンプルかつエネルギーロスの少ないデバイスの構築が可能であるため，注目を集めている．

D-フルクトース脱水素酵素(FDH)は膜結合型のヘテロ三量体タンパク質（I: 67 kDa，II: 51 kDa，III: 20 kDa)である．サブユニット I は FAD（flavin adenine dinucleotide）を，サブユニット II は 3 つの heme *c* を含む．本研究では heme *c* をそれぞれ N 末端側から heme 1*c*，2*c*，3*c* とよぶ．FDH は D-fructose の酸化反応を触媒する酵素であり，高い DET 型触媒活性を有する[1]．先行研究により，FDH の DET 型反応において，D-フルクトースから FAD，heme 3*c*，heme 2*c* の順に電極へ電子が移動し，heme 1*c* は DET 型触媒反応に寄与しないことが解明された[2]．また，heme 1*c* の結合サイトを含む領域を大幅に欠損させた変異体（Δ1*c*FDH）では，DET 型反応による触媒電流密度が増大した[3]．この原因は FDH のサイズが小さくなったことで電極表面への酵素の単位面積あたりの吸着量が増加したためと予想される. また, 酵素内電子移動速度を考えると heme 3*c* は heme 2*c* より負の電位をもつと期待される．そこで，本研究では，酵素サイズが小さくなったことによる①電極表面への吸着量の増加と②heme 3c から直接電極への電子移動の実現を期待して, タンパク質工学的アプローチにより，heme 1*c* および heme 2*c* の結合サイトを欠損させた変異体（Δ1*c*2*c*FDH）を作製し，DET 型触媒電流密度の増大と DET 反応に伴うエネルギーロスの低減を目指した．

２．実験

Δ1*c*2*c*FDH を含むプラスミドは inversePCR 法によって作成し，酢酸菌 *Gluocnobacter japonicus 12528* を宿主としてΔ1*c*2*c*FDH を発現させた．精製は FDH と同様の方法で行った[4]．0.1 mol dm^{-3} の D-フルクトースを含む McIlvaine Buffer（pH 6.0）にΔ1*c*2*c*FDH 溶液を添加し，5 分間攪拌させ金電極の表面に吸着させた後，25 °C，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

リニアースイープボルタンメトリーにより，Δ1*c*2*c*FDH による D-フルクトース酸化触媒電流を測定した．限界電流値で規格化することで野生型の FDH と比較したところ，Δ1*c*2*c*FDH は野生型 FDH に比べてより負電位側で電子を電極に受け渡すことが確認された（図）．サブユニット II を欠損させた変異体では DET 型の触媒電流が観測されなかった[5]ことから，Δ1*c*2*c*FDH では heme 3c から電極に電子が移動したと推測される．したがって，Δ1*c*2*c*FDH はよりエネルギーロスの小さい DET 型反応を実現可能である．

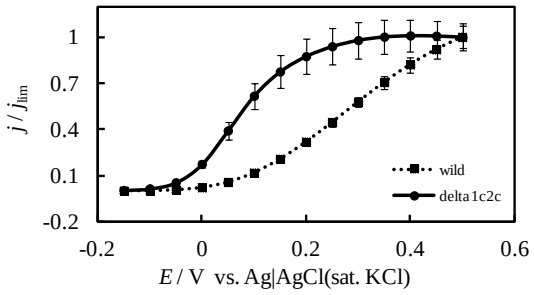


図　限界電流値で規格化したリニアースイープボルタンメトリー

(1) T. Ikeda, F. Matsushita, M. Senda, *Agric. Biol. Chem.*, **54**, 2919 (1990)
(2) Y. Hibino, S. Kawai, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *Electrochem. Commun.*, **67**, 43 (2016)
(3) Y. Hibino, S. Kawai, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *Electrochem. Commun.*, **77**, 112 (2017)
(4) S. Kawai, M, Goda-Tsutsumi, T, Yakushi, K. Kano, *Appl. Environ. Microbiol.*, **79**, 1654 (2013)
(5) S. Kawai, T. Yakushi, K. Matsushita, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *Electrochem. Commun.*, **38**, 28 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C21

擬直接電子移動能を有する脱水素酵素化グルコース酸化酵素を用いたセンサーの開発

○鈴木 ななみ[1]、畑田 実香[1]、Noya Loew[2]、高橋 由香[3]、奥田 順子[3]、森 一茂[3]、津川 若子[1]、早出 広司[2]（東京農工大[1]、Univ. of North Carolina at Chapel Hill[2]、有限会社アルティザイム・インターナショナル[3]）

Development of glucose sensor employing glucose oxidase with decreased oxidase activity which has a quasi-direct electron transfer ability

Nanami Suzuki[1], Mika Hatada[1], Noya Loew[2], Yuka Inose-Takahashi[3], Junko Okuda-Shimazaki[3], Kazushige Mori[3], Wakako Tsugawa[1], and Koji Sode[2] (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Univ. of North Carolina at Chapel Hill[2], Ultizyme International Ltd.[3])

１．目的

グルコース酸化酵素(GOx)は、グルコースに対する基質特異性が高く、優れた安定性を有することから、血糖測定機器のセンサー素子として応用されてきた。GOx を用いた過酸化水素を検出する第 1 世代型のグルコースセンサーは、印加電位が高いため夾雑物の影響を受けやすいことが課題であった。これを解決するため、低電位で計測できる人工電子受容体を用いる第 2 世代型が開発された。さらに近年では電極へ直接電子移動を行う第 3 世代型が注目されている。しかし GOx の補因子 FAD はタンパク質分子内部に位置しており、電極への直接電子伝達は困難である。他方で GOx は本来酸素を電子受容体とするため、電気化学的測定において人工電子受容体を用いる場合、溶存酸素へも電子を渡すため計測値が溶存酸素の影響を受けることが問題となっている。

当研究グループでは、直接電子移動能を有さない真菌由来 FAD 依存型グルコース脱水素酵素(FADGDH)に人工電子受容体: amine reactive phenazine ethosulfate (arPES)を化学的に結合させ、擬似的な直接電子移動能を付与することに成功している[1]。

本研究では酸素に対する反応性を低減させる変異および arPES 修飾が可能な変異を導入した二重変異 GOx を作製し arPES 修飾することで、溶存酸素の影響を低減させ、かつ擬似的な直接電子移動能を有する改良型 GOx の作製を目的とした。

２. 実験

Aspergillus niger 由来 GOx (PDB ID:1CF3) の結晶構造をもとに GOx の活性中心への入り口付近の残基を Lys に置換した変異酵素を構築した。他方、酵素内の酸素分子の位置が分かっているコレステロール酸化酵素の結晶構造を GOx と重ね合わせ、GOx 内で酸素分子と相互作用すると予測されたアミノ酸残基に対し部位特異的変異導入することで酸素との反応性を低下させた変異体を作製した。次にこれら二つの変異を合わせ持つ二重変異体を作製した。

GOx 二重変異体は大腸菌 BL21(DE3)を宿主として組換え生産し、inclusion body のリフォールディングにより活性を有する水溶性酵素として調製した後、arPES を修飾した。arPES 修飾した GOx 二重変異体をグラッシーカーボン電極上に固定化し酵素電極を作製した。対極を Pt、参照極を Ag/AgCl とする三電極方式でクロノアンペロメトリー測定及びサイクリックボルタンメトリー測定を行った。溶存酸素の影響を評価するため、大気条件下および Ar 雰囲気下での測定結果を比較した。

３. 結果および考察

GOx 二重変異体はグルコースに対する高い基質特異性を維持し、脱水素酵素活性に対する酸化酵素活性の割合が低下した。 arPES 修飾した GOx 二重変異体固定化電極においてサイクリックボルタモグラムより、PES の酸化還元ピーク及び触媒反応による電流値変化が観察されたため、電極への擬直接電子移動能を有することが確認された。またクロノアンペロメトリー測定の結果、大気条件下と Ar 雰囲気下での応答電流値の差は、単変異体の大気条件下と Ar 雰囲気下の差より小さかったため、酸素の影響が低減されていることが示された。

(1) M. Hatada, N. Loew, Y. Inose-Takahashi, J. Okuda-Shimazaki, W. Tsugawa, A. Mulchandani and K. Sode, *Bioelectrochemistry*, **121**, 185-190 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C22

炎症マーカーCRP の検出を目指した新規イムノセンシング素子の開発と機能評価

○本橋　早紀[1]，木村　勇斗[1]，小嶋　勝博[2]，津川　若子[1]，早出　広司[3]，浅野　竜太郎[1]
（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]，Univ. of North Carolina at Chapel Hill[3]）

Evaluation of novel immune sensing molecules for detection of CRP as inflammatory markers

Saki Motohashi[1], Hayato Kimura[1], Katsuhiro Kojima[2], Wakako Tsugawa[1], Koji Sode[3], and Ryutaro Asano[1]
(Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[1], Ultizyme International Ltd.[2], Univ. of North Carolina at Chapel Hill[3])

１．目的

C reactive protein（CRP）は炎症が生じると肝臓で生産され血中へ放出されるため、炎症性疾患の診断マーカーに用いられており、迅速で簡便な測定手法の開発が求められている。私たちの研究室では電極に固定化した捕捉抗体と、電気化学的な検出が可能な酸化還元酵素で標識した検出抗体を用いた電気化学イムノセンサーの開発を目指している。本原理・デバイスを用いることで、迅速簡便な測定が期待されるが、検出抗体の不均一かつ煩雑な酵素修飾が研究開発における課題となっている。そこで我々は最近、タンパク質間を温和な条件で効率的に架橋可能な SpyTag/SpyCatcher システム[1]を用いた、均一かつ簡便な抗体酵素複合体の調製法を開発した（Fig. 1）。本研究では、抗体の結合部位のみからなる抗 CRP 一本鎖抗体（scFv）と *Aspergillus flavus* 由来グルコース脱水素酵素（*Af*GDH）を用いて抗体酵素複合体を作製することで本手法の汎用性を検証すると共に、イムノセンサー素子としての機能評価を試みた。

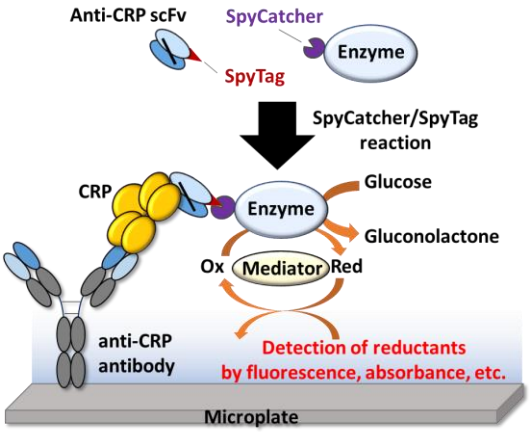


Fig.1 Detection of CRP using antibody-enzyme complex

２．実験

SpyTag を融合させた抗 CRP scFv の発現ベクターを構築し、大腸菌を用いて組換え発現させた。金属キレートアフィニティークロマトグラフィー、次いでゲル濾過クロマトグラフィーにより目的組み換え産物の精製を行った後、同様に調製した SpyCatcher 融合 *Af*GDH を等モル混合し、SpyCatcher/SpyTag システムによる抗体酵素複合体形成の経時変化を SDS-PAGE 解析により評価した。

続いて、調製した抗体酵素複合体は、表面プラズモン共鳴法により CRP との結合活性および GDH 活性を評価し、scFv および酵素単独との活性の比較を行った。また CRP をマイクロプレートに固定化し、GDH 活性を指標とした ELISA を行うことで、調製した抗体酵素複合体の CRP への結合活性と GDH 活性の二機能性を評価した。

さらに、マイクロプレートに補足抗体として抗 CRP IgG を固定化し、作製した抗体酵素複合体を CRP 検出素子として用いて、脱水素酵素活性を指標とするサンドイッチ ELISA により CRP の検出を行った。

３．結果および考察

SDS-PAGE 解析により抗体酵素複合体が経時的に形成されることが確認された。また表面プラズモン共鳴法と GDH 活性測定により、抗体酵素複合体はそれぞれ複合体形成前とほぼ同等の CRP 結合活性と GDH 活性を有していることが示された。また GDH 活性を指標とした ELISA により抗体酵素複合体が CRP との結合活性と GDH 活性の二機能を有していることが示された。

抗 CRP IgG を固定化し、抗体酵素複合体を検出素子として用いた脱水素酵素活性を指標とするサンドイッチ ELISA により、マイクロプレート上での CRP の濃度依存的な検出に成功した。今後は、抗体酵素複合体を用いた電気化学的な CRP の検出へと展開させる予定である。

(1) Zaker B. et al., *PNAS*. **109** (12), E690-E697 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション7（一般講演4）

2018年9月26日(水) 10:15 〜 11:00 D会場 (大講義室Ｂ)

主催：キャパシタ技術委員会

モバイル、電子機器用の小型コンデンサから、エネルギー用大容量キャパシタまで、キャパシタ(コンデンサ)の用途は広がりを見せています。これら広範囲にわたるキャパシタの基礎科学、材料技術および利用に関する研究発表を広く募集します。周辺領域からの話題提供も歓迎致します。

[2D01] TiO_2/MnO_2複合電極の光電気化学キャパシタ特性

○鈴木 真[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、坂口 裕樹[2,3] （1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター）

10:15 〜 10:30

[2D02] コバルトナノワイヤーキャパシタ電極の作製と物性

○馬郡 あおい[1]、村松 大輔[2]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院、2. (株)巴川製紙所）

10:30 〜 10:45

[2D03] *In-situ* EISによる LTO負極を用いたリチウムイオンキャパシターの電気化学インピーダンス解析

○佐藤 和寧[1]、星 芳直[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院）

10:45 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2D01

TiO_2/MnO_2 複合電極の光電気化学キャパシタ特性

○鈴木真 [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]）

Photoelectrochemical capacitor characteristics of TiO_2/MnO_2 composite electrodes
Shin Suzuki,[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 GSC[3], Tottori Univ.)

1．目的

単一のデバイスを用いて太陽光を電力に変換し貯蔵できれば極めて意義深い．しかしながら，太陽光発電による低い起電力では二次電池の充放電反応はほとんど起こらない．光電気化学キャパシタは，低い充電電圧でも動作可能な電気化学キャパシタに光電変換の機能を付与した，新しいデバイスである．これまでにわれわれは安価な光電変換材料として TiO_2 を，Na^+を吸蔵－放出する電極材料に MnO_2 を選択し，これらを一体化させた複合電極において光照射に基づく充放電反応が発現することを見出してきた [1]．本研究では光起電力の改善による充放電特性の向上を目的として，粒径や結晶性が異なる TiO_2 を用いて複合電極を作製し，これらが特性に与える影響を調べた．

2．実験

TiO_2 の調製は水熱合成法もしくはゾルーゲル法により行った．また，市販の TiO_2（硫酸法）も使用した．結晶構造はいずれもルチル型のものを用いた．これらの TiO_2 をガスデポジション法により Ti 箔基板上に製膜し，さらに水熱合成法で得たγ-MnO_2 をその裏面に製膜することで TiO_2/MnO_2 複合電極を得た．これを試験極とし，対極に Ti 箔，参照極に Ag/AgCl 電極，電解液に 0.5 M Na_2SO_4 水溶液を用いた三極式セルを構築した．このセルに負荷抵抗をつなぎ，1.0 kW m^{-2} の模擬太陽光を 30 秒間照射した後に回路に流れた放電電流を測定し，複合電極の放電容量を求めた．一方，光起電力の評価は TiO_2 のみからなる電極に対して行い，その大きさは 30 秒の光照射における電位降下幅とした．

3．結果および考察

Fig. 1 は水熱合成法（HT）およびゾルーゲル法（Sol-gel）で調製した TiO_2，また市販品（Com.）を用いて作製した電極の光起電力を示す．図中の括弧内の数値はそれぞれの粒径と結晶子サイズを表す．ゾルーゲル法で得た TiO_2 からなる電極は，市販 TiO_2 の場合に比べ 1.4 倍高い光起電力を示した．これは，粒径の小さい TiO_2 を用いることで，電極の比表面積が大きくなり，光励起の際に生じた正孔が電極表面で効率よく消費され，電子がその内部に蓄積されやすくなったためと推察される．これに対し，同程度の粒径を有する水熱合成法の TiO_2 の場合では，さらなる光起電力の増大が認められた．得られた TiO_2 は結晶性が高く格子欠陥の密度が低いために，電子と正孔が再結合されることなくそれらの分離状態が維持されたためと考えられる．

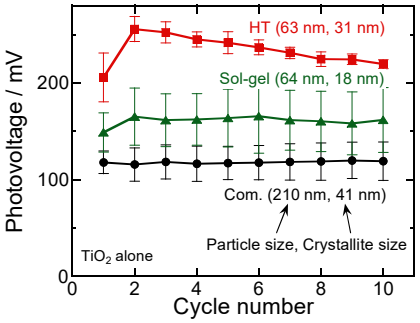


Fig. 1 Photovoltages of electrodes consisted of TiO_2 with different particle sizes and crystallite sizes.

Fig. 2 は TiO_2/MnO_2 電極への光照射による充放電反応で得られた初回放電電流を示す．市販 TiO_2 を使用した電極では 1.4 mA h g^{-1} の容量が得られたのに対し，水熱合成法で調製した TiO_2 を用いた場合には，約 2.4 倍の容量の増大を達成することができた．これは，市販品に比べ約 2 倍もの高い光起電力を有する TiO_2 に代えたことで充電電圧が上がり，MnO_2 の Na^+吸着量が増大したためと推測される．

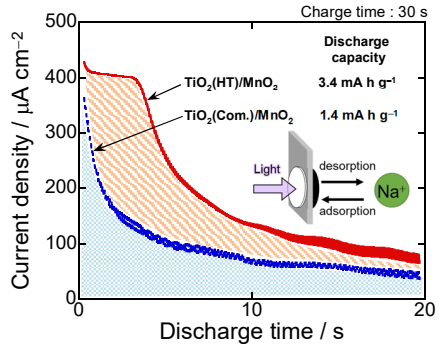


Fig. 2 Variation in discharge current of TiO_2/MnO_2 electrodes as photoelectrochemical capacitor.

(1) H. Usui, S. Suzuki, Y. Domi, and H. Sakaguchi, *Mater. Today Energy*, **9** (2018) 229−234.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D02

コバルトナノワイヤー/金属繊維シートキャパシタ電極の作製と物性

○馬郡　あおい[1]，村松　大輔[2]，星野　勝義[1]（千葉大工学研究院[1]，㈱巴川製紙所[2]）

Preparation and Characterization of Cobalt Nanowire/Metal Fiber Sheet Capacitor Electorodes

Aoi Magori,[1] Daisuke Muramatsu,[2] and Katsuyoshi Hoshino[1] (Chiba Univ.,[1] TOMOEGAWA[2])

１．目的

近年、電池を大幅に上回るパワー密度を持ちながら、高いエネルギー密度をも併せ持つ電気化学キャパシタが注目されている。中でも電極材料のレドックス反応を利用したレドックスキャパシタは、電気二重層キャパシタを上回る大容量が期待されている。

本研究室では、独自の電解還元法により自己組織的に ITO 基板上に作製したコバルトナノワイヤー(CoNW)が充放電容量の大きなレドックスキャパシタとして作動することが見出された[1,2]。本研究では、別の集電体材料上（銅繊維シートとステンレス(SUS)繊維シート）に CoNW を形成しキャパシタとしての応用可能性について検討を行なったので、その結果について報告する。

２．実験

コバルトのアンミン錯体を含む水溶液を電解液とし、動作電極として集電体材料と、対向電極として白金板を浸漬し、Ag/AgCl 参照電極に対して -1.07 V の電位を印加することにより、動作電極上にコバルトナノワイヤー群からなる灰黒色の薄膜を形成した。集電体材料については銅繊維シートおよびステンレス繊維シートの二種類をそれぞれ用いた。そして、得られた CoNW 電極についてサイクリックボルタンメトリーおよび定電流充放電試験による評価を行なった。

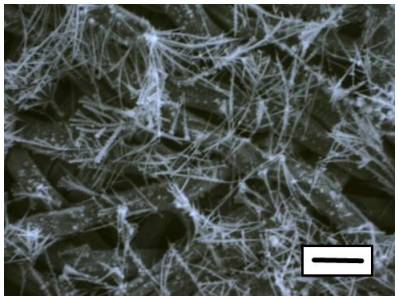


Fig. 1　SEM image of CoNWs deposited on a SUS fiber sheet.

３．結果および考察

作製時の通電量を Q = 3.0 C/cm^2 として SUS 繊維シート上に得られた CoNW の SEM 像を Fig. 1 に示す。得られた CoNW の平均径は 200 nm、平均長は 20 μm 程度で、繊維の表面にのみ形成された。Fig. 3 に CoNW/SUS 繊維シート電極のサイクリックボルタモグラムを示す。0 ~ 0.3 V の電位範囲で CoNW による反応と、-1.2 V ~ -0.5 V の範囲で SUS 繊維シート中の Ni の反応による酸化還元波が得られた。そこで、CoNW/SUS 繊維シート電極に対して、-1.3 ~ 0.55 V の範囲でくり返し充放電試験を行なったときの容量と繰り返し回数のプロットを Fig. 3 に示す。くり返し充放電によりやや劣化が生じるものの、CoNW と SUS 中の Ni のレドックス反応により高い容量を得ることができた。同様に集電体として銅繊維シートを用いた検討も行なったが、その詳細については当日報告する。

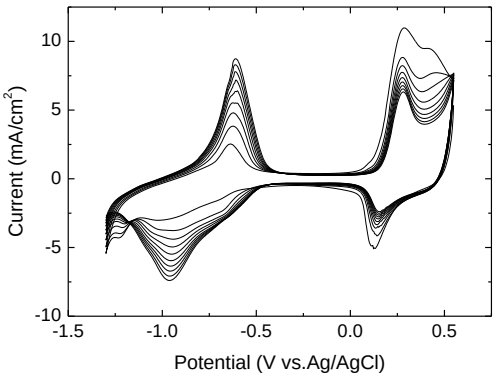


Fig. 3 Repeated cyclic voltammograms of a CoNW/SUS fiber sheet in 0.1 M LiOH at a sweep rate of 20 mV/s

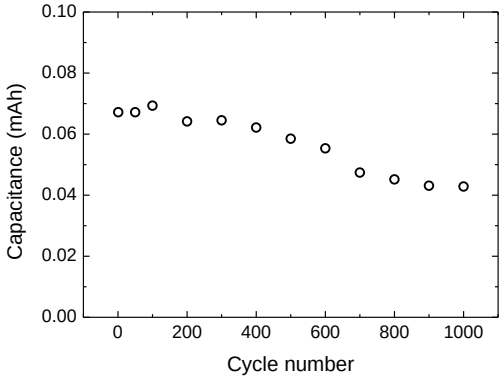


Fig. 2 The capacitance value of the CoNW/SUS fiber sheet in 0.1 M LiOH as a function of the cycle number.

1) Y. Asano, T. Komatsu, K. Murashiro, K. Hoshino, *J. Power Sources*, **196**, 5215–5222 (2011).
2) K. Hoshino, Y. Asano, A. Magori, *Mater. Chem. Phys*., **204**, 132-140 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D03

In-situ EIS による LTO 負極を用いたリチウムイオンキャパシターの電気化学インピーダンス解析

○佐藤 和寧[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 Lithium Ion Capacitor
Using LTO Negative Electrode by *In-situ* EIS

Kazune Sato,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Isao Shitanda[1,2] and Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS[2])

１．目的

リチウムイオンキャパシター [(1)] (LIC) は, 正極へのアニオンの吸脱着および負極へのリチウムイオンの挿入脱離を用いて充放電をおこなう蓄電デバイスである．充放電中の LIC は，充放電の進行とともに電極状態が変化し続けるため, 充放電中の解析が必要である. 現在, 平衡状態の LIC の電気化学インピーダンス解析 [(2)] はおこなわれているが，使用状態を模擬した充放電中の電気化学インピーダンス解析がおこなわれた例はない．本研究では，*in-situ* EIS [(3)]を用いて充電中および放電中の LIC の正極，負極それぞれのインピーダンスを測定した．

２．実験

正極には活性炭電極（宝泉株式会社），負極には LTO 電極（SIGMA-ALDRICH）を用いた．各々の電極はディスク状であり，面積は 0.785 cm^2 とした．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．アルゴン雰囲気のグローブボックス内で室温 25 ºC とし，東洋システム社製の三極セルを用いて， 3 サイクルの充放電をおこなった後，放電時と充電時の LIC の *in-situ* EIS によるインピーダンス測定をおこなった．*In-situ* EIS によるインピーダンス測定は，周波数範囲を 100 kHz から 100 mHz，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．

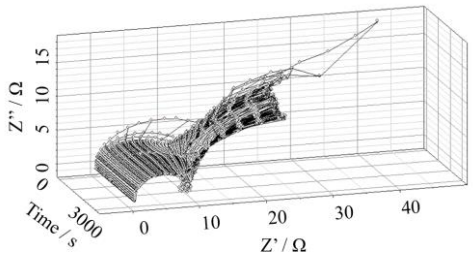


Fig. 1 3D impedance of negative electrode of LIC during charge at 1C.

３．結果および考察

Fig. 1 に *in-situ* EIS により測定された 0.26mA (1C) で充電中の LIC の負極のインピーダンススペクトルの 3D ナイキストプロットを示す．この 3D ナイキストプロットは充電中の測定であるため，時間の進行とともに SOC が大きくなる．SOC が小さいときは，高周波数領域と低周波数領域に容量性半円が描かれた．SOC が大きくなるにつれ，中間周波数領域に誘導性半円が描かれた．高周波数領域の半円の直径は SOC に関わらず，一定の大きさの値を示したが, 低周波数領域の半円の直径は SOC に依存した．

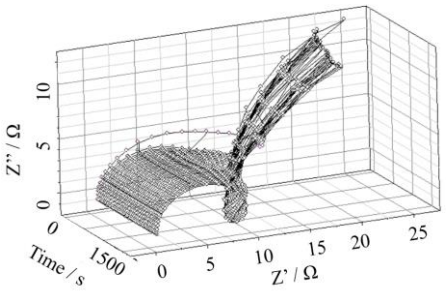


Fig. 2 3D impedance of negative electrode of LIC during charge at 2C.

Fig. 2 に，*in-situ* EIS により測定された 0.52mA (2C) で充電中の LIC の負極のインピーダンススペクトルの 3D ナイキストプロットを示す．Fig. 1 に示した結果と比較して，高周波数領域の半円の直径は同じ大きさになった．一方，低周波数領域の半円は同じ SOC で比較したところ，2C レートで測定した半円の直径の方が小さくなった．これらの結果より，高周波数領域に描かれた半円は接触抵抗に起因する半円で，低周波数領域に描かれた半円は電荷移動抵抗に起因する半円であると考えられる．

参考文献

(1) G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, T. Zheng, *J. Electrochem. Soc*., **148** (2001) A930-A939.
(2) S. Dsoke, B. Fuchs, E. Gucciardi, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources*, **282** (2015) 385-393.
(3) M.Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, I. Shitanda, *J. Electroanal. Chem*., **737** (2015) 78-84.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7. キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション8（特別講演4）

2018年9月26日(水) 11:00 ～ 11:45 D会場 (大講義室Ｂ)

主催：キャパシタ技術委員会

モバイル、電子機器用の小型コンデンサから、エネルギー用大容量キャパシタまで、キャパシタ(コンデンサ)の用途は広がりを見せています。これら広範囲にわたるキャパシタの基礎科学、材料技術および利用に関する研究発表を広く募集します。周辺領域からの話題提供も歓迎致します。

[2D04] レドックス化合物と多孔質炭素とのナノレベルでの複合化による電気化学キャパシタ電極の高性能化

〇糸井 弘行[1]（1. 愛知工業大学）

11:00 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2D04

レドックス化合物と多孔質炭素とのナノレベルでの複合化による電気化学キャパシタ電極の高性能化

○糸井　弘行（愛工大）

Enhancement of electrochemical capacitor performance via nano-level hybridization of redox-active materials and porous carbon

Hiroyuki Itoi (Aichi Institute of Technology)

１．目的

電気二重層キャパシタの急速充放電特性を維持した高エネルギー密度化に向けて，酸化還元反応に基づく疑似容量を利用した電気化学キャパシタ電極の開発がこれまでに盛んに行われてきた．しかし酸化還元反応を発現する導電性高分子などのレドックス化合物は，エネルギー密度は高いものの導電性や寿命特性に乏しいなどの欠点がある．また，電気二重層キャパシタの電極材料として用いられる活性炭をはじめとする多孔質炭素材料は，レドックス化合物との様々な複合化手法が報告されているものの，煩雑で数段階もの合成操作が必要となる．したがって電気化学キャパシタ電極の高性能化に向けて，様々なレドックス化合物に対応できる多孔質炭素材料との複合化手法の開発が必要である．本発表では，レドックス化合物と多孔質炭素材料とのナノレベルでの複合化手法に向けたこれまでの我々の取り組みについて報告する [1–4].

２．実験

事前に真空加熱乾燥して吸着水を取り除いた多孔質炭素の重量を測定し，続いて多孔質炭素担体に吸着させるレドックス化合物または導電性高分子前駆体モノマーを量り取った．これらをアンプル管またはガラス製容器に入れ，減圧下で封じてから一定温度で保持した．得られた試料は電気二重層キャパシタ電極と同様の手法で電極を作製することができ，電気化学測定評価とモノマーの重合は 1 M 硫酸を電解液とした 3 極式セルを使用して行った．

３．結果および考察

本合成は，多孔質炭素材料の有する吸着能を利用した気相吸着により行った．したがって電極材料の合成に有機溶媒や合成操作後の溶媒の除去，試料の精製操作は一切不要である．液相吸着では，目的の化合物と共に溶媒分子も多孔質炭素の細孔に吸着され，しかも吸着量を正確に制御することは困難である．一方で我々の手法は，飽和吸着量を超えない限りは乾燥後の多孔質炭素に対する吸着量を正確に制御することができる．さらに，気相吸着では溶媒分子の吸着が起こらないため，液相吸着よりも高い吸着量を実現できる．

図 1 に，活性炭と有機レドックス化合物である 4-hydroxy-TEMPO benzoate（HTB）を吸着させた活性炭，電解重合によって細孔内部にポリアニリン（PANI）を生成させた活性炭の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す．尚，これらの試料における活性炭とモノマー，あるいは HTB の重量比は 1 : 1 である．いずれの TEM 試料も違いは見られず，特に PANI を複合化した活性炭では粒子表面への堆積物などは一切確認できなかった．本発表では，得られた試料の電気化学キャパシタ特性について詳しく説明する．

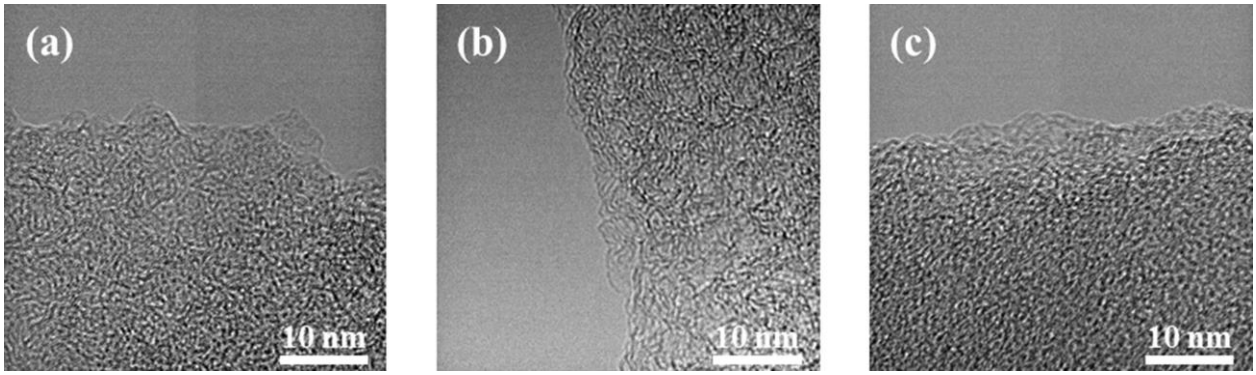


Fig. 1.　活性炭 (a) と TEMPO を吸着させた活性炭 (b)，細孔内に PANI を生成させた活性炭 (c) の TEM 写真

(1) H. Itoi, *et al.*, *ACS Sus. Chem. Eng.* **5**, 556 (2017).
(2) H. Itoi, *et al.*, *Chem. Commun.* **53**, 3201 (2017).
(3) H. Itoi, *et al.*, *Nanoscale*, **10**, 9760 (2018).
(4) H. Itoi, *et al.*, *Sustainable Energy & Fuels*, **2**, 558 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション16（一般講演16）

2018年9月26日(水) 09:00 ～ 10:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2E01] Mg二次電池用スピネル型正極材料 $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$の電池特性と平均・電子・局所構造の組成依存

○一山 舞[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

09:00 ～ 09:15

[2E02] Li,Mg二次電池正極材料 Li_2VO_3,Mg_2VO_3の合成および電池特性と結晶・電子構造解析

○長田 寛太[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

09:15 ～ 09:30

[2E03] マグネシウム二次電池正極材料 $Mg_2Mo_{3-x}M_xO_8$ (M=Nb, Ti, Ta)の化学組成の検討と正極特性の評価及び結晶構造解析

○中村 雄太[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

09:30 ～ 09:45

[2E04] マグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x}M_xO_4$ (M=Mn, Ni)系酸化物の第一原理計算を用いた結晶構造と電子状態の解明

○石橋 千晶[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東理大理工）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

2E01

Mg 二次電池用スピネル型正極材料 $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$ の電池特性と平均・電子・局所構造の組成依存

○一山 舞，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康 （東理大理工）

Composition Dependence of Cathode Performance and Average, Electronic and Local Structure for Spinel Type Cathode Material $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$ of Magnesium Secondary Battery.

M. Ichiyama, N. Ishida, N. Kitamura, Y. Idemoto（Fac. of Sci. & Tech., Tokyo Univ. of Science）

１．目的

現在、リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度の優れた特徴をもつことから、多岐に渡って利用されている。しかし、安全性の問題や容量の限界などにより高性能次世代電池の開発が盛んに行われている。その中でもマグネシウム二次電池は高い体積エネルギー密度をもつため次世代電池として期待されている。当研究室では、既報 [1]により比較的高電位を示す Co を酸化還元種に持つスピネル型 $MgCo_2O_4$ に着目し電池特性の検討を行ってきた。しかし、低い結晶性や Mg/Co カチオンミキシングが問題になり、良好な電池特性は得られていない。我々は Co に Mn を置換することによって、より高容量の電池特性を得ることを目指している。これまでに、$MgCo_{2-x}Mn_xO_4$ の x=0.4 の試料において、2 サイクル以降の充放電特性が改善された結果を報告した [2]。一方、x = 0.4 における Mn 置換量が電池特性に及ぼす影響と結晶・電子構造の関係については未解明であるため、より詳細に検討する必要がある。本研究では、さらに Mg 組成を増やすことで更なる充放電特性の向上が期待できると考え、Mg を 3%過剰にした x=0.4 と x=0.5, 0.6 における試料を新たに合成して、電池特性と結晶・電子構造の関係について検討した。

２．実験

試料は既報 [1,2]の逆共沈法で合成した。目的の試料の組成は、$MgCo_{2-x}Mn_xO_4$ において x=0 と Mg を 3%過剰にした x=0.4, 0.5, 0.6 とした。得られた試料について、粉末 X 線回折により相の同定、ICP により金属成分の組成を決定して、SEM により粒子形態を観察した。また、中性子回折測定 (iMATERIA, J-PARC)、と放射光 X 線回折測定 (BL19B2 , SPring-8)を行い、Rietveld 法 (Z-code , RIETAN-FP)を用いて結晶構造解析を行った。さらに、XAFS 測定 (BL14B2, SPring-8)から Co と Mn の価数と局所構造を検討した。電気化学測定は、HS セルを用いて 90 ℃において充放電サイクル試験(0.345 ~ -1.055 V vs. Ag/Ag^+, 負極 : AZ31, 参照極 : Ag、電解液 : 1.0 mol/L-Mg $(N(SO_2CF_3)_2)_2$ / triglyme, セパレーター:glass fiber)を行った。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定より得られた $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$(x=0, 0.4, 0.5, 0.6)のピークは、全て立方晶 (*Fd-3m*)のスピネル型構造に帰属され、単一相が得られた。ICP-AES による金属組成分析では概ね仕込み通りとなったが、x=0.4, 0.5 における試料で Mg 過剰となった。充放電曲線から、初期放電容量が無置換体の約 100 mAh/g に対して、x=0.4, 0.5, 0.6 では共に 200 mAh/g 以上の高容量が得られた (Fig. 1 体積エネルギー密度 620 mWh/cm^{-3}) 。また、2.8 V vs Mg/Mg^{2+}のプラトー電位が観測され、高エネルギー密度が得られることが示された。放射光 X 線回折を用いた Rietveld 解析 (x=0, 0.4, 0.5, 0.6)では Mn 置換量と *8a* サイトの Mg 占有率の関係に違いはないことが分かった。一方、中性子回折を用いた Rietveld 解析 (x=0.4, 0.5, 0.6)では、Mg の占有率は *8a*/*16d* サイトの比率において Mn 置換量と共に増加する傾向を示した。特に、x=0.4 では Mg 組成を過剰にすることで *8a* の Mg 比率がより高くなることが分かった。中性子回折による解析結果から Mn を置換すると *8a* サイトの Co の占有率は 50%から 10%以下まで低下する一方で、Mg の占有率は 70%を超えたため、良好な電池特性を示すと考えられる。しかし、2 サイクル以降は、低いサイクル特性を示した。これは 8*a* サイトに Co と Mn がミキシングしているため、放電の際に挿入された Mg イオンが脱離されにくくなったことが一因と考えられる。

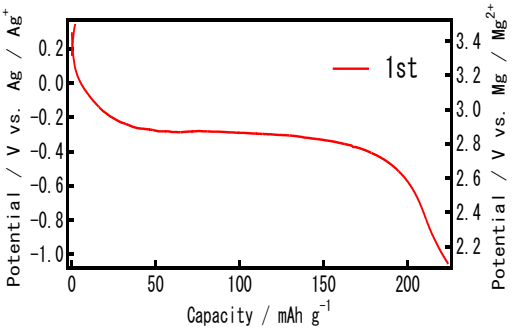


Fig. 1 $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ の充放電曲線

謝辞 本研究の一部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) T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi and T. Doi, *J. Mater. Chem.*, 21, 11764 (2011).
2) Y. Mizutani, N. Ishida, N. Kitamura and Y. Idemoto, PRiME 2016 / 230th ECS Meeing abstract, No. 3943 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E02

Li , Mg 二次電池正極材料 Li_2VO_3,Mg_2VO_3 の合成および電池特性と結晶・電子構造解析

○長田　寛太、石田　直哉、北村　尚斗、井手本　康（東理大理工）

Synthesis and cathode performance of cathode material Li_2VO_3, Mg_2VO_3 for Li, Mg secondary battery and analysis of crystal and electronic structure

Kanta Osada, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

現在、高エネルギー密度の Li イオン電池,Mg 二次電池の開発が期待されており、新規正極材料の探索が精力的に行われている。その中でも多様な酸化数と配位数をもつ V を含んだ正極材料の研究が進められている。そこで V を用いた新規正極材料として Li_2VO_3,Mg_2VO_3 に着眼した。これまでの報告[1]では Li_2VO_3 の初回放電容量が 295mAh/g と高容量が報告され新規正極材料として注目されているが、サイクル特性の劣化及びレドックス電位が低いなどの問題点がある。一方、Mg_2VO_3 に関しては電池特性,結晶・電子構造について検討されていない。そこで本研究では、Li_2VO_3,Mg_2VO_3 の合成を試み、充放電試験の測定条件を様々に変えることで最適な充放電条件を検討し、これらについて電池特性と結晶・電子構造の関係を検討した。

２．実験

各試料は固相法によって合成した。Li_2VO_3 および Mg_2VO_3 は所定比で混合し、湿式ボールミルを Ar 雰囲気下で行い合成した。VO に対して MgO を固溶させたものを真空中で焼成することで Mg_2VO_3 を合成した。得られた試料について粉末 X 線回折測定で相の同定と格子定数の算出、ICP にて組成分析を行い、TG-DTA で遷移金属の価数を評価した。また粒子形態、粒径を SEM、粒度分布にて評価した。さらに放射光 X 線回折測定 (BL19B2, SPring-8)から Rietveld 解析 (RIETAN-FP)と MEM 解析 (Dysnomia)を行い、平均構造・電子構造について検討した。XAFS (BL14B2, SPring-8)により充電後電極の遷移金属の価数と V 周辺の局所的な歪みについて検討した。電気化学測定では、ボールミル装置で試料と導電材 C65 (10wt%) とを混合することでカーボンとの複合化を行い、これを正極試料として HS(TS)セルを用いて充放電試験測定条件を検討し、電池特性について評価した。

３．結果および考察

第一に、得られた Li_2VO_3 の XRD から第一相のピークは単斜晶(*P*2/*c*)の Li を含む VO_2 型の構造,第二相のピークは単斜晶(*C*2/*c*)の Li_2CO_3 に帰属することができた。詳細な結晶構造を検討するため放射光 X 線回折測定を行い Rietveld 解析を行った(Fig.1)。第一相 VO_2、,第二相を Li_2CO_3 として帰属した結果、比較的良好なフィティングが得られたものの、主相である VO_2 と完全にフィティングしないこと、VO_2 と比較し格子定数の増加が見られたことから VO_2 構造内への Li 挿入の影響によるものと考えられる。また ICP 測定より各試料とも組成制御されていることを確認した。さらに XAFS 測定結果より Li_2VO_3 の V の価数は 4 価に制御できていることを確認した。

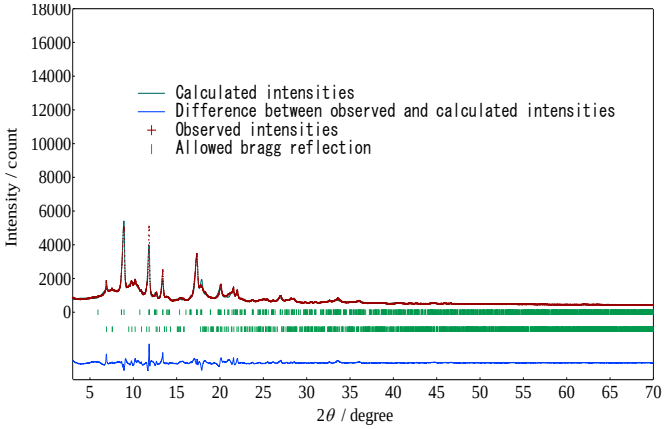


Fig.1 Rietveld refinement patterns for the Li_2VO_3 by synchrotron X-ray diffraction.

Li_2VO_3 の充放電試験はカットオフ電位, 作動温度, C レート等の測定条件を変化させ測定した結果、カットオフ電位 1.3~4.1 V、作動温度 25℃、C レート 0.025C の条件下で最も良好なサイクル特性を示し、初期放電容量は 180 mAh/g、50th におけるサイクル特性は初期放電容量の 71%を示した。その後も充電と放電を繰り返すことから可逆的な充放電が行われていると考えられる。さらに、MEM の結果から、Li_2VO_3 の主相のピークである VO_2 の結晶構造と一致する電子密度分布の傾向が見られたものの、電子密度の分布がゆがんでいることから異原子である Li の挿入により、O の電子密度が歪んだためと考えられる。第二に、得られた Mg_2VO_3 の XRD から立方晶 *Fd*-3*m* のスピネル型構造で帰属され、TG-DTA により V の平均価数の評価を行った結果、Mg_2VO_3 は 2.07 価であり、2 価付近に制御できていた。DTA より Mg_2VO_3 は酸化反応の起こる温度が VO と比較して高く、熱安定性の向上が示唆された。Mg_2VO_3 の充放電試験において C(10wt.%)複合化並びに作動温度 90℃下で初回放電容量が増加した。

参考文献　1) Ruiyong Chen , et al., *Phys. Chem. Chem. Phys*, **17**, 17288-17295 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E03
マグネシウム二次電池正極材料 $Mg_2Mo_{3-x}M_xO_8$ (M=Nb, Ti, Ta)の化学組成の検討と正極特性の評価及び結晶構造解析

○中村　雄太、石田　直哉、北村　尚斗、井手本　康（東理大理工）

Examination of Chemical Composition, Cathode Property and Crystal Structure Analysis of $Mg_2Mo_{3-x}M_xO_8$ (M=Nb, Ti, Ta) as Magnesium Rechargeable Battery Cathode Material
Yuta Nakamura, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

Mg 二次電池は高い体積エネルギー密度をもつため次世代電池の候補として期待されている。Mg 二次電池の Mo 系正極材料では、シェブレル化合物である Mo_6S_8 や $M_xMo_6T_8$ (M=金属、T=S, Se)の研究が行われており、可逆的に充放電を繰り返すことが出来る。しかし、シェブレル正極は低い作動電圧(約 1.1 V vs. Mg/Mg^{2+})[1]及び比容量が課題である。以上の問題を解決するために Mg-Mo 系酸化物の層状 $Mg_2Mo_3O_8$ に注目した。既に、計算化学的に Mg の脱離が可能[2]なことが明らかにされているが、単一相の合成報告は未だない。そのため、$Mg_2Mo_3O_8$ の単一相を合成するための条件を検討する必要がある。そこで本研究は、$Mg_2Mo_3O_8$ の単一相の合成とその結晶構造について、また電気化学的 Mg 脱離の検討、Mg 二次電池正極特性を明らかにすることを目的とした。さらに、Mo の一部を Nb, Ti, Ta に置換することで正極特性の向上を検討した。

２．実験

試料は全て還元雰囲気の固相法により合成された。原料はMgOとMoO_2を用いて、所定比で湿式混合し、真空炉(48 h, 1080 ℃, 10^{-4} Pa)で焼成した。副相は、既報[1]と同様に硝酸を用いて洗浄後、吸引濾過することで除去した。また、単一相を合成するためにMoの仕込み組成と焼成条件について検討した。一方、MoへのNb, Ti, Ta置換量は、化学式当たりでそれぞれ0.1または0.2とした。得られた試料について粉末X線回折測定で相の同定と格子定数の算出、ICP-AESにて金属組成を評価した。二極式セル(宝泉製)または三極式セル(東洋システム製)で作動温度60 ℃または90 ℃の条件で充放電試験を行い、正極特性を評価した。また、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)を行い、Rietveld 解析(RIETAN-FP)により平均構造を明らかにした。さらに、XAFS測定(BL14B2, SPring-8)から遷移金属の価数を検討した。

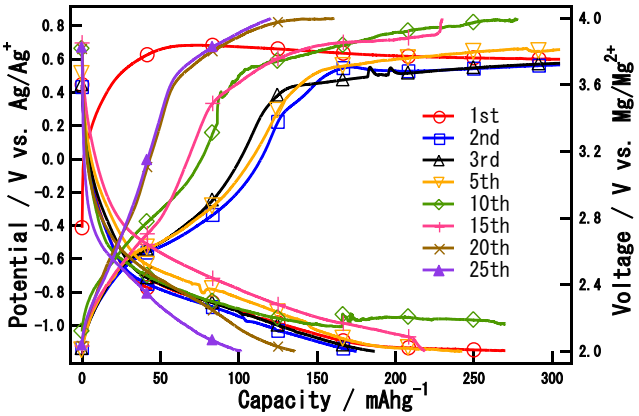


Fig. 1 Charge and discharge curves of $Mg_2Mo_{2.5}O_7$ using three-electrode cell with Ag reference and AZ31 anode.

３．結果および考察

仕込み組成を検討した結果、Moを欠損させたMg:Mo=2:2.5のときに粉末X線回折より単一相が得られたことが判明した。主要なピークは$P6_3mc$に帰属され、Ta置換体のみ副相が生成された。Nb置換体は、格子定数が増加し、Ti置換体は格子定数が減少した。これはイオン半径の大小と一致したため、NbとTiはいずれもMoに対して置換されたと考えられる。XANESよりMoの価数を検討した結果、合成した試料はMo^{4+}であることが分かり、電気的中性条件からその化学組成は、$Mg_2Mo_{2.5}O_7$と考えられる。放射光X線回折パターンを用いてRietveld解析を行った結果、$Mg_2Mo_3O_8$構造で精密化され、$Mg_2Mo_{2.5}O_7$として良好にフィッティングした。また、対極Liによる Mgの電気化学的脱離を検討した結果、約3.6 V vs. Mg/Mg^{2+}相当でMgが脱離された。三極式セルで充放電条件を検討した結果、初回充電容量が増加し、2サイクル充電以降良好な充放電曲線の挙動を示した (Fig. 1)。以上より、単一相合成された$Mg_2Mo_{2.5}O_7$は、15サイクルまで150 mAh/g以上の容量で可逆的に充放電できることが明らかとなった。

４．参考文献

1) W. Kaveevivitchai, A. J. Jacobson, *Chem. Mater.*, ***28***, 4594, (2016).
2) G. S. Gautam, X. Sun, V. Duffort, L. F. Nazard, G. Ceder, *J. Mater. Chem. A.*, ***4***, 17643, (2016).

謝辞　本研究の一部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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E04
マグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x}M_xO_4$（M=Mn, Ni）系酸化物の第一原理計算を用いた結晶構造と電子状態の解明

○石橋　千晶，石田　直哉，北村　尚斗，井手本　康（東理大理工）

Crystal and the Electronic Structure for $MgCo_{2-x}M_xO_4$ (M=Mn, Ni) as Cathode Material for Magnesium Secondary Battery Using First Principle Calculation.

Chiaki Ishibashi, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

マグネシウム二次電池は、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ている。当研究室では、スピネル型 $MgCo_2O_4$ および $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ の合成と電池特性の検討、更に第一原理計算による充放電前および放電時の安定構造の探索を行ってきた。その結果、Mn を置換することで、かねてより問題であった 8*a* サイト内の Mg と Co のミキシングが低減され、放電容量が向上したことを明らかにした。[1] そこで、本研究では Ni を置換した $MgCo_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ の充放電前および放電時の安定構造と電子状態を第一原理計算によって求め、Mg の挿入メカニズムの詳細を明らかにし、更に、無置換体 $MgCo_2O_4$ および Mn 置換体 $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ との電池特性の比較、検討を行うことを目的とする。

２．実験

GGA+U 法を用いてスピネル型 $MgCo_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ の充放電前および放電時の安定構造の探索を行った(VASP code)。構造緩和は共役勾配法によって行い、エネルギー変化量が 2.0×10^{-2}eV/Å 以下の収束条件下で行った。

３．結果および考察

まず、第一原理計算によって $MgCo_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ の充放電前の安定構造の探索を行ったところ、無置換体および Mn 置換体と同様に Mg が 8*a* サイトのみ、Co と Ni が 16*d* サイトのみに占有される正スピネル構造が最安定構造として得られた。また、Ni は互いに近い位置に配位するモデルほど安定であることが分かった。そこで、Fig.1 に正スピネル構造の $MgCo_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 中の空孔である 16*c* サイトへ Mg を 1 個挿入（Mg 挿入量 0.125）したモデルの構造緩和前と緩和後の構造を示す。空孔 16*c* サイトへ挿入した Mg は緩和前後で目立った変化はないが、周囲の 8*a* サイトの Mg は他の空孔 16*c* サイト側へ大きく移動していることが分かった。すなわち、スピネル型から岩塩型への構造変化が起きていることが分かった。この傾向は Mn 置換体の正スピネル構造への Mg 挿入でも同様に生じる。しかし、Ni および Mn 置換体とは異なり、無置換体の正スピネル構造へ Mg を挿入した際、8*a* サイトの Mg の移動は非常に小さい。また、Mn 置換体では挿入した Mg に近接している 8*a* サイト（第一近接）の Mg のみの移動であったが、Ni 置換体では、空孔 16*c* サイトへ Mg が移動したことにより、更にその隣の 8*a* サイト（第二近接）の Mg も空孔 16*c* サイト側へ大きく移動していることが明らかになった。つまり、Ni 置換体では Mn 置換体よりも多くの Mg の移動が生じ、より岩塩型構造になりやすい傾向があることが分かった。

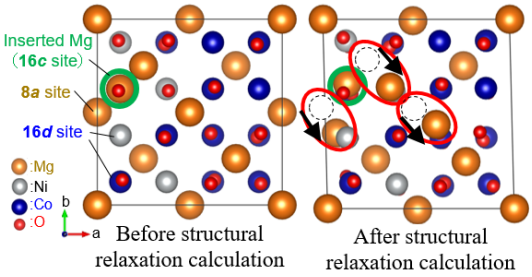


Fig.1　Stable structure of spinel $MgCo_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ into a Mg atom on the 16*c* site.

そこで、正スピネル構造へ Mg を 1 から 4 個挿入（Mg 挿入量 y=0.125~0.5）した際の安定構造を求め、充放電前とのエネルギー差 ΔE を計算した。Fig.2 に、無置換、Ni および Mn 置換体の Mg 挿入量と ΔE の関係を示す。無置換体の y=0.125 では Mg が挿入されたにも関わらず、充放電前よりも不安定であるため、正スピネル構造では Mg は挿入しにくい傾向であることが示された。一方、Mg の挿入に伴い、最も安定化する傾向を示すモデルは Ni 置換体であることがわかる。これは、Mg を 16*c* サイトへ挿入した際、8*a* サイトに Mg が存在したままでは両者の距離が近すぎるため反発が生じてしまうため、より岩塩化しやすい傾向の Ni 置換体が特に Mg の挿入に従って安定化するのではないかと考えられる。

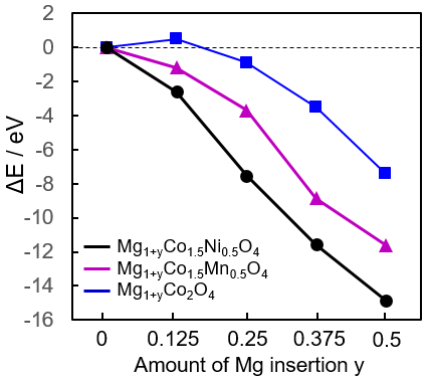


Fig.2 Relative energy between structure of pristine and discharge process.

謝辞　本研究の一部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) 石橋 千晶, 水谷 友亮, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康、電気化学会第 85 回大会 講演予稿集、3E05 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション17（一般講演17）

2018年9月26日(水) 10:00 ～ 11:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2E05] Mg二次電池用電解液設計及びその場赤外分光法を用いた析出溶解機構の解明

○宗 健也[1]、万代 俊彦[2]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京、2. 岩手大学）

10:00 ～ 10:15

[2E06] イオン液体中の Mg電析挙動に及ぼす双性イオンの添加効果(IV) - Mgの電析に及ぼすカチオン構造の効果-

○上村 麻由[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] （1. 上智大学大学院）

10:15 ～ 10:30

[2E07] Influence of Organic Additives on Zn Dendrite prevention in Zn secondary batteries

○アザグラジャン ムカンナン[1]、伊藤 隆[1] （1. 東北大学）

10:30 ～ 10:45

[2E08] Hierarchically porous N-doped carbon for electrocatalysts of Zinc-air batteries

○金 清[1]、朱 春宇[2]、青木 芳尚[2]、幅崎 浩樹[2] （1. 北海道大学 総合化学院、2. 北海道大学 工学院）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2E05

Mg 二次電池用電解液設計及びその場赤外分光法を用いた析出溶解機構の解明

○宗 健也[1]，万代 俊彦[2]，金村 聖志[1]（首都大[1]，岩手大[2]）

Design for electrolytes of Mg secondary batteries and analysis of Mg deposition/dissolution mechanism by in-situ FT-IR measurement

Kenya Sou,[1] Toshihiko Mandai,[2] and Kiyoshi Kanamura[2] (Tokyo Metropolitan Univ.,[1] Iwate Univ.[2])

１．目的

Mg 二次電池は高いエネルギー密度を実現しうることから、次世代二次電池の候補として期待されている。しかし電解液として広く用いられている Grignard 試薬は反応性が高く、実用化にはより安全性の高い電解液の開発が求められる。我々はこれまでに、ROMgCl とイミド塩($Mg[(CF_3SO_2)_2N]_2$)の混合 Mg 塩をトリグライム(G3)に溶解した 3 成分電解液が、100 ℃の条件下で非常に優れた電解液特性を示すことを見出している[1]。本研究では、アルコキシ基、アミド基、チオキシ基を有する一連の Mg 塩化物(ROMgCl, R_2NMgCl, RSMgCl)を一成分とした 3 成分電解液の電解液特性と化学構造の相関をより詳細に評価し、より良好な特性を有する電解液を探索した。

２．実験

Mg 塩化物は既報を参考に合成した[1]。種々の Mg 塩化物(ROMgCl、R_2NMgCl、RSMgCl; R = Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu)と $Mg(TFSI)_2$、G3 をモル比 2/1/15 で混合、撹拌し電解液を調製した。3 極式電気化学セル(作用極: Pt、対照極: Mg、参照極:Ag/Ag^+)を用いて、これらの電解液中における Pt 電極の cyclic voltammetry (CV)測定と chronoamperometry 測定(3.3 V vs. Ag/Ag^+, 1 hour)を行った。電析物は SEM-EDX により解析した。

３．結果および考察

Fig. 1 に Et 基を有する Mg 塩化物を一成分とした 3 成分電解液中における、Pt 電極の CV 曲線を示す。Mg 塩構造に依らず、Mg 金属の析出/溶解に相当する還元/酸化電流が観察された。しかし、その電流密度や貴電位(> 2 V *vs.* Mg/Mg^{2+})での挙動は、Mg 塩に導入した官能基によって大きく異なることが分かる。Mg 析出溶解の電流密度は EtOMgCl を一成分とした場合に最大となった。また、EtOMgCl および Et_2NMgCl を用いて電解液は 3 V *vs.* Mg/Mg^{2+} 程度まで安定であったのに対し、EtSMgCl を用いた電解液は 2 V *vs.* Mg/Mg^{2+} 付近から、酸化分解由来の電流が確認された。これら電解液特性の違いは、置換基のドナー性により、電解液中のシュレンク平衡状態($2RMgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$)や、Mg–G3 間相互作用が変化するためであると考えられる。一方 Pt 電極上に析出させた Mg 金属は、電解液によってその形態や純度が異なることが分かった(Fig. 2)。Et_2NMgCl や EtSMgCl を含む電解液を用いた場合には、析出物中の N や S の元素比が高く、これらの Mg 塩化物が Mg 析出過程で還元分解してしまうことが強く示唆される。発表当日は電解液特性の系統的な検討結果に加え、*in-situ* FT-IR 測定による Pt 電極近傍での Mg 析出溶解の動的挙動解析についても述べる。

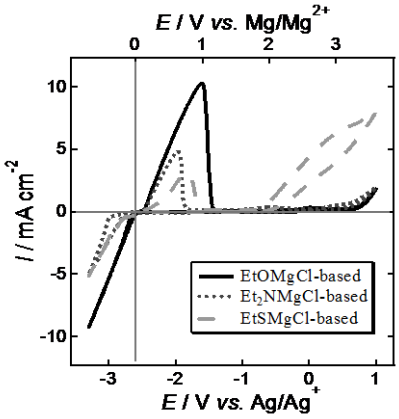


Fig. 1 Cyclic voltammograms of Pt electrode in the different ternary electrolytes at a scan rate of 50 mV s^{-1} at 100 ºC.

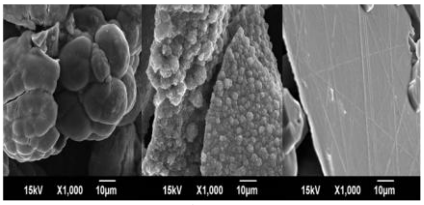


Fig. 2 SEM images of Mg deposits grown on Pt from (a) EtOMgCl-, (b) Et_2NMgCl-, and (c) EtSMgCl-based ternary electrolytes.

（参考文献）
1) T . Mandai et al., J. Mater. Chem. A, 2017, doi: 10.1039/c6ta10194a.
2) Chen Lioa et al., J. Mater. Chem. A, 2015,3,6082

（謝辞）
本研究は、JST 先端低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の支援を受け実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E06

イオン液体中の Mg 電析挙動に及ぼす双性イオンの添加効果(IV)
- Mg の電析に及ぼすカチオン構造の効果-

○上村麻由，竹岡裕子，陸川政弘，藤田正博（上智大理工）

Addition Effects of Zwitterions on Electrodeposition Behavior of Magnesium in Ionic Liquids (IV)
- Effects of Cation Structures on Electrodeposition of Mg -

Mayu Kamimura, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, and Masahiro Yoshizawa-Fujita (Sophia Univ.)

１．目的

$Mg(TFSA)_2$ を添加したイオン液体(IL)電解質では Mg の析出溶解が困難であり [1]、析出溶解反応を促進するための様々な方法論が報告されている。これまでに我々は、IL と $Mg(TFSA)_2$ からなる電解液に種々の双性イオンを添加することによって、電極上での Mg の析出溶解挙動が変化することを報告してきた [2,3]。本研究では、スルホネートアニオンを有する数種類の双性イオンを添加した電解質の作製と評価を行い、IL 中の Mg 電析挙動に及ぼす双性イオンのカチオン構造の効果を検討した。

２．実験

(1) IL/Mg/zwitterion 複合体の作製　本研究で使用した双性イオンの化学構造を図 1 に示す。Ar 雰囲気下のグローブボックス内で、IL と $Mg(TFSA)_2$ の物質量比が 9:1 となるように混合した。この混合溶液に双性イオンを 10 mol%となるように添加し、複合体を作製した。 (2) 評価　交流インピーダンス法によりイオン伝導度測定を行った。作用電極に Pt、参照電極に Ag/Ag^+、対極に Pt 線及び Mg リボンを用いた密閉型三電極式セルを用いて、サイクリックボルタメトリー(CV)測定を行った。Raman 分光測定により、電解液中での Mg 塩の解離状態を調査した。

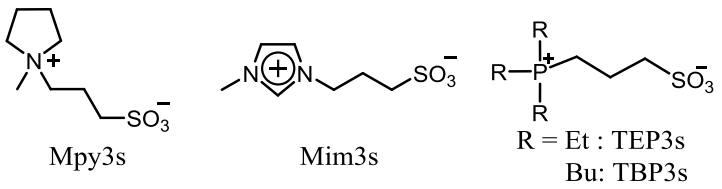


Fig. 1. Chemical structures of zwitterions.

３．結果および考察

図 2 にイオン伝導度のアレニウスプロットを示す。IL/Mg 複合体に Mpy3s、Mim3s、TEP3s、TBP3s を添加した系の 25°C におけるイオン伝導度は、それぞれ 1.3、1.1、1.2、1.2、1.2 mS cm^{-1} であり、双性イオン添加後も IL/Mg の高いイオン伝導性が維持された。IL/Li 塩複合体の場合、双性イオンの添加によりイオン伝導度は低下する。IL/Mg の場合、いずれの双性イオンも Li 塩複合体とは異なる挙動を示した。Mimps と TBP3s を添加した IL/Mg のイオン伝導度は、-10 °C 以下において急激に低下した。熱分析において、双性イオンを添加した IL/Mg は Mpy3s 添加時を除いて結晶化温度を示し、イオン伝導度の傾向と一致した。双性イオンが IL/Mg の結晶化を促進したものと推察される。CV 測定の結果、IL/Mg と Mim3s 添加系および TBP3s 添加系において、可逆的な酸化還元ピークは観測されなかった。一方、IL/Mg に Mpy3s または TEP3s を添加した系において、可逆的な酸化還元ピークが観測された。

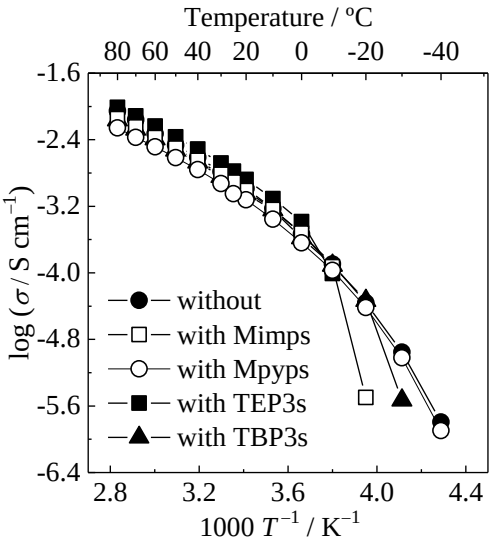


Fig 2. Arrhenius plots of ionic conductivities for IL/Mg with and without zwitterions.

４．References

(1) G. Vardar, A. E. S. Sleightholme, J. Naruse, H. Hiramatsu, D. J. Siegel, C. W. Monroe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 18033 (2014).
(2) 福間大介、竹岡裕子、陸川政弘、藤田正博、第 8 回イオン液体討論会、P038 (2017).
(3) 上村麻由、福間大介、竹岡裕子、陸川政弘、藤田正博、電気化学会第 85 回大会、PS-41 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E07

Influence of Organic Additives on Zn Dendrite prevention in Zn secondary batteries

○Azhagurajan Mukkannan[1], Takashi Itoh[1]
[1]Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS), Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

1. Introduction

Zinc is one of the promising anode material for high energy rechargeable batteries due to the low-cost and non-toxic nature. Azobenzene, nitrobenzene and disperse orange were tested for the prevention of the dendrite formation. Disperse Orange 3 was more effective than azobenzene and nitrobenzene in a smooth deposition, refining the grain size, and eliminating dendritic growth. Small additions (5 mM) of Disperse Orange 3 into the alkaline electrolyte solution prevented the dendrite growth and produced very fine-grained Zn surface.

2. Experimental

Cyclic Voltammetry (CV) and Scanning Electron Microscopy (SEM) have been used to study the influence of disperse orange, and azobenzene added system. To investigate the effect of these additives, we have used 7 M KOH + 0.2 M ZnO and 5 mM additives.

3. Results and Discussion

Electrochemical Studies

Additive-free electrolyte and Azobenzene additive can increase the current densities of zinc electrodeposition and then gives rise to forming dendrite growth of zinc deposition. Figure 1 shows that, as the use of Disperse Orange 3 compound, the current flow is almost the same in the additive-free electrolyte. A compact zinc surface with a small grain size are produced due to the coexistence of this additive. CV curves for Disperse Orange 3 show that the deposition and dissolution process of Zn was reversible after 300 cycles. In the case of Azobenzene, the deposition and dissolution process of Zn was reversible after 300 cycles.

Surface Morphological study

The surface morphology of zinc surfaces was observed by SEM observations (after 300 cycles) from the three conditions. The obtained results show an entirely distinct microstructure. The Zn surfaces are relatively smooth and granulated for disperse orange 3 and consist of mixed granulates and cross-linked flower like a dendrite growth can be seen for both Azobenzene and additive free systems. All the above results indicate that the additives had significantly influenced the crystalline structure, morphology, and electrochemical characteristics. The addition of the Disperse Orange into the alkaline electrolyte solution prevent the dendrite growth at room temperature.

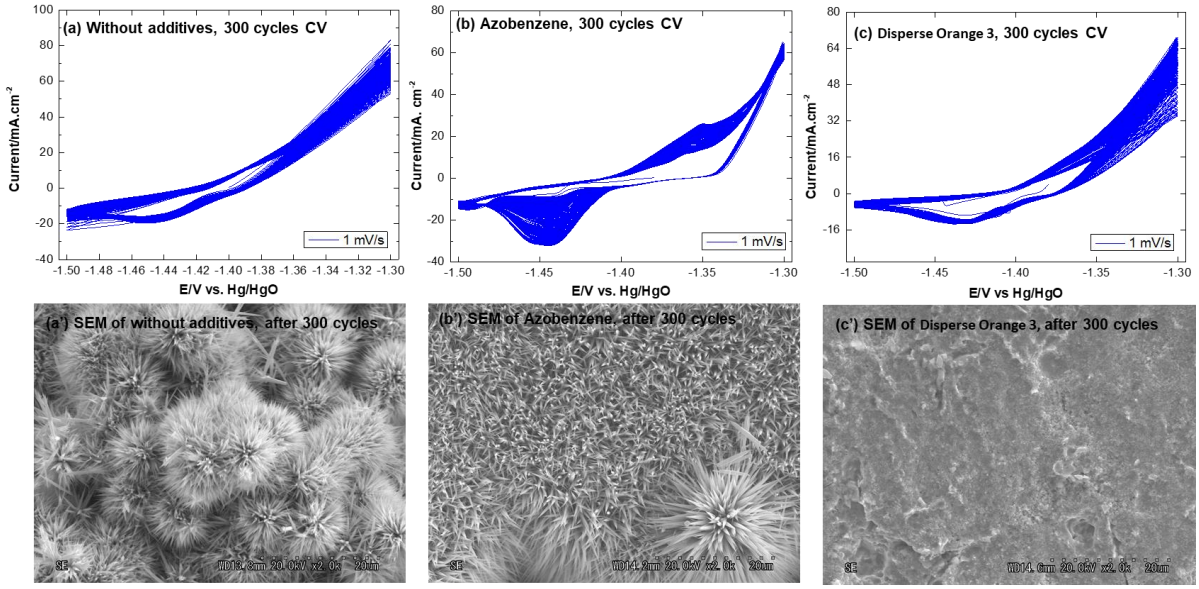


Figure 1: CV and SEM images of Zn surface obtained from (a) and (a') without additives, (b) and (b') with Azobenzene, and (c) and (c') with Disperse Orange 3, respectively.

Acknowledgment: This work is supported by the Research and Development Initiative for scientific Innovation of New Generation Batteries 2 (RISING 2) project of the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E08

Hierarchically porous N-doped carbon for electrocatalysts of Zinc-air batteries

○ Cheong Kim[1], Chunyu Zhu[1], Yoshitaka Aoki[1], Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido University[1])

1. Introduction

Non-precious metal electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR), such as perovskite oxides, transition metal/oxides/nitrides/carbides and carbon-base materials, are promising candidates in the cathode of zinc-air batteries.(1) Among the non-precious metal electrocatalysts, nitrogen-doped porous carbons are one of the most promising candidate materials due to the low cost, high activity and good stability. Despite considerable development of nitrogen-doped porous carbons, large scale commercialization is still remaining a great challenge due to limited electrocatalytic activity. To obtain a high electrocatalytic activity, the synthesis of nitrogen-doped carbon with high specific surface area is demanded to increase the number of active sites. Additionally, hierarchical porous structure with macro, meso and micro-pores can facilitate the mass transport. In this study, a highly active nitrogen-doped porous carbon with hierarchical pore structure was synthesized by a MgO template method using cotton and urea as carbon and nitrogen resource, in which pyrolysis of cotton was promoted by an efficient magnesium nitrate-cellulose-urea induced exothermic reaction.

2. Experimental

The MgO@C as a precursor was synthesized by a novel exothermic process with urea (nitrogen source) and cotton (1 g, carbon source), which were pyrolyzed in the presence of magnesium nitrate (10 mmol, oxidant and template) with molar ratio of urea to magnesium nitrate of 0:1 or 2:1. After calcination at high temperatures (700-1100°C) under an Ar atmosphere, acidic leaching of the in-situ generated MgO template was carried out to creat a macro-, meso- and microporous structure. The samples prepared at different temperatures and ratios are denoted as MgxUryCot1g-z00, where x represents the magnesium nitrate molar ratio, y represents urea molar ratio and z00 represents the calcination temperature (z00 = 700, 800, 900, 1000 or 1100). The electrochemical properties were measured by cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry measurements using rotation-disk electrode system in 0.1 M KOH solution.

3. Result & Discussion

XRD patterns of the samples calcinated at temperatures up to 1100°C showed broad peaks of at 20-30°, indicating poorly graphitized, amorphous-like carbon. The morphology observation from TEM and the pore size distribution from nitrogen absorption analysis of obtained samples were illustrated in Figure 1 (a) and (b), which suggested that obtained samples have hierarchically porous structure with macro-, meso- and micro-pores. The obtained samples also had large specific surface area of higher than 1000 m^2 g^{-1}. X-ray photoelectron spectroscopy analysis indicated that the content of nitrogen decreased with the calcination temperature. Among the samples, Mg10Ur20Cot1g-1000 showed the highest ORR activity, which was originated from the combined effect of nitrogen concentration, graphitization degree, and surface area, as determined by calcination temperature and template amount ratio.

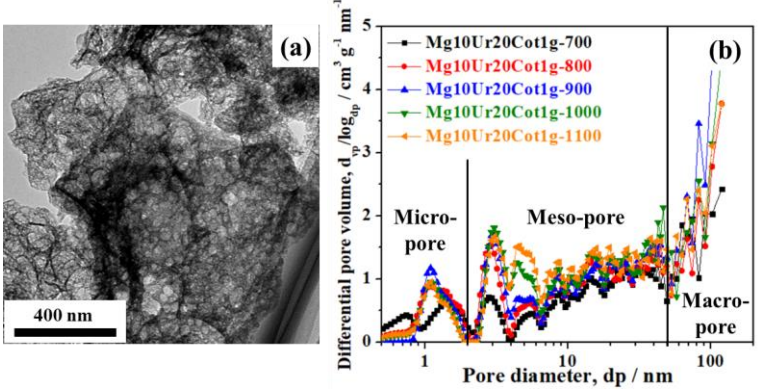


Figure 1. TEM image (a) and NLDFT pore size distribution (b) of hierarchically porous N-doped carbon materials.

(1) B. Y. Xia, Y. Yan, N. Li, H. B. Wu, X. W. Lou and X. Wang, *Nature Energy* **1**, 1 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション18（一般講演18）

2018年9月26日(水) 11:00 ～ 12:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2E09] Zn/MnO_2アルカリ二次電池における MnO_2正極に関する研究

○高島 裕二[1]、宮崎 晃平[1]、宮原 雄人[1]、福塚 友和[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院工学研究科）

11:00 ～ 11:15

[2E10] アルカリ電解液におけるカーボン酸化に対する過酸化水素の影響

○池澤 篤憲[1,3]、宮崎 晃平[2,1]、宮原 雄人[2,1]、福塚 友和[2,1]、安部 武志[2,1] （1. 京都大学大学院　工学研究科、2. 京都大学大学院　地球環境学堂、3. 現　東京工業大学　物質理工学院）

11:15 ～ 11:30

[2E11] グラファイトシェル鉄ナノ粒子の作製と鉄/空気電池への応用

○浅見 健太[1]、Tan Wai Kian[1]、河村 剛[1]、武藤 浩行[1]、林 和志[2]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学、2. 株式会社　神戸製鋼所）

11:30 ～ 11:45

[2E12] 複合金属酸化物ナノシートを用いた酸素電極触媒の設計

○中村 亮太[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学大学院工学府）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2E09

Zn/MnO_2 アルカリ二次電池における MnO_2 正極に関する研究

○高島裕二，宮崎晃平，宮原雄人，福塚友和，安部武志（京大院工）

Study on MnO_2 cathode in Zn/MnO_2 alkaline secondary battery

Yuji Takashima, Kohei Miyazaki, Yuto Miyahara, Tomokazu Fukutsuka, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

アルカリマンガン乾電池は、電解二酸化マンガンおよび亜鉛金属をそれぞれ正極および負極として利用しており、小型電子機器をはじめ現在最も広く用いられている一次電池である。この一次電池の特長として、電極活物質が資源的に豊富かつ安価な材料のみからなる点や水系電解質を使用するため安全性が高い点が挙げられる。そのため、二次電池化が実現できれば、高い安全性を有する大型蓄電デバイスを低コストで構築することが期待される。しかし、既往の研究の結果、正極での充放電反応には種々の不可逆反応および副反応が存在することが明らかとなっており[1,2]、十分な寿命を有した二次電池の構築には至っておらず、二次電池化可能な正極材料の模索が続けられている。アルカリ条件下において、電解二酸化マンガンは H^+の挿入脱離による酸化還元反応が進行し、サイクル劣化が大きいことが分かっているが、α-MnO_2 についてはほとんど研究がなされていない。そこで本研究では、アルカリ条件下における α-MnO_2 正極反応の基礎的知見を得ることを目的とした。

２．実験

α-MnO_2 は水熱処理により合成し[3]、キャラクタリゼーションとして電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）による形態観察、および X 線回折測定（XRD）を行った。作用極に α-MnO_2 を用いた合剤電極、対極と参照極に Zn 板を用いて三極式セルを構築した。電解液には ZnO 飽和 4 mol dm^{-3} (M) KOH 水溶液と 4 M KOH 水溶液の 2 つを用いて、反応の比較を行った。以下、電位は Zn 参照電極基準で示す。電気化学測定はサイクリックボルタンメトリー（電位範囲 0.8－1.8 V vs. Zn^{2+}/Zn、走査速度 0.1 mV s^{-1}）と定電流充放電測定（カットオフ電位 0.8－1.8 V vs. Zn^{2+}/Zn）を行った。また、反応生成物の同定には XRD 測定を用いた。

３．結果および考察

サイクリックボルタモグラムでは、1 および 2 サイクル目での還元ピークが大きく変化しており、異なった酸化還元反応が進行していることが示唆された。Fig. 1 に示す充放電測定においても、1 および 2 サイクル目での放電曲線が大きく異なっており、サイクリックボルタモグラムの結果と一致した。また、ZnO を添加しない場合は可逆容量がわずかしか認められなかったことから、ZnO が酸化還元反応に関与していることが示唆された。ZnO 飽和の電解液を用いた場合の放電生成物および充電生成物の XRD パターンを Fig. 2 に示す。放電後は正方晶型スピネル構造、充電後は立方晶型スピネル構造に類似した XRD パターンが得られた。充放電挙動や反応生成物の組成については当日発表する。

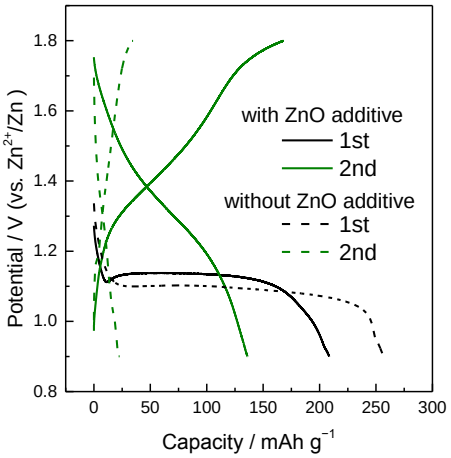


Fig. 1. Charge-discharge curves of α-MnO_2 composite electrode

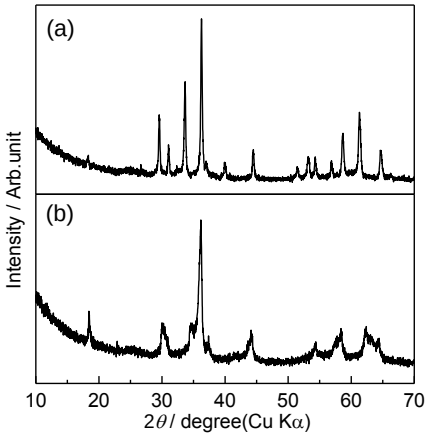


Fig. 2. XRD patterns of (a) discharge-product and (b) charge-product.

(1) Kordesch. K *et al.*, *Electrochim. Acta.*, **26**, 1495-1504 (1981).
(2) Kozawa. A *et al.*, *J. Electrochem Soc.*, **112**, C176-C176 (1965).
(3) Pan H. *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16039 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E10

アルカリ電解液におけるカーボン酸化に対する過酸化水素の影響

○池澤篤憲[1,3]，宮崎晃平[2,1]，宮原雄人[2,1]，福塚友和[2,1]，安部武志[2,1]
（京大院工[1]，京大院地球環境学堂[2]，現 東工大物質理工[3]）

Effect of hydrogen peroxide on carbon corrosion in alkaline electrolyte solution

Atsunori Ikezawa,[1,2] Kohei Miyazaki,[1] Yuto Miyahara,[1] Tomokazu Fukutsuka[1] and Takeshi Abe[1]
(Kyoto Univ.,[1] Present address: Tokyo Tech[2])

１．目的

亜鉛–空気二次電池等の水系電解液を用いる金属–空気二次電池は、高エネルギー密度、高安全性、低コストが期待できることから、次世代の定置用中・大型蓄電デバイスとして多くの研究がなされている。しかし、実用化に向けては多くの課題が残されており、その一つとして耐久性の低さが挙げられる。耐久性の低さの一因としては、正極である二機能性空気極の触媒担体として用いられる高比表面積炭素材料の酸化劣化が知られている。これまで、二機能性空気極におけるカーボン酸化としては、主に電気化学的酸化反応が検討されてきた。一方、酸素還元反応の中間生成物である過酸化水素は高い酸化力を持つことが知られており（1.696 V (vs. RHE)）、酸性電解液においては過酸化水素による化学的カーボン酸化が、白金触媒を担持した際に顕著に進行することが報告されている[1]。そこで、本研究ではアルカリ電解液におけるカーボン酸化に対する過酸化水素の影響を調べた。

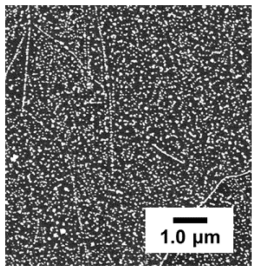
２．実験

モデル炭素担体として高配向性熱分解黒鉛（HOPG）を用いた。HOPG は使用前にスコッチテープを用いて丁寧に劈開を行った。HOPG への触媒の担持には電解析出法を用いた。過酸化水素による化学的酸化試験として、5 mmol dm^{-3} の過酸化水素を溶解させた 1.0 mol dm^{-3} KOH および 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 水溶液における 15 時間の浸漬試験を行った。酸化試験前後の HOPG および触媒担持 HOPG のキャラクタリゼーションとして、走査電子顕微鏡（SEM）像観察およびX線光電子分光（XPS）測定を行った。

３．結果および考察

触媒担持を行っていない HOPG の SEM 像には、酸化試験前後でほとんど変化が認められなかった。一方、XPSC1s スペクトルより酸素含有官能基の分布を調べたところ、酸化試験後に C-O 基（カルボキシル基やエーテル基）の顕著な増加が認められた。これらの結果から、過酸化水素による HOPG の化学的酸化反応では、ヒドロキシ基、エーテル基生成といった低次の酸化反応と比較して、CO_2 生成のような高次の酸化反応は遅いことが明らかとなった。Fig. 1 に酸化試験前後の白金担持 HOPG 電極（Pt|HOPG）の SEM 像を示す。酸化試験前の SEM 像では、平均粒径約 60 nm の白金粒子が 15 %の被覆率で担持されていることが確認できた（imageJ により画像解析を行った）。一方、酸化試験後では、白金粒子の凝集が認められ（平均粒径約 120 nm）、HOPG 表面に孔とみられる黒色の領域が認められた。過去に酸性電解液において同様の現象が報告されており、白金|電解液界面において過酸化水素還元反応が生じることにより、白金|HOPG 界面でカーボン酸化反応が進行したものと考えられている。[1] 一方、同濃度の過酸化水素を溶解させた H_2SO_4 水溶液中で酸化試験を行った Pt|HOPG の SEM 像では比較的顕著な変化が認められなかったことから、アルカリ水溶液中では、酸性水溶液中と比較して過酸化水素による Pt|HOPG の化学的酸化反応がより顕著になることが明らかとなった。

(a) Before



(b) After

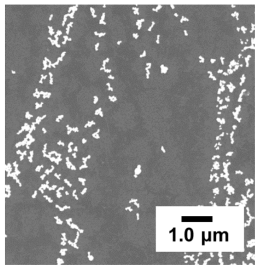


Fig. 1. SEM images of Pt|HOPG (a) before and (b) after immersion test in 5 mmol dm^{-3} H_2O_2 + 1.0 mol dm^{-3} KOH.

参考文献

1. T. Kinumoto et al., *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A58 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E11

グラファイトシェル鉄ナノ粒子の作製と鉄/空気電池への応用

○浅見健太[1]，Tan Wai Kian[1]，河村剛[1]，武藤浩行[1]，林和志[2]，松田厚範[1]
（豊橋技術科学大学[1]，神戸製鋼所[2]）
Fabrication of graphitic-shelled iron nanoparticles for iron-air battery application
Kenta Asami[1], W.K. Tan[1], Go Kawamura[1], Hiroyuki Muto[1], Kazushi Hayashi[2] and Atunori Matsuda[1]
(Toyohashi University of Technology [1], Kobe Steel Ltd.[2])

１．目的

金属/空気電池は、負極活物質に金属、正極活物質に酸素を用いる電池である。金属/空気電池は電池内部に正極活物質の充填が不要で、多くの負極活物質を充填することができるため高エネルギー密度、小型、軽量化が期待できる。負極活物質に鉄を用いた鉄/空気電池は、鉄が充放電中にデンドライドを形成しないことから二次電池化が期待されている。また、負極材料として導電助剤であるカーボンと複合化することで放電容量およびサイクル特性の向上を図ることができる。我々はこれまでに、静電吸着法によりカーボンペーパーと酸化鉄粒子を複合化した負極複合材料を作製し、溶液系電池において、350 mAh g^{-1}(Fe)の高い放電容量を観測している(1)。本研究では、鉄とカーボンの複合化としてグラファイトシェルを有する鉄ナノ粒子(2)を作製し、特性評価および鉄/空気電池への応用を行った。

２．実験

5wt%の PAA(molecular weigth,5000)溶液を作製し、NaOH により PAA 溶液の pH を 7 に調整した。pH を調整した PAA 溶液に $FeCl_3$ を PAA に対してモル比 5:1 の割合で混合しゾルを調製した。得られたゾルを遠心洗浄し、80℃で乾燥後、窒素雰囲気下で 550℃2 時間、900℃3 時間熱処理を行うことでグラファイトシェル鉄ナノ粒子を作製した。NMP を溶媒とし、グラファイトシェル鉄ナノ粒子、ケッチェンブラックおよび PVDF を重量比 8:1:1 で混合しスラリーを作製し、これをニッケルフォームに塗布し、12 時間真空乾燥させることで負極を作製した。3 電極法により負極の評価を行った。3 電極法では、電解液に 8M KOH 水溶液、対極に Pt 棒、参照電極に Hg/HgO 電極を用いた。このとき、充電電流は 10 mA cm^{-2}、放電は 1.0 mA cm^{-2}、カットオフを-0.4 V とした。

３．結果および考察

Fig.1 に負極の充放電試験の結果を示す。充放電試験の結果より、59 サイクル目に最大となる 258 mAh g^{-1}(Fe)の放電容量を観測し、また 100 サイクル以上放電容量を維持する高いサイクル安定性を確認した。これは、鉄とカーボンを複合化したことによるによる導電性の確保およびシェル構造による高い機械的堅牢性によるものであると考えられる。

一方で、充電反応において鉄の還元反応と水の電気分解による水素発生が競合してしまうことを確認しているため、添加剤等の検討により集電効率を向上させ、さらなる放電容量、サイクル特性の向上について検討を進めている

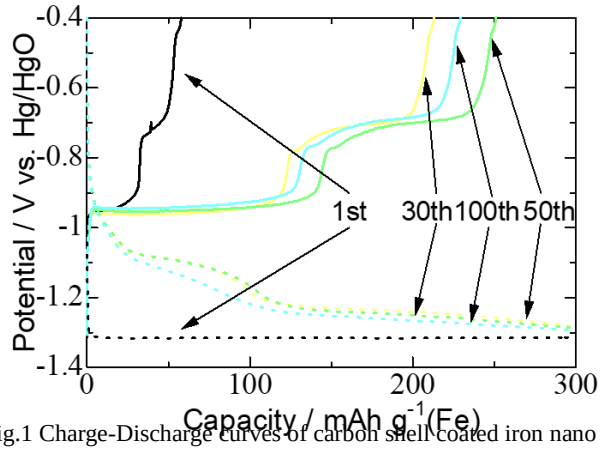


Fig.1 Charge-Discharge curves of carbon shell coated iron nano particles Composite material by three electrode method (Counter: Pt, Reference: Hg/HgO) in 8M KOH solution discharge rate 1.0 mA g^{-1}.

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。

(1) 前田康孝、坂本尚敏、林和志、河村剛、武藤浩行、松田厚範　第 55 回電池討論会(2015)2F24.
(2) Xu Wu *et al.* "Robust iron nanoparticles with graphitic shells for high-performance Ni-Fe battery" *Nano Energy,* 430(2016)217-224.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E12

複合金属酸化物ナノシートを用いた酸素電極触媒の設計

○中村亮太，高瀬聡子，清水陽一（九工大院工）
Design of oxygen electrode catalysts using composites metal-oxide nanosheet
Ryota Nakamura, Satoko Takase, and Yoichi Shimizu (Kyushu Inst. Tech.)

１．目的

金属空気電池の二次電池化のために、放電時の酸素還元反応(ORR)と充電時の酸素発生反応(OER)に対する高活性二元機能酸素電極触媒が必要とされている。高表面積を持つマンガン酸化物系ナノシートは高い ORR 活性が期待される。本研究では、マンガン酸化物系ナノシートの二元機能酸素電極触媒活性の向上を目的とし、Mn サイトの一部を遷移金属で置換した複合系マンガン酸化物ナノシートの合成と酸素電極特性を検討した。

２．実験

Mn の一部を遷移金属で置換した $Mn_{1-x}M_xO_z$(x = 0.1, 0.2, 0.3)(M = Fe, Co, Ni)ナノシートは、$MnCl_2$ 水溶液と MCl_2(M = Fe, Co, Ni)水溶液の混合溶液をテトラメチルアンモニウム水酸化物(TMAOH･$5H_2O$)溶液と H_2O_2 溶液の混合溶液に加え、撹拌してコロイドとして得た。(1)このコロイドをカーボンとテフロンと混合し、触媒担持カーボン粉末とした。ORR, OER 評価は、回転電極(RDE)を用いたサイクリックボルタンメトリー(CV)とガス拡散型カーボン電極(GDE)を用いた分極測定により行った。GDE は、触媒担持親水性カーボンと撥水性カーボンを Ni メッシュ集電体をホットプレスで一体成形した。得られた GDE を用い、5 M KOH 水溶液中、70ºC で測定を行った。対極には白金板、参照極には同液組成の可逆水素電極(RHE)を用いた。また、合成した触媒は、ゼータ電位測定、粒子径測定、XRD、FE-SEM、TEM、UV-vis、XPS 等によってキャラクタリゼーションを行った。

３．結果および考察

$Mn_{0.8}M_{0.2}O_z$(M = Fe, Co, Ni)系ナノシートの XRD パターンはいずれも MnO_z ナノシートと同様となり、$Mn_{0.8}M_{0.2}O_z$(M = Fe, Co, Ni)系ナノシートが得られたものと判断した。ただし、x = 0.3 では混相となった。

触媒の担持法によって異なる結果となった。触媒をあらかじめ室温(RT)、120℃で乾燥させた粉末をカーボンに担持するよりも、触媒をコロイド溶液として担持する方が高活性を示した。(Fig. 1 (a))これは、触媒が高分散され、活性点が多くなったと考えられる。

$Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_z$ ナノシートの ORR 特性は、+0.80 V vs. RHE において、白金系触媒に匹敵する高電流密度を示すことを見出した。

各触媒の XPS スペクトルから、より低温で乾燥した触媒が、吸着酸素量が多く、また、Ni 置換系で吸着酸素量が多いことを確認した。したがって、ORR は吸着酸素量が多い場合に高活性を示すと考えられる。また、CV の結果から、Ni 置換系は Mn のみの系と大きく異なる Redox 特性を示した。酸素脱離あるいはバルクの Mn^{3+}の酸化ピークの卑な方向へのシフトが見られ、これは、酸素脱離かバルクでの電子移動が容易になったことを示し、これらも活性が向上した要因と考えられる。ただし、OER 活性は、1.45 V vs. RHE において、いずれも Pt 系触媒よりも低かった。

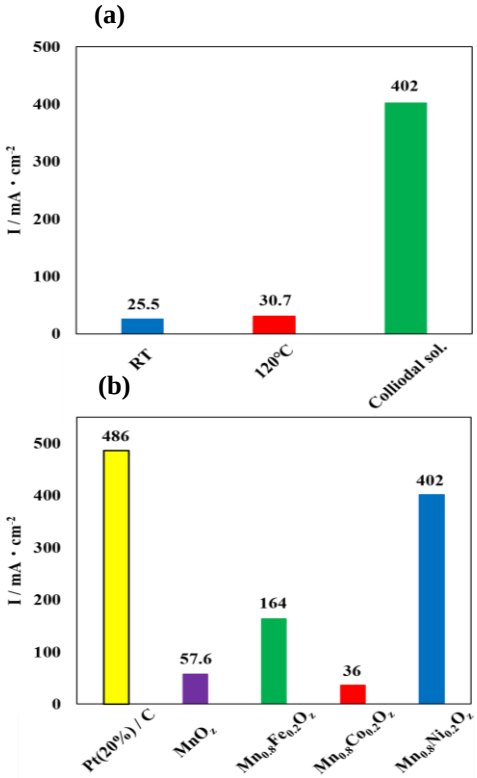


Fig. 1 ORR properties of GDEs loaded with $Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_z$ by various processes (a) and GDEs with $Mn_{0.8}M_{0.2}O_z$ (M = Fe, Co, Ni) and Pt at 0.80 V vs. RHE (b).

(1) K. Kai et al, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15938 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション19（一般講演19）

2018年9月26日(水) 13:00 ～ 14:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2E13] MnO_2ナノシートを基質とするLi空気電池正極触媒の高活性化に向けた取り組み

○齋藤 守弘[1]、三上 拳斗[1]、林 義哉[1]、石井 駿也[1]、石川 太郎[1]、城石 英伸[2]（1. 東京農工大学、2. 東京高専）

13:00 ～ 13:15

[2E14] 鉄フタロシアニン系触媒による高活性な酸素還元反応の実現

○阿部 博弥[1]、平井 祐太郎[1]、野崎 浩平[1]、末永 智一[1]、藪 浩[1]（1. 東北大学）

13:15 ～ 13:30

[2E15] 可逆空気電極触媒としての $NiCo_2O_4$系スピネル酸化物の酸素還元・放出特性

○横江 健次[1,2]、猪石 佑以子[1]、草場 一[1]、石原 達己[1,2]（1. 九州大学、2. I2CNER）

13:30 ～ 13:45

[2E16] $NiCo_2O_4$系スピネル酸化物の亜鉛ー空気二次電池の空気極特性と繰り返し特性

○草場 一[1]、猪石 佑以子[1]、山中 梓[1]、石原 達己[1]（1. 九州大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2E13

MnO_2ナノシートを基質とするLi空気電池正極触媒の高活性化に向けた取り組み

○林 義哉[1]，三上拳斗[1]，石井駿也[1]，石川太郎[1]，城石英伸[2]，齋藤守弘[1]（東京農工大工[1]、2.東京高専[2]）
Catalytic Activity Improvement of MnO_2 Nanosheet-based Cathode Catalysts for Li-air Batteries
Yoshiya Hayashi,[1] Kento Mikami,[1] Shunya Ishii,[1] Taro Ishikawa,[1] Hidenobu Shiroishi,[2] and Morihiro Saito[1]
(Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] Tokyo College of Tech.[2])

１．目的

非水系 Li 空気電池は現行の Li イオン電池の 5 倍以上の高エネルギー密度を有し期待されているが、放電生成物 Li_2O_2 による空気極の目詰まりや、大きな充電過電圧など課題も多い．当研究室では、空気極反応の可逆性の向上を目指し、MnO_2 ナノシートをケッチェンブラックとナノ複合化した空気極触媒（Mn-NS/KB）について報告してきた[1]。本触媒の特徴は、酸化物触媒でありながら 200 m^2 g^{-1} 以上ある比表面積もその一つであるが、特にナノシート界面に介在する Li^+の影響が大きいと考えている。すなわち、触媒活性サイト近傍にキャリアイオン且つ反応種である Li^+が高濃度に存在することで、正極反応である Li_2O_2 の生成（放電反応）と酸化分解（充電反応）の双方を促進する効果があると推測される。本研究では、このナノシート界面の Li^+ の効果について、他に Na^+及び K^+型 Mn-NS/KB 触媒を合成し、LAB 性能を比較することで詳細に検討した。

２．実験

Mn-NS コロイド溶液は一段階溶液法にて合成した[1,2]。すなわち、0.3 M Mn_2Cl 水溶液に 30 wt% H_2O_2 及び 1.0 M TMA•OH を所定量混合して調製し、これに、KB のエタノール分散液を添加して均一な混合溶液とした。更に、0.10 M の LiCl、NaCl または KCl 水溶液を滴下して、各カチオンをナノシート界面に有する Mn-NS/KB 触媒を得た。合成した触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、TG-DTA、BET 比表面積測定、SEM 及び TEM 観察にて行った。また、これらの触媒をカーボンペーパー（TGP-H-060, TORAY）に塗布した空気極と、Li 金属負極及び 0.20 M $LiN(SO_2CF_3)$/ジグライム電解液を用いた LAB を作製し、印加電流 0.40 mA cm^{-2} にて定電流放充電試験を行うことで、各触媒の ORR 及び OER を評価した。また、空気極反応である Li_2O_2 の生成エネルギー(電気化学的還元反応及び不均化反応)について Gaussian09 にて算出し考察した。

３．結果および考察

KB 及び Li^+, Na^+, K^+型 Mn-NS/KB 触媒を用いた LAB の放充電曲線より、いずれの触媒も 2.7 V 付近に同様に ORR に起因するプラトーが現れた．一方、充電時の OER に対応する充電曲線の電位は触媒によって比較的大きな差が現れており、KB に対して Mn-NS/KB 触媒ではいずれも過電圧の大幅な低減が確認された。Fig. 1 に、各 Mn-NS/KB 触媒を用いた LAB 試験セルの放充電時の過電圧をプロットして示す。図より、$Li^+ < Na^+ < K^+$の順に過電圧が減少し、且つそのサイクル維持性も向上することがわかる。すなわち、ナノシート界面のカチオン種によって過電圧に及ぼす影響が異なることが示唆される。Fig. 2 は 20 サイクル目の充電後の Li^+と Na^+型 Mn-NS/KB 触媒を用いた空気極の SEM 像であるが、(b) Na^+型の場合は空気極が堆積した Li_2O_2 等により閉塞してしまっている。一方、(a) Li^+型では一部 Li_2O_2 が酸化分解しきれず残存している部分も見受けられるが、カーボンファイバー間に空隙も確認できる。このことは、K^+型でも類似した傾向が得られ、Na^+型と同様に堆積物による空気極の閉塞が確認された。更に、より高倍率の SEM 像からは Li^+型では Li_2O_2 粒子がより細かく、電子導電性の高い Li_2O_2 が薄く堆積しているのに対し、Na^+や K^+型では反対に粒子径が大きく電子導電性の低い堆積物が厚く覆っていることが確認された。当日は、第一原理計算による考察も含め、正極反応へ及ぼすシート界面 Li^+の効果について議論する。

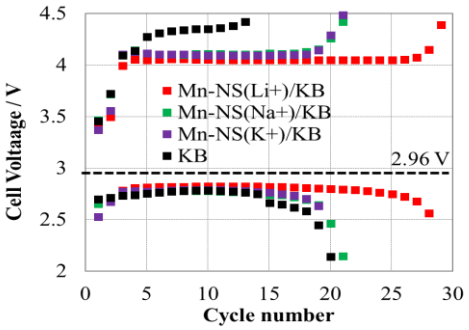


Fig. 1. Change in overpotentials at 0.5mAh of the LAB test cells using the Mn-NS/KB cathode catalysts at 30°C.

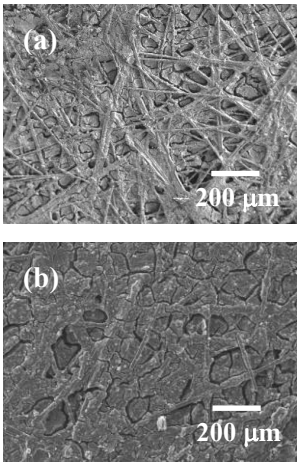


Fig. 2. SEM images of LAB cathodes with (a) Li^+- and (b) Na^+-form Mn-NS/KB catalysts after 20th charging at 30°C.

謝辞 本研究は、科研費基盤研究(C)(18K05290)の支援を受けて行われた。

[1] M. Saito et al., *Electrochim. Acta*, **252**, 192 (2017).
[2] K. Kai et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15938 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E14

鉄フタロシアニン系触媒による高活性な酸素還元反応の実現

○阿部 博弥[1]、平井 裕太郎[1]、野崎 浩平[1]、末永 智一[1]、藪 浩[1]（[1]東北大学）

High Performance Oxygen Reduction Reaction Realized by Fe Phthalocyanine Derivative Modified with Carbon Electrodes

Hiroya Abe (D3:abe@bioinfo.che.tohoku.ac.jp),[1] Yutaro Hirai,[1] Kohei Nozaki,[1] Tomokazu Matsue,[1] Hiroshi Yabu,[1]
(Tohoku Univ.,[1])

１．目的

燃料電池の空気極では酸素還元反応を触媒する白金炭素触媒が用いられているが、燃料電池の低コスト化に向けて、白金炭素触媒に代わる高い酸素還元特性(高酸素還元反応開始電位、高電流値、高反応電子数)を有する触媒の開発が求められている。近年、Fe や Co を中心金属とするフタロシアニン(Pc)を担持した炭素材料が、白金担持炭素触媒に匹敵する高い触媒活性を有することが報告されている [1]。本研究では、ピリジン環を有する鉄フタロシアニンの誘導体 (FeTPP, Iron Tetrapyrazinoporphyrazine) と炭素を複合化することにより、FePc を用いた場合より高活性な触媒電極の作製に成功したので報告する。

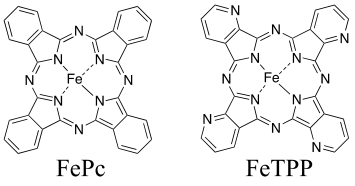


Figure 1. FePc および FeTPP の分子構造

２．実験

2,3-dicyanopyridine および $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ から加熱合成により得られた FeTPP（Figure 1）を MWCNT と混合し、超音波処理・洗浄を行うことで FeTPP/MWCNT を作製した。FeTPP/MWCNT 水溶液を調製しグラッシーカーボン(GC)回転ディスク電極上に 20 µL 滴下、乾燥した。さらに、Nafion 溶液を 5 µL 滴下、乾燥し電極を作製した。比較として FePc/MWCNT を作製し、同様に電極を作製した。これらの触媒の酸化還元特性はアルゴン雰囲気下で 0.2 V から-0.4 V まで掃引することで評価した。酸素還元特性は、酸素雰囲気下、1600 rpm で 0.2 V から-0.8 V vs. Ag/AgCl に掃引することで評価した。

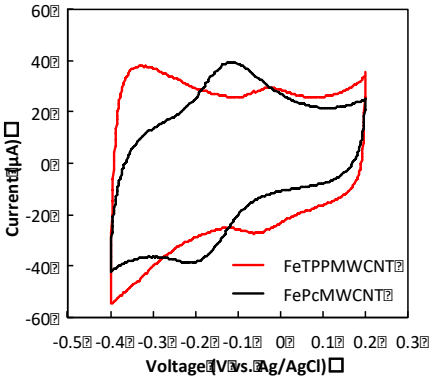


Figure 2. FeTPP/MWCNT および FePc/MWCNT のアルゴン雰囲気下における CV 結果

３．結果・考察

アルゴン雰囲気下における各電極のサイクリックボルタモグラム(CV)の結果より、FePc および FeTPP は–0.13 および–0.03 V vs. Ag/AgCl 付近に、中心金属 Fe^{3+} の還元反応に起因する還元ピークが見られた(Figure 2)。酸素雰囲気下における各電位のリニアスイープボルタモグラム (LSV) (Figure 3)より、FePc/MWCNT および FeTPP/MWCNT はそれぞれ 0.00 および+ 0.05 V vs. Ag/AgCl 付近から酸素還元反応が開始することを確認した。FeTPP/MWCNT の方が FePc/MWCNT より低エネルギー(高電位)側で Fe^{3+} の還元反応が起こることにより、FeTPP/MWCNT が高い酸素還元反応開始電位を示したと考えられる。以上より、FePc 誘導体である FeTPP を用いることで高い酸素還元特性を有する触媒の作製に成功した。当日はより最適化された酸素還元反応触媒電極について詳細に議論する。

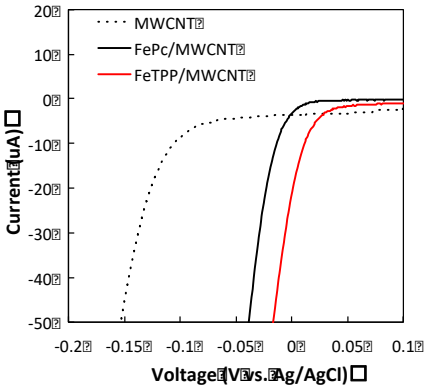


Figure 3. FeTPP/MWCNT および FePc/MWCNT の酸素雰囲気下における LSV 結果

４．参考文献

1. J. Yang *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2017,**5**, 1184

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E15

可逆空気電極触媒としての $NiCo_2O_4$ 系スピネル酸化物の酸素還元・放出特性

○横江 健次[1,2]、猪石 佑以子[1]、草場 一[1]、石原 達己[1,2]（1.九州大学、2.I2CNER）

Oxygen reduction and evolution reaction activity of $NiCo_2O_4$ as a reversible electrode catalyst

Kenji Yokoe[1], Yuiko Inoishi[1], Hajime Kusaba[1], and Tatsumi Ishihara[1,2] (Kyushu Univ.,[1] I[2]CNER.[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の電池になる。現在、高活性で、繰り返し充放電に安定な空気極触媒の開発が求められている。本研究では、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 $NiCo_2O_4$ 酸化物に着目し[1)]、その空気極特性を検討するとともに、A サイトを遷移金属置換による空気極活性の向上を検討した。

２．実験

各種スピネル酸化物は硝酸塩の出発原料を水熱合成(120℃,12h)し、400℃で焼成を行うことで合成を行った。[2)]空気電極としての性能は触媒と TOKA ブラックを 1：1 の割合で混合し、カーボンペーパー（東レ）に 4 mg/cm^2 塗布したものを使用した。空気極の特性はガス拡散電極を自作し、Hg/HgO 標準電極を参照極に用いて測定した。繰り返し特性は電解液に 8MKOH を用い、40℃で行った。I-V 測定は 4-300mA/cm^2 で行い、サイクル測定は 20mA/cm^2 の定電流で、1h 保持の条件で測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 には合成した $Ni_{0.8}X_{0.2}Co_2O_4$ の(X=Ni,Mn,Cu,Fe)の ORR/OER に分極させた際の過電圧の電流密度の依存性を示している。Fig.1 より従来の研究において良好とされている $NiCo_2O_4$ の ORR 過電圧は 50mA/cm^2 において -0.302V (Hg/HgO)、OER 過電圧は 0.637V であった。一方、Fig.2 には繰り返し特性を示した。図に示すように、$NiCo_2O_4$ は室温では良好な繰り返し特性を示したが、40℃では劣化が大きく、50 サイクル程度で、0.5V 以上の電位となった。そこで、空気極触媒としての活性と繰り返し特性の向上を目的に、A サイトの置換を行った $NiCo_2O_4$ を合成し、空気極特性を評価した。Fig.1 に示すように、Mn を添加した試料では、50mA/cm^2 の ORR 電位は-0.283V となり、ORR 活性を向上できることが分かった。また、Cu を置換した触媒でも ORR 活性の向上が確認できた。そこで、$NiCo_2O_4$ の Ni サイトへの添加物は空気極触媒の性能の向上に有効であると考えられる。一方、Fe を添加した系は、ORR および OER の活性向上に有効で、とくに 300mA/cm^2 の OER 過電圧が 0.571V であり、$NiCo_2O_4$ の OER 活性を大きく向上させる効果があることが分かる。Fig.2 には 20mA/cm^2 のサイクル特性の検討結果を示す。$Ni_{0.8}Fe_{0.2}Co_2O_4$ は OER の過電圧が低い状態を保持し、196 サイクルで ORR-0.5V に達し高い安定性を示した。Fe 添加系は高活性で安定な空気極触媒になることが分かった。

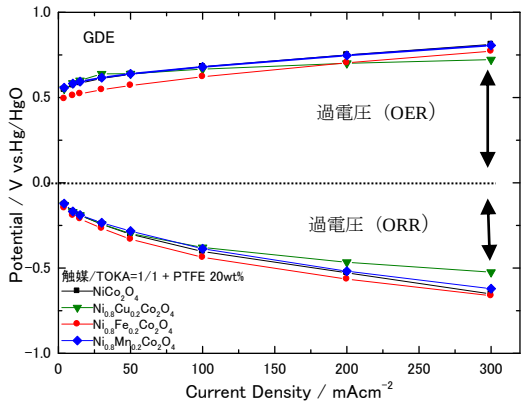


Fig.1　$NiCo_2O_4$ 系酸化物の I-V 特性

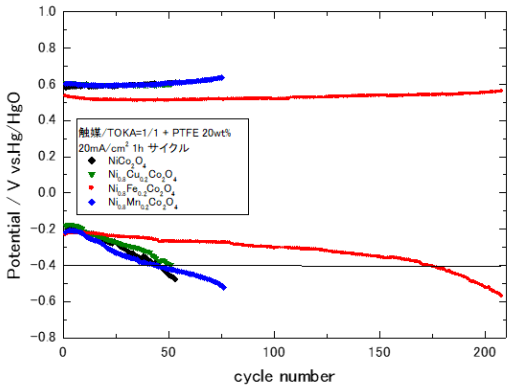


Fig.2　$NiCo_2O_4$ 系酸化物のサイクル特性

(1)W.J.KingA.C.C.Tseung *Electrochimica Acta.* 19.485-491 (1974).
(2) E.R. Ezeigwe et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 693 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E16

$NiCo_2O_4$ 系スピネル酸化物の亜鉛－空気二次電池の空気極特性と繰り返し特性

○草場　一，猪石佑以子，山中　梓，石原達己（九大）

Cycle property of $NiCo_2O_4$ spinel oxide based air electrode for rechargeable Zn-Air battery

Hajime Kusaba, Yuiko Inoishi, Azusa Yamanaka, and Tatsumi Ishihara (Kyushu Univ.)

１．目的

亜鉛－空気電池は高エネルギー密度が実現可能な二次電池として期待されているが、実用化に向けて、エネルギー効率の向上と繰り返し特性の向上が求められている。特に空気極における過電圧の低下およびサイクル特性の向上が求められている。従来の研究でスピネル酸化物に着目し、空気極触媒としての検討を行ってきた。その結果、$NiCo_2O_4$ 系が比較的良好な特性を示すことを明らかにしている。そこで本研究では $NiCo_2O_4$ 系スピネル酸化物において充放電特性および繰り返し特性を評価し、劣化機構について検討した。

２．実験

Ni-Co 系スピネル酸化物は構成元素の硝酸塩を出発物質とし所定量の尿素を加え、120℃で 12 時間水熱合成法を行った。その後に空気中 400℃焼成して調製した。さらに TOKA ブラックおよび PTFE を混合した触媒インクをカーボンペーパーにスプレーし、乾燥後プレスすることによりガス拡散電極を作製した。電解液は 4～8MKOH を用い、25～40℃において、参照極に Hg/HgO、対極に白金電極を用いて評価した。I-V 測定は 100mA/cm^2 まで各電流値での保持時間は 30 分とした。またサイクル測定は電流密度 20mA/cm^2 とし、電流保持時間は 1 時間とした。さらに各サイクル測定前後に XRD、ICP、インピーダンス測定、SEM-EDX 観察、電極の接触角（濡れ性）測定等を行い電極の状態を評価した。

３．結果および考察

$NiCo_2O_4$ を電極触媒に用いた亜鉛－空気二次電池用空気極は、他のスピネル系やペロブスカイト系といった複合金属酸化物系のなかでも比較的良好な I-V 特性および繰り返し特性を示した。図 1 に $NiCo_2O_4$ の 4MKOH 中、25℃および 40℃におけるサイクル測定の結果を示す。どちらも ORR 側で徐々に劣化が見られ、-0.5V に達するまでそれぞれ 157 サイクルおよび 87 サイクルと高温側では劣化が顕著である事がわかった。

劣化機構の検討を目的に 10 サイクル終了後にインピーダンス測定を行った（図 2）。ORR 側にバイアスをかけた場合は、低周波の円弧が増大しているため、拡散抵抗の増加が示唆された。一方、OER 側では ORR 時に見られたような変化はなく、拡散抵抗の増加は ORR 側で顕著であることがわかる。さらにサイクル測定前後のガス拡散電極の撥水性について接触角測定により検討を行ったところ、測定前が 128 度、測定後が 58 度と濡れ角が大きく低下し、電極の撥水性が、繰り返し ORR/OER により大きく低下することが分かった。サイクル後の XRD 測定により $KHCO_3$ の生成が確認されたため、OER 側での炭素の酸化による親水化により、フラッディングを生じ、ORR 時の拡散抵抗が増加し、繰り返し測定が行えなくなることが分かった。

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)の支援により行われた。

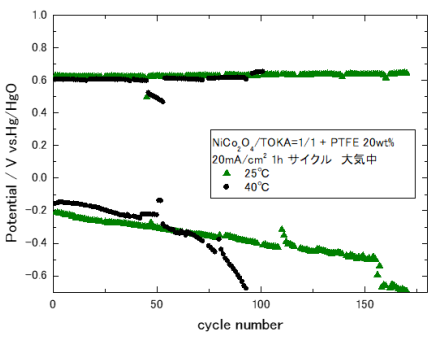


図1　$NiCo_2O_4$空気極の充放電繰り返し特性(25℃、40℃)

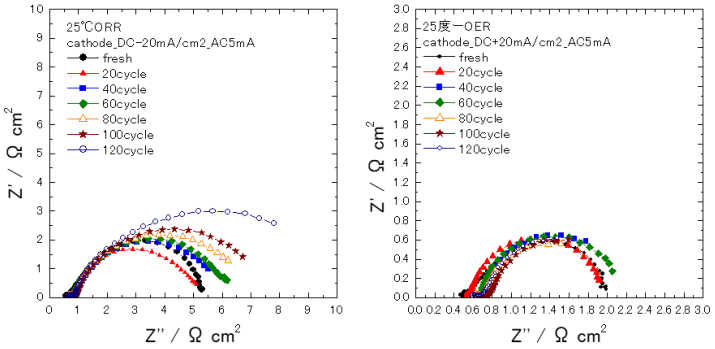


図2　充放電繰り返し特性評価後の$NiCo_2O_4$空気極のナイキスト線図(25℃)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション20（一般講演20）

2018年9月26日(水) 14:00 ～ 15:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2E17] 電位規制条件におけるリチウム空気電池の放電特性

○楠元 崇孔[1]、西岡 季穂[1]、森本 航太[1]、神谷 和秀[1]、志賀 亨[2]、長谷 陽子[2]、中西 周次[1] （1. 大阪大学、2. （株）豊田中央研究所）

14:00 ～ 14:15

[2E18] 窒素ドープカーボンを用いた酸素電極の特性

○立花 直樹[1,2]、湯川 泰之[1]、川口 雅弘[1]、島ノ江 憲剛[2] （1. 東京都立産業技術研究センター、2. 九州大学）

14:15 ～ 14:30

[2E19] シームレス活性炭を用いたリチウム空気電池における触媒の効果

○畠山 義清[1]、神倉 貴洋[1]、掛川 将[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大学、2. アイオン）

14:30 ～ 14:45

[2E20] 触媒層構造制御による低白金 PEFCの検討

○宇田 圭佑[1]、野田 志云[1,2]、永山 まゆみ[1,3]、佐々木 一成[1,2,3,4]、林 灯[1,2,3,4,5] （1. 九州大学、2. 水素センター、3. 九州大学共進化社会システム創生拠点、4. 次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学エネルギー研究教育機構）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2E17

電位規制条件におけるリチウム空気電池の放電特性

○楠元崇孔 [1]，西岡季穂 [1]，森本航太 [1]，神谷和秀 [1]，志賀亨 [2]，長谷陽子 [2]，中西周次 [1]，
（大阪大学 [1]，（株）豊田中央研究所 [2]）

The potentiostatic discharge property of aprotic lithium-air batteries

Takayoshi Kusumoto,[1] Kiho Nishioka,[1] Kota Morimoti,[1] Kazuhide Kamiya,[1] Tohru Shigae,[2]
Yoko Hase[2] and Shuji Nakanishi[1] (Osaka Univ.,[1] Toyota Central R&D Labs., Inc.[2])

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非常に高い理論エネルギー密度を持つ非水系リチウム空気電池が注目されている。しかしながらその放電過程において、電子伝導性の低い Li_2O_2 が反応生成物として正極上に堆積することで表面が閉塞され、本来期待される放電容量実現されていない。Li_2O_2 の形成経路としては表面経路と溶液経路が知られており、後者の経路が優先的に進行する場合に放電容量が向上することが知られている。本研究では、電極電位が一般に反応選択の支配因子であることを考慮し、電位規制条件下において放電反応行い、特に正極作動電位がその放電容量に及ぼす影響について調べた。

２．実験

負極材料として金属リチウム箔、リチウム伝導性ガラスセラミックス基板（OHARA 製 LIC-GC）、正極材料としてカーボンペーパー（東レ製 TGP-H-060）を積層して作成した評価セルに O_2 ガスを充填し、各種電気化学測定を行った。正極側の電解溶媒としては acetonitrile（MeCN）あるいは Dimethyl Sulfoxide（DMSO）、また Li 塩として 0.05 M に調整した LiTFSI（Lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide）を使用した。

３．結果および考察

Figs. 1a および 1b には、それぞれ MeCN 溶媒中および DMSO 溶媒中における電位規制条件下での放電試験の結果を示す。MeCN 中では、1.9 V 以下においては、放電容量が 4 mAh/g_{carbon} に留まった。これは放電反応が表面経路のみで反応が進行すると仮定した場合の理論放電容量とほぼ一致する値である。一方、2.0 V 以上での放電試験では、放電容量が飛躍的に向上し、100 mAh/g_{carbon} を超えた。DMSO 溶媒中でも、MeCN 溶媒と同様の傾向が認められたが、放電容量の電位依存性は MeCN 溶媒中に比べて緩慢であった。また、放電容量が変化する電位領域は 2.6 V 付近であり、MeCN 溶媒中で放電容量が大きく変化する電位領域とは顕著に異なっていた。これらの結果は、正極の作動電位が放電容量を決定づける一つの重要な支配因子であること、また放電容量向上のための公的な電位は溶媒に強く依存することを示している。

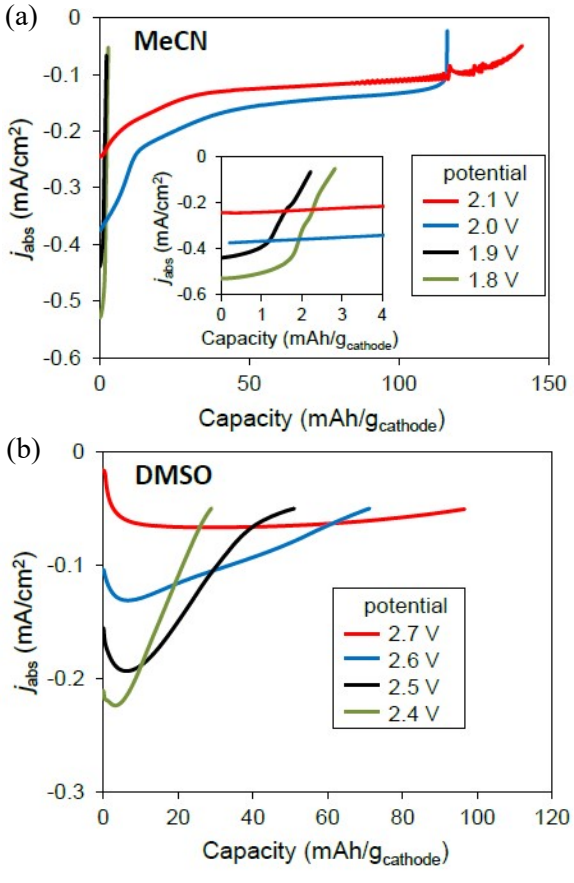


Fig. 1 Potentiostatic discharge curves of Li-O_2 batteries obtained in an electrolyte of 0.05 M MeCN. (a) and DMSO(b)

(1) Johnson, L., Li, C., Liu, Z., et al., *Nature Chemistry* **6**, 1091-1099 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E18

窒素ドープカーボンを用いた酸素電極の特性

○立花直樹[1,2]，湯川泰之[1]，川口雅弘[1]，島ノ江憲剛[2]（東京都立産業技術研究センター[1]，九州大学[2]）

Polarization of gas diffusion-type oxygen reduction electrodes using nitrogen-doped carbon
Naoki Tachibana,[1,2] Yasuyuki Yukawa,[1] Masahiro Kawaguchi,[2] Kengo Shimanoe (Tokyo Metro. Ind. Tech. Res. Inst.,[1] Kyushu univ.[2])

１．目的

金属空気電池や燃料電池の空気極において、白金およびその合金が酸素還元反応に対して高い活性を示すことが知られているが，材料コストが高いことが懸念されている．近年，炭素材料に窒素を導入した窒素ドープナノカーボンが高い酸素還元活性を示すことから，多くの研究が進められている．窒素ドープナノカーボンの合成方法としては，CVD 法，窒素プラズマ処理等，様々な方法が提案されているが，窒素源としてメラミン，シアナミド等を用いた熱処理法は真空装置が不要であり，スケールアップが容易である．本研究では酸処理を施したカーボンブラックおよび酸化グラフェンをそれぞれ炭素源として，2 種類の窒素ドープナノカーボンを合成し，これらを酸素還元触媒としてガス拡散電極（Gas diffusion electrode, GDE）に適用して，その酸素還元特性を評価した．

２．実験

窒素ドープカーボンナノ粒子および窒素ドープグラフェンの合成フローチャートを Fig. 1 に示す．70%硝酸で酸処理（60℃，5h）を予め施した市販のカーボンブラック（EC600JD，ライオン）あるいは酸化グラフェン（Rap GO, NiSiNa materials）をシアナミド水溶液に含浸させた後，蒸発乾固した．得られた前駆体粉末を窒素流通下で，550℃で 4 時間保持してカーボンナイトライド（C_3N_4）を重合させ，続けて 800—1100℃の範囲で 4 時間，熱処理を行って，C_3N_4 を完全に分解させて窒素ドープカーボンナノ粒子触媒および窒素ドープグラフェン触媒を得た．既報の GDE の作製方法によって [1]， GDE を作製し，定電流測定を行って定常状態に達した電位をプロットして分極曲線を得た．

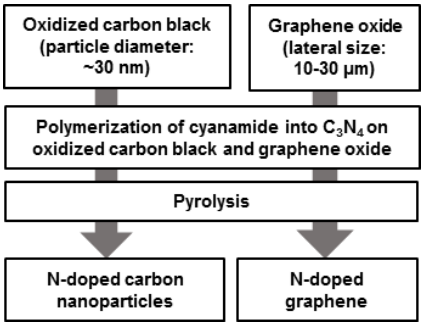


Fig. 1. Process flowchart for synthesis of N-doped carbon nanoparticles and N-doped graphene applied thermal treatment technique.

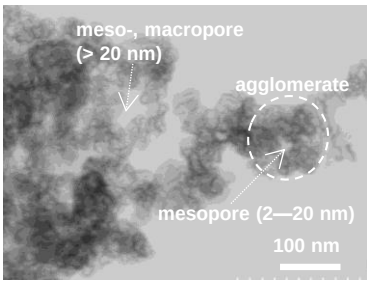


Fig. 2. STEM image of N-doped carbon nanoparticles.

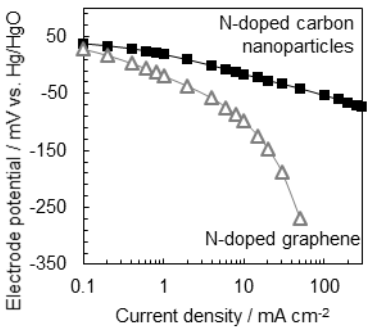


Fig. 3. Tafel plots obtained from steady-state polarization curves of gas diffusion electrodes in 8.0 M KOH under O_2 flow.

３．結果および考察

窒素ドープグラフェンは 2 次元シート状であった．窒素ドープカーボンナノ粒子の出発原料として用いたカーボンブラックは一次粒子が 100—300 nm ほどのアグロメレートを形成し，それらが 1 μm 以上のアグリゲートを形成する．合成した窒素ドープカーボンはこれらの微細構造が確認され，アグロメレート中に 2—20 nm ほどの細孔，また，アグリゲート中に 20 nm 以上の細孔を確認した（Fig. 2）．測定した分極曲線から得たターフェルプロットを Fig. 3 に示す．窒素ドープグラフェンを用いた GDE は高電流密度域（>~10 mA cm^{-2}）において，顕著に電位が低下していることから，この領域では拡散律速となっていると考えられる．一方，窒素ドープカーボンナノ粒子を触媒として用いた GDE は，高電流密度（～300mA cm^{-2}）にわたって電流密度の対数と電位との間に直線関係が確認できた．大きな細孔容積をもつ窒素ドープカーボンナノ粒子を用いた GDE では，これらの細孔がガス拡散パスを形成していることが示唆され，GDE 用酸素還元触媒に適していると考えられる．

(1) N. Tachibana, et al., *Carbon*, **115**, 515–525 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E19

シームレス活性炭を用いたリチウム空気電池における触媒の効果

○畠山義清[1]，神倉貴洋[1]，掛川将[1]，白石壮志[1]，塚田豪彦[2]（群馬大[1]，アイオン[2]）

Catalyst Effect of Nanoparticles on Li-O_2 Batteries Fabricated with Seamless Carbon Electrodes

Yoshikiyo Hatakeyama, Takahiro Kamikura, Sho Kakegawa, Soshi Shiraishi, and HidehikoTsukada[2]
(Gunma Univ.,[1] AION Co., Ltd.[2])

1．目的

次世代の二次電池として，リチウム空気電池（LAB）の研究が盛んに行われている[1]. LAB の高性能化には正極となる多孔性炭素材料の影響を明らかにすることとともに，充放電に用いる触媒も検討する必要がある．これまで放電については主に貴金属ナノ粒子を，充電では二酸化マンガン等の酸化物を触媒として用いた研究が行われてきた[2,3]．一方我々の研究グループでは，シームレスな一体構造を有する活性炭の開発を行ってきた[4]．このシームレス活性炭（MLAC）は，電極の内部抵抗が極めて小さく，触媒効果の検討に適していると考えられる．また，我々のグループでは物理的な手法により，貴金属や酸化物のナノ粒子を調製している[5,6]．今回シームレス活性炭に様々なナノ粒子を担持させ，LAB 触媒としての機能を検証する．すでに触媒機能が報告されている系でも，担持量等により効果が違うなど，興味深い結果が得られつつある．

2．実験

本研究ではスパッタ法により調製した貴金属ナノ粒子と，アークプラズマ法により調製した二酸化マンガンナノ粒子を触媒として用いた．調製されるナノ粒子は真球状であり，比較的粒径分布の狭い粒子が得られる．炭素材料に賦活により比表面積を変化させた MLAC を用い，カーボンエアロゲル（CA），カーボンナノチューブを比較対象とした．これらの炭素を用いて LAB を構成し，担持の有無による充放電曲線の変化を検討した．

3．結果および考察

Fig. 1 に MLAC と CA を用いた場合の初回放電容量を示した．同一比表面積で比較すると，CA の放電容量が大きいことがわかる．2 nm 以下のミクロ孔を多く有する MLAC よりも，大きなメソ孔容積を有する CA が有利となるためと考えられる．一方金や白金を重量で 5%程度担持させると放電容量は増加した．どのような機構によるものか不明な点が多いが，ナノ粒子の担持による効果が確認された．

また，Fig. 2 に MnO_2 ナノ粒子の有無による充放電曲線を示した．MnO_2 の担持（担持量 11%程度）により放電容量は増大しているが，充電特性は低下している．この実験結果は既報と異なるが，担持量を減らした場合に充電特性が向上するとの結果も得られており，担持量を最適化する必要があると考えられる．

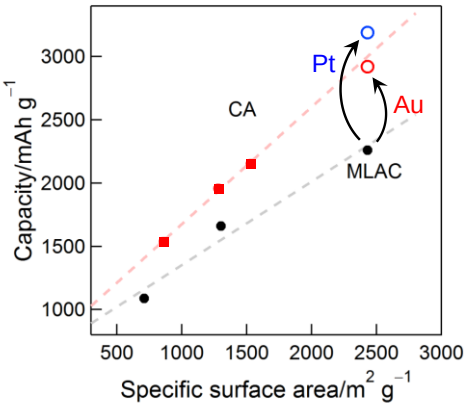


Fig. 1 First discharged capacities of LABs.

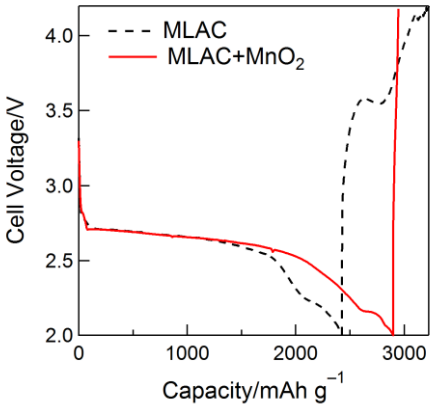


Fig. 2 Discharge/charge curves of LABs.

(1) G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2193–2203 (2010).
(2) Y.-C. Lu, H. A. Gasteiger, and Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19048 (2011).
(3) B. Liu, Y. Sun, L. Liu, S. Xu, and X. Yan, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1704973 (2018).
(4) S. Shiraishi, *Bol. Grupo Español Carbón*, **28**, 18 (2013).
(5) Y. Hatakeyama, K. Judai, K. Onishi, S. Takahashi, S. Kimura, and K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 2339 (2016).
(6) Y. Hatakeyama, S. Kimura, T. Kameyama, Y. Agawa, H. Tanaka, K. Judai, T. Torimoto, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **658**, 188 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E20

触媒層構造制御による低白金 PEFC の検討

○宇田圭佑[1]，野田志云[1,2]，永山まゆみ[1,3]，佐々木一成[1,2,3,4]，林灯[1,2,3,4,5]（九州大学[1]，水素センター[2]，九州大学共進化社会システム創生拠点[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，九州大学エネルギー研究教育機構[5]）

Development of PEFCs with Low Pt-loading by Controlling Catalyst Layer Structure
Keisuke Uda,[1] Zhiyun Noda,[1,2] Mayumi Nagayama,[1,3] Kazunari Sasaki,[1,2,3,4] and Akari Hayashi[1,2,3,4,5] (Kyushu University,[1] International Research Center for Hydrogen Energy,[2] COI-CESS,[3] NEXT-FC,[4] Q-PIT[5])

１．目的

燃料電池自動車は，2014 年に市販が開始されているが，更なる普及に向けては固体高分子形燃料電池（PEFC）のコスト削減が求められている．PEFC のコスト高の原因として，電極触媒として高価な貴金属である Pt 触媒の使用が挙げられ， Pt 使用量の低減が必要不可欠である．また，触媒反応性の向上には，十分な物質拡散性の確保が必要であり，触媒層構造を形成するカーボン骨格の制御・最適化が重要であることが報告されている[1]. 本研究では, 異なるカソード Pt 量の MEA の作製, 性能評価を行うことでその性能を比較・検討し， Pt 量の必要最低値を見極める他，濃度過電圧とカーボン骨格との相関性を明らかにすることで，低 Pt でかつ高効率な PEFC の設計を行うことを目的としている．

２．実験

本研究では，標準触媒（田中貴金属社製，TEC10E50E，46%Pt/KB），Nafion®を用い，スプレー印刷法[2]によってカソード触媒量を変化させた MEA を作製し，その性能評価を行った．MEA 性能評価に関してはインピーダンス，I-V 性能，ECSA 評価を行った．MEA 触媒層厚さ評価には FIB 断面加工を用い，SEM 画像より計測した．また，本研究では，当研究室で調製した触媒を用いた．具体的には，Vulcan カーボンを担体とし，Pt アセチルアセトナートを前駆体とする熱還元法[3]を用い，Pt 担持を行うことで調製した．

３．結果および考察

アノード Pt 量を 0.30 mgPt/cm^2 に固定し, カソード Pt 量を 0.05 – 0.60 mgPt/cm^2 に変化させた MEA を作製し，性能評価を行った．これまでに得られた結果を基に，Pt 量と活性化過電圧の相関性を取得し, そこから Pt の必要最低量は 0.15 – 0.20 mgPt/cm^2 であると判断している[4]. 本研究ではあらたに，Fig.1 に示すカーボン量と濃度過電圧の相関性を取得した．Fig.1 より，濃度過電圧は 0.46 mgC/cm^2 以下ではカーボン量の増加とともに減少するが, 0.46 mgC/cm^2 を境に上昇に転じている. これは触媒層厚さ増加に由来するガス拡散距離の増加の影響と, 電気化学反応によって生成される水によるガス拡散阻害の増加の影響との 2 つの要因によるものであると考察している．この結果を受けさらに，低 Pt でかつ高効率な PEFC の検討を行った．具体的には，触媒層厚さを確保するために，標準触媒にカーボン担体を添加する方法，及びカーボンあたりの Pt 量を低減した触媒を調製する方法を用いた．その結果，触媒層厚さ制御による濃度過電圧低減の可能性が示唆された．今回は，取得した触媒量と各種過電圧との相関性をはじめ，これらの結果について詳細に報告する．

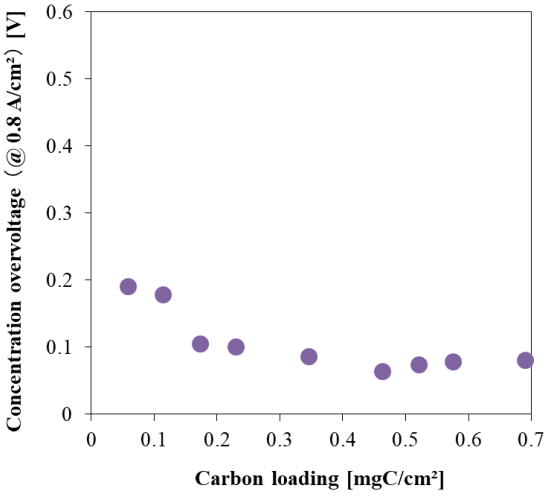


Fig.1 Concentration overvoltage (@ 0.8 A/cm^2) against carbon loading

(1) M. Lee, et al., *Electrochemica Acta.*, **56** (2011) 4783-4790.
(2) M. Okumura, et al., *J. Electrochem Soc.*, **164** (9), F928 (2017).
(3) A. Hayashi, et al., *Electrochemica Acta*, **53**, 6117 (2008).
(4) K. Uda, et al., *ECS Trans.*, **80** (8), 789 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション21（一般講演21）

2018年9月26日(水) 15:00 ～ 16:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2E21] 酸修飾カーボンブラックの固体高分子形燃料電池触媒層への利用

○吉原 崚[1]、藤ヶ谷 剛彦[1,2,3,4] （1. 九大院工、2. WPI-I2CNER、3. JST-さきがけ、4. 九大CMS）

15:00 ～ 15:15

[2E22] カーボンブラックに対する高分子被覆の触媒活性および耐久性に対する効果

○藤ヶ谷 剛彦[1,2,3,4]、中山 麗[1,2]、ワラツンガ ダンミカ[1,2]、サミンディ ジャヤウィクラマ[1,2] （1. 九大院工、2. WPI-I2CNEr、3. JSTさきがけ、4. 九大分子システム科学）

15:15 ～ 15:30

[2E23] $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$薄膜の作製と酸素還元活性の評価

青木 芳尚[1]、○高世 健太郎[1]、Kowalski Damian[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

15:30 ～ 15:45

[2E24] ポリドーパミンコンポジット膜の作製と焼成による触媒電極への応用

○野崎 浩平[1]、阿部 博弥[1]、熊谷 明哉[1]、末永 智一[1]、藪 浩[1] （1. 東北大学）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

2E21

酸修飾カーボンブラックの固体高分子形燃料電池触媒層への利用

○吉原崚[1]，藤ヶ谷剛彦[1, 2, 3, 4]（九大院工[1]，WPI-I2CNER[2], JST-さきがけ[3]，九大 CMS[4]）

Utilization of acid-grafted carbon black to the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cell
Ryo Yoshihara,[1] Tsuyohiko Fujigaya[1, 2, 3, 4] (Grad. School of Engineering, Kyushu Univ.,[1] WPI-I2CNER,[2] JST-PRESTO,[3] Center for Molecular Systems, Kyushu Univ.[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は水素と酸素から水が生成する反応を用いたクリーンな電池であり、高出力密度などの利点から電気自動車用等として実用化されている。しかし、低コスト化が課題とされており、触媒として使われている白金の使用量低減や加湿器を用いない低加湿での運転が必要とされている。白金の触媒活性を最大化するためには、律速反応の場であるカソードの白金表面にプロトン、酸素、電子がスムーズに輸送される必要がある。カソードは通常、白金担持カーボンブラック (CB/Pt) とプロトン伝導性高分子 Nafion を混合することによって作成される。このとき、Nafion の添加量や分布は PEFC の性能を大きく左右することが知られている。Nafion の量が少ないとプロトン伝導度が低下し、Nafion の量が多いと酸素の拡散抵抗が増加するため、いずれの場合も白金の触媒活性が低下する。このため Nafion 添加量を最適化する研究が盛んに行われているが、そもそも CB と Nafion はともに負電荷を帯びているために均一に被覆することが難しいと考えられる。また、触媒層中の Nafion の膜厚は添加量が多くても 10 nm 以下であり、このような薄膜ではプロトン伝導性発現に必要な相分離構造を持てないためプロトン伝導度が膜と比べてかなり低いことが分かっている [1]。また Nafion の SO_3^-基が白金表面に強く吸着し触媒サイトを減少させる問題 (被毒) も知られている。

そこで本研究では、Nafion に替わる新たなプロトン伝導体の開発を目指す。ここでは CB 表面への高密度な酸基の化学修飾によるプロトン伝導層の形成を戦略とした。高密度に修飾された酸基の間でプロトンのホッピング伝導が生じることにより、低加湿においても高いプロトン伝導性を示すことが期待できる。また、白金を Nafion で覆わないので酸素拡散性の向上や被毒の回避も期待できる。酸基の修飾方法としては、ベンゼンジアゾニウムスルホン酸によるラジカル付加反応を利用した。この反応は温和な条件で進行するという利点があり、また樹状化 [2] による SO_3^-基の高密度化が期待できる。

２．実験

既報 [3] を参考に、CB (Vulcan XC 72) に対して重量比 23.2 倍の sulfanilic acid を用い修飾を行った。Ethylene glycol を還元剤とし $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を白金塩として SO_3^-基修飾 CB への白金担持 (21 wt%) を行った。得られた触媒を Nafion 212 膜の両面にスプレー塗布し、ガス拡散層とのホットプレスにより膜電極複合体 (MEA) を作製した (0.10 mg $_{Pt}$/cm^2)。同様に CB/Pt を作製し Nafion (28 wt%) を加えて比較サンプルの MEA を作製した。

３．結果および考察

CB の SO_3^-基修飾を X 線光電子分光 (XPS) により評価したところ、S 2p ピークが 168.1 eV に観測され、SO_3^-基の存在が示唆された。SO_3^-基修飾 CB (SCB) の熱重量分析 (TGA) において、熱分解温度が修飾前の 580 ^{o}C から 450 ^{o}C に低下した。これは修飾により CB の欠陥が増加したためと考えられる。SCB/Pt の電子顕微鏡観察では Pt 粒子の凝集が見られ、粒径も約 3.8 nm と大きいことが明らかとなった。SCB/Pt の MEA 評価 (80 ^{o}C) の結果、100 %RH では比較サンプルの CB/Pt よりも活性が低く、白金凝集の影響が大きいと考えられる。一方 30 %RH では、低電流密度側では活性が CB/Pt より低かったものの、高電流密度側においては CB/Pt よりも高い活性を示した (Fig. 1)。CB 表面の高い SO_3^-基密度により、低加湿でのプロトン伝導度が Nafion より高かったためと考えられる。

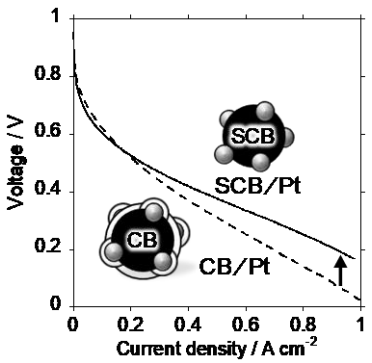


Fig. 1. Polarization curves of the MEAs using CB/Pt (dotted line) and SCB/Pt (solid line) at 80 °C, under 30%RH.

(1) A. Z. Weber et al., *Macromolecules*, **46**, 867 (2013).
(2) X. Y. Ling et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 1501 (2016).
(3) J. Xie et al., *Electrochim. Acta*, **94**, 172 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E22

カーボンブラックに対する高分子被覆の触媒活性および耐久性に対する効果

○藤ヶ谷剛彦[1, 2, 3, 4]，中山 麗[1,2]、ワラツンガ ダンミカ[1,2]、サミンディ ジャヤウィクラマ[1,2]
（九大院工[1]，WPI-I2CNER[2], JST-さきがけ[3]，九大 CMS[4]）

Effect of polymer-wrapping on carbon blacks for catalytic activity and durability of fuel cell catalyst.
Tsuyohiko Fujigaya[1, 2, 3, 4], Rei Nakayama[1, 2], Weerathunga Dhammika[1, 2], Samindi Jayawickrama[1, 2] (Grad. School of Engineering, Kyushu Univ.,[1] WPI-I2CNER,[2] JST-PRESTO,[3] Center for Molecular Systems, Kyushu Univ.[4]

１．目的

固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC）の低コスト化を目指した白金使用量低減が重要な課題となっている。Pt 使用量の低減戦略として、Co や Fe 等の比較的安価な金属との合金化や、低粒径化による比表面積の増大アプローチが多く研究されている[3]。しかし、合金化においては酸性条件下での溶解が指摘され、低粒径化においても Pt が溶解しやすくなるための耐久性低下が報告されている。従って、Pt の組成や粒径は変えず、Pt 利用率を最大化する触媒層構造最適化が当面の現実的な低白金化戦略となってくる。例えば、Liu らは触媒層中のアイオノマー（Nafion）量の最適化による Pt 利用率向上を検討している。その結果、アイオノマー量の増加はプロトン伝導度を向上させる一方で酸素拡散性を低下させ、アイオノマー量の低減は酸素拡散性を向上させるものの、アイオノマーの表面分布が不均一になることによるプロトン伝導度低下を招くことが分かってきた[1]。また Watanabe や Morimoto は、担持体構造と白金利用率の関係を考察している。彼らは CB 凝集体が作る一次細孔にはアイオノマーが接触しにくいことから凝集体内部への白金坦持が白金利用率の低下を招くと指摘している[2]。従って、マイクロ孔を多く持たない高結晶性 CB を用いることが解決策に思えるが、担持足場となる欠陥サイトが少ない高結晶性 CB 上への均一粒径かつ高分散な Pt ナノ粒子坦持は難しいとされている。そこで、我々はマイクロ孔への白金担持を抑制し、かつ最小限のアイオノマーを均一にコーティングする技術としてポリマー被覆法（polymer-wrapping approach）を提案している。

２．実験

既報[3]に従い Vulcan XC 72 (Vulcan) に polybenzimidazole (PBI)を被覆し、白金担持を行った複合体を Vulcan/PBI/Pt とし、Vulcan に白金を担持した Vulcan/Pt との比較を行った。

３．結果および考察

Fig. 1a に Vulcan/Pt（黒実線）および Vulcan/PBI/Pt（赤実線）からなる膜電極接合体（Membrane-electrode assembly: MEA）を用いて行った燃料電池セル評価試験の結果を示す。Vulcan/Pt からなる MEA の最大出力密度が 0.58 W cm^{-2} であったのに対し、Vulcan/PBI/Pt からなる MEA では 0.70 W cm^{-2} とおよそ 20%高い出力密度が得られた。これは PBI 被覆による白金利用率の向上（主に ECSA の増大（Fig. 1b）や Nafion の均一分布）で説明できると考えている。さらに興味深いことに触媒分散液調整 1 日後の Vulcan/Pt をスプレー塗布して作製した MEA においては（Fig. 1a 黒点線）大きく出力が落ちたのに対し Vulcan/PBI/Pt を用いた場合（Fig. 1a 赤点線）では出力にほとんど差が見られなかった。これは PBI 被覆による Nafion 均一被覆がもたらすインク分散安定化の寄与によると考えられる。

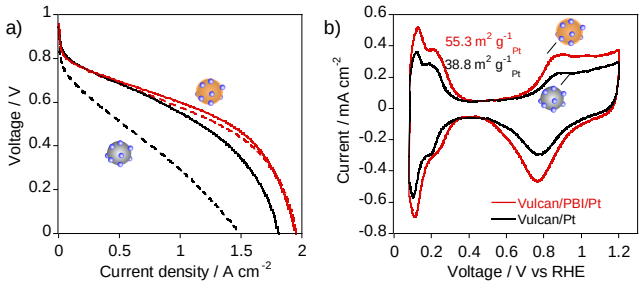


Fig. 1 a) Polarization I-V curves of MEAs fabricated from Vulcan/Pt (black) and Vulcan/PBI/Pt (red) under 80 °C with 100% RH. b) CV curves of Vulcan/Pt (black) and Vulcan/PBI/Pt (red).

最大出力密度を用いた白金量で除することでそれぞれの MEA における白金利用率を計算したところ Vulcan/Pt で 1.03 g kW^{-1}、Vulcan/PBI/Pt において 0.86 g kW^{-1} と算出された。さらに触媒塗布量の最適化を検討したところ、白金目付量 0.3mg cm^{-2} で 0.32 g kW^{-1} にできることが分かった。米国エネルギー省の 2020 年ターゲットとされる 0.125 g kW^{-1} を目指してさらなる最適化を進めている。

[1] Y. Liu, et al., *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158 B614; [2] a) M. Watanabe, et al., *J. Electroanal. Chem.* 1985, 195, 81; b) K. Shinozaki, et al., *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158, B467.[3] T. Fujigaya, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 14494.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E23

$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ 薄膜の作製と酸素還元活性の評価

青木芳尚 [2]，○高世健太郎 [1]，Damian Kowalski[2]，幅崎浩樹 [2]（北大院総化 [1]，北大院工 [2]）
Fabrication of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ thin films and their oxygen reduction activity
Yoshitaka Aoki, Kentaro Takase, Damian Kowalski and Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ.)

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，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 [(1)]。その活性因子を明らかにするためには，平滑な酸化物薄膜電極を用い，電気化学的評価と表面分析とを組み合わせたアプローチが有効である。本研究では高い酸素還元(ORR)活性をもつ Mn 系ペロブスカイト複酸化物，$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ (x=0.1, 0.5; それぞれ LSMN91, LSMN55) の薄膜電極を PLD 法により作製し，その電気化学的挙動と表面状態の関係を調べた。

2．実験

LSMN91 および LSMN55 粉末は，各金属硝酸塩をクエン酸水溶液中に溶解した後，蒸発乾固・仮焼して前駆体を調製し，最後に O_2 雰囲気中 800°C で 12 h 焼成することで作製した。得られた粉末を CIP 成型し，1300°C で 12 h 焼成することで緻密焼結体を得た。この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 $SrTiO_3$ 単結晶 (100) または (111) 電極，および Pt(50 nm)/Si 電極上に，LSMN 薄膜を製膜した。得られた薄膜は XRD, XPS および 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 分極特性を測定した。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

HR-TEM および XRD 分析より， (001) および(111) 配向 NSTO 基板上に作製した LSMN91 膜は，それぞれ基板の配向を反映し、 (001)および(111)方位に優勢成長したエピタキシャル膜であった。一方 Pt 基板上に作製した膜は多結晶性であることを確認した。各基板上の LSMN91 薄膜を 0.4 V vs. RHE で 1 h 定電位分極を行った際の *I-t* 曲線(inset)，およびその前後での ORR 動電位分極曲線を Fig. 1 に示す。LSMN91 薄膜は ORR 定電位分極によって時間とともに電流密度が増加した。しかし，その増加率は薄膜の配向性により大きく異なり， (001)-薄膜が初期 ORR 電流および増加量どちらも最も大きな値を示し， 一方(111) -薄膜の初期 ORR 電流および増加量は最小になった。多結晶膜は、それらの中間的な値を示した。XPS により分極前後の薄膜中 Mn 価数を調べたところ，NSTO 基板の場合，定電位分極後は Mn^{4+}の割合が減少, Mn^{3+}の割合が増加しており, ORR 電流の大きさと Mn^{3+}の割合に正の相関がみられた。以上から，LSMN 系ペロブスカイトは ORR 電位に保持すると Mn の還元が生じ， ORR に対する活性サイトとして働くこと，さらにこの Mn の還元は (111) 面よりも (001) 面において起こりやすいことが示唆された。これはペロブスカイトの (001) 面では MO_6 八面体の末端酸素が露出しており，容易に酸素空孔が生じるが， (111) 面では MO_6 の面が露出しているため酸素空孔が形成しづらいためと推察される。また，(001) 配向 LSMN55 薄膜電極についても同様に 0.4 V vs. RHE, 1 h の定電位分極およびその前後での ORR 動電位分極を行ったところ, 時間とともに電流密度が増加し，立ち上がり電位も貴にシフトした。さらに，XPS から，LSMN91 と同様，分極後 Mn^{3+}の割合が増加していることも確認されたことから，ORR における Mn の還元と ORR 活性の向上は LSMN 系ペロブスカイトに見られる共通の特性であることが示唆された。

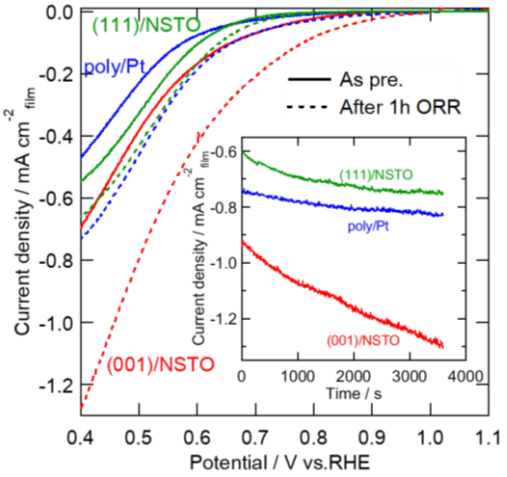


Fig. 1 ORR *I-E* characteristics of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ thin film on NSTO (001) , NSTO (111) and Pt-coated Si wafers, measured before (solid line) and after (dashed line) chronoamperometry at 0.4 V vs RHE for 1 h. Inset shows a chronoamperometric curve at 0.4 V vs. RHE. All measurements were conducted in O_2-saturated 4 M KOH solution.

(1) J. Suntivich *et al.: Nat. Chem.*, **3**, 546-550 (2011)

謝辞 この成果の一部は 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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E24

ポリドーパミンコンポジット膜の作製と焼成による触媒電極への応用

○野崎 浩平[1]，阿部 博弥[1]，熊谷 明哉[1]，末永 智一[1]，藪 浩[1]（東北大[1]）

Calcination Growth of Polydopamine Composite Films and Their Electrocatalytic Applications
Kohei Nozaki[1], Hiroya Abe[1], Akichika Kumatani[1], Tomokazu Matsue[1], Hiroshi Yabu[1]
(Tohoku Univ.[1])

１．目的

燃料電池の正極材料には、高価な白金を酸素還元反応(ORR)の触媒として用いているため、コストや資源の面で大きな課題がある。そのため、白金代替材料として鉄などの非白金金属触媒や窒素含有炭素触媒の研究が行われている。我々は、気液界面におけるドーパミン(DA)の酸化重合により形成したポリドーパミン(PDA)[1]を窒素ドープ炭素材料の原料として着目した (Fig. 1)。PDA は金属イオンと錯体形成や、アミン基を有する化合物と付加反応することが知られており、多様な金属イオンや窒素元素を有する炭素材料の原料となり得る。本研究では、鉄や窒素元素をドープした PDA コンポジット膜を作製し、焼成により得られた炭素材料の ORR 活性を評価した。

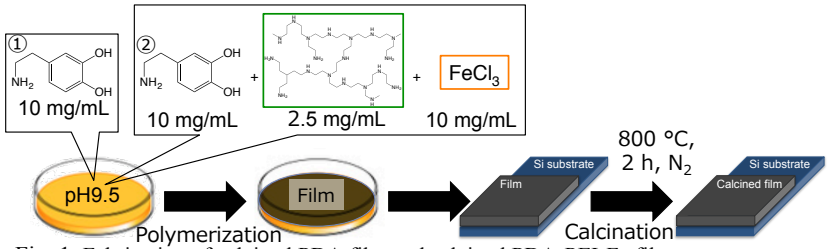


Fig. 1. Fabrication of calcined PDA film and calcined PDA-PEI-Fe film.

２．実験

DA、$FeCl_3$ の濃度が 10 mg/mL、ポリエチレンイミン(PEI)の濃度が 2.5 mg/mL になるようにアンモニア水溶液(pH 9.5)を調製した。この溶液を 24 時間静置し、気液界面に PDA-PEI-Fe コンポジット膜を形成させた。比較として PDA のみの膜も作製した。これらの薄膜を Si 基板及び、グラッシーカーボン(GC)電極上にすくい取り、窒素雰囲気下、800 ℃で 2 時間焼成を行った。X 線光電子分光(XPS)により、PDA-PEI-Fe 焼成薄膜表面の化学組成を測定した。次に得られた焼成電極と Pt 担持カーボン(Pt/C)の ORR 活性を比較した。0.1 M に調整した酸素飽和 KOH 水溶液中で回転ディスク電極を用いて、ディスク電極の電位を 0.2 V から-0.8 V vs. Ag/AgCl に 5 mV/sec で電位を掃引したときの電流値を測定した。

３．結果および考察

Fig. 2 に PDA-PEI-Fe 焼成薄膜の XPS スペクトルを示す。この結果、Fe2p 軌道及び、N1s 軌道由来のピークが得られたことから、PDA-PEI-Fe 焼成薄膜は Fe, N を含有した炭素材料であることがわかった。次に、各電極で測定したリニアスイープボルタモグラム(LSV,Fig. 3)より、PDA-PEI-Fe 焼成薄膜の ORR 開始電位(-0.05 V)は、GC(-0.19 V)及び PDA 焼成薄膜(-0.15 V)と比較して、貴にシフトした。また、反応電子数に関しても PDA-PEI-Fe 焼成薄膜は 3.5 となり、Pt/C(3.7)に匹敵する 4 電子反応に近い値を示した。これらのことから、ORR 開始電位や反応電子数において、PDA-PEI-Fe 焼成薄膜は Pt/C に近い性能を有することが明らかとなった。これは Fe, N が PDA 薄膜にドープされたため、ORR の触媒活性点が増えたことや、単結合の多い PEI を結合させたことで、焼成時に結合が切れ、触媒表面積が増加したことなどによるものであると考えられる。

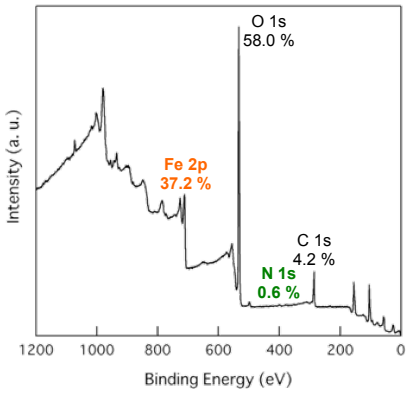


Fig. 2. XPS spectrum of calcined PDA-PEI-Fe film.

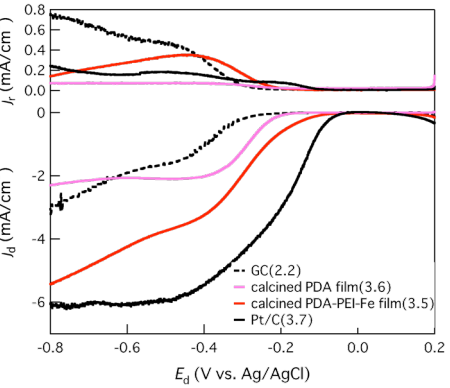


Fig. 3. ORR LSVs of GC, calcined PDA film, calcined PDA-PEI-Fe film, Pt/C.

(1) H. Abe, H. Yabu, T. Matsue, *Langmuir*, **33**, 6404(2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション22（一般講演22）

2018年9月26日(水) 16:00 ～ 17:00 E会場 (レクチャーホール)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2E25] 還元媒体としてのポリオキソメタレート組成がレドックスフロー PEFC性能に及ぼす影響

○大城 悠希[1]、室山 広樹[1]、松井 敏明[1]、江口 浩一[1] （1. 京都大学）

16:00 ～ 16:15

[2E26] 液相法による硫酸水素塩-ヘテロポリ酸複合体の作製と中温無加湿燃料電池への適用

○松原 直大[1]、前川 啓一郎[1]、ジョ ゼイ ヤ[1]、河村 剛[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

16:15 ～ 16:30

[2E27] Mg-Al系層状複水酸化物を固体電解質に用いたアンモニア水燃料電池の構築

○石山 翔[1]、ロゼロ-ナバロ ナタリ カロリーナ[2]、三浦 章[2]、忠永 清治[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

16:30 ～ 16:45

[2E28] チタン-マンガン系レドックスフロー電池におけるタングステン酸化物担持電極の特性評価

○池上 雄大[1]、橋本 康一[1]、花房 慶[1]、董 雍容[1]、大矢 正幸[1]、森内 清晃[1]、重松 敏夫[1]、宮原 雄人[2]、山田 泉[2]、宮崎 晃平[2]、福塚 友和[2]、稲澤 信二[2]、安部 武志[2] （1. 住友電気工業株式会社、2. 京都大学）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

2E25

還元媒体としてのポリオキソメタレート組成がレドックスフローPEFC 性能に及ぼす影響

○大城悠希，室山広樹，松井敏明，江口浩一（京大院工）

Effect of polyoxometalate compositions on the performance of redox flow-type PEFCs employing polyoxometalates as redox mediators

Yuki Oshiro, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui and Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) では酸素還元の反応過電圧を低下させるために、電極触媒に貴金属である Pt が多く使用されている。カソードにおける Pt 使用量の低減を目指し、ポリオキソメタレート水溶液を酸素還元媒体とする PEFC が提案されている[1,2]。強酸であるポリオキソメタレートは多くが水溶液中でアニオン型となるため、このシステムではポリオキソメタレートアニオン (POM) がカソードで還元され、その後セル外部の再生器で O_2 により再酸化されることで継続運転が可能となる。そこで本研究では、このシステムにおけるポリオキソメタレート組成がレドックスフローPEFC 性能に与える影響を評価することを目的とした。

２．実験

V_2O_5、MoO_3、H_3PO_4 を出発物質として仕込み組成で $H_{15}P_3V_6Mo_{18}O_{84}$ となるポリオキソメタレート水溶液を調製した。また、$H_6PV_3Mo_9O_{40}$ を含む水溶液は市販の試薬を用いて調製した。電解質として Nafion®膜、アノードに Pt/C、カソードに Carbon black を使用した膜–電極接合体を作製した。セルの作動温度は 80 ºC とし、アノードには H_2 (RH: 100%) を供給した。また、0.01 M $H_{15}P_3V_6Mo_{18}O_{84}$ (P_3V_6)、0.02 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ ($2PV_3$)、0.01 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ (PV_3) 及び 0.01 M Na_2HPO_4 を添加した P_3V_6 水溶液を、外部の再生器で O_2 または Ar バブリングを行いながらカソードに供給した。

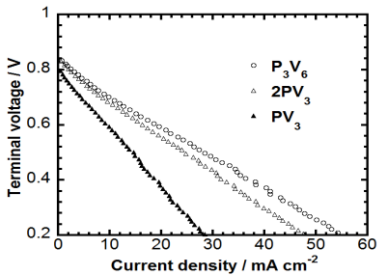


Fig. 1 *I–V* characteristics of PEFC using polyoxometalates as redox mediators at 80 ºC. Catholyte: 0.01 M $H_{15}P_3V_6Mo_{18}O_{84}$ (P_3V_6), 0.02 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ ($2PV_3$), and 0.01 M $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ (PV_3), anode gas: H_2 (RH: 100%), gas for reoxidation of polyoxometalates: O_2.

３．結果および考察

P_3V_6、$2PV_3$、PV_3 水溶液を供給した際の電流–電圧 (*I–V*) 曲線を Fig. 1 に示す。水溶液の pH は PV_3 > $2PV_3$ > P_3V_6 の順に高く、V 含有量は P_3V_6 と $2PV_3$ で等しく、PV_3 はその半分である。P_3V_6 供給時に最も高い性能が得られた。pH が低い溶液では、POM 酸化体が電子と水素イオンを受け取って還元されやすいため、最も pH が低い P_3V_6 供給時に高い性能を示したと考えられる。一方、$2PV_3$ を供給した際の性能は、PV_3 の場合を大きく上回った。これは、$2PV_3$ の pH が低いだけでなく V 含有量も多いことに起因する。電子を受け取る V 原子を骨格に持つ POM 酸化体のモル数が多いため、反応が促進されたと考えられる。以上の結果より、このシステムの発電性能には、pH と V 含有量の両方が影響するといえる。

次に、あらかじめ還元処理を行ったポリオキソメタレート水溶液の再酸化挙動を評価した。P_3V_6 または 0.01 M Na_2HPO_4 を添加した P_3V_6 水溶液についての還元処理は、外部の再生器に Ar ガスを供給した再酸化が起こらない条件での定電流通電により実施した。その後、通電を止めて供給ガスを O_2 に切り換え、再酸化を進行させた。この一連の操作を 5 回繰り返した。その際、1、3、5 回目の再酸化時における開回路電圧 (OCV) の経時変化を測定した(Fig. 2)。再酸化によって POM 酸化体が増加すると OCV が上昇するため、POM 還元体の再酸化速度は OCV 上昇速度に対応すると考えられる。(a)と(b)を比較すると、塩基性成分を添加した(b)における OCV 曲線の傾きの方が大きいことから、ポリオキソメタレート水溶液の pH が高くなると、再酸化速度が増加することが確認された。

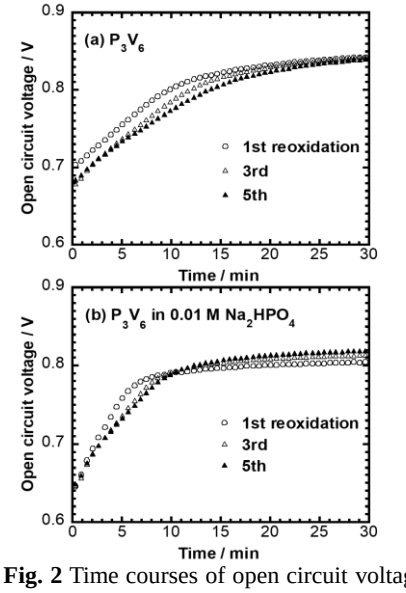


Fig. 2 Time courses of open circuit voltage of PEFC using polyoxometalates as redox mediators at 80 ºC. Catholyte: (a) 0.01 M $H_{15}P_3V_6Mo_{18}O_{84}$ (P_3V_6) and (b) P_3V_6 in 0.01 M Na_2HPO_4, anode gas: H_2 (RH: 100%), gas for reoxidation of polyoxometalates: O_2.

(1) T. Matsui *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 18119 (2016).
(2) N. L. O. Gunn *et al.*, *J. Power Sources* **348**, 107 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E26

液相法による硫酸水素塩-ヘテロポリ酸複合体の作製と中温無加湿燃料電池への適用

○ 松原直大，前川啓一郎，Kyaw Zay Ya，河村剛，武藤浩行，松田厚範 （豊橋技科大）

Fabrication of hydrogensulfate-heteropolyacid composites by liquid phase method and incorporation to medium-temperature anhydrous fuel cells

Naohio Matsubara, Keiichirou Maegawa, Kyaw Zay Ya, Go Kawamura, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda
(Toyohashi University of Technology)

１．目的

現在、加湿器が不要で白金触媒の高い利用率が見込める等の理由から、100℃以上の中温領域において発電可能な中温無加湿燃料電池（MTFC）が注目されている。MTFC を実現するための電解質膜として高い熱安定性、良好な機械的特性およびリン酸のドープによる優れた電気特性を有する Polybenzimidazole (PBI) 電解質膜が期待されている。当研究室では、高プロトン伝導性を有する硫酸水素セシウム (CHS) -ヘテロポリ酸複合体を湿式メカニカルミリングにより作製し、PBI 電解質膜へ添加することで膜の導電率と燃料電池特性が向上することを報告している[1]。しかし、PBI への添加物としてセシウム塩以外について十分な検討を行っていない。そこで、本研究は湿式メカニカルミリングによって複合化させたセシウム塩以外の複合体を添加したコンポジット電解質膜の特性評価を行った。

２．実験

ケイタングステン酸 ($H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 6H_2O$: WSiA) と硫酸水素セシウム ($CsHSO_4$: CHS)あるいは硫酸水素カリウム ($KHSO_4$: KHS) をモル比 1:1 で調製し、PBI 電解質膜の作製時に溶媒とする *N,N* - Dimethylacetamide (DMAc) 中で、300 rpm, 1h の条件でメカニカルミリングを行い複合体 (MHS-WSiA : M=Cs,K) を得た。それぞれの複合体を PBI に対して 5 wt%になるように DMAc を溶媒とする PBI 溶液へ添加し、スターラーで攪拌したのち超音波攪拌を行った。その後ガラスシャーレに流し込み、乾燥炉で 60ºC～120ºC の温度条件で一晩乾燥させ無機固体酸分散コンポジット電解質膜 (膜厚約 50 μm) を得た。得られた電解質膜を 90ºC の熱湯で 5h 温水処理を行い、濃リン酸 (85%) に浸漬してリン酸をドープした。作製したコンポジット電解質膜を用いて膜・電極複合体 MEA を作製し、発電試験を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に CHS-WSiA または KHS-WSiA を添加した電解質膜の導電率を示す。CHS-WSiA を添加した電解質膜の方が高い導電率を示すことを確認した。Fig.2 に CHS-WSiA または KHS-WSiA を添加した電解質膜の時間経過による燃料電池発電試験の結果を示す。発電試験開始直後 (0h) において、高い導電率を示した CHS-WSiA が KHS-WSiA よりも高い最大電力密度を示した。しかし、CHS-WSiA では試験開始から 24h 経過後の最大電力密度が約 100 mW/cm^2 低下していることを確認した。一方で KHS-WSiA では、最大電力密度の低下は約 30 mW/cm^2 に留まり、CHS-WSIA に比べて発電特性の劣化を抑制していることが分かった。加えて、時間経過に対するリン酸浸出量の測定を行ったところ、KHS-WSiA は CHS-WSiA に比べてリン酸浸出量が緩やかであった。そのため、発電特性の劣化を抑制したと考えられる。

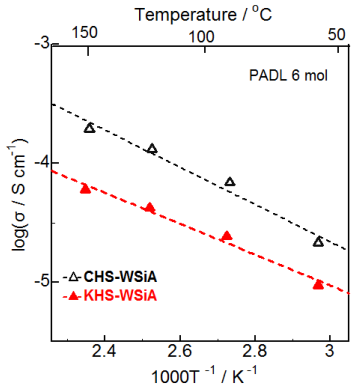


Fig.1 Temperature dependence of conductivity of 6 mol PBI-doped CHS-WSiA and KHS-WSiA composite membrane in anhydrous condition.

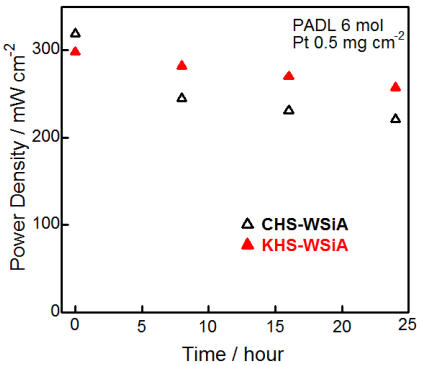


Fig.2 Power density of 6 mol PBI-doped CHS-WSiA and KHS-WSiA composite membrane as a function of time at 150ºC in anhydrous condition.

【謝辞】本研究は JSPS 科研費基盤研究 A (JP26249097) および基盤研究 A (18H03841) の支援を受けて行われた。

[1] 松原 直大 他 電気化学会第 85 回大会 PFC1-18 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E27

Mg-Al 系層状複水酸化物を固体電解質に用いたアンモニア水燃料電池の構築

○石山 翔[1]，Nataly Carolina Rosero-Navarro[2]，三浦 章[2]，忠永清治[2]（北大院総化[1]，北大院工[2]）

Fablication of aqueous ammonia fuel cell using Mg-Al layered double hydroxides as solid electrolyte
Sho Ishiyama,[1] Nataly Carolina Rosero-Navarro,[2] Akira Miura,[2] and Kiyoharu Tadanaga[2]
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering[1], Faculty of Engineering[2], Hokkaido University)

１．目的

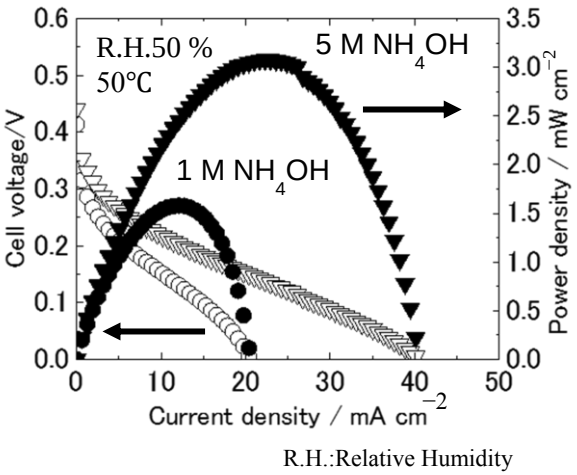
アルカリ形燃料電池は非白金系触媒を用いることができるが、高分子アニオン交換膜を電解質として用いると高温やアルカリ溶液に対する耐久性が低いことが問題となる。そこで、無機固体で水酸化物イオン伝導性を示す層状複水酸化物(LDH)が安定な電解質材料として期待されている[1]。またアンモニアは液化が容易で運搬に有利で、大量合成の手法が確立しており、燃焼反応時に二酸化炭素を発生しないため水素キャリアとして近年注目されている。これまでに有機高分子電解質膜を用いたアンモニア水燃料電池の報告はあるが[2]、耐熱性や耐塩基性の課題がある。そこで本研究では、電解質に Mg-Al 系 LDH を用いたアンモニア水燃料電池を構築し評価を行った。

２．実験

Mg：Al＝3：1 となるように、出発原料として硝酸マグネシウム六水和物、硝酸アルミニウム九水和物を脱イオン水に溶解させたものを炭酸ナトリウム水溶液に滴下して LDH の沈殿物を得た。その後水溶液を熟成、吸引濾過、乾燥させて LDH 粉末を得た。合成した LDH 粉末について粉末 XRD 測定を行った。また LDH を一軸加圧成形して得たペレットを燃料電池の固体電解質として用いた。アンモニア水燃料電池の燃料極は、触媒として PtRu/C[2]、バインダーとして PTFE を混合させたものを拡散層のニッケルフォーム上に塗布することにより作製した。また PtRu/C のアンモニア酸化反応に対する触媒活性評価のため、水酸化カリウムとアンモニアの混合溶液を電解液としてサイクリックボルタンメトリーを行った。空気極には白金担持カーボンの触媒付電極を用いた。発電特性評価は 20-80ºC の温度範囲で行った。

３．結果および考察

サイクリックボルタンメトリーによりアンモニア酸化反応に対する PtRu/C の酸化電流を確認した。Fig.1 に構築したアンモニア水燃料電池の 50 ºC、相対湿度 50 %における発電特性を示す。LDH を固体電解質に用いたアンモニア水燃料電池が動作し、アンモニア水の濃度が 1 M より 5 M の時の方が出力は大きくなることが分かった。また 20-80 ºCの温度範囲で燃料電池が動作し、温度上昇により開回路電圧 OCV や出力が大きくなった。これは温度上昇による触媒活性の向上や電解質抵抗の減少によるものと考えられる。よってアンモニア水燃料電池において LDH が電解質として利用可能で耐熱性に優れていることがわかった。



R.H.:Relative Humidity

Fig.1 Performance of aqueous ammonia fuel cell using $Mg_{0.75}Al_{0.25}CO_3^{2-}$-LDH as the electrolyte.

(1) K.Tadanaga *et al.*, *Adv.Materials*, **22**, 4401-4404(2010).
(2) JC M.Silva *et al.*,*Applied catalysis A:General*, **490**, 133-138(2015)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E28

チタン-マンガン系レドックスフロー電池における タングステン酸化物担持電極の特性評価

○池上雄大[1]、橋本康一[1]、花房慶[1]、董雍容[1]、大矢正幸[1]、森内清晃[1]、重松敏夫[1]、伊藤優汰[2]、宮原雄人[2]、山田泉[2]、宮崎晃平[2]、福塚友和[2]、稲澤信二[2]、安部武志[2]（住友電気工業株式会社[1]，京都大学大学院[2]）

WO_X-nanofiber decorated positive electrode for titanium-manganese redox flow battery

Takahiro Ikegami,[1] Koichi Hashimoto,[1] Kei Hanafusa,[1] Yong-rong Dong,[1] Masayuki Oya,[1] Kiyoaki Moriuchi,[1] Toshio Shigematsu,[1] Yuta Ito,[2] Masato Miyahara,[2] Izumi Yamada,[2] Kohei Miyazaki,[2] Tomokazu Fukutsuka,[2] Shinji Inazawa,[2] Takeshi Abe[2] (SEI,[1] Kyoto Univ.[2])

1．目的

レドックスフロー(RF)電池は、大容量化が容易、長寿命、電池の充電状態を常時正確に測定できるという特徴を有している。代表的な活物質としてバナジウム(V)が用いられているが、より安価な電解質を用いたRF 電池の開発が求められており、我々はチタン(Ti)とマンガン(Mn)を活物質とした Ti-Mn RF 電池の開発を進めている(1)。しかしながら正極活物質である Mn の強い酸化力のために、炭素のみでは反応性と耐久性の両立が困難である。そこで触媒担持技術に着目し、Mn に対する耐酸化性、反応性を有することに加え、導電体、非貴金属種であることを条件として炭素電極に担持する触媒を検討した。本研究では、タングステン酸化物、特に酸素欠損型タングステン酸化物に上記の条件を満たす非貴金属触媒として機能する可能性を見出し、電極上への担持方法の検討と担持電極の電気化学特性についての評価を実施した。

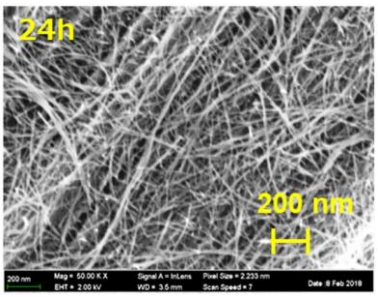


Fig.1. SEM image of WO_X synth--esised on CP by solvothermal reaction at 200℃ for 24 hours.

2．実験

炭素電極へのタングステン酸化物の担持方法として水熱合成を採用した(2)。基材に炭素繊維の複合材であるカーボンペーパー（CP）電極（東レ(株)製 TGP）を使用し、濃度 14 mmol dm^{-3} の WCl_6 を溶解させたエタノールとともに高圧用分解容器に入れ、電気マッフル炉で 200℃、24 時間保持し、タングステン酸化物担持炭素電極(WO_X/CP)を得た。担持物の構造を走査型電子顕微鏡(SEM)にて確認し、X 線光電子分光法（XPS）によって化合物の同定を行った。担持物の電気化学特性について Ti-Mn 電解液中でのサイクリックボルタンメトリー(CV)測定によって評価した。

3．結果および考察

Fig.1 に水熱合成によって得られた WO_X/CP の表面 SEM 像を示す。CP 上に正方晶である三酸化タングステン(WO_3)、単斜晶である二酸化タングステン(WO_2)とは異なる針状結晶の形成が観察された。XPS 測定によって得られた W4f スペクトルを用いて、各価数におけるフィッティング曲線の積分値の比から算出したタングステンの平均価数は 5.53 を示した(Fig.2)。$WO_{2.72}$ の平均価数 5.44 におよそ一致することから、担持されたタングステン酸化物は $WO_{2.72}$ を主成分とした酸素欠損型であると考えられる。

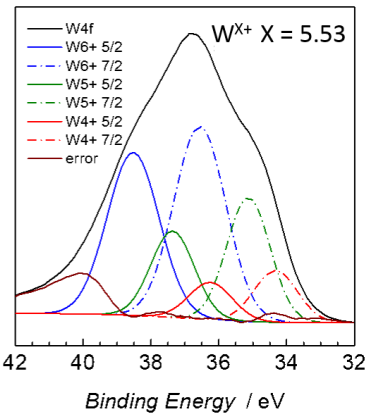


Fig.2. XPS spectrum of the W4f level showing the valance of W 5.53.

WO_X/CP の CV 測定結果を Fig.3 に示す。エタノールに WCl_6 を加えずに同様の水熱合成処理を行った CP(CP-HT)と比較すると、還元側のピーク電流値は同等程度の値を示しているが、酸化側のピーク電流値が小さくなっており、WO_X/CP 上で Mn^{2+}→Mn^{3+}の反応が起こりにくいことを示している。一方で電位範囲 0.50-1.7 V(vs. Ag / AgCl)で、電位走査速度 1 mV sec^{-1} の電位サイクル試験（10 サイクル）を実施したところ(WO_X/CP-10thcycle)、酸化側のピーク電流値が CP-HT 同等並みになることを確認した。サイクル試験後の電極上において WO_X の溶解、脱落等による消失は見られていないことから電位サイクル試験により WO_X の Mn^{2+}に対する反応活性が向上したものと考えられる。この要因として導電性を示す $WO_{2.72}$ の表面部のみが酸化されて WO_3 が形成していると推察しており、現在解析を進めている(3)。

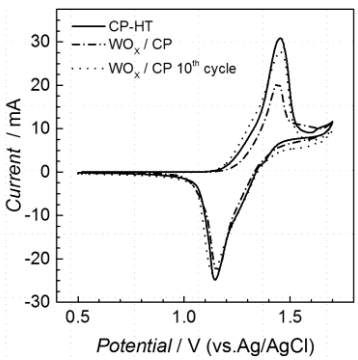


Fig.3. Cyclic voltammogram of CP heated in ethanol (CP-HT), WO_X/CP and WO_X/ CP-10thcycle.

(1) Yong-rong Dong et al., ECS Transactions, 69, 59-67(2015).
(2) 市川洋、公益財団法人日比科学技術振興財団、平成 23 年度研究報告書.
(3) Chuan Yao et al., J. Power Sources, 218, 455-461(2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション23（一般講演23）

2018年9月26日(水) 09:00 ～ 10:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2F01] 層間を有する高分散性エッジ剥離黒鉛への硫黄導入法の検討とその LiS電池正極としての応用

○上杉 奈菜美[1]、片山 祐[1]、野里 省二[2]、中谷 博之[2]、上野 和英[3]、堤 宏守[1] （1. 山口大学大学院、2. 積水化学工業株式会社、3. 横浜国立大学）

09:00 ～ 09:15

[2F02] 多硫化リチウム難溶性電解液を用いたリチウム硫黄電池における多硫化リチウム溶解度と電池特性の関係性

○柳 逸人[1]、安藤 歩未[1]、仲西 梓[1]、小畑 健造[1]、松前 義治[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[2F03] 初期充電過程が Li-S電池に及ぼす影響と Li_2S-炭素複合正極の高エネルギー密度化

○清田 大勝[1]、李 喆[1]、松前 義治[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

09:30 ～ 09:45

[2F04] 固体 NMRを用いたバナジウム多硫化物正極の構造変化解析

○下田 景士[1]、小金井 寿人[2]、竹内 友成[2]、村上 美和[1]、栄部 比夏里[2]、小林 弘典[2]、松原 英一郎[3] （1. 京都大学産官学連携本部、2. 産業技術総合研究所、3. 京都大学大学院工学研究科）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

2F01

層間を有する高分散性エッジ剥離黒鉛への硫黄導入法の検討と そのLiS電池正極としての応用

○上杉　奈菜美[1]，片山　祐[1]，中谷　博之[2]，野里　省二[2]，上野　和英[3]，堤　宏守[1]，
（山口大[1]，積水化学工業(株)[2]，横浜国立大[3]）

Sulfur-Impregnated Highly Dispersive Edge Exfoliated Graphite Cathode for Lithium-Sulfur Batteries

Nanami Uesugi[1], Yu Katayama[1], Hiroyuki Nakatani[2], Shoji Nozato[2], Kazuhide Ueno[3], and Hiromori Tsutsumi[1]
(Yamaguchi Univ.[1], Sekisui Chemical Co., LTD.[2], Yokohama National Univ.[3])

１．目的

リチウム硫黄(LiS)電池は、リチウムイオン電池(274 mAh g^{-1})と比較して高理論容量(1675 mAh g^{-1})・低コストであることから、近年その実用化が期待されている[1]。しかし、放電生成物である高次ポリスルフィドの電解液中への高溶出性や、それに伴う絶縁性物質の生成などに由来する、低いサイクル特性が課題である。エッジ剥離黒鉛(P-EExG)は、有機溶媒中で高い分散性・導電性を有することに加え、鱗片が剥離している構造から高次ポリスルフィドの電解液への溶出抑制が期待される[2]。そこで本研究では、P-EExGの層間に硫黄を導入した新規電極材料を開発し、LiS電池のサイクル特性向上を試みた。

２．実験

P-EExGをTHF中で3 h超音波処理したのち、THFと同量の純水にチオ硫酸ナトリウム五水和物を溶解させた溶液を加え、P-EExG/THF水溶液を得た。ここに塩酸を滴下し、50 ˚Cで5 min撹拌した後、純水で洗浄した。得られた物質を60 ˚Cで一晩真空乾燥させ、P-EExG/S複合体を得た。P-EExGとの比較のため、同様の手順で原料である膨張黒鉛(EG)を用いたEG/Sを調製した。P-EExGへの硫黄の導入を確認するためヘリウム雰囲気下で熱重量(TG)測定を行った。電池特性は、正極にEG/SもしくはP-EExG/S複合体を、負極にリチウム箔、電解質に1 M LiTFSA, 0.1 M $LiNO_3$, DME / DOL = 1 : 1 (v/v)を用いた二極式セルにて、定電流充放電試験を行い評価した。充放電レートは0.1 Cで測定を行った。

３．結果および考察

Figure 1にEG/SとP-EExG/S複合体、チオ硫酸ナトリウムと塩酸で調製した硫黄(Syn-S と表記)、さらに市販硫黄(Com-S と表記)のTG測定の結果を示す。調製硫黄は市販硫黄より重量減少開始温度が約50 ˚C低いことを確認した。これは調製硫黄の粒子径サイズが小さいことを示唆している。EG/S、P-EExG/S複合体と調製硫黄と比較すると、昇華開始温度は一致したが、その重量減少曲線の形状は異なっていた。これは、EGもしくはP-EExGと硫黄の強い相互作用を示す。これらの結果より、チオ硫酸ナトリウム法を用いることで、EGもしくはP-EExG層間への硫黄の導入が可能となったことが分かる。

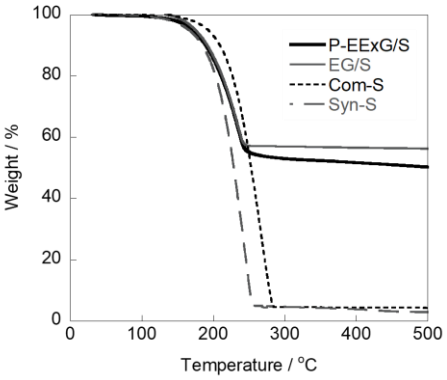


Figure 1 TG curves of Com-S, Syn-S, EG/S, and P-EExG/S.

Figure 2にEG/SもしくはP-EExG/S複合体の定電流充放電中の放電容量減少率とクーロン効率を示す。EG/S、P-EExG/S複合体ともに、10サイクル後でも94 %と高いクーロン効率を示した。一方で、放電容量減少率は、P-EExG/Sの場合には、低く抑えられていた。このことから、P-EExG/Sにおけるエッジ剥離部分が、充放電中の硫黄利用効率の向上に寄与したものと考えられる。

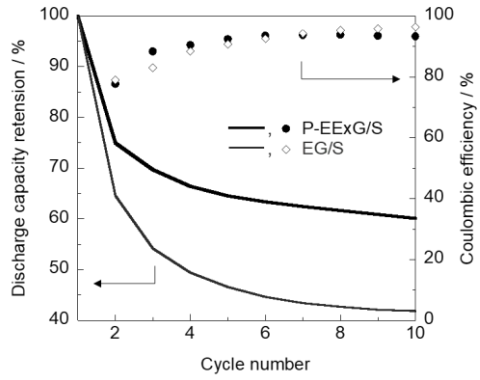


Figure 2 Cycle dependence of discharge capacity retention and Coulombic efficiency of EG/S and P-EExG/S electrodes.

(1) S. Moon, Y. H. Jung, D. K. Kim, *J. Power Sources*, 294, 386-392 (2015).
(2) S. Nozato, A. Nakasuga, T. Wada, H. Yoshitani, H. Ihara, *RSC Adv.*, 6, 25776-25779 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F02

多硫化リチウム難溶性電解液を用いたリチウム硫黄電池における多硫化リチウム溶解度と電池特性の関係の調査

○柳 逸人，安藤 歩未，仲西 梓，小畑 健造，松前 義治，上野 和英，獨古 薫，渡邉 正義（横浜国大院工）

Investigation of relationship between lithium polysulfide solubility and battery characteristics in lithium sulfur battery using lithium polysulfide poorly soluble electrolyte

Masato Yanagi, Ayumi Ando, Azusa Nakanishi, Kenzo Obata, Yoshiharu Matsumae, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko and Masayoshi Watanabe (Yokohama National Univ.)

１．目的

リチウム硫黄（Li-S）電池実用化の課題の１つとして、多硫化リチウム（Li_2S_m）が電解液へ溶解し、容量劣化とクーロン効率低下が起きることが挙げられる。また、高エネルギー密度を達成するには、硫黄担持量増加と電解液量削減が必須である。Li_2S_m溶解度が高い汎用有機電解液では、電解液量と硫黄担持量の比（E/S [$\mu L_{\text{-electrolyte}}$ $mg_{\text{-sulfur}}^{-1}$]）が小さくなると容量が著しく低下するため、電解液削減による高エネルギー密度化が容易ではない[1]。しかし、溶媒和イオン液体（SIL: Solvate Ionic Liquid）をはじめとするLi_2S_m難溶性電解液を用いることで、サイクル寿命およびクーロン効率の改善と、電解液削減による高エネルギー密度化を同時に達成できる可能性があるが[2,3]、Li_2S_m溶解度と放電特性との相関はまだ詳しくはわかっていない。そこで本研究では、3 次元アルミニウム集電体を使用して高担持硫黄正極を作製し、様々な組成の Li_2S_m 難溶性電解液を適用することで、多硫化リチウム溶解度と電池特性の関係について調査した。

２．実験

電解液として、Tetraethyleneglycol dimethyl ether (G4)または Sulfolane (SL)に、Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (Li[TFSA]) を溶解させ、1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE)で希釈した溶液を用いた。Li_2S_8飽和溶液を調製し、電気化学的に Li_2S_8 を S_8 まで完全に酸化させた後に、紫外可視吸収スペクトル測定を行うことで溶存 S_8 量を測定し、Li_2S_8 飽和溶解度を算出した。硫黄とケッチェンブラック(KB)を 2 : 1 の重量比で混合し、溶融含浸法（155℃、6 h）により複合化した。バインダーとしてカルボキシメチルセルロース(CMC)を用い、S : KB : CMC = 6 : 3 : 1 となるようにスラリーを作製し、3 次元アルミニウム集電体に塗布・乾燥することで高担持硫黄正極を得た。負極に Li 金属を用いてコインセルを作製し、カットオフ電圧 1.0-3.3 V、30℃で充放電試験を行った。

３．結果および考察

G4 / Li[TFSA] = 0.8 で混合し、Li 塩濃度が 1 M となるように HFE で希釈した電解液と、SL / Li[TFSA] = 2 で混合し、同様に HFE で希釈した電解液の Li_2S_m 溶解度(m = 8)を測定したところ、両電解液ともに約 1 mM であり、従来の汎用有機電解液の Li_2S_m 溶解度(約 6 M)と比較して 1/6000 まで溶解度を抑制することが出来た。両電解液を用いたコインセルでレート試験を行った結果を **Fig. 1** に示した。1/50 C 以下の低レートではいずれの電解液においても 1000 mAh g^{-1} 以上の放電容量を示した。しかし 1/25 C 以上のレートにおいて G4 系では容量が激減したのに対し、SL 系では比較的高い容量を維持しレート特性に優れていた。当日は、様々な組成の Li_2S_m 難溶性電解液について、イオン伝導度や Li_2S_m 溶解度などの電解液特性を示し、放電特性との関係や Li_2S_m 難溶性の電解液削減によるエネルギー密度向上について議論する。

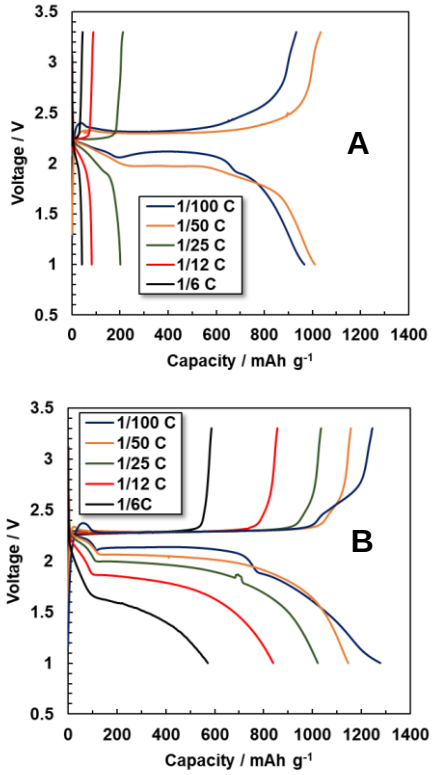


Fig. 1 Charge and Discharge curves of Li-S cells using G4 (A) or SL (B) based electrolyte.

謝辞

本研究は化学技術振興機構 (JST) による先端的低炭素化技術開発 (ALCA) の助成を受けて実施した。本研究で用いた 3 次元アルミニウム集電体は住友電工株式会社から提供していただいた。関係各位に謝意を表す。

(1) M. Hagen *et al.*, *J. Power Sources*, **2014**, *264*, 30-34. (2) K. Dokko *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1304. (3) Cheng, L *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 503–509

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F03

初期充電過程が Li-S 電池に及ぼす影響と Li_2S-炭素複合正極の高エネルギー密度化

○清田大勝，李喆，松前義治，上野和英，獨古薫，渡邉正義(横浜国大院工)

Influence of initial charging process on lithium sulfur battery performance and high energy density of Li_2S-C composite electrode

Taisho Seita, Zhe Li, Yoshiharu Matsumae, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe (Yokohama National Univ.)

１．目的

Li_2S を正極活物質として用いることでリチウム金属フリーな負極と組み合わせたリチウム硫黄電池の実現が可能である。当研究室では、安価な Li_2SO_4 と Graphene nanoplatelets aggregates (GNAs)の One-pot 熱分解反応による Li_2S-炭素複合体の新規合成法を報告した[1]。また、Li_2S-炭素複合体を正極に、グラファイトを負極に、tetraglyme (G4)と lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (Li[TFSA]) の等モル比混合物から成る溶媒和イオン液体[Li(G4)][TFSA]を電解質に用いてフルセルでの充放電試験を行ったところ、100 サイクル以上の安定した充放電挙動が得られた[2]。しかし、Li_2S-炭素複合体の合成時に用いる炭素種によっては、初期充電過程での高い過電圧により Li_2S 活性化が完全に進行せず、十分な容量が得られなかった。そこで本研究では、初期充電条件変更による簡易的な Li_2S 活性化方法を検討し、炭素種による電池性能の違いと Li_2S 正極の高エネルギー密度化について調査したので報告する。

２．実験

Li_2SO_4-炭素複合体を高温処理し Li_2S-炭素複合体を得た。炭素種には GNAs もしくはケッチェンブラック(KB)を用いた。バインダーとして poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)を用い、Li_2S : 炭素 : PVP ＝ 6 : 3 : 1 の重量比で混合後、NMP を用いてスラリーを作製し、集電体への塗布・乾燥により Li_2S-炭素複合正極を作製した。負極に Li 金属、電解液に[Li(G4)][TFSA]等を用いたコインセルを作製して初期充電を除いて 30 °C で充放電試験を行った。

３．結果および考察

炭素種に GNAs を用いた電極(Li_2S 担持量 : 1.0 mg cm^{-2})を 1/12C 30 °C、1/48C 30 °C、1/12C 60 °C で初期充電した際の充放電曲線を **Fig. 1** に示す。1/12C で初期充電した電極は、大きな充電過電圧により Li_2S の活性化が不完全なままカットオフ電位(4.4 V)に達したため、低い放電容量が得られた。一方、1/48C や 1/12C 60 ℃で初期充電を行った電極では、充電過電圧が減少し、Li_2S の活性化が進行したことで高い放電容量が得られた。

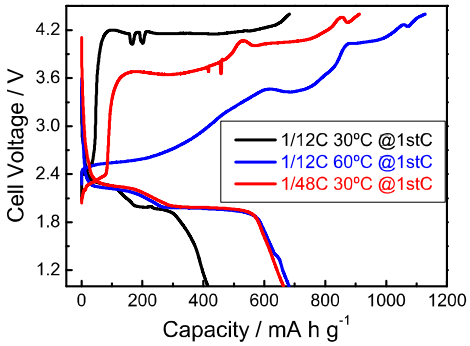


Fig.1 Charge-discharge curves under various initial charge conditions.

Fig. 2 に GNAs と KB をそれぞれ用いた Li_2S-炭素複合体の高担持正極 (Li_2S 担持量 : 3.7 mg cm^{-2}) における初期充放電曲線を示す。GNAs を用いた電極では担持量増加に伴い、200 mA h g^{-1} 程度放電容量が減少した。一方で KB を用いた電極では Li_2S 高担持正極においても比較的高い容量を維持した。KB は比表面積が大きく、活物質との接触面積が増大したため、高担持でも良好な電子伝導パスが保たれたと考えられる。また、KB は細孔容積が大きく、正極内に電解液を十分保持できるため、イオン伝導パスも十分に保たれると考えられる。高エネルギー密度化を目指し、Li_2S 担持量を 5.1 mg cm^{-2} まで増加し、電解液量を 1/5 (31 µL) まで削減したところ、830 mA h g^{-1} の放電容量と 184 Wh kg^{-1} の比較的高いエネルギー密度を示すリチウム硫黄電池の作製に成功した。

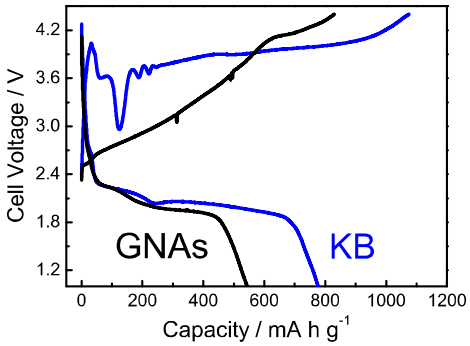


Fig. 2 Initial charge-discharge curves of Li-S cell using Li_2S-GNAs and Li_2S-KB cathode. The mass of Li_2S loading on cathode was 3.7 mg cm^{-2}.

謝辞: 本研究は科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成及び住友電工株式会社の御協力を受けて実施した。関係各位に謝意を表す。

参考文献

(1) Z. Li, *et al.*, *Nanoscale*, **7**, 14385 (2015). (2) Z. Li, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 16053 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F04

固体 NMR を用いたバナジウム多硫化物正極の構造変化解析

○下田景士[1]，小金井寿人[2]，竹内友成[2]，村上美和[1]，栄部比夏里[2]，小林弘典[2]，松原英一郎[3]
（京都大産官学[1]，産総研[2]，京都大院工[3]）

Lithiation/Delithiation Behavior of a Low-Crystalline VS_4 Electrode Studied by Solid-State NMR Spectroscopy
Keiji Shimoda,[1] Kazuto Koganei,[2] Tomonari Takeuchi,[2] Miwa Murakami,[1] Hikari Sakaebe,[2] Hironori Kobayashi,[2] and Eiichiro Matsubara[3] (SACI, Kyoto Univ.,[1] AIST,[2] Graduate School of Engineering., Kyoto Univ.[3])

１．目的

硫黄は高い理論容量(1672 mAh/g)を持つことから、次世代型蓄電池の正極材料として期待されている。一方で硫黄は絶縁材料であるため電子･イオン伝導性に乏しく、また充放電反応時に多硫化物イオンとして電解液に溶出するという欠点がある。RISING2 では遷移金属を添加･複合化した金属多硫化物を合成し電極とすることで上記の欠点を改善する試みを進めている[1–3]。前回大会(85 回大会 3C06)では、メカノケミカル処理による低結晶性 VS_4 正極材料の合成とその電気化学特性について報告した[4]。現在、X 線全散乱や S K 端および V L 端 XAFS 測定を通じた構造解析を進めているが、更なる構造解析が必要である。本研究では、固体 NMR 分光法を用いて充放電に伴う低結晶性 VS_4 正極のリチウム及びバナジウムの局所構造変化解析を試みた。

２．実験

VS_4 結晶試料は V_2S_3 : S = 1 : 6 (モル比)の混合粉末を真空封管法で 400 °C で熱処理することで作製した。過剰な S は真空中で 200 °C の熱処理により除去した。低結晶性 VS_4 は、VS_4 結晶をメカノケミカル処理することで作製した。活物質、ケッチェンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを 59 : 29 : 12 (wt.%)の重量比で混合して正極合剤を作製し、対極には Li 箔、電解液は 1M $LiPF_6$ 溶液(EC : DMC = 1 : 1 v/v)を用いてコインセルを作製した。充放電評価はカットオフ電圧を 1.5–2.6 V として、30 °C で定電流モード(59.8 mA/g)で実施した。充放電過程において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。電極試料は DMC で洗浄し、固体 NMR 測定(^{7}Li, ^{51}V@14.1 T)に用いられた。さらにラミネートセルを用いたオペランド NMR 測定を実施し、充放電に伴う局所構造変化のその場観察を試みた。

３．結果および考察

小金井らによると、メカノケミカル処理した VS_4 試料(MM-VS_4)は非晶質に近い XRD プロファイルを示す[4]。図 1 に未使用電極及び満充放電解体試料の ^{51}V MAS NMR スペクトルを示す。未使用電極のスペクトルは 135 ppm に等方シフトを持つ。この値は VS_4 結晶に近く[5]、結晶と類似した局所構造(配位環境)を持つことを意味している。一方で満放電試料($Li_{\sim 5}VS_4$)では 1412 ppm に信号が生じることから、Li 挿入に伴って VS_4 四面体が形成されることが示唆された。満充電試料($Li_{\sim 0.5}VS_4$)では未使用電極に近いスペクトルを示すが、かなりブロードで信号強度が弱くなっている。このことは局所構造が充放電前と比べて強く乱れていることを意味する。当日は ^{7}Li MAS NMR 及びオペランド NMR の結果を含めて報告する。

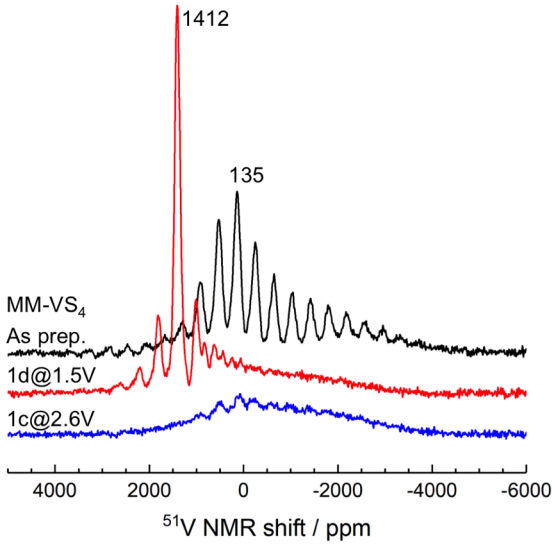


Fig.1 ^{51}V MAS NMR spectra of mechanically-milled (MM)-VS_4 electrodes during the lithiation/delithiation process.

(1) Takeuchi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1745 (2015)
(2) Sakuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 8796 (2017)
(3) Koganei *et al.*, *Solid State Ionics*, **323**, 32 (2018)
(4) 小金井寿人ら，電気化学会第 85 回大会要旨集, 3C06 (2018)
(5) Britto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8499 (2015)

＊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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション24（一般講演24）

2018年9月26日(水) 10:00 ～ 11:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2F05] リチウム電池用3DOMポリベンゾイミダゾールセパレータの作製および電気化学特性評価

○清水 雄斗[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

10:00 ～ 10:15

[2F06] 水系リチウム塩濃厚電解液の二価カチオン塩添加効果と電池適用

○近藤 慎司[1]、寺田 尚志[1]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学）

10:15 ～ 10:30

[2F07] グライムーマグネシウム塩錯体の低融点化と電気化学特性

○獨古 薫[1,2]、鈴木 聡真[1]、橋本 慧[1]、THOMAS Morgan L[1]、万代 俊彦[3]、都築 誠二[4]、渡邉 正義[1] （1. 横浜国立大学、2. 京都大学ESICB、3. 岩手大学、4. 産業技術総合研究所）

10:30 ～ 10:45

[2F08] Tetrahalogeno-ferrate(III)を錯アニオンとする溶媒和イオン液体の特性評価及び機能性電解質への応用

○検見崎 裕太[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1]、上野 和英[2] （1. 山口大学大学院、2. 横浜国立大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2E05

リチウム電池用 3DOM ポリベンゾイミダゾールセパレータの作製 および電気化学特性評価

○清水雄斗，金村聖志（首都大学東京）

Preparation and Characterization of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polybenzimidazaole Separator for Lithium Rechargeable Battery

Yuto Shimizu and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

近年、リチウム二次電池は電気自動車など大型機器への応用が進められており、更なる高容量化が求められている．リチウム金属は容量密度が高く（3861 mA h g^{-1}）、標準電極電位も低い（−3.045 V vs. SHE）ため、理想的な負極材料である．しかし、リチウム金属を二次電池に用いた場合、充電過程においてリチウム金属表面上に樹枝（デンドライト）状のリチウムが析出し、電池のサイクル性能や安全性が低下する．当研究室では、3 次元規則配列多孔構造（3DOM）を有するポリイミド膜を作製し、これをセパレータとすることで、リチウムデンドライトの析出を抑制できることを報告してきた [1,2]．本研究では、新規高分子材料としてポリベンゾイミダゾールを選択し、これも用いて 3DOM セパレータを作製し、リチウム二次電池への適合性について調査した。

２．実験

ポリベンゾイミダゾールと SiO_2 粒子（粒径：300 nm）を混合しスラリーを調製した．スラリーを基板上に塗工し、乾燥、フッ酸溶液に浸漬することで 3DOM-PBI セパレータを得た．このセパレータを用いて、Li/Li 対称セルを作製し、Li 溶解析出試験を行った。電解液には 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / ethylene carbonate、電流密度は 10 mA/cm^2 に設定した．

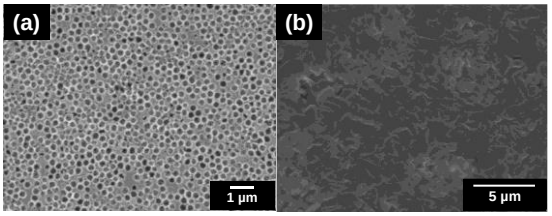


Fig. 1. SEM images of (a) surface of 3DOM-PBI separator (b) deposited Li after 10 cycle using 3DOM-PBI separator.

３．結果および考察

Fig. 1(a)に作製した 3DOM-PBI セパレータ表面の SEM 像を示す．球状で均一な大きさの細孔が観察された．また、表面の孔内部に無数の小さな孔が観察された．この小さな孔は、マクロ孔の間を連結している孔（連通孔）であると考えられる．3DOM-PBI セパレータを用いることで Li デンドライトの成長が抑制され､粒状 Li が析出した(Fig. 1 (b))．これは 3DOM 構造を有することで、電極表面の均一な電流分布を実現できたからだと考えられる．Fig. 2 に Li/Li 対称セルのサイクル特性を示す．500 サイクルを通して過電圧が約 50 mV となっており、安定にリチウムの溶解析出を繰り返していると考えられる．Fig. 3 に交流インピーダンス測定により得られたナイキストプロットを示す。サイクル増加に伴い抵抗値が減少した。これは初期サイクルにおいて表面の抵抗となっている皮膜が除去されたためである。当日は詳細な電気化学測定の結果を報告する予定である。

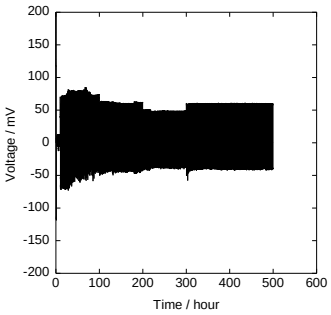


Fig. 2 Li dissolution / deposition test of the cell using 3DOM-PBI separator.

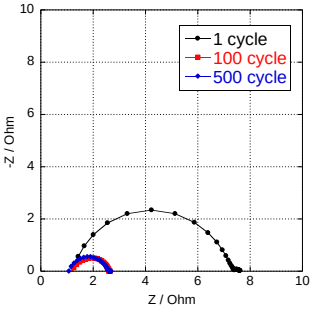


Fig. 3. Nyquist plot of the cell using 3DOM-PBI separator.

参考文献

(1) 笹島慶二 他，第 50 回電池討論会要旨集, p. 55 (2009).
(2) 笹島慶二 他，第 51 回電池討論会要旨集, p. 33 (2010).

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.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F06

水系リチウム塩濃厚電解液の二価カチオン塩添加効果と電池適用

○近藤 慎司[1], 野崎 永莉香[2], 寺田 尚志[1], Morgan L. Thomas[1], 上野 和英[1], 梅林 泰宏[2], 獨古 薫[1], 渡邉 正義[1]（横浜国大[1], 新潟大[2]）

Enhanced Electrochemical Stability of Molten Li Salt Hydrate Electrolytes by Addition of Divalent Cations
Shinji Kondou,[1] Erika Nozaki,[2] Shoshi Terada,[1] Morgan L. Thomas,[1] Kazuhide Ueno,[1] Yasuhiro Umebayashi,[2] Kaoru Dokko,[1] Masayoshi Watanabe (Yokohama National. Univ.,[1] Niigata Univ.[2])

１．目的

Li イオン二次電池の電解液の溶媒に水を用いることが出来れば、安全性の向上、高いイオン導電率による高出力化、低コスト化などが期待される。近年、ある種の Li 塩を水に高濃度に溶解させた濃厚電解液が、高い酸化・還元安定性を発現することが報告されている[1,2]。本研究では、リチウム塩濃厚電解液に Mg 塩、Ca 塩を添加し、これが電解液の物理化学特性および電気化学特性に及ぼす影響について検討した。

２．実験

モル比で Li[TFSA]:H_2O=1:2.6 (Li salt molten hydrate, **LH**)、Li[TFSA]:Mg[TFSA]$_2$:H_2O=1:0.03:2.6 (Li-Mg binary salt hydrate, **LMH**)および Li[TFSA]:Ca[TFSA]$_2$:H_2O=1:0.05:2.6 (Li-Ca binary salt hydrate, **LCH**)を混合し、電解液を得た。作用極に Al 電極、対極に Pt コイル、参照極に Ag/AgCl 線を KCl 飽和水溶液内に浸したものを用いた三極式ビーカーセルを作製し、掃引速度 1 mV s^{-1}、30 ºC でリニアースイープボルタンメトリー (LSV)を行い、電解液の還元安定性を調査した。還元分解物を調べるために、作用極に Al 箔を用いて、掃引速度 1 mV s^{-1} で−1.4 V (in LH), −1.8 V (in LMH and LCH) vs. Ag/AgCl まで掃引し、その電位で 16 時間保持した後、Al 作用極上の分解析出物の表面を XPS で分析した。

３．結果および考察

Fig. 1 に **LH**, **LMH**, **LCH** 電解液中で Al 電極を作用電極に用い、電位を卑に掃引した際の LSV の結果を示す。**LH** 電解液中では−1.5 V vs. Ag/AgCl 付近で還元電流が流れ始めるが、その電解液に Mg[TFSA]$_2$ および Ca[TFSA]$_2$ を添加した **LMH**, **LCH** 電解液中では、還元電流が流れ始める電位が 1 V 以上卑にシフトし、電解液の還元安定性が大きく向上した。

Fig. 2 に **LH**, **LMH**, **LCH** 電解液中における電極上の還元分解物を XPS で分析した結果を示す。Li[TFSA] 飽和水溶液において、[TFSA]$^-$の分解物である LiF が水の還元分解を抑制していると報告されているが [1]、Mg[TFSA]$_2$ および Ca[TFSA]$_2$ を添加した系では、LiF のピークは現れず、Mg[TFSA]$_2$ を添加した系では MgF_2 が検出され、Ca[TFSA]$_2$ を添加した系では CaF_2 および $CaCO_3$ が検出された。MgF_2、CaF_2 および $CaCO_3$ の水への溶解度は LiF と比べ、2〜3 桁小さく [3]、それらが電極表面に存在することで、電極上での水の還元分解を抑制し、大きく還元安定性が向上したと示唆された。発表当日は、ATR-IR、蒸気圧測定による水の配位状態の変化、三極式充放電試験による LCO, LTO 電極の適用についても報告する。

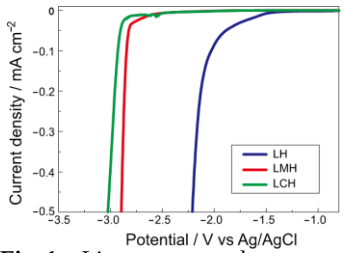


Fig. 1 Linear sweep voltammograms on Al electrode in LH, LMH, and LCH at scan rate of 1 mV s^{-1}.

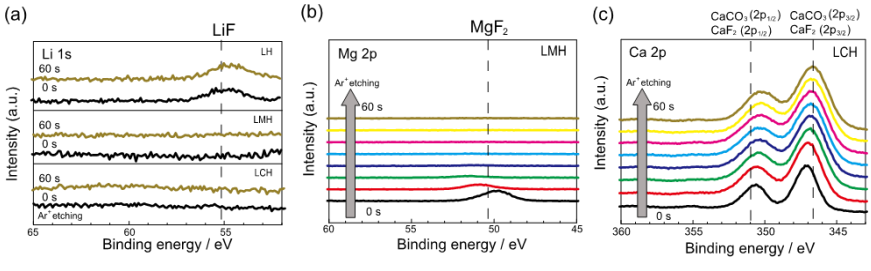


Fig. 2 XPS spectra of Al electrodes after the cathodic polarization for (a) Li 1s in LH, LMH, and LCH, (b) Mg 2p in LMH, (c) Ca 2p in LCH.

４．参考文献

1) L.Suo *et al.*, *Science*, **350**, 938-943 (2015).
2) Y.Yamada *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
3) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press: 1992.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F07

グライムーマグネシウム塩錯体の低融点化と電気化学特性

○獨古 薫[1,2]、鈴木 聡真[1]、橋本 慧[1]、Morgan L. THOMAS[1]、万代 俊彦[3]、都築 誠二[4]、渡邉 正義[1]
（横浜国大院工[1]，京大 ESICB[2]，岩手大学[3]，産総研[4]）
Glyme-Magnesium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Complex Electrolytes for Mg Batteries
Kaoru Dokko,[1,2] Soma Suzuki,[1] Morgan L. Thomas,[1] Toshihiko Mandai,[3] Seiji Tsuzuki,[4] Masayoshi Watanabe [1]
(Yokohama National Univ.,[1] Kyoto Univ.,[2] Iwate Univ.,[3] AIST [4])

１．目的

マグネシウム二次電池の研究開発が近年活発に行われているが、広い温度範囲で作動が可能な高電圧電池を実現するためには、新規な電解液の開発が必要である。本研究では、グライム類とマグネシウム塩から成る室温で溶融した錯体を調製し、その基礎物性と電気化学特性について評価した結果を報告する。

２．実験

グライム類と $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ ($Mg[TFSA]_2$)をモル比 1:1 で混合して錯体を調製した。本研究では、グライムにはトリグライム（G3）、テトラグライム（G4）、ペンタグライム（G5）を用いた。また、グライム分子の片末端のメチル基をエチル基やブチル基で置換した非対称グライム（**Figure 1**）を用いることで、錯体の融点を低下させることを試みた。

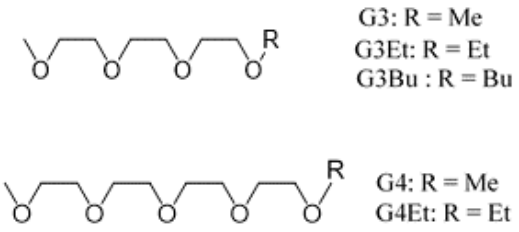


Figure 1. Chemical structures of G3, G3Et, G3Bu. G4 and G4Et.

３．結果および考察

調製した錯体の示差走査熱量測定（DSC）を行った結果、$[Mg(G3)][TFSA]_2$, $[Mg(G4)][TFSA]_2$, $[Mg(G5)][TFSA]_2$ の融点はそれぞれ 70 °C, 138 °C, 141 °C であり、$[Mg(G3)][TFSA]_2$ の融点が最も低いことが分かった[1-3]。次に、これらの錯体の結晶構造を単結晶 X 線構造解析により解析した結果を **Figure 2** に示す。いずれの錯体においても Mg^{2+}カチオンに対してグライム分子が 1 : 1 で配位した構造となっていることが分かった。また、TFSA アニオンも Mg^{2+}に配位しているが分かった。

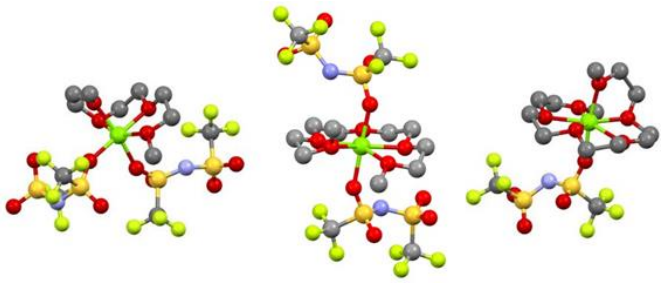


Figure 2. Crystal structures of $[Mg(G3)][TFSA]_2$ (left), $[Mg(G4)][TFSA]_2$ (middle) and $[Mg(G5)][TFSA]^+$ (right).

次に、非対称グライムを用いることで錯体の融点低下を試みた。非対称グライムと $Mg[TFSA]_2$ の等モル錯体の DSC 曲線を **Figure 3** に示す。グライムの片末端のアルキル鎖長を長くするにしたがって融点が低下することが分かった[3]。$[Mg(G3Bu)][TFSA]_2$ は融点を示さず、ガラス転移点のみを示し、室温で液体状態となった。これらの錯体の熱安定性を熱重量分析（TG）にて評価したところ、いずれの錯体も 240 °C 程度まで重量減少が観測されず、良好な熱安定を有していることが確認された。最後に、$[Mg(G3Bu)][TFSA]_2$ を電解液として電気化学測定を行ったところ、Mg の析出・溶解が可能であり、酸化安定性も良好で、5V 程度の電位窓を有していることが分かった[3]。

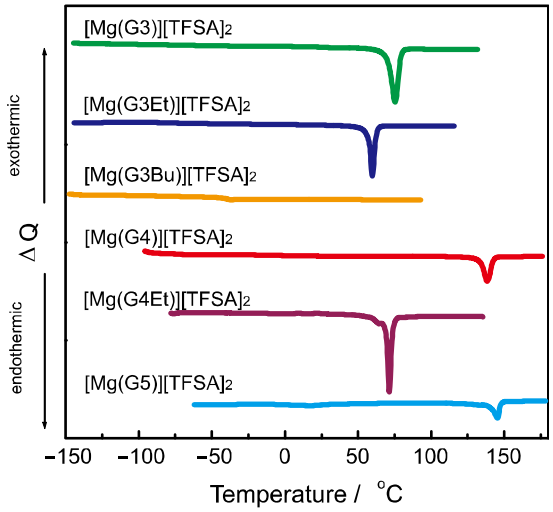


Figure 3. DSC thermograms of $[Mg(glyme)][TFSA]_2$.

参考文献

(1) S. Terada et al., *J. Phys. Chem. C*, **120**, 1353 (2016).
(2) S. Tsuzuki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 1826 (2017).
(3) K. Hashimoto et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 7998 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F08

Tetrahalogeno-ferrate(III)を錯アニオンとする溶媒和イオン液体の特性評価及び機能性電解質への応用

○検見崎裕太[1]，片山祐[1]，堤宏守[1]，上野和英[2]（山口大学大学院[1]，横浜国立大学[2]）

Bifunctional Solvate Ionic Liquids as a Safely Catholyte for Lithium Secondary Battery
Yuta Kemmizaki,[1] Yu Katayama,[1] Hiromori Tsutsumi,[1] and Kazuhide Ueno[2]
(Yamaguchi Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

近年イオン液体(ILs)の二次電池電解液への応用に向けた研究が盛んに行われている[1,2]。 これは、ILs の高い熱安定性や優れた電気化学特性に注目したものである。これまでに我々は長寿命な錯イオンを構成成分とする溶媒和イオン液体[3] (SILs)の錯アニオンに酸化還元特性を付与させた新規 SILs[Li(G3)][$FeBr_4$]の調製に成功した[4,5]。 [Li(G3)][$FeBr_4$]は優れた酸化還元特性を示したものの、室温で固体状態であり、二次電池のカソライトとして用いた際の低いエネルギー密度が課題であった。そこで本研究では、酸化還元特性を付与させた新規 SILs の低融点かつ高エネルギー密度を有するカソライトとしての応用を目指し、錯カチオン構造が非対称で錯アニオンの分子量が小さい[Li(G3Bu)][$FeCl_4$]を調製し、その基礎物性と電気化学特性の評価を行った。

２．実験

LiCl と $FeCl_3$ を Ar 雰囲気下で等モル比となるように秤量後、100 °C オイルバス中で加熱攪拌し、$LiFeCl_4$ を調製した。その後 $LiFeCl_4$ に Triethylene glycol butyl methyl ether (G3Bu)を等モル比加え 100 °C で加熱攪拌することで[Li(G3Bu)][$FeCl_4$]を得た。得られた SILs の融点を評価するために示差走査熱量(DSC)測定を行った。この時 Ar 雰囲気中で 5–15 mg の SILs を Al パン内に密封し、–100 °C から 100 °C の温度範囲で測定を行った。また、二次電池カソライトとしての特性評価のため充放電試験を行った。充放電試験についてはレート 0.2 C とし、30 °C で SILs を液体状態で測定するために [Li(G3Bu)][TFSA]を適量加えたものを測定用電解液とした。

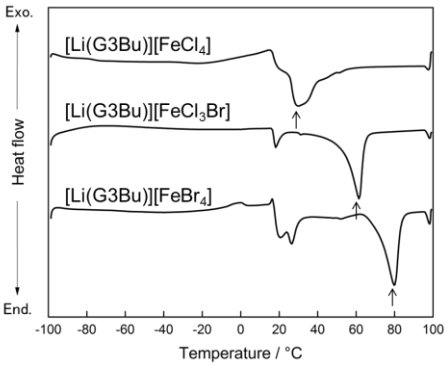


Fig. 1 DSC curves of [Li(G3Bu)][FeX] (X = Br_4 or Cl_3Br, or Cl_4).

３．結果および考察

Fig. 1 に [Li(G3Bu)][FeX], (X = Br_4, Cl_3Br, Cl_4)の DSC 曲線を示す。錯アニオン構造の分子量が小さくなるに伴い、融点が低下していることが分かる。最も低い融点を示した SILs は[Li(G3Bu)][$FeCl_4$]であり、室温で半固体状態であった。これは、錯カチオン構造が非対称であることに加え、イオン半径が小さな錯アニオンを選択した際にカチオン–アニオン間相互作用が弱まったためであると考えられる。

Fig. 2 にカソライトとして[Li(G3Bu)][$FeCl_4$]を用いた際の充放電曲線を示す。1 サイクル目の放電容量は低い値であったが、2 サイクル目以降は理論容量(63.1 mAh g^{-1})の約 60 %と比較的高い値を維持した。クーロン効率についても高い値(50 サイクル後に約 100 %)を示した。これはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスにより、レドックスシャトルを物理的に抑制したことに加え、Fe の酸化還元反応の高い可逆性によるものと考えられる。

以上の結果から、非対称構造を持つ錯カチオンと、分子量の小さな錯アニオンから成る[Li(G3Bu)][$FeCl_4$]は予想通り低い融点と優れた酸化還元特性を併せ持った SILs であることが明らかとなった。

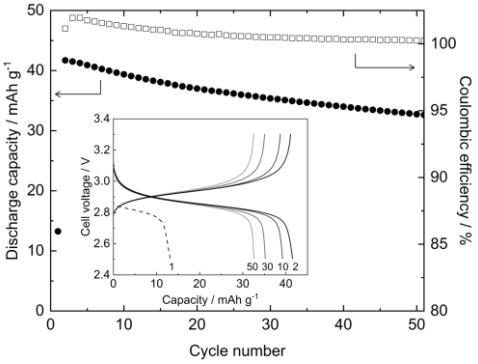


Fig. 2 Cycle dependence of discharge capacity and Coulombic efficiency of the Li | [Li(G3Bu)][TFSA] | LICGC | [Li(G3Bu)][$FeCl_4$] : [Li(G3Bu)][TFSA] = 5 : 95 | C, at 30 °C. (0.2 C) Inset : Representative charge/discharge curves.

４．参考文献

[1] K. Takechi, Y. Kato, Y. Hase, *Adv. Mater.*, **27**, 2501-2506 (2015). [2] L. Xue, T. G. Tucker, C. A. Angell, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500271 (2015). [3] C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.*, **154** , 9 (2012). [4] K. Ueno, *Electrochemistry*, **84**, 676 (2016). [5] Y. Kemmizaki, H. Tsutsumi, K. Ueno, *Electrochemistry*, **86**, 46-51 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション25（一般講演25）

2018年9月26日(水) 11:00 ～ 12:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2F09] グライム系電解液における置換ボレート塩の添加効果

○清水 杏弥[1]、嵯峨根 史洋[1]、昆野 昭則[1]、金村 聖志[2] （1. 静岡大学、2. 首都大学東京）

11:00 ～ 11:15

[2F10] 水晶振動子マイクロバランス（ QCM）を用いた電解液等の微量試料の新規粘度測定法

近藤 充洋[1]、林 良和[1]、○田中 康隆[1] （1. 静岡大学）

11:15 ～ 11:30

[2F11] ボロキシン骨格を有する超分子電解質の合成と評価（ IV） -イオン伝導度に及ぼすイオン液体の効果-

○上宮 瑞央[1]、竹岡　裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] （1. 上智大学大学院）

11:30 ～ 11:45

[2F12] 新規有機イオン性柔粘性結晶の合成と電解質としての評価(IV) -諸特性に及ぼす Li塩の効果-

○山口 駿[1]、山田 大雅[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] （1. 上智大学大学院）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2F09

グライム系電解液における置換ボレート塩の添加効果

○清水 杏弥[1]，嵯峨根 史洋[1]，昆野 昭則[1]，金村 聖志[2]（静岡大[1]，首都大[2]）

Effect of borate-based additives on the electrode reactions for Mg batteries.
Kyoya Shimizu,[1] Fumihiro Sagane,[1] Akinori Konno,[1] and Kiyoshi Kanamura[2]
(Shizuoka Univ.[1], Tokyo Metropolitan Univ.[2])

１．目的

Mg 金属は Li 金属と比較し、単位体積あたりの電気量が大きく、資源的に豊富であることから、マグネシウム二次電池はリチウムイオン二次電池の代替となる新規二次電池の候補として期待されている。金属 Mg を可逆的に析出溶解可能な電解液として、$Mg(N(CF_3SO_2)_2)_2$ ($Mg(TFSA)_2$)をグライム系溶媒に溶解させたものが知られているが、クーロン効率の低さ、過電圧の大きさといった問題点が存在している。この問題の解決のために注目されたのが $Mg(BH_4)_2$ である。添加剤として $Mg(BH_4)_2$ を用いることでクーロン効率の向上と過電圧の低減が確認されている一方、耐酸化性が約+2.0 V vs. Mg^{2+}/Mg と低く、電池の高電圧化を阻害する。これまで B-H 結合の一部を置換することで耐酸化性の向上が報告されているが[1]、B-H 結合は本質的に還元能力があるため、その存在自体が酸化物正極に悪影響を及ぼすことが懸念される。そこで本発表では、BH_4^-の置換体を合成し、グライム系電解液に添加した際の Mg 負極材料の改善効果と正極への影響を調べた結果について報告する。

２．実験

$Mg(BH_4)_2$ とフェノール(PhOH)を THF 溶媒中で反応させることにより、フェノール置換ボレート塩 $Mg(BH_{4-x}OPh_x)_2$ (x:1~3)を得た。作製したボレート塩を 0.5 mol dm^{-3} $Mg(TFSA)_2$/diglyme に添加し、電解液とした。作用極として Pt 板、対極に Mg、参照極に Ag^+/Ag (2.5 V vs.Mg^{2+}/Mg)とした三電極セルを構築し、置換ボレート塩が Mg 析出溶解挙動に及ぼす影響を調べた。電気化学測定にはサイクリックボルタンメトリーを走査範囲-4~0 V で行った。また、電解液の耐酸化性はリニアスイープボルタンメトリーにて行った。

酸化物正極として Co_3O_4 薄膜をゾルーゲル法により作製し、置換ボレート塩が及ぼす影響を同様の三電極セルにより調べた。

３．結果および考察

置換ボレート塩 $Mg(BH_{4-x}OPh_x)_2$ (x:1~3)は置換量によらずいずれも固体であった。Figure 1 に x=3 の試料を添加剤とした際の Mg 析出溶解挙動を示す。添加剤を用いない場合、Mg 析出に約 0.7 V の過電圧が必要となるだけでなく、Mg 溶解の酸化電流はほぼ認められなかった。これに対しボレート塩を添加した系では析出過電圧が 0.5 V 程度に低減しただけでなく、Mg 溶解に起因する酸化電流も 0.2 V 程度の低過電圧で認められた。また、この電解液の耐酸化性は 3.0 V (vs.Mg^{2+}/Mg)以上であることが確認され、過去の報告とよい一致を示した。

置換ボレートが Co_3O_4 電極へ及ぼす影響については当日報告する。

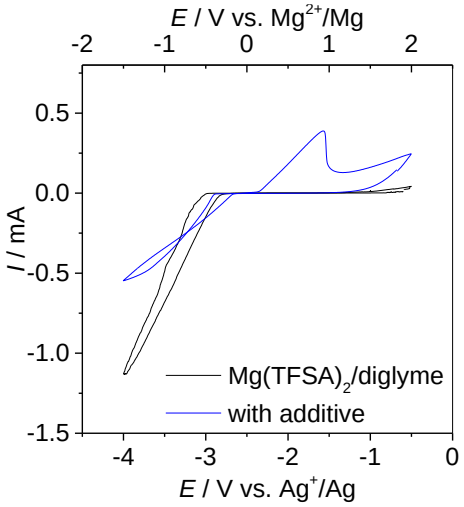


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Pt in $Mg(TFSA)_2$/diglyme with and without additives.

参考文献

[1] Hebié, S.; Ngo, H. P. K.; Leprêtre, J.–C.; Iojoiu, C.; Cointeaux, L.; Berthelot, R.; and Alloin, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2017), **9**, 28377−28385.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F10

水晶振動子マイクロバランス(QCM)を用いた電解液等の微量試料の新規粘度測定法

○近藤充洋，林良和，田中康隆（静岡大）

A novel viscometry for trace amounts of electrolytes with quartz crystal microbalance (QCM)

Mitsuhiro KONDO, Yoshikazu HAYASHI, and Yasutaka TANAKA (Shizuoka University)

1．目的

液体電解質のイオン伝導率は，リチウムイオン電池の充放電速度に直接関係するため，測定は必須とされる．イオン伝導率は粘度に大きく依存しており，粘度が低いほどイオン伝導率は高くなる．微量の試料で粘度を簡便に測定できれば，高速充放電に好ましいイオン伝導率を持つ液体電解質を迅速に探索できる．

水晶振動子マイクロバランス（QCM）は，水晶振動子上に微量の試料を接触させた際，共振周波数（Δf）と共振抵抗（ΔR）が測定値として得られ，Δf から試料のナノグラムスケールの重量算出が可能である。一方，ΔR は粘度と関連づけられることから，ΔR を用いた微量試料の簡便な新規粘度測定法の開発をみた．

2．実験

規定の重量モル濃度（mol/kg）の液体電解質を調整した．$LiPF_6$ と $LiBF_4$ を電解質支持塩として，炭酸エチレン（EC），炭酸エチルメチル（EMC），炭酸プロピレン（PC）を電解質溶媒として用いた．イオン伝導率の測定は東洋二極セルを用いて恒温槽内で行った．QCM 法による粘度測定は，温度制御可能なグローブボックス内で行った．イオン伝導率および粘度測定は 0 °C, 30 °C, 50 °C, 80 °C の温度で測定した．下式に示した ΔR と $\Delta\eta$ の関係より，未知試料において ΔR, ρ_l 以外は定数であり，ΔR と ρ_l を求めることで粘度算出が可能である．ΔR を QCM（試料量: 15 μL）により，ρ_l を密度計（試料量: 500 μL）によって求め粘度算出を試みた．下式中の，A = 19.634 mm², K = 2.118, f_0 = 9.0 × 10⁶ Hz とした．

$$\Delta R = \frac{A}{K^2}\sqrt{2\pi f_0 \rho_l \Delta\eta}$$

ΔR: 共振抵抗変化，A: 水晶板の表面積，K: 電気機械結合定数，
f_0: 水晶の共振周波数，ρ_l: 溶液の密度，$\Delta\eta$: 溶液の粘性変化

3．結果および考察

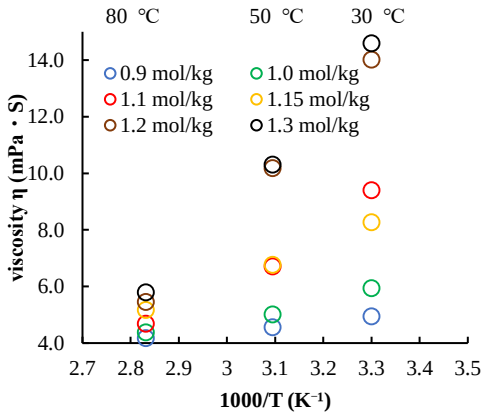


Fig. 1 The relations of molar concentrations of $LiPF_6$ electrolytes in EC/EMC (= 1/1 vol.) and viscosity obtained with QCM at given temperature.

発表者らはすでに，既存の市販粘度計と QCM 法が雰囲気制御した環境下では，ほぼ同一の粘度を示すことを確認している．[1] **Fig. 1** に QCM 法による液体電解質（$LiPF_6$ in EC/EMC (= 1/1 vol.) ）の，任意重量モル濃度と温度における粘度測定の結果を示す．液体電解質の重量モル濃度が高くなると粘度は上昇，温度が高くなるにつれて粘度は低下していること等，一般的にいわれる濃度/粘度, 温度/粘度の関係をよく再現している．同一の重量モル濃度と温度範囲におけるイオン伝導率は，どの温度でも 1.15 mol/kg 程度をピークとして，これより高い，あるいは低い濃度ではイオン伝導率は低下する．$\sigma = nev$（σ: イオン伝導率，n: 荷電粒子数，e: 荷電粒子の電荷，v: 荷電粒子の移動速度（流動性））の関係もよく再現している．以上の点から，QCM 法は微量試料に対する有効な新規粘度測定法であるといえる．

(1) 林，田中，久保野，第 57 回電池討論会要旨集, 2E17, 309 頁 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F11

ボロキシン骨格を有する超分子電解質の合成と評価（IV）
-イオン伝導度に及ぼすイオン液体の効果-

○上宮瑞央，竹岡裕子，陸川政弘，藤田正博（上智大理工）

Synthesis and evaluation of supramolecular electrolytes with boroxine skeleton (IV)
-Effect of ionic liquids on ionic conductivity-

Tamao Uemiya, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, and Masahiro Yoshizawa-Fujita (Sophia Univ.)

１．目的

両末端にアミノ基を有するポリエーテル誘導体 Jeffamine® (ED-2003)とボロキシン環を有する 2 次元高分子を組み合わせた超分子電解質（SME）を合成し、電気化学特性を調査した [1]。SME のイオン伝導度は、室温において 10^{-5} S cm^{-1} 程度であり、高分子固体電解質として比較的高い値を示した。Li イオン輸率は従来のポリエーテル系電解質と同程度であった。本研究では、SME のイオン伝導性を向上させるため、イオン液体（IL）を複合化した。優れた電気化学特性を示すイオン液体を SME に所定量添加し、それらの熱的、電気化学的特性を評価した。

２．実験

(1) ボロキシン骨格を有する超分子電解質 SME の合成
1,4-Benzenediboronic acid (BDBA)と Jeffamine を 3:1 の物質量比で混合し、BDBA の濃度が 0.25 mol L^{-1} となるように 1,3,5-mesitylene/1,4-dioxane (1:1 v/v)を加え、加熱撹拌することで SME を合成した。SME の構成成分である COF-1 と Jeffamine を図 1 に示す。(2)IL を添加した IL/SME/LiTFSA 複合体の作製 Ar 雰囲気下のグローブボックス中で SME 中のエチレンオキシド(EO)ユニットと lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA)の比が [Li]/[EO] = 0.17 となるよう混合した。その後、IL と SME/LiTFSA の質量比が 1:1、1:2 となるよう混合した。使用した Li 塩と IL を図 1 に示す。(3) 評価 熱重量示差熱分析(TG-DTA)、示差走査熱量分析(DSC)、イオン伝導度測定を行った。

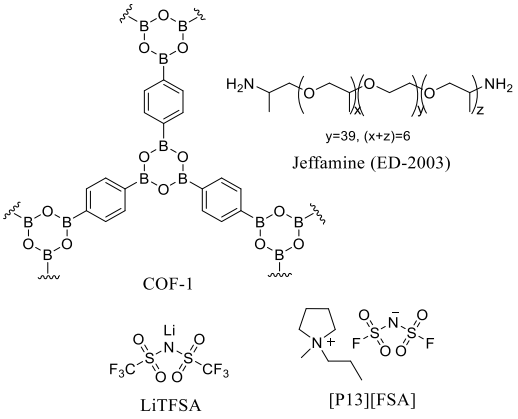


Fig. 1. Structures of COF-1, Jeffamine, LiTFSA, and [P13][FSA].

３．結果および考察

TG 測定の結果、SME/LiTFSA と[P13][FSA]の熱重量減少開始温度（T_d）は、それぞれ 310 と 327 ºC であった。SME/LiTFSA/IL の T_d は 173 ºC であった。DSC 測定の結果、SME/LiTFSA は–29ºC にガラス転移温度のみを示し、[P13][FSA]は–11 ºC に融点（T_m）のみを示した。SME/LiTFSA/IL は 52 ºC に T_m を示し、室温において固体状態であった。SME/LiTFSA の T_m は観測されなかったため、IL が SME/LiTFSA の結晶化を促進したものと推察される。図 2 に各複合体のイオン伝導度のアレニウスプロットを示す。SME/LiTFSA/IL のイオン伝導度は、25ºC において 4.6×10^{-4} S cm^{-1} であり、固体電解質としては比較的高い値を示すことがわかった。80 ºC 以上の温度領域において、SME/LiTFSA と SME/LiTFSA/IL のイオン伝導度は同等であった。一方、SME/LiTFSA/IL は、–40 ºC の低温領域でもイオン伝導度が急激に低下せず、比較的高い値を保持した。SME/LiTFSA/IL のイオン伝導度の温度依存性の傾きは IL/LiTFSA と同等であり、IL を含侵させることにより低温領域のイオン伝導度が向上することがわかった。

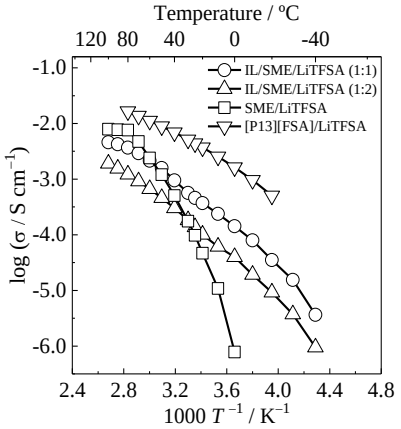


Fig. 2. Arrhenius plots of ionic conductivities for various electrolytes.

４．References

1) 上宮瑞央，石井順，竹岡裕子，陸川政弘，藤田正博、電気化学会第 85 回大会、PS-63 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F12

新規有機イオン性柔粘性結晶の合成と電解質としての評価(IV)
-諸特性に及ぼすLi塩の効果-

○山口駿，竹岡裕子，陸川政弘，藤田正博（上智大理工）

Synthesis of novel organic ionic plastic crystals and evaluation as electrolytes (IV)
-Effect of Li salt on properties -
Shun Yamaguchi, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa,
and Masahiro Yoshizawa-Fujita (Sophia Univ.)

１．目的

有機イオン性柔粘性結晶(OIPC)は可塑性を有する柔らかい結晶であり、比較的高いイオン伝導度を示すことから新規固体電解質としての応用が期待される[1)]。しかし、物性を向上させるためのOIPCの明確な分子設計指針はないのが現状である。当研究室では、これまでにピロリジニウムカチオンと種々のアニオンを組み合わせたOIPCを合成し、アニオン種がOIPCの物性に与える影響を調査してきた。本研究では熱特性、イオン伝導性に優れた性質を有する2種のOIPCに所定量のLi塩を添加したOIPC/Li複合体を作製し、Li塩添加がOIPCの熱特性、イオン伝導性及び結晶構造に及ぼす効果を調査した。

２．実験

(1) OIPC/Li塩複合体の作製 *N*-Methylpyrrolidineとiodoethaneの四級化反応により前駆体である有機塩を合成し、アニオン交換反応を行うことで各種OIPCを合成した(図1)。Ar雰囲気下のグローブボックス内において、OIPCに所定量のLi塩を添加し、OIPC/Li塩複合体を作製した。(2)評価 各OIPC/Li複合体の熱分析を行い、熱物性の評価を行った。様々なLi塩濃度のOIPC/Li塩複合体を用いて、各温度におけるインピーダンス測定を行った。温調XRD測定によりOIPC/Li塩複合体の結晶構造を調査した。

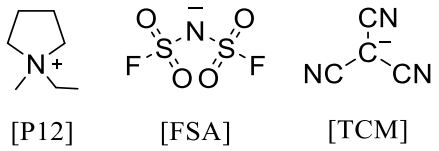


Fig. 1. Chemical structures of [P12]-based OIPCs with various anion species.

３．結果および考察

熱重量測定の結果より、各OIPC/Li塩複合体の5%重量減少開始温度は、未添加のOIPCと同等であり、熱安定性に与えるLi塩の影響は小さいことがわかった。示差走査熱量測定の結果、*N*-ethyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P12][FSA])はLi塩濃度の増加に伴う融点の減少が観測されたのに対し、*N*-ethyl-*N*-methylpyrrolidinium tricyanomethanide ([P12][TCM])はLi塩濃度の増加に伴う融点の変化は観測されなかった。各OIPC/Li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。[P12][FSA]、[P12][TCM]に15mol%のLi塩を添加した複合体は室温においてそれぞれ1.8×10^{-4}、1.1×10^{-4} S cm^{-1}のイオン伝導度を示した。[P12][FSA]/LiFSAはLi塩濃度を5mol%から15mol%に増加させることでイオン伝導度が上昇したのに対し、[P12][TCM]/LiTCMはLi塩濃度によらずイオン伝導度は同等であった。Li塩を15mol%添加した各複合体の活性化エネルギーは、それぞれ12.2, 32.8 kJ mol^{-1}であり、FSAアニオンを有するOIPCは広い温度領域において高いイオン伝導度を示すことがわかった。

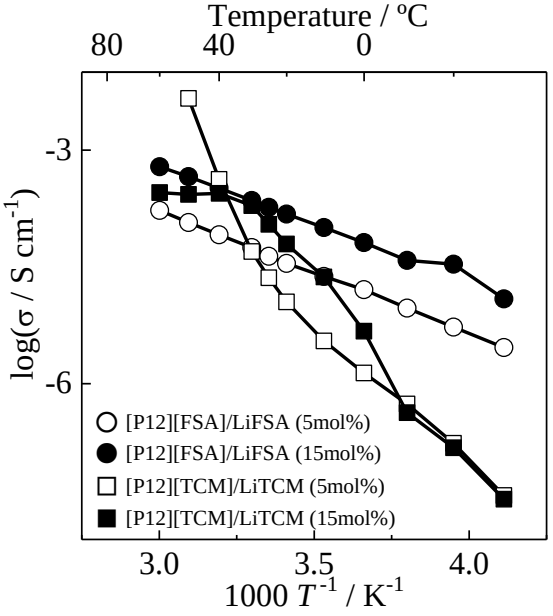


Fig. 2. Arrhenius plots of ionic conductivities for OIPC/Li composites.

４．References

1) M. Forsyth, F. Chen, L. A. O'Dell, K. Romanenko, *Solid State Ionics*, **288**, 160 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション26（一般講演26）

2018年9月26日(水) 13:00 ～ 14:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2F13] 5V級 Liイオン二次電池に向けた新規イミダゾリウム系イオン液体の設計

○本多 礼於那[1]、柿部 剛史[1]、中村 龍哉[1]、岸 肇[1] （1. 兵庫県立大学）

13:00 ～ 13:15

[2F14] 水溶液系イオン交換法による Li4SnS4-Li3SbS4系リチウムイオン伝導体の調製と特性評価

○小久保 拓実[1]、松田 麗子[1]、Nguyen Huu Huy Phuc[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

13:15 ～ 13:30

[2F15] 液相加振法によって調製した Li_2S-P_2S_5-LiI系固体電解質の乾燥条件と導電率

○山本 常春[1]、Nguyen Huu Huy Phuc[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

13:30 ～ 13:45

[2F16] Fe-P-S正極を用いた全固体リチウム二次電池の充放電特性

○小林 美咲[1]、藤井 雄太[1]、ロゼローナバロ ナタリー カロリーナ[2]、三浦 章[2]、忠永 清治[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2F13

5V 級 Li イオン二次電池に向けた新規イミダゾリウム系イオン液体の設計

○本多 礼於那，柿部 剛史*，中村 龍哉，岸 肇（兵庫県立大）

Design of New Imidazolium type Ionic Liquid for 5V class Li-ion Secondary Battery

Reona Honda, Takeshi Kakibe*, Tatsuya Nakamura, and Hajime Kishi (Univirsity of Hyogo)

１．目的

現在、Li イオン二次電池の電解液には有機溶媒が用いられており、揮発性や可燃性の点から、安全性が疑問視されている。これらの問題点を解決しうる材料として、難揮発性で広い電気化学安定性を有するイオン液体(IL)が注目されている。しかしながら、電位勾配下では Li イオンのみならず、IL を構成するイオン自身も正極、負極に挿入されるという報告もある[1,2]。そこで本研究では IL を構成するイオンの電極材料への不可逆的な挿入を抑制し、サイクル特性に優れた効率的な Li イオン輸送を達成するためのイオン構造の設計を行った。さらに合成した IL を用いて Li イオン二次電池を作成し、その評価を行った。

２．実験

Fig. 1 に示した 5 種類の IL 及び Li 塩として LiFSI を添加した電解液についてイオン伝導度、及び電気化学安定性を評価した。また、正極に $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$(NMC)、負極に $Li_4Ti_5O_{12}$(LTO)、セパレータにはセルロース不織布を用いてコイン型電池セルを作成し、充放電試験を行った。

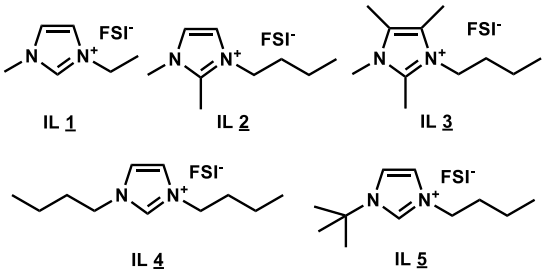


Fig. 1 Chemical structure of synthesized ILs.

３．結果および考察

Fig. 2 に合成した IL の Li/Li^+基準の電気化学安定性を示す。IL カチオンのメチル基置換数の増加に伴い、IL の還元側の電気化学安定性は向上した。これは電子供与性のメチル基の修飾により、イミダゾリウム環の電子密度が増加したためであると考えられる。さらに、より電子供与性の高い *t*-ブチル基を修飾した IL5 は 0.27V－5.23V(vs Li/Li^+)と、広い電位窓を示した。

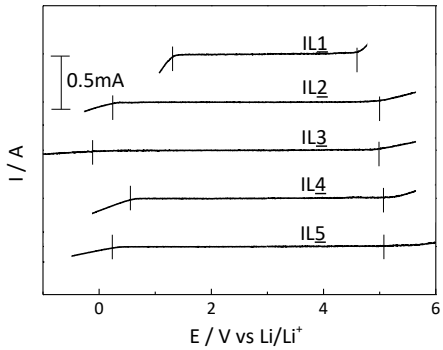


Fig. 2 Liner sweep voltagrams of GC in the synthesized ILs. Scan rate was 50mV/sec.

合成した IL からなる電解液を用いた電池セルの放電容量を Fig. 3 に示す。IL2 及び IL3 は IL1 と比較して高い放電容量を示した。これは平面構造であるイミダゾリウムカチオンへのメチル基の置換度に伴って、カチオン構造の立体性が高まったことで、イミダゾリウムカチオンの NMC への不可逆な挿入が抑制され、Li イオンの挿入・脱離が効率的に行われたためであると考えられる。しかし、その放電容量はサイクル数に伴い低下した。一方で、IL5 では放電容量が増加しただけでなく、サイクル数に伴う放電容量の低下はほとんど見られず、クーロン効率も 98%以上を保持した。これは嵩高い構造である *t*-ブチル基を導入したことにより、イミダゾリウムカチオンの NMC への挿入が高いレベルで抑制されたためであると考えられる。またカットオフ電位を 3.05V にした系では、初期放電容量は理論容量の 90.5%を示し、NMC-LTO セルにおいて効率的な充放電を示すことが明らかになった。

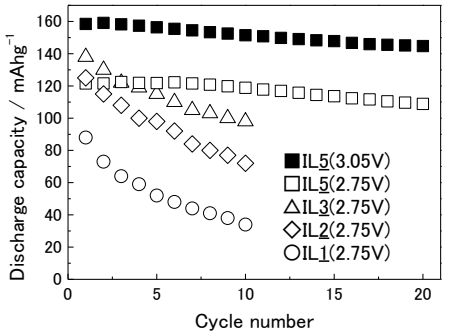


Fig. 3 The relationship between cycle number and discharge capacity using IL electrolytes containing IL1(○), IL2(◇), IL3(△), and IL5(□, ■). Cut off potential; 1.00V to 2.75V(○,◇,△,□) or 1.00V to 3.05V.

(1) R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L73 (1994).
(2) R. T. Carlin, J. Fuller, W. K. Kuhn, M. J. Lysaght, and P. C. Trulove, *J. Appl. Electrochem* **26**,1147 (1996).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F14

水溶液系イオン交換法による Li_4SnS_4-Li_3SbS_4 系リチウムイオン伝導体の調製と特性評価

○小久保拓実，松田麗子, Nguyen Huu Huy Phuc，武藤浩行，松田厚範 (豊橋技術科学大学)

Characterization of Li_4SnS_4-Li_3SbS_4 lithium ion conductor by aqueous-ion-exchange method

Takumi Kokubo, Reiko Matsuda, Nguyen Huu Huy Phuc, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda
(Toyohashi University of Technology)

１．目的

現在、リチウムイオン二次電池に用いられている有機電解液を、難燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体リチウムイオン二次電池の研究が広く行われている。有力な固体電解質として硫化物系固体電解質が挙げられ、有機電解液に匹敵する高 Li イオン伝導性を示すが、大気に不安定であることが知られている。近年、同じ硫化物系でありながら大気安定性を示す Li_4SnS_4 固体電解質を固相合成法によって調製可能であることが報告された[1,2]。当研究室では、全プロセスを水溶媒中で行うことで、低コスト化が見込める新規調製方法であるイオン交換法により、Li_4SnS_4 固体電解質を調製できることを報告している[3]。また、Li_4SnS_4-Li_3AsS_4 系固体電解質が高い大気安定性と非常に高い Li イオン伝導性を示すことが報告されている[4]。そこで本研究では、水溶液系イオン交換法により Li_4SnS_4, Li_3SbS_4 固体電解質を調製し、これらを出発物質として水溶液から Li_4SnS_4-Li_3SbS_4 系固体電解質を作製し、特性評価を行った。

２．実験

出発物質である Na_2S および SnS_2 をモル比で 2:1 となるように秤量し、イオン交換水中で攪拌することで交換前駆体である Na_4SnS_4 溶液を調製した。その後、得られた水溶液を Li 型のイオン交換樹脂に流すことで Li_4SnS_4 溶液とし、濃縮、凍結乾燥することで Li_4SnS_4 前駆体を調製した。また、出発原料を Na_2S, Sb_2S_3, S とし、所定のモル比となるように秤量し攪拌することで Na_3SbS_4 溶液を調製し、上述した手順に従ってイオン交換することで Li_3SbS_4 前駆体を得た。Li_4SnS_4 前駆体と Li_3SbS_4 前駆体をそれぞれ所定のモル比となるように秤量し、前者はイオン交換水に、後者は pH=11 とした水溶液に溶解させ、1 時間攪拌した。その後、凍結乾燥および熱処理することで Li_4SnS_4-Li_3SbS_4 系リチウムイオン伝導体を作製し、特性評価を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に Li_3SbS_4 を 10mol%添加して調製した試料の XRD パターンを示す。調製した全ての試料で出発物質である Li_4SnS_4 および Li_3SbS_4 に起因するピークが観測され、190ºC で熱処理した試料では同定できないピークが出現している。このことから、調製した試料は Li_4SnS_4-Li_3SbS_4 系物質ではあるが、Li_3SbS_4 添加量が過剰であったことが示唆された。Fig.2 に調製した試料の昇温過程での導電率温度依存性を測定した結果を示す。イオン交換法により調製した Li_4SnS_4 は室温で 1.0×10^{-4} S cm^{-1} の値を示すが、Li_3SbS_4 を添加することで導電率が低下した結果となった。この原因は導電率の低い Li_3SbS_4 の析出に起因していると考えられる。また、190ºC で熱処理した試料は 150ºC で熱処理した試料よりも導電率は高く、室温で 5.6×10^{-5} S cm^{-1} の値を示した。その理由は unknown 相が析出したためであると考えられる。また、Li_3SbS_4 単体では、室温で約 10^{-8} オーダーの導電率であるが、今回調製した試料は Li_3SbS_4 が析出しているにもかかわらず、10^{-5} オーダーを示しているため、unknown 相は高イオン伝導相であると考えられる。当日では、さらに組成範囲を広げた試料を調製し、その特性評価を行った結果を報告する。

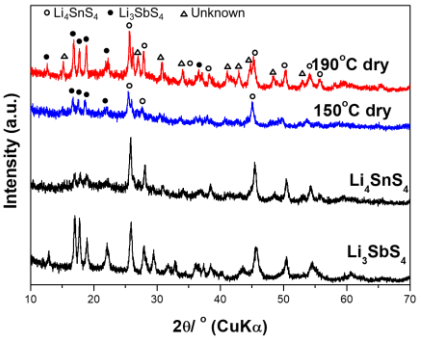


Fig.1 XRD patterns of $90Li_4SnS_4$-$10Li_3SbS_4$ dried at 150 and 190 ºC.

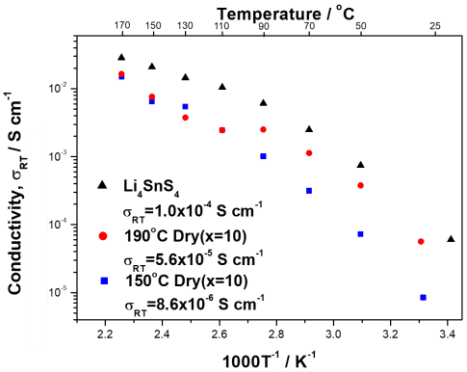


Fig.2 Temperature dependence of ionic conductivity of $90Li_4SnS_4$-$10Li_3SbS_4$ dried at 150 and 190 ºC.

謝辞
本研究は(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領域次世代蓄電池(ALCA-SPRING)によって実施された。

[1] Young Eun Choi et al., *ChemSusChem10*, (2017)2605-2611.
[2] 金澤 他,“メカノケミカル法を用いた Li_4SnS_4 ベース固体電解質の作製と特性評価”,第 43 回固体イオニクス討論会, 3A-01(2017)
[3] 小久保 他, 電気化学会第 58 回大会, PBT-04(2018)
[4] Gayatri Sahu et al., *Energy Environ. Sci.7*(2014), 1053-1058.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F15

液相加振法によって調製した Li_2S-P_2S_5-LiI 系固体電解質の乾燥条件と導電率

○山本常春，Nguyen Huu Huy Phuc，武藤浩行，松田厚範，（豊橋技科大）

Relationship between drying condition and ionic conductivity of Li_2S-P_2S_5-LiI solid electrolytes prepared by Liquid-phase shaking

Tokoharu Yamamoto, N. H. H. Phuc, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda (Toyohashi Univ. Tech.)

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高温で動作可能であり、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 $Li_7P_2S_8I$ 固体電解質の調製に成功した [1]。本研究では Li_2S-P_2S_5-LiI 系固体電解質の導電率の向上を目指して、固体電解質の調製における前駆体の乾燥条件を検討し、得られた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 Li_2S、P_2S_5 および LiI を化学量論比で 3:1:1 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 1 h 行った。得られた固体電解質前駆体サスペンションを 130ºC で真空乾燥した後、常圧下、130ºC~220ºC で乾燥することで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導電率評価を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に異なる温度で乾燥し得られた試料の XRD パターン、Fig.2 に異なる温度で乾燥させた試料の室温での導電率を示す。Fig.1 より、全ての試料から $Li_7P_2S_8I$ 結晶相および、その中間生成物であると考えられている Phase I と Phase II[2]に起因するピークを観測した。また、乾燥温度が 200ºC 以下の試料では、Phase I の $Li_7P_2S_8I$ に対するピークの強度比が大きくなるのに対して、220ºC の試料ではピークの強度比が小さくなった。この要因として、220ºC 以上では Phase I が $Li_7P_2S_8I$ 結晶相へ相転移したためであると考えられる。Fig.2 より、乾燥温度が高くなることで、室温での導電率が最大で 1 mS cm^{-1} まで向上することが分かった。これは、200ºC 以下では XRD パターンに変化が見られないことから、乾燥温度の上昇によって、残存している溶媒が除去されたためであると考えられる。一方で、220ºC で乾燥させた試料では導電率の低下を観測した。この要因として、XRD 結果より Phase I の $Li_7P_2S_8I$ 結晶相に対してのピーク強度比が小さくなったことから、高伝導相であると報告されている Phase I[2]が、$Li_7P_2S_8I$ 結晶相へと相転移されたためであると考察した。

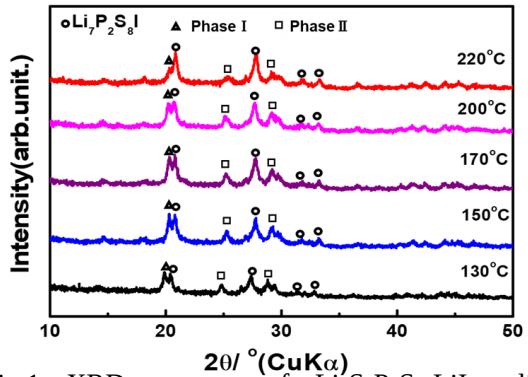


Fig.1 XRD patterns of Li_2S-P_2S_5-LiI solid electrolytes dried at 130ºC~220ºC in Ar.

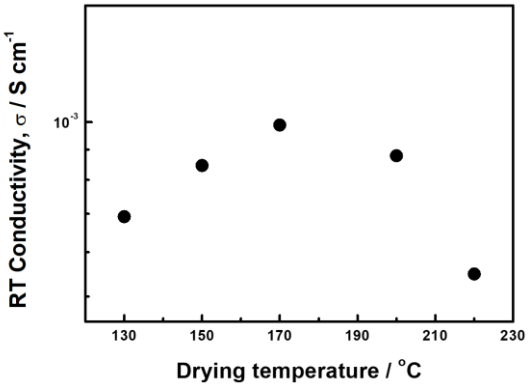


Fig.2 Room temperature ionic conductivity of Li_2S-P_2S_5-LiI solid electrolytes as function of drying temperature.

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) N. H. H. Phuc, E. Hirahara, K. Morikawa, H. Muto, and A. Matsuda, *J. Power Source*, 365, 7-11 (2017).
(2) S. J. Choi, S. H. Lee, J. H. Yu, C. H. Doh, and Y. C. Ha, *ECS Transactions*, 77(1), 65-70 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F16

Fe-P-S 正極を用いた全固体リチウム二次電池の充放電特性

○小林 美咲[1]、藤井 雄太[1]、ロゼローナバロ ナタリー カロリーナ[2]、三浦 章[2]、忠永 清治[2]
（北大院総合化学[1]. 北大院工[2]）

Charge/discharge characteristics of the all-solid-state lithium secondary battery using the Fe-P-S positive electrode

Misaki Kobayashi, Yuta Fujii, N.C.Rosero Navarro, Akira miura and Kiyoharu Tadanaga
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.[1] Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.[2])

１．目的

近年、可燃性有機電解液を難燃性無機固体電解質に置き換えた全固体リチウム二次電池が、高い安全性と耐久性を持つ次世代の蓄電池として盛んに研究されている。この電池の課題の一つはエネルギー密度の増大であり、そのためには電極内での Li^+および電子伝導パスの形成、高容量電極の使用、電池全体に占める活物質量の増加が重要である。硫黄は 1672 mAh g^{-1} の容量を有し、これを電極に用いたリチウム-硫黄二次電池が、高い理論エネルギー密度を有することから、注目を集めている[1]。しかし、硫黄は絶縁性を有するため、導電助剤との複合化が必須である。そこで本研究では、硫黄の絶縁性を補うため、Li^+と電子伝導パスを有する $FePS_3$ との複合化に着目した。$FePS_3$ は層状構造で Li^+拡散係数が大きく、また、～10^{-5} S cm^{-1} の電子伝導性を有することが報告されている[2]。$FePS_3$-S 複合体を正極に用いることで、電極内の Li^+と電子伝導パスを確保しつつ、電池の高容量化を実現できることが期待される。本研究では、$FePS_3$-S 複合活物質を正極に用いた全固体リチウム二次電池を構築し、その充放電挙動を調べた。

２．実験

$FePS_3$-S 複合体は、(100-x)$FePS_3$･xS(x=0,30,50 wt%)をメカニカルミリング処理することで作製した。$FePS_3$-S 複合体、メカニカルミリング処理により作製した $75Li_2S$･$25P_2S_5$ (mol%)ガラス、気相成長炭素繊維(VGCF)を 69:29:2 wt%で混合し正極複合体を得た。この正極と、固体電解質に $75Li_2S$･$25P_2S_5$ ガラス、負極に Li-In 合金を用いて、一軸加圧成形により全固体リチウム二次電池を構築し、100 ℃で充放電測定をおこなった。

３．結果および考察

Fig.1 に(100-x)$FePS_3$･xS(x=0,30,50 wt%)複合活物質を用いた全固体電池の 1 サイクル目の充放電曲線を示す。すべての電池が充放電挙動を示し、中でも S を 30 wt%複合した活物質を用いた電池において、最も大きい 656 mAh g^{-1} の放電容量を示した。また、S を 50 wt%含む電極を用いた電池は S が 30 wt%の電池と比較して、S が増加したにもかかわらず放電容量が低下した。これは S によって電子伝導のパスが阻害されたことが主な要因と推測される。Fig.2 に 70$FePS_3$･30S(wt%)活物質を用いた電池の 50 サイクルまでの充放電曲線を示す。この電池は 50 サイクルの間、初回放電容量を維持していた。そこで、この電池において、S の X 線吸収スペクトルを測定したところ、充放電によって S の成分に対応するスペクトルが変化しており、充放電反応に S が関与していることが確かめられた。以上の結果から、70$FePS_3$･30S (wt%)活物質を用いた全固体リチウム二次電池は高容量で優れたサイクル特性を示すことがわかった。

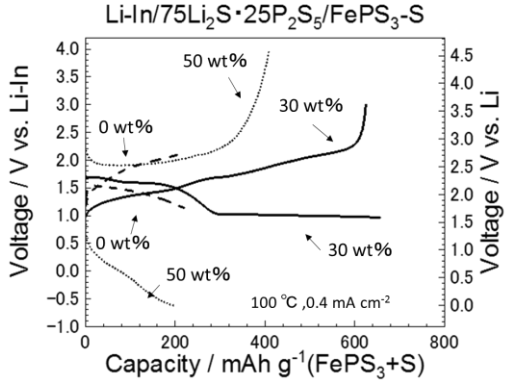


Fig.1 (100-x)FePS3･xS(x=0,30,50 wt%)を用いた全固体電池の充放電曲線

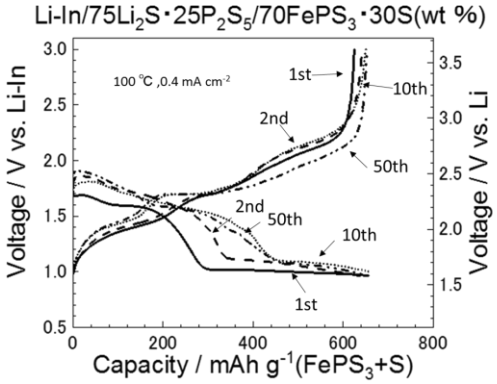


Fig.2 70$FePS_3$･30S(wt%)を用いた電池の充放電曲線

[1] Lin Chen, Leon L. Shaw, *Journal of Power Sources* ,267 (2014) 770-783
[2] Fujii Y., Miura A., et al. *Electrochim. Acta*, **241**, 370-374 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション27（一般講演27）

2018年9月26日(水) 14:00 ～ 15:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2F17] $Li_{10}GeP_2S_{12}$固体電解質を用いた全固体電池正極複合体構造制御と電気化学評価

○山田 悠斗[1]、堀 智[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、菅野 了次[1] （1. 東京工業大学 ）

14:00 ～ 14:15

[2F18] **Li_2MnO_3エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池の反応機構**

○引間 和浩[1]、鈴木 耕太[1,2]、平山 雅章[1,2]、田村 和久[3]、菅野 了次[1,2] （1. 東京工業大学 物質理工学院、2. 東京工業大学 全固体電池研究ユニット、3. 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター）

14:15 ～ 14:30

[2F19] $LiTi_2O_4$エピタキシャル薄膜を利用した全固体 Li電池における Liイオン伝導特性制御

○小林 安貴[1]、西尾 和記[1]、中村 直人[1]、清水 亮太[1,2]、一杉 太郎[1] （1. 東工大物質理工、2. JSTさきがけ）

14:30 ～ 14:45

[2F20] **全固体リチウムイオン電池の電極活物質/固体電解質界面のイオン移動**

○永山 晶子[1]、水間 淳平[1]、中西 泰紀[1]、高田 啓二[1] （1. 関西大学）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2F17

$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 固体電解質を用いた全固体電池正極複合体構造制御と電気化学評価

○山田悠斗，堀智，鈴木耕太，平山雅章，菅野了次, (東京工業大学)

Structure and electrochemical properties of $LiCoO_2$ / $Li_{10}GeP_2S_{12}$ composite cathodes with different particle size electrolytes

Yuto Yamada, Satoshi Hori, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno,
(Tokyo Institute of Technology.)

1. 目的

全固体リチウム電池の実用化に向けた課題として、電極活物質と電解質の固-固界面におけるイオン伝導律速の改善が挙げられる。これらを複合化させることでイオンの伝導経路を確保する試みが行われており[1]複合化する際の条件等の検討も進められている[2]。しかし、その局所的な電極構造と電気化学特性の相関については不明な点が多い。本研究では異なる形態の $Li_{10}GeP_2S_{12}$（LGPS）硫化物固体電解質を用いて複合体を作製し、電極構造と電気化学特性を調べた。

2．実験

LGPS は Li_2S、GeS_2、P_2S_5 を振動ミル[TI-100、CMT 製]を用いて混合粉砕し、真空環境下で 550 ℃、8 時間焼成を行って合成した。これを 30 分間メノウ乳鉢で粉砕し、メッシュを用いて(a)10 μm 未満、(b)10～20 μm、(c)20 μm 以上のサイズ帯に分級した。この固体電解質を平均粒径 5 μm の $LiCoO_2$ と共に質量比 $LiCoO_2$: LGPS = 7 : 3 の割合でテーブルミル[ANZ-10S、日陶科学製]を用いて 140 rpm、10 分間混合させて複合体を作製した。得られた複合電極を正極として用いた $LiCoO_2$:LGPS/LGPS/InLi のハーフセルを作製し、充放電試験を 25 ℃、電位範囲 1.9-3.6 V で 0.05 C、0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C の異なる電流密度下で実施した。

3．結果および考察

SEM 観察から LGPS 粒径の小さい(a)及び(b)を用いた複合体は活物質と電解質が均一に分散していることが観察された。特に(a)で顕著な凝集も観察されず、良好な混合状態を有していた(Fig. 1) 一方 LGPS 粒径の大きい(c)を用いると活物質が分離し、低い混合状態であった。Fig. 2 にこれらの正極複合体を用いた全固体電池の充放電測定結果を示す。試料(a)(b)は 0.05 C では 100mAh/g 程度の容量を示し、同程度の活物質利用率を有した。0.05 C 時の容量を基準とした 1C 時の容量維持率は(a)89 %、(b)81 %となった。試料(c)は 0.05C においても 60mAh/g と(a)(b)と比べ小さな容量を示し、出力特性も劣る。以上より、固体電解質の粒子系により活物質/電解質界面の接触面積が変化し、電子とイオンの伝導の律速過程となることで電池性能が制約されることを明らかにした。当日はサイクル特性や界面静電容量評価等も合わせて報告する。

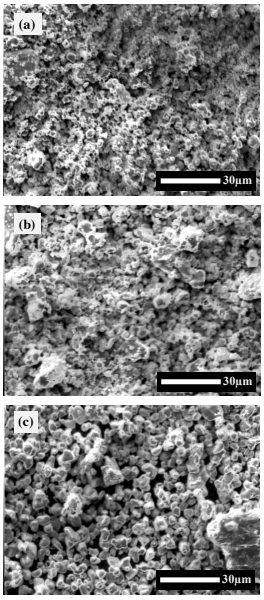


Fig. 1. SEM images of the LGPS particles with different size distribution of (a) <10μm, (b)10-20 μm, (c) >20μm.

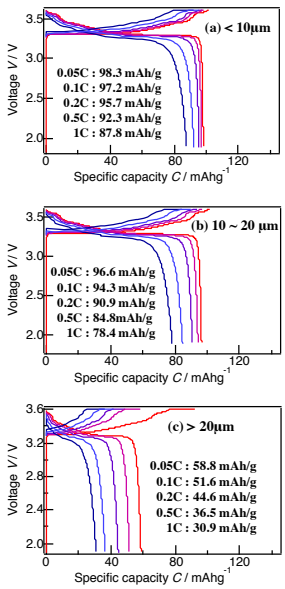


Fig. 2. Charge-discharge curves at $LiCoO_2$:LGPS/LGPS/InLi cell with different $LiCoO_2$:LGPS composite cathodes.

参考文献
(1)N. Machida, H. Maeda, H. Peng, T. Shigematsu, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, **6**, A688 (2002).
(2) W. J. Li, M. Hirayama, K. Suzuki, and R. Kanno, *Solid State Ionics*, **285**, 136, (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F18

Li_2MnO_3 エピタキシャル薄膜を用いた全固体電池の反応機構

○引間和浩[1](D3, hikima.k.aa@m.titech.ac.jp), 鈴木耕太[1], 平山雅章[1], 田村和久[2], 菅野了次[1]
(東工大[1], 原研 SPring-8[2])

Reaction mechanism of all-solid-state batteries using epitaxial Li_2MnO_3 electrode
Kazuhiro Hikima[1], Kota Suzuki[1], Masaaki Hirayama[1], Kazuhisa Tamura[2], Ryoji Kanno[1]
(Tokyo Institute of Technology[1], JAEA[2])

1．目的

リチウムマンガン酸化物は低コストで安全性に優れるため，リチウム電池正極材料として期待されている．特に層状岩塩型リチウム過剰系材料(Li_2MnO_3)は，液系電池において初期充電過程での構造変化を伴う活性化過程を経て，250 mAh g^{-1} 以上の容量を示す[1]．しかし，活性化後の高容量相は構造安定性に乏しく，サイクル安定性が低い．高容量相は全固体電池中において比較的安定であり，初期数サイクルの間に 270 mAh g^{-1} まで増加し，以降 100 サイクルまで容量を維持する[2]．本研究では，サイクル安定性に寄与する活性化過程や高容量相の結晶構造を明らかにすることを目的とした．固体電解質の積層方法により Li_2MnO_3 の初期構造を制御し，異なる初期構造を有する系で結晶構造変化を観察，比較することで，充放電特性と活性化過程の結晶構造変化の相関，高容量相の構造を詳細に解析した．

2．実験

パルスレーザー堆積(PLD)法で，Li_2MnO_3(001)薄膜を $SrRuO_3/SrTiO_3$(111)基板上に合成した．X 線回折，X 線反射率測定を用いて薄膜の配向，膜厚，表面粗さ，及び密度を評価した．Li_2MnO_3 薄膜上に PLD 法とマグネトロンスパッタリング法の 2 種類の方法を用いて固体電解質 Li_3PO_4，真空蒸着法で Li 負極を積層させ全固体薄膜電池を作製した．充放電レート約 0.2 C，電位範囲 2.0–4.8 V (*vs.* Li/Li^+)で定電流充放電試験を行い，電気化学特性を評価した．定電流充放電試験中の Li_2MnO_3 の構造変化を調べるため，SPring-8 BL14B1 で *in situ* X 線回折測定を行い，得られた回折図形から電池反応中の電極内部と表面の結晶構造を解析した．

3．結果および考察

PLD 法で固体電解質を積層させた系では，超格子 020 反射を含む Li_2MnO_3 由来の反射が観測され，層状岩塩型構造を維持した．一方，スパッタ法で固体電解質を積層させた系では Li_2MnO_3 由来の反射が観測されず，結晶性，配向性の低下が確認された．図 1 に合成した全固体電池の充放電曲線を示す．PLD 法で固体電解質を積層させた場合，初回充電時，4.0 V 付近からスロープ領域が観測された．また，初回放電容量は 110 mAh g^{-1} であった．2 サイクル以降充放電曲線の形状が変化するとともに，数サイクル後まで放電容量が徐々に増加した．一方スパッタ法で積層させた場合，初回放電容量 300 mAh g^{-1} を示し，徐々に容量が増加する挙動は観測されなかった．初期構造により，異なる活性化プロセスが進行することが分かった．スパッタ法で固体電解質を積層させた系では，充電反応の進行に伴い 001，060 反射のピーク強度が増大したが，020 反射は電池作製時と同様，観測されなかった．一方，徐々に容量増加が観測された系では，サイクルの進行に伴い 020 反射の強度が減少し，活性化後に消失した．020 反射は遷移金属層の Li, Mn の規則配列を示す超格子反射であることから，高容量相はこの規則配列が消失した構造を有すると考えられる．以上の結晶構造解析により，固体電池における Li_2MnO_3 正極の活性化機構，高容量相の構造を明らかにした．

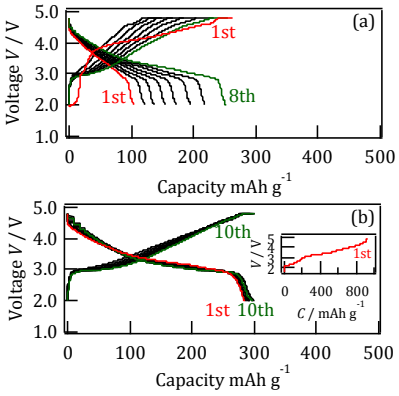


Figure 1. Charge-discharge curves for an all-solid-state battery of $Li/Li_3PO_4/Li_2MnO_3/SrRuO_3$ on $SrTiO_3$ (111) substrate using Li_3PO_4 as solid electrolyte synthesized by using (a) PLD (b) magnetron sputtering.

謝辞

本研究は，独立行政法人新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業，革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)事業の一環として実施した．

参考文献

[1] M.Sathiya *et al*, *Nat. Mater.*, 12, 827-835 (2013). [2] 引間和浩ら, 第 57 回電池討論会, 2G22, 千葉, 11 月 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F19

$LiTi_2O_4$ エピタキシャル薄膜を用いた全固体 Li 電池における Li イオン伝導制御

○小林安貴[1]，西尾和記[1]，中村直人[1]，清水亮太[1,2]，一杉太郎[1]（東工大物質理工[1]，JST さきがけ[2]）

Li ion conduction control in all-solid-state lithium batteries using $LiTi_2O_4$ epitaxial thin film

Yasutaka Kobayashi,[1] Kazunori Nishio,[1] Naoto Nakamura,[1] Ryota Shimizu,[1,2] and Taro Hitosugi[1]
(Tokyo Tech.,[1] JST-PRESTO.[2])

１．目的

全固体 Li 電池は車載用の次世代電池として実用化に向けた研究が活発に行われている。しかし全固体 Li 電池には高出力化の課題があり、その鍵は電極/固体電解質間の界面抵抗を低減することにある。我々は電極/電解質界面抵抗の起源を解明するために、結晶方位や表面構造を原子レベルで規定できるエピタキシャル薄膜を活用したモデル電極を作製し、界面抵抗の定量評価を行っている。そして、負極材料/固体電解質界面抵抗の定量評価は未報告なため、サイクル特性や電子伝導性に優れる $LiTi_2O_4$ に着目し、界面抵抗評価に向けた薄膜モデル電極を作製してきた。その際、$SrTiO_3$ 単結晶基板上に作製した $LiTi_2O_4$ 薄膜電池素子は異常動作を示し、電池素子作製直後に $Li_2Ti_2O_4$ 相の形成が示唆された。[1] つまり自発的なリチウムイオン拡散が起きていると考えられ、それを抑制するため、ワイドギャップ絶縁体 $SrZrO_3$ の極薄層を $LiTi_2O_4/SrTiO_3$ 間に導入して薄膜電池素子を作製した。

２．実験

パルスレーザー堆積法(PLD 法、KrF エキシマレーザー)により $SrZrO_3$ (1.2 nm = 3 ユニットセル(u.c.))エピタキシャル極薄膜を $SrTiO_3$(100)単結晶基板上に堆積した後、$LiTi_2O_4$ エピタキシャル薄膜を作製した。$LiTi_2O_4$ 薄膜上に固体電解質としてアモルファス Li_3PO_4 を PLD 法(ArF エキシマレーザー)により堆積し、その上に対極として Li 金属の抵抗加熱蒸着をおこなった。プローブと動作電極のオーミック接触を得るために Ti/Au 電極を DC マグネトロンスパッタリング法により形成した。全固体 Li 薄膜電池素子は作製から電池特性評価まで、全真空プロセスにより行った[2]。

３．結果および考察

Figure 1 に作製した電池素子の断面図、Fig. 2 に $SrTiO_3$ (100)単結晶基板上の $LiTi_2O_4$ 薄膜電池素子のサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果を示す。CV 測定前の開放端電位(Fig.内の二重丸)は 0 V を示し、はじめに酸化反応($LiTi_2O_4$ からの Li イオン脱離)が起きる異常動作を観測した。これは作製直後に Li イオンが自発的に固体電解質から移動し、$LiTi_2O_4$ が $Li_2Ti_2O_4$ となることを示唆している。これに対し、$SrZrO_3$ 上の薄膜電池素子は、CV 測定前の開放端電位が 1.6 V を示し、はじめに還元反応($LiTi_2O_4$ へ Li イオン挿入)が起きる正常動作を確認した(Fig. 3)。以上より、$LiTi_2O_4/SrTiO_3$ 界面にわずか 1.2 nm の $SrZrO_3$ を導入することにより自発的な Li イオン拡散を抑制し、電池素子を正常動作できることを見出した。

(1) 西尾　小林　他,
電気化学会第 85 回大会, 1D10 (2018)
(2) Haruta, Hitosugi *et al.*,
Solid State Ionics., **285**, 118 (2016)

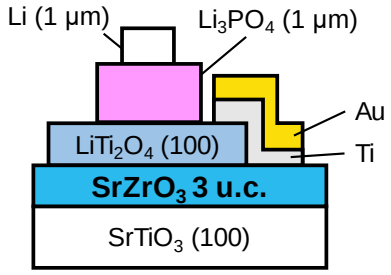


Fig. 1 Schematic of the side view of a thin-film battery on $SrZrO_3/SrTiO_3$

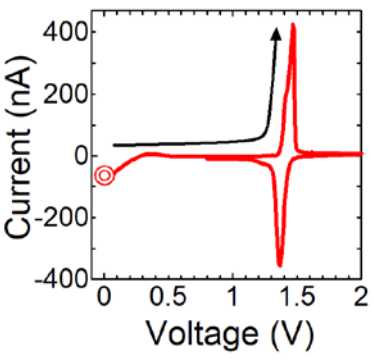


Fig. 2 Cyclic voltammogram of a $LiTi_2O_4$ (120 nm) thin-film battery on $SrTiO_3$

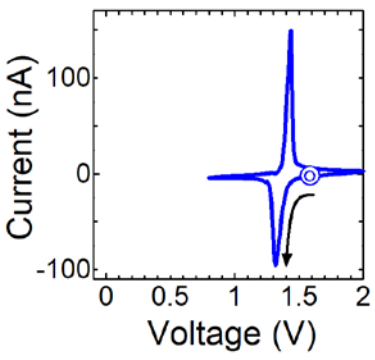


Fig. 3 Cyclic voltammogram of a $LiTi_2O_4$ (80 nm) thin-film battery on $SrZrO_3/SrTiO_3$

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F20

全固体リチウムイオン電池の電極活物質/固体電解質界面のイオン移動

○永山 晶子，水間淳平，中西泰紀，高田啓二（関西大）

Li-ion migration in the interface between active material and solid electrolyte in all-solid-state battery

Akiko Nagayama, Jumpei Mizuma, Taiki Nakanishi, Keiji Takata, (Kansai Univ.)

１．目的

全固体リチウムイオン二次電池において、電極活物質と固体電解質界面のイオン伝導は、重要かつ興味深い課題である。界面での良好なイオン伝導を確保するために様々な製法が試みられるとともに、様々な手法での評価が報告されている。

負極活物質の $Li_xTi_5O_{12}$(LTO)は、リチウム組成変化 $Li_4Ti_5O_{12}⇔Li_7Ti_5O_{12}$ に伴いバンド構造が変化し、色も透明から黒色へと変化する。この変化を観察することで、界面でのリチウムイオン伝導を捉えることが可能である。

２．実験

LTO の色変化を観察するために、外部から光学的に負極 LTO を観察できる構造の電池を試作した。ガラス基板に ITO を成膜し、その上にスパッタにより LTO を成膜することで、負極側から LTO 層を直接観察できる。電解質はリン酸リチウム、正極はコバルト酸リチウムとアルミ集電板である。スパッタ LTO 層の代わりに LTO 粒子を塗布した電池も、同様の構造で試作した。

これらの試料を、負極ガラス面から光学顕微鏡で観察し、充放電に伴う色変化を追った。

さらに、電池を分解して LTO を高分解能観察した。この際には光学的な手法とともに、プローブ顕微鏡によるひずみイメージングを用いた。

３．結果および考察

図 1 は、ITO 上に成膜した LTO の左上半分のみを、電解液で構成した電池構造を作り充電した試料の光学顕微鏡像である。充電によりリチウムリッチ($Li_7Ti_5O_{12}$)になると、金属的なバンド構造をとり、従って黒くなる一方、リチウム組成比が低い $Li_4Ti_5O_{12}$ は、約 2eV のギャップを持つ半導体であり、透明である。

スパッタ膜 LTO の充放電に伴う色変化を図２に示す。初期状態におけるムラは、連続膜であるスパッタ LTO とリン酸リチウム粒子層との接合ムラが原因であると考えられる。充電が進むと明るい部分が増大してくる[Fig.2(b)]。これは、光学顕微鏡の対物レンズから入射される光が LTO 層で反射されるためである。LTO が半導体的な状態では、入射光は LTO およびリン酸リチウム層から LCO 層まで達し、散乱され暗く見える。従って、放電すると暗い部分が増大する[Fig.2(c)]。

スパッタ LTO では、10V もの高い電圧を印加しなければイオン移動が観察されなかった。これは、リン酸リチウム粒子と連続膜 LTO との接合が、いわば点接触となり界面抵抗が高く、印加電圧の相当部分が界面抵抗にかかったためと考えられる。

一方、LTO 粒子を用いた試料では、3V で充放電に伴う色変化が観察され、良好な接合が形成されたと考えられる。初期状態においてもムラ等は観察されなかったが、充放電に伴う色変化は不均一であり、わずかな状態の差異がイオン伝導に大きく影響することが分かった。

講演では、プローブ顕微鏡によるひずみイメージングの原理と結果についても報告する。

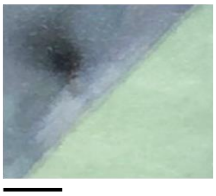
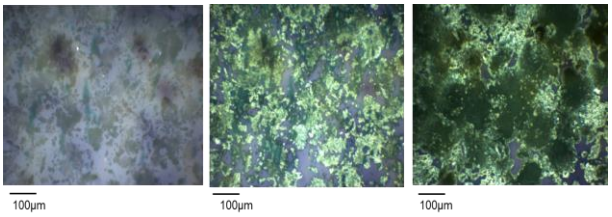


Fig.1　LTO 薄膜



(a)　(b)　(c)

Fig.2　LTO 薄膜の充放電による色変化

(1)Osaka *et al.*, J.Vac.Sci.Technol B 35, 04E1022 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション28（一般講演28）

2018年9月26日(水) 15:00 ～ 16:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2F21] $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ 上における Liの析出溶解反応に及ぼす温度と圧力の影響

○本山 宗主[1]、田中 佑樹[1]、山本 貴之[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学）

15:00 ～ 15:15

[2F22] Li/P比の異なるアモルファス Li-P-Oを用いた5V級全固体薄膜電池の電気化学挙動

○竹内 あゆみ[1]、山本 貴之[1]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学）

15:15 ～ 15:30

[2F23] LASERプリント法を用いた $LiCoO_2$薄膜型全固体電池作製

○緒方 康平[1]、吉田 有希[1]、園山 範之[1] （1. 名古屋工業大学院）

15:30 ～ 15:45

[2F24] エアロゾルデポジション法で形成した $LiCoO_2$-Li_3BO_3コンポジット/酸化物固体電解質界面の電気化学特性に対する熱処理の効果

○櫛田 洋輔[1]、木村 豪志[1]、金村 聖志[1] （1. 首都大学東京）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

2F21

$Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ 上における Li の析出溶解反応に及ぼす温度と圧力の影響

○本山宗主，田中佑樹，山本貴之，入山恭寿（名大）

Effects of Temperature and Pressure on Li Plating/Stripping Reactions on $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$

Munekazu Motoyama, Yuki Tanaka, Takayuki Yamamoto, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)

１．目的

全固体型 Li 電池はもとより，Li 空気電池および 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いる．そのため，無機固体電解質上における Li の析出溶解反応の制御は，革新型蓄電池の開発に向け必須課題と考えられる．立方晶 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$（LLZ）は，室温で 10^{-4} S cm^{-1} のイオン伝導率を有し，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である．しかし，LLZ 上で Li の析出溶解反応を繰り返すと，短絡する現象が報告されている [1]．Li の溶解によって Li/LLZ 界面に空隙が形成され，過電圧の上昇が起こると，やがて短絡を招く．しかし，短絡機構の詳細については不明な点が多い．本研究では，Li と LLZ の界面で起こる空隙形成に及ぼす温度と圧力の影響について調べた．

２．実験

電解質には厚みが 0.5 mm の Ta ドープされた LLZ［$Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$: LLZ(Ta0.4)］（豊島製作所）を用いた．LLZ(Ta0.4)の両面に 2～20 μm の厚みの Li（7.0 mm 径）を真空蒸着し，Li 箔で挟むことで対称セルを作製した．作製したセルには測定中，150 kPa から 1 MPa の圧力を印加した．測定温度は，25 °C から 100 °C の範囲で制御した．測定はすべて Ar を充填したグローブボックス内（露点：−70 °C 以下）で行った．

３．結果および考察

Fig. 1A に，25 °C，1 MPa の条件の下，LLZ(Ta0.4)上で Li の析出溶解を繰り返し行ったときの電圧の時間変化を示す. 150 kPa の圧力を用いた先行研究では, Li の析出溶解厚みを増加させるにつれ, 過電圧が上昇し, 2.0 μm のときに短絡した [1]．一方，Fig. 1A に示すように，1 MPa の圧力を印加すると短絡を抑制できた．Fig. 1B に，LLZ(Ta0.4)上で分極を反転させず，Li の溶解（1.0 mA cm^{-2}, 25 °C, 1 MPa）を継続して行ったときの電圧の時間変化を示す．約 0.5 時間経過した付近から空隙の形成による界面積の減少によって電圧が急激に上昇し，4 V 以上の電圧に達した．Fig. 1C, D に，Fig. 1B の測定前後で測定したナイキスト・プロットを示す．Li/LLZ(Ta0.4)界面の界面抵抗は，測定前（C）には約 0.1 kΩ 径の円弧を示したが，Li 溶解後（D）には界面積の減少によって約 25 kΩ 径の円弧を示した．しかし同時に，10^1 Hz 以下の低周波数域で明らかなように，測定中にインピーダンスの減少が起こっていることがわかった．これは，Fig. 1B の測定を終えた直後から，界面に生じた空隙が圧力によって変形し，有効界面積が回復していることを表していると考えられる．Fig. 1A では，圧力を 1 MPa に増大させたことで，溶解反応時における空隙の肥大化が抑制され，過電圧の上昇が抑えられたと考えられる．当日は，温度と圧力が空隙の消失過程に与える影響について議論する．

(1) Yonemoto *et al., J. Power Sources,* **343,** 207 (2017).

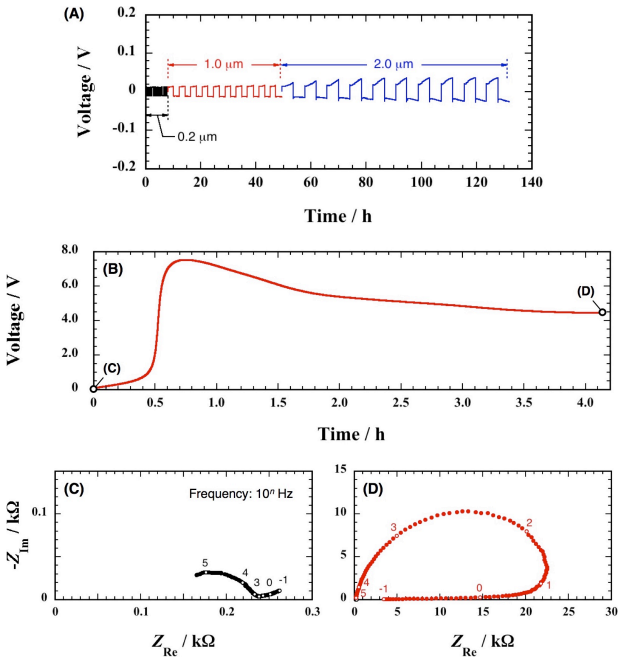


Figure 1. (A) Voltage transient during Li plating/stripping cycles at 100 μA cm^{-2}. 25 °C, 1 MPa. (B) Voltage transient during Li stripping at 1.0 mA cm^{-2}. 25 °C, 1 MPa. (C, D) Nyquist plots before (C) and after (c) the measurement in (B).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F22

Li/P 比の異なるアモルファス Li-P-O を用いた 5 V 級全固体薄膜電池の電気化学挙動

○竹内 あゆみ，山本 貴之，本山 宗主，入山 恭寿（名古屋大）

Electrochemical behaver of 5 V class all-solid-state thin-film batteries using amorphous Li-P-O with various Li/P ratio
Ayumi Takeuchi, Takayuki Yamamoto, Munekazu Motoyama, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)

１．目的

5 V 級正極活物質 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（LNM）とリン酸リチウムオキシナイトライドガラス（LiPON）を用いた全固体電池において，非晶質 Li-P-O（LPO）を界面に緩衝層として導入することで界面抵抗が低減することが報告されている [1]．LPO をはじめとしたセラミック材料の薄膜を作製する手法にパルスレーザーデポジション（PLD）法がある．PLD 法は固体ターゲット表面に高エネルギーのパルスレーザーを照射し，プルームとして昇華した物質を基板に付着・堆積させて成膜を行う手法である．ターゲット組成と膜組成は一般には一致しやすい手法であるが，ターゲット直上から基板までの距離（横 TS 距離）によって膜組成は影響をうけることが知られている [2]．本研究では Li_3PO_4 焼結体ターゲットを用いた PLD 成膜において横 TS 距離を変化させることで Li/P 比の異なる LPO 薄膜を作製する手法を検討した．作製した LPO 薄膜を LNM と LiPON の間に挿入した 5 V 級全固体薄膜電池を構築し，Li/P 比が界面抵抗および充放電容量に及ぼす影響について検討した．

２．実験

石英基板上に RF スパッタリング法を用いて Ti，Pt 層を順次成膜し，試料の基板とした．Li_3PO_4 の焼結ペレットをターゲットに用いて，PLD 法を用いて LPO 薄膜を作製した．横 TS 距離は 16 mm 或いは 30 mm とした．以下，これらの薄膜をそれぞれ TS16, TS30 と記述する．作製した薄膜はラマン分光法などを用いて評価した．

基板温度を 700℃に保持した状態で PLD 法を用いて LNM 薄膜（厚さ(t)～100 nm）を成膜した．この上に PLD 法を用いて横 TS 距離が異なる LPO 薄膜（t～80 nm）を常温で作製した後，RF スパッタリング法を用いて LiPON 薄膜（t～4 μm），更に真空蒸着法を用いて Li 金属薄膜（t～2 μm）を成膜し，Li/LiPON/LPO/LNM の薄膜電池を作製した．薄膜電池の CV，交流インピーダンス測定，充放電測定を行い，横 TS 距離の異なる LPO 薄膜を備えた薄膜電池の電気化学的挙動を調べた．薄膜電池の電気化学測定は Ar 雰囲気で満たされたグローブボックス内で行った．

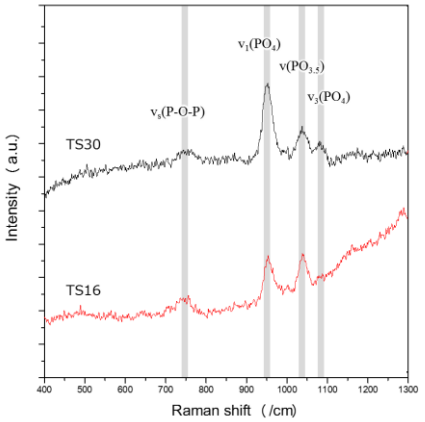


Fig. 1. Raman spectra for the LPO films.

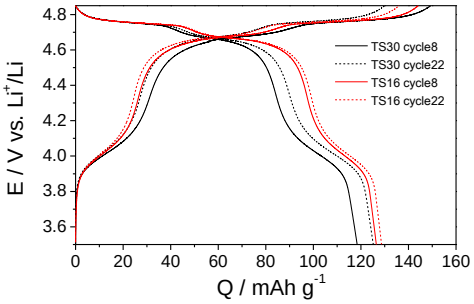


Fig. 2. Charge-discharge curves of all-solid-state thin-film batteries with a Li/LiPON/LPO/LNM cell at 25 °C. I = 0.42 μA cm^{-2}.

３．結果および考察

Fig. 1 に LPO 薄膜のラマンスペクトルを示す．TS30 に比べ，TS16 では 950 cm^{-1}，及び 1080 cm^{-1} 付近の PO_4 に帰属されるピーク強度が減少した．これは，横 TS 距離が短いほど LPO 薄膜中の縮合リン酸の量が多くなり，Li/P 比が減少したためと考えられる．

Fig. 2 に薄膜電池の CV・EIS 測定を繰り返す途中で測定した 8 サイクル目，22 サイクル目の充放電曲線を示す．二つの薄膜電池で 8 サイクル目の充放電容量の差を比較すると，TS30 のほうが TS16 よりも大きくなった．この差は 22 サイクル目では小さくなり，放電容量は共に増大した．これらの挙動は，高電位における LPO 薄膜の安定性が Li/P 比に依存し，TS16 の方が TS30 よりも高いことに起因すると考えられる．当日の講演では，充放電反応を繰り返した際の界面抵抗の変化についても報告する．

参考文献

(1) W. West *et al.*, *Journal of Power Sources*, **312**, 116 (2016).
(2) A. Dauscher *et al.*, *Thin Solid Films*, **280**, 61 (1996).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F23

LASER プリント法を用いた $LiCoO_2$ 薄膜型全固体電池作製

〇緒方康平，吉田有希，園山範之（名工大院工）

Fabrication of $LiCoO_2$ thin film type all solid battery using LASER printing method

Kohei Ogata, Yuki Yoshida, and Noriyuki Sonoyama (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

現在用いられているリチウムイオン電池には可燃性の有機電解液が使用されており、近年では焼損事故が多く報告されているため、安全性が課題となっている。これを解決するために、電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池が安全な次世代の蓄電池として注目されている。全固体電池を実用化するために必要な要素として、電極−固体電解質間の良好な界面の構築が挙げられる。良好な界面形成のために、Pulsed Laser Deposition (PLD 法)やスパッタ法などの薄膜合成法を用いて作製した全固体薄膜電池の研究が行われているが、いずれの手法も加熱プロセスが必要となる。加熱プロセスにより、正極と電解質層が反応し界面に不純物層が生成され、電池の抵抗を上昇させると考えられる(1)。そこで本研究では、膜作製に加熱プロセスが不要な Laser Direct Write(LDW)法を用いて全固体電池を作製し、電気化学特性評価を試みた。

２．実験

固相法で合成した $LiCoO_2$(LCO)に、carbon black, PVdF, Dibasic ester(DBE)を加えて正極活物質インクを調製し、石英基板上に塗布した。このインクに背面から Laser を照射することにより溶媒が Laser 光を吸収し、揮発する。これを推進力として、活物質が基板にプリントされる。基板に固体電解質である $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)を用い、光照射は Q-Switch Pulsed Nd:YAG laser LQ 629-100（SOLAR LASER SYSTEMS:第 2 光調波 532 nm）を用いて行った。作製した複合体の背面に金属 Li を付着させて全固体電池を作製し、70℃の条件下で電気化学特性評価および正極−電解質界面の抵抗値の測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に LDW 法を用いて SUS 基板上に作製した LCO 薄膜の XRD パターンを示す。19°、37°、45°付近にそれぞれ 003、101、104 の回折が明確に見られたことから、LCO 膜の形成を確認した。また原料に用いた LCO 粉末のピークと LCO 薄膜のピークが一致していることから、レーザーの転写前後で構造の変化が起こっていないことが確認できる。

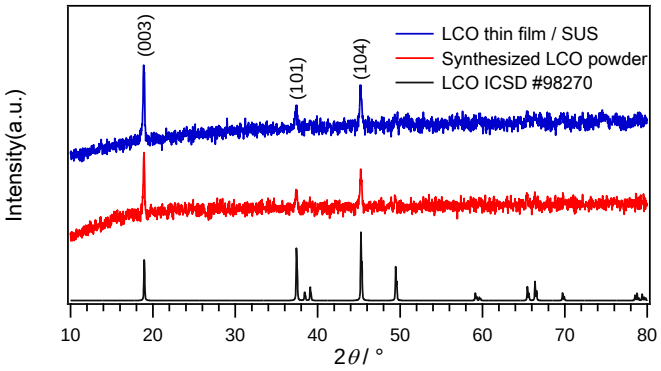


Fig.1 XRD pattern of printed LCO-SUS.

Laser を 4 回重ねて照射した LCO-LLZ 試料を用いて作製した全固体電池の充放電試験の結果を Fig.2 に示す。電流値は 0.1 μA で測定を行った。4 回照射した試料は、比較的安定した充放電曲線を示した。初期容量は約 1.6 μAh で、25 サイクル後に約 75%の容量を維持した。

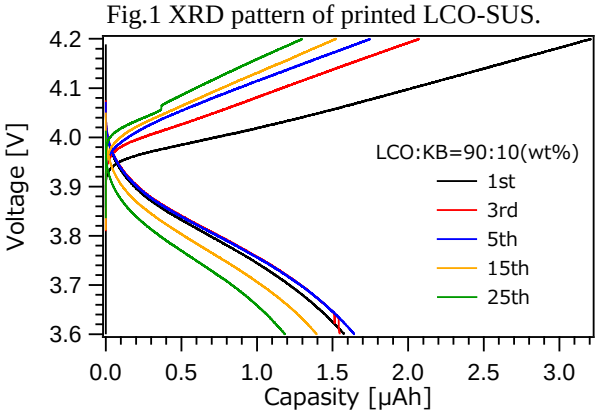


Fig.2 Charge-discharge curves of all solid cell of LCO/LLZ/Li.

参考文献

(1) T. Kato, T. Hamanaka, K. Yamamoto, T. Hirayama, F. Sagane, M. Motoyama and Y. Iriyama, *J. Power Sources*, **260** (2014) 292-298.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F24

エアロゾルデポジション法で形成した $LiCoO_2$-Li_3BO_3 コンポジット/酸化物固体電解質界面の電気化学特性に対する熱処理の効果

○櫛田洋輔，木村豪志，金村聖志（首都大院都市環境）

Effect of Heat Treatment on Electrochemical Properties of Interface Between $LiCoO_2$-Li_3BO_3 Composite and Ceramic-type Solid Electrolyte Formed by Aerosol Deposition Method

Yosuke Kushida, Takeshi Kimura, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

酸化物系の固体電解質は、熱的安定性が高く、高性能な全固体リチウム二次電池への応用が期待されている。しかし、正極材料と酸化物系の固体電解質の間で良好な電気化学界面を形成することは容易ではない。最近、固体電解質上に正極層を形成する手法として、エアロゾルデポジション法 (AD 法) が注目されている[(1)]。AD 法は、サブミクロンから数ミクロンの微粒子と Ar ガスなどのキャリアガスを混合したエアロゾルを基板に衝突させて緻密なセラミックス層を形成する手法である。我々は、酸化物系の固体電解質 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ に Al をドープした $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (Al-LLZ)を基板とし、ガラス電解質の Li_3BO_3 (LBO)と正極活物質の $LiCoO_2$ (LCO)を複合化した LCO-LBO コンポジット粉体を Al-LLZ 基板上に成膜し、全固体リチウム二次電池の試作と評価を行っている。これまでの研究で、AD 成膜した Al-LLZ 基板を Li_3BO_3 の融点以上の温度で熱処理することで、良好な LCO-LBO/Al-LLZ 界面が形成可能なことを見出した。本発表では、熱処理によって向上した電池特性について議論する。

２．実験

リチウム及びコバルトの酢酸塩を用いてクエン酸錯体法により LCO を合成し、炭酸リチウム及び酸化ホウ素を用いた固相法により LBO を合成した。LCO および遊星ボールミル粉砕した LBO を 7:3 の重量比で混合し、800 °C で 2 時間熱処理し、LCO-LBO コンポジット粉体を得た。LLZ 粉体（DLZ-3, 第一稀元素社製）を遊星ボールミル粉砕し、ペレット化した後、マザーベット法により 1140 °C で焼結することで、Al-LLZ ペレットを得た。真空チャンバーの中に Al-LLZ ペレットを設置し、70 Pa まで減圧した後、コンポジット粉末を 0.6 MPa の Ar ガスと共にチャンバー内の Al-LLZ ペレット上に噴射し成膜量が 1.4 mg になるまで AD 成膜を行った。その後、AD 成膜したペレットを 750 °C で 1 h 熱処理した。負極に金属 Li を用いて全固体電池を作製し、0.1 C レートで充放電サイクル試験を行った。また、0.1 から 2 C レートまでのレート試験を行った。電池の評価はいずれも 60 °C の温度環境下で行った。

３．結果および考察

Fig. 1 にサイクル試験結果を示す。放電容量はサイクルに伴いなだらかに低下した。20 サイクル後の容量維持率は 94.2 %であった。またクーロン効率はいずれのサイクルでも 98 %以上であった。Fig. 2 にレート試験結果を示す。0.1 C レートにおける 1 サイクル目の放電容量は 126 mA h g^{-1} であった。0.2、0.5、1、2 C レートと 5 サイクル毎にレートを変化させた後に再び 0.1 C レートに戻したところ、放電容量は 110 mA h g^{-1} であり、容量維持率は 87 %であった。サイクルを追う毎の容量減少は、LCO-LBO/Al-LLZ 界面抵抗の増大が関与していると考えられる。

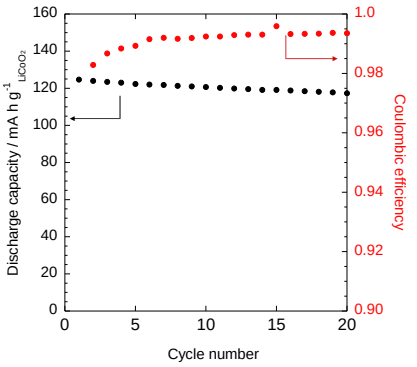


Fig. 1　Cycle performance and coulombic efficiency of all-solid-state battery.

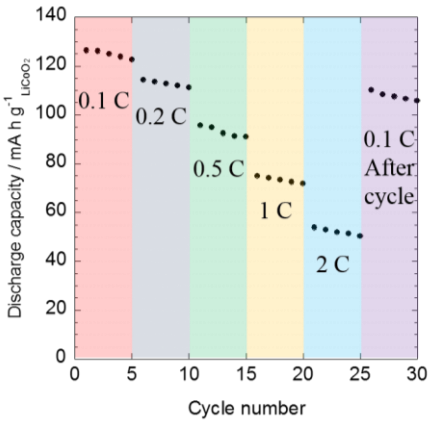


Fig. 2 The rate capability of all-solid-state battery with heat-treatment after AD process.

参考文献

(1)Y. Iriyama, at al. (2018) Journal of Power Sources **385** 55-61

謝辞：本研究は JST 先端的低炭素化学技術開発 (ALCA-SPRING) の委託を受け実施したものであり、関係各位に感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション29（一般講演29）

2018年9月26日(水) 16:00 ～ 17:00 F会場 (大講義室Ａ)

共催：電池技術委員会、大会実行委員会

電子機器、電気自動車（EV，HEV，PHEV），電力貯蔵用等に用いられる一次電池，二次電池の電極材料，電極反応機構，電池構成技術，安全性評価技術等に関する基礎から応用までの広範囲の研究発表を募集．一般講演で企画．

[2F25] 溶媒和イオン液体含有複合正極用いた全固体電池の作製と評価

○本望 勝也[1] （1. 首都大学東京大学院）

16:00 ～ 16:15

[2F26] 4V級全固体リチウムポリマー電池のためのリチウム塩の検討

○塚 秋乃[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

16:15 ～ 16:30

[2F27] 酸化物ナノ粒子複合型ポリオキセタン電解質の (電気) 化学的特性評価

○磯部 竜太朗[1]、崔 亮秀[1]、片山 祐[1]、堤 宏守[1] （1. 山口大学大学院）

16:30 ～ 16:45

[2F28] オペランド CT-XAFSを用いたバルク型全固体リチウムイオン電池用合剤電極内反応分布の定量的解析

○木村 勇太[1]、戸村 愛菜[1]、Mahunnop Fakkao[1]、中村 崇司[1]、石黒 志[2]、関澤 央輝[3]、新田 清文[3]、宇留賀 朋哉[3]、奥村 豊旗[4]、唯 美津木[5]、内本 喜晴[6]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. 理化学研究所、3. JASRI、4. 産業技術総合研究所、5. 名古屋大学、6. 京都大学）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

2F25

溶媒和イオン液体含有複合正極を用いた全固体電池の作製と評価

○本望勝也，庄司真雄，金村　聖志（首都大院都市環境）

Fabrication and Evaluation of All-Solid-State Batteries with Composite Cathode Including Solvated Ionic Liquid

Katsuya Hommo, Mao Shoji and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．緒言

不燃性の固体電解質を使用した全固体リチウム電池は高い安全性を有する次世代蓄電池として注目されている。なかでも固体電解質 $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$(Al-LLZ)はリチウム金属に対して化学的に安定であるため負極に高容量のリチウム金属が使用可能である [1)]。しかし、固体電解質は電極活物質との界面形成が難しく、電池の内部抵抗が大きく、その低減が課題となっている。本研究では高容量正極材料 $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$(NCM)を不揮発性、不燃性である溶媒和イオン液体と複合し、固体電解質との界面形成を検討した。また、複合正極、固体電解質 Al-LLZ、リチウム金属負極からなる全固体電池を作製し、その電気化学特性評価した。

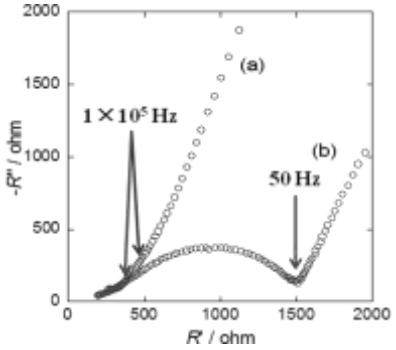


Fig. 1 Nyquist plots of all-solid-state cells with (a) 92 : 4 : 4 : 0 and (b) 92 : 4 : 4 : 10 of NCM : AB : PVDF : [Li(G4)][FSI] in weight.

２．実験

固相法により合成した粉末を用いてAl-LLZペレットを作製した [2)]。lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI)とtetraglayme (G4)をモル比1 : 1で一晩撹拌することで溶媒和イオン液体[Li(G4)][FSI]を調製した [3)]。NCM、acetylene black (AB)、polyvinylidene fluorid (PVDF)粉末を重量比92 : 4 : 4で混合後、*N*-メチルピロリドンを加えてスラリー状にし、これに[Li(G4)][FSI]を所定量加えて混合した。調製した複合正極スラリーをAl-LLZペレットに塗布し、80 °Cで真空乾燥してペレット上に複合正極を作製した。ペレットの対極側に金スパッタ膜を施し、その上にリチウム金属を貼りつけて、2032型コインセルを作製した。交流インピーダンス測定を60 °C、3×10^6 ～0.1 Hz、充放電試験を60 ºC、レート0.1 Cの条件で行った。

３．結果および考察

作製した全固体セルのナイキストプロットを Fig. 1 に示す。[Li(G4)][FSI]の複合により界面抵抗が大幅に減少し、界面抵抗の低減に溶媒はイオン液体の添加が効果的であることが分かった。充放電試験を行った結果を Figure 2 に示す。[Li(G4)][FSI]を含まない全固体セルは二次電池として動作しなかったが、今回作製した複合正極では二次電池として動作し初期放電容量は 135 mA h g^{-1} が得られた。この結果より、複合正極は界面抵抗を低減させ、イオン伝導パスの改善に有効であることが分かった。

当日は異なる組成比及び異なるイオン液体の複合正極の測定結果についても報告する。

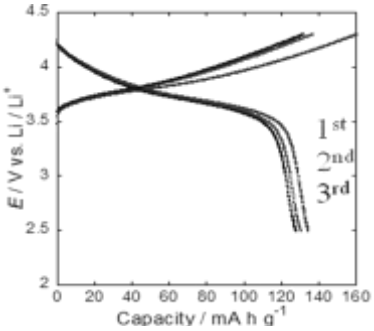


Fig. 2 Charge and discharge curves of all-solid-state cells with composite cathode of : NCM : AB : PVDF : [Li(G4)][FSI] = 92 : 4 : 4 : 10 in weight.

参考文献

(1) R. Murugan, V.Thangadurai, W.Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 7778-7781.
(2) 成島ら，第56回電池討論会, 2F14, 2015/11/12, 愛知.
(3) K. Ueno, *et al., J. Phys. Chem. B,* **116**(2012) 11323–11331.

謝辞：本研究は JST ALCA-SPRING プロジェクトの委託を受け実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F26

4V 級全固体リチウムポリマー電池のためのリチウム塩の検討

○塚　秋乃，田港　聡，森　大輔，武田　保雄，今西　誠之（三重大）

Effect of lithium salt on electrochemical performance of 4 V-class all solid lithium polymer batteries

Akino Tsuka, Sou Taminato, Daisuke Mori, Yasuo Takeda, and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

1．目的

近年、電解質に固体を使用した全固体リチウム二次電池が注目されている。固体電解質は電解液と比較して安全であり、その中でもポリマー電解質は柔軟性が高く、粒界の抵抗が小さい特徴がある。また、負極のリチウムとの反応性が低いことも報告されている(1)。一方、電位窓が狭く $LiCoO_2$ などの 4 V 級正極材料を用いると、電解質が分解する。これまでにポリマー電解質の耐酸化性を向上させる試みが行われており、$LiPF_6$ を 10 wt%加えると耐酸化性が向上することが知られている(2)。

本研究では 4 V 級正極材料に対して高い安定性を有するポリマー電解質の開発のために、Poly ethylene oxide (PEO)を主体に添加する Li 塩の濃度・種類を検討した。

2．実験

電解質のポリエーテル中の Li 塩は $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSI)を用い、Li 塩中の Li と PEO の酸素の比が O/Li = 18, 10, 6, 3 となるように Li 塩濃度を変化させた。また LiTFSI に $LiPF_6$ を種々の割合で添加した。

ポリマー電解質は、Φ16 mm でカットし、電極間に挟み 2032 型コインセルを作製した。その後、80 ºC に保持して、正極に電解質を含浸させた。サイクリックボルタンメトリー、イオン導電率測定、充放電試験から、リチウム塩の種類による電解質の電気化学的安定性を評価した。サイクリックボルタンメトリーは正極には Au、負極には金属 Li を用い、電位速度 1 mV/sec で測定した。充放電測定は、正極には $LiCoO_2$、負極には金属 Li を用い、cut-off 電圧 4.1-3.0 V 0.03 C の電流密度で行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に Li 塩の LiTFSI と $LiPF_6$ の重量パーセントを変化させたポリマー電解質のサイクリックボルタモグラムを示す。$LiPF_6$ の重量パーセントが増えるほど、分解電流が減少し、耐酸化性が向上した。Fig. 2 に電解質 PEO:LiTFSI = 18:1 と PEO:(LiTFSI 90 wt% + $LiPF_6$ 10 wt%) = 18:1 を用いたセルのサイクル特性を示す。$LiPF_6$ を加えることにより、容量維持率が飛躍的に増加した。これはポリマー電解質の酸化分解が抑制されたためと考えられる。4.1 V で保持して測定したインピーダンスの時間変化より Li 塩の濃度を高く・$LiPF_6$ を加えることで、正極との間の界面抵抗の増加を抑えられることが分かった。Li 塩濃度を高める・$LiPF_6$ の添加は、耐酸化性を上げるのに効果があると考えられる。

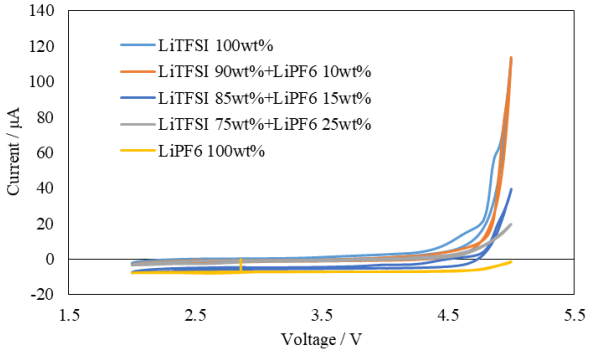


Fig. 1 Cyclic Voltammogram for PEO-LiX at 80 ºC.

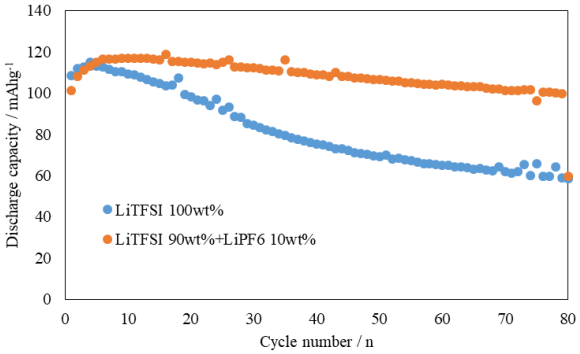


Fig. 2 Cycle performance for Li/[PEO_{18}-LiX]/$LiCoO_2$ cell at 80 ºC. Cut-off voltage, 4.1-3.0 V.

謝辞　正極材料を提供いただいたユミコア・熊倉様に感謝いたします。

参考文献　(1) Q. Li, H.Y. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Yang, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **94**, 201 (2001)
(2) Q. Li, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **38-45**, 110 (2002)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F27

酸化物ナノ粒子複合型ポリオキセタン電解質の(電気)化学的特性評価

○磯部竜太朗[1], 崔　亮秀[1], 片山　祐[1], 堤　宏守[1]（[1]山口大院）

Electrochemical properties of polyoxetane-based electrolytes with oxide-nanoparticles for rechargeable lithium batteries
Ryutaro Isobe,[1] Ryansu Sai,[1] Yu Katayama, [1] and Hiromori Tsutsumi [1] ([1]Yamaguchi Univ.)

１．目的

固体高分子化合物をマトリックスに用いた電解質であるポリマー固体電解質は、安全性等の利点から次世代電解質として期待されている。しかし、現在主流の液体電解質と比較してイオン伝導度が低い等の課題がある(1)。側鎖にニトリル基を有するポリオキセタン (poly[3-(cyanoethoxymethyl)-3-ethyl oxetane], PCEO) をマトリックスとして用いた電解質は、ポリマー電解質としては比較的高いイオン伝導度を示す一方、機械的強度が低いなどの課題があった(2)。そこで本研究では、近年ポリマー電解質のイオン伝導度や機械的強度への向上効果が報告されている無機粒子添加手法を PCEO 電解質へと応用し、その課題解決を試みた。

２．実験

電解質調製: PCEO 中に Lithium bis(trifluoromethane-sulfonyl) amide, LiTFSA を、CEO : Li = 5 : 1 となるように加え、高粘性溶液状の PCEO 電解質 (PCEO-LiTFSA) を調製した。また、PCEO 電解質に TiO_2 粒子を 10 wt.%添加することで、固体状の TiO_2 ナノ粒子複合型 PCEO 電解質 (PCEO-LiTFSA-TiO_2) を得た。

ATR-IR 測定: Tetrahydrofuran (THF) および TiO_2, PCEO-LiTFSA, PCEO-LiTFSA-TiO_2 それぞれの THF 溶液に対して ATR-IR 測定を行った。バックグラウンド測定は大気中で行い、積算回数 32 回で測定を行った。

イオン伝導度測定 : 電解質に PCEO-LiTFSA もしくは PCEO-LiTFSA-TiO_2、電極にステンレスを用いた対称セルにて測定を行った。交流インピーダンス測定は 363 K で 2 h 熱アニーリングを行った後に行い、そのバルク抵抗値から各温度におけるイオン伝導度を算出した。交流インピーダンス測定条件は、周波数範囲: 500 kHz–1 Hz, 温度範囲: 293 K–363 K とした。

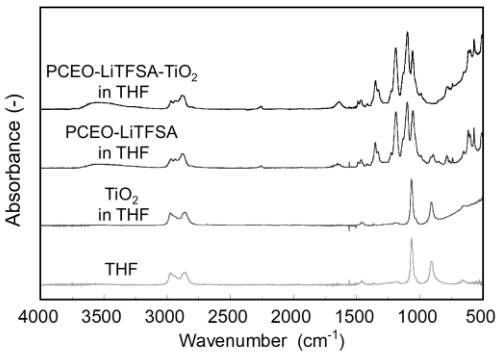


Fig. 1 ATR-IR spectra of THF, TiO_2, PCEO-LiTFSA, and PCEO-LiTFSA-TiO_2.

３．結果および考察

Fig. 1 に、THF および TiO_2, PCEO-LiTFSA, PCEO-LiTFSA-TiO_2 それぞれの THF 溶液の ATR-IR スペクトルを示す。PCEO-LiTFSA-TiO_2 において、特徴的な PCEO 由来の吸収に加え、500 cm^{-1}–700 cm^{-1} に TiO_2 由来のブロードな吸収が見られた。以上より、PCEO 電解質中に TiO_2 が存在しており、TiO_2 添加による PCEO の分子構造への影響は小さいことが確認できた。

Fig. 2 に、PCEO-LiTFSA, PCEO-LiTFSA-TiO_2 それぞれのアレニウスプロットおよび 343 K におけるナイキストプロットを示す。まず、ナイキストプロットより、PCEO-LiTFSA および PCEO-LiTFSA-TiO_2 両電解質において、バルク抵抗を示す円弧を確認した。どの温度においても同様の特徴が確認されたことから、各温度でのイオン伝導度をこれらの円弧の直径から算出した。次に、アレニウスプロットより、363 K 以上の高温度領域において、PCEO-LiTFSA-TiO_2 のイオン伝導度が PCEO-LiTFSA と同程度の値を示すことを確認した。

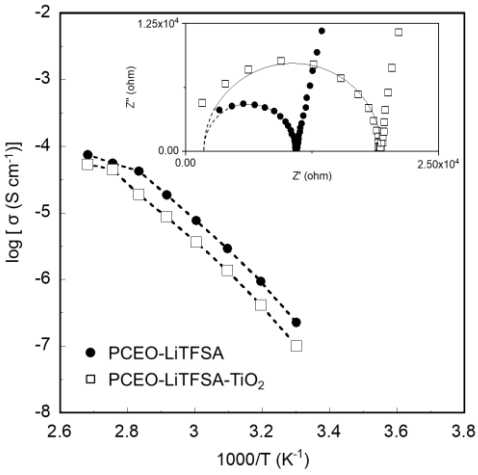


Fig. 2 Arrhenius plots of the PCEO-LiTFSA and PCEO-LiTFSA-TiO_2 electrolytes. Inset: Nyquist plots of PCEO-LiTFSA and PCEO-LiTFSA-TiO_2 electrolytes at 343 K.

以上より、PCEO-LiTFSA 電解質に TiO_2 を添加することにより、添加前 (PCEO-LiTFSA) と同程度のイオン伝導度を示し、かつ固体のポリマー電解質を比較的容易に調製可能であることが明らかとなった。

(1) Lizhen, L. *et al. J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 10038-10069.
(2) Sai, R. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 5185-5194.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F28

オペランド CT-XAFS を用いたバルク型全固体リチウムイオン電池用合剤電極内反応分布の定量的解析

○木村 勇太[1]，戸村愛菜[1]，Fakkao Mahunnop[1]，中村 崇司[1]，石黒 志[2]，関澤 央輝[3]，新田 清文[3]，宇留賀 朋哉[3]，奥村 豊旗[4]，唯 美津木[5]，内本 喜晴[6]，雨澤浩史[1]
（東北大[1]，理研[2]，JASRI[3]，産総研[4]，名大[5]，京大[6]）

Quantitative Evaluation of Reaction Distribution in Composite Electrodes for Bulk-type All-solid-state Lithium-ion Batteries by Using *Operando* CT-XAFS

Yuta Kimura,[1] Mahunnop Fakkao,[1] Aina Tomura,[1] Takashi Nakamura,[1] Nozomu Ishiguro,[2] Oki Sekizawa,[3] Kiyofumi Nitta,[3] Tomoya Uruga,[3] Toyoki Okumura,[4] Mitsuki Tada,[5] Yoshiharu Uchimoto,[6] and Koji Amezawa[1]
(Tohoku Univ.,[1] RIKEN,[2] JASRI,[3] AIST,[4] Nagoya Univ.,[5] Kyoto Univ.[6])

１．目的

バルク型全固体リチウムイオン電池は、高エネルギー・高入出力密度、および高い安全性といった利点を有しており、次世代型蓄電池として注目を集めている。同電池に用いられる合剤電極内では、活物質および固体電解質の粒子がランダムに分布し、複雑なイオン/電子伝導経路を形成している。そのため、特に高出力条件下において、急速な電気化学反応にイオンまたは電子の輸送が追従できなくなり、電極内に反応分布が形成され、容量の低下などが引き起こされることが懸念される。そこで、本研究では、電池のどこから、どのように反応分布が形成されるかを明らかにし、反応分布と容量低下の関係を理解することを目的に、CT-XAFS[1] を用いて合剤電極内の反応分布のオペランド評価を行った。さらにその結果をもとに、合剤電極内の不均一反応を定量的に解析し、反応分布形成要因について考察した。

２．実験

正極に $LiCoO_2$ (LCO)および $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ (LCBO)の合剤電極、負極に Li 箔、固体電解質に LCBO を用い、固体電解質と負極の間に LiTFSI 電解質膜を挟み、バルク型全固体 Li イオン電池を作製した[2]。温度 100°C において、カットオフ電圧 4.35 V、電流 50 μA (0.1 C 相当)で、充電を行った。充電の各時点において、CT-XAFS を用いて合剤電極内の反応分布をオペランド評価した。入射 X 線のエネルギーは、LCO の Co-*K* 端近傍の 7725.5～7730 eV の範囲において、0.1 eV 間隔で変化させた。各入射 X 線のエネルギーで X 線 CT 観察(回転角度: -70～70°、回転角度幅: 0.2°、1 エネルギーの画像取得時間:20 秒)を行い、吸収係数の 3 次元再構成像を得た。それを基に、各空間領域の Co-*K* 端の XANES スペクトルを得、そのピークトップエネルギーから各空間領域の充電量(x in Li_xCoO_2)を定量評価した。観察領域は 810 x 660 x 50 μm であり、空間分解能は約 4 μm であった。

３．結果および考察

Figures 1 に、充電後(充電容量:102 $mAh \cdot g^{-1}$、合剤電極内の活物質の平均充電量: x = 0.62)における、合剤電極の三次元充電量マッピング図、平面充電量マッピング図を示す。同図中の色付けされた/されていない領域は、それぞれ活物質が存在する/しない領域を表す。また赤・青で色付けされた領域はそれぞれ、充電がより進行した活物質、より進行していない活物質に対応する。充電後、観察領域内のほとんどの活物質の充電量は x = 0.6 ~ 0.7 ほどであり、合剤電極内の活物質の平均充電量に近かった。一方で、活物質凝集部の内部には、充電量が低い領域が存在した。この領域の充電量は、x = 0.8 ~ 0.9 ほどであった。活物質凝集部の内部で充電量が低いという結果は、活物質粒子間のイオン伝導が比較的遅いことを示唆している。したがって、活物質粒子をさらに均一に分散させることで、電池の容量を向上させられる可能性がある。

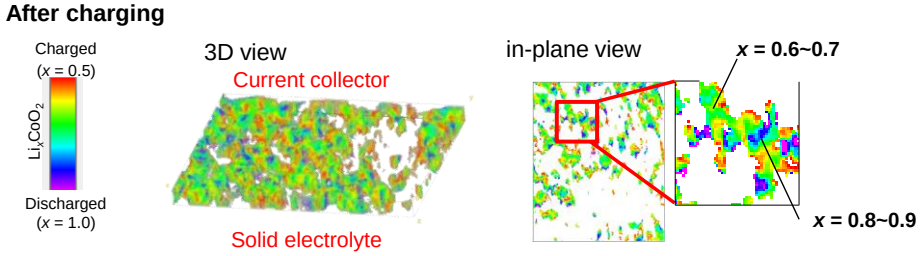


Fig. 1. 3D and in-plane view of the charging state mapping in the composite electrode after charging.

(1) H. Matsui *et al.*, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **56** 9371 (2017). (2) T. Okumura *et al.*, *Solid State Ionics*, **288** 248 (2016).
謝辞：本研究は、JST-ALCA SPRING の助成を受けて行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション9（一般講演7）

2018年9月26日(水) 09:15 ～ 10:15 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[2G01] 異種元素を添加したマグネシウムフェライトの COガス検知特性

○小畑 賢次[1]、松嶋 茂憲[1] （1. 北九州工業高等専門学校）

09:15 ～ 09:30

[2G02] MoS_2ナノシートの新規合成方法の開発とガス検知特性評価

○前田 佳也[1]、中島 かれん[1]、船津 麻美[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学 ）

09:30 ～ 09:45

[2G03] 酸化セリウム酸素センサが受ける干渉ガスの影響

○伊藤 敏雄[1]、伊豆 典哉[1]、赤松 貴文[1]、申 ウソク[1]、三木 雄輔[2]、廣瀬 泰夫[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 大陽日酸株式会社）

09:45 ～ 10:00

[2G04] 半導体ガスセンサの可燃性ガス検知特性に及ぼすヘキサメチルジシロキサンの影響

○兵頭 健生[1]、福浦 弘人[1]、岡安 克也[2]、万本 敦[2]、鎌田 海[1]、上田 太郎[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学、2. ホーチキ株式会社）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2G01

異種元素を添加したマグネシウムフェライトの CO ガス検知特性

○小畑 賢次、松嶋 茂憲（北九州高専）

Effect of another element on CO sensing properties of $MgFe_2O_4$

Kenji OBATA, Shigenori MATSUSHIMA (NIT, Kitakyushu College)

１．緒言

$MgFe_2O_4$ は熱力学的に安定な金属酸化物であり、CO 酸化触媒 [1] や 化学センサ（NO_2 用）[2] などの機能性材料として検討されてきた。最近、異種原子を添加すると、$MgFe_2O_4$ の結晶子成長が抑制され、微細な $MgFe_2O_4$ 粒子が生成することが明らかにされている [3]。このような微細化した $MgFe_2O_4$ 粒子は、半導体ガスセンサ材料としての応用が期待できる。本研究では、異種元素（Al や La）を添加した $MgFe_2O_4$ 粉体を用いて半導体ガスセンサを作製し、その CO ガス検知特性を調べた。

２．実験方法

$MgFe_2O_4$（マグネシウムフェライト）は、リンゴ酸錯体法により合成した。出発原料には、硝酸マグネシウム(II)と硝酸鉄(III)を用いた。精製水にこれらの硝酸塩を溶解させ、金属イオンの総モル数と等量のリンゴ酸を加え前駆体溶液とした。異種元素として Al, La を選択し、各金属硝酸塩を使用した。M-added $MgFe_2O_4$（M = Al, La）粉体は、各前駆体粉体を空気中 800 °C で 2 時間処理して調製した。**Fig. 1** には、本研究で作製したセンサ素子の模式図を示している。センサ素子は、アルミナ基板上に Au 櫛形電極を形成し、さらに酸化物層を積層することで作製した。酸化物層は、5 wt. %エチルセルロース-α-テルピネオールでペースト状にした酸化物粉末を基板上に塗布し、空気中 600 ºC で 2 時間処理することで形成した。ガスセンサの検知特性は、合成空気と合成空気希釈の CO (500 ppm) を混合し、測定セル中に 0.1 dm^3 min^{-1} で流通させながら 250 ～ 500 ºC で測定した。センサのガス感度は，空気中(R_{air})及び被検ガス中(R_{gas})でのセンサ素子の抵抗変化率として定義した($\Delta R = (R_{air} - R_{gas}) / R_{air}$)。

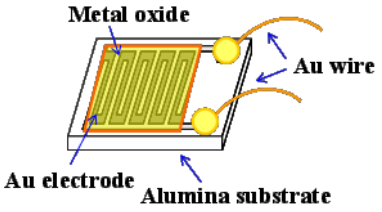


Fig. 1 Schematic of the CO sensor using $MgFe_2O_4$-based material.

３．結果および考察

各試料を用いて作製したセンサ素子 (M-added $MgFe_2O_4$) の種々の温度における CO 感度を比較したところ、$MgFe_2O_4$ に 5 mol%の La を添加すると、CO に対するガス感度が大幅に向上することがわかった。**Fig. 2** には、5 mol% La-added $MgFe_2O_4$ を用いたセンサ素子の各 CO 濃度変化に対する応答曲線を示している。CO 検知は、CO 濃度範囲 0～500 ppm, 測定温度 400 °C, 乾燥雰囲気において評価した。この図に示すように、CO ガス濃度を 100 ppm から順次増加させると、センサの電気抵抗が増大し、100 ppm から 500 ppm の濃度範囲において、CO 濃度とセンサの抵抗率変化との間に良好な直線性が得られた。

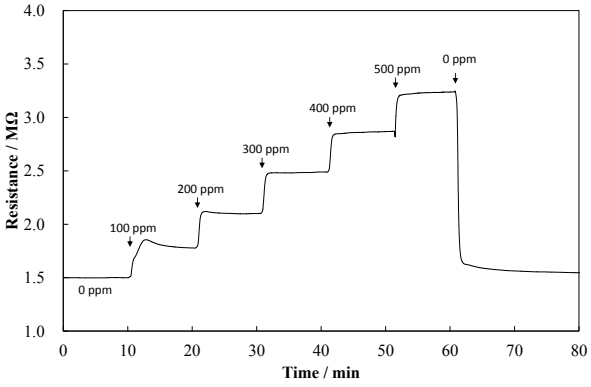


Fig. 2 Transient response to stepwise changes in CO concentration for 5 mol% La-added $MgFe_2O_4$ powder in dry air at 400 °C.

(謝辞) 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K06782 の助成を受けたものである。

＜参考文献＞

[1] C.-J. Jia, Y. Liu, M. Schwickardi, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, W. Schmidt, F. Schüth, *Appl. Catal., A General*, **386**, 94–100 (2010).
[2] H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, T. Maehara, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2319-2324 (2008).
[3] K. Obata, A. Doi, M. Nishibori, K. Shimanoe, T. Suzuki, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Jpn,* **126**, 1-6 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G02

MoS_2ナノシートの新規合成方法の開発とガス検知特性評価

○前田 佳也[1], 中島 かれん[1], 船津 麻美[2], 末松 昂一[3], Armando T. Quitain[4], 佐々木 満[1], 木田 徹也[1] (熊大院自然[1], 熊大院先端[2], 九大院総理工[3], 熊大グローバル教育[4])

Development of new synthesis method of MoS_2 nanosheets and their gas sensing characteristics
Kana Maeda[1], Karen Nakashima[1], Asami Funatsu[2], Koichi Suematsu[3], Armando T. Quitain[4], Mitsuru Sasaki[1], Tetsuya Kida[1] (Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.[1], Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto Univ.[2], Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.[3], Global College, Kumamoto Univ.[4])

1．目的

エタノールガスの検知は、飲酒運転者の血中アルコール濃度の測定や、発酵や腐敗の早期発見などにおいて重要であり、ポータブルな小型ガスセンサによる高感度検知が求められている。半導体式ガスセンサは低濃度の可燃性ガスを検知できる優れたセンサであり、材料設計次第で ppb オーダーの検知も可能である。そこで我々は、新しいガスセンサ材料として、半導体性をもつ二次元物質である層状遷移金属ジカルコゲナイド（Layerd transition metal dichalcoginide: LTMD）に着目した。二次元物質は比表面積が高く、製品の小型化および高感度性が望める。特に、代表的 LTMD である二硫化モリブデン（MoS_2）は揮発性有機化合物と強く結合するという報告がある。本研究では、MoS_2ナノ結晶は MoO_3 ナノシートを出発原料とする新しい液相法で合成し、それを用いてガスセンサを作製し、そのエタノール検知特性を評価した。

2．実験

MoS_2 ナノ結晶は MoO_3 粉末を層間剥離し、それを硫化することで合成した。まず、MoO_3 を出発原料とし、DMF 中でオクチルアミンによるインターカレーションおよび超音波による層間剥離により MoO_x ナノシートを得た。硫化剤として 4-メチル-n-ベンゼンスルホアミド（BTS）を用いて、オレイルアミン中 250℃で硫化し MoS_2 を得た。金くし型電極を取り付けたアルミナ基板にナノ結晶を積層し、センサ素子を作製した。このセンサ素子の空気中からエタノールガスを暴露する際の電気抵抗値の変化を測定した。センサ感度（S）は、空気中の抵抗値（Ra）と被検ガス中の抵抗値（Rg）の比（Ra/Rg）とした。

3．結果および考察

図 1 に合成した MoS_2 の TEM 画像を示す。500 nm 以下のシートが確認され、XRD パターンからも層状物質に特徴的なパターンが得られた。作製したガスセンサのエタノールに対する応答を図 2 に示す。MoS_2 センサは 300℃以上でエタノールに対して良好な応答を示した。電気抵抗値はエタノールの導入で大きく減少し、n 型半導体に特有の応答がみられた。従って、センサ応答機構としては、エタノールの表面吸着酸素との還元反応によるものである。同様の手法で作製した二つの素子において高い感度（S = 190）が得られ、再現性も高い。一方、H_2, CO, NO_2 に対しては感度が 5 未満であり、優れたエタノール選択性を示した。

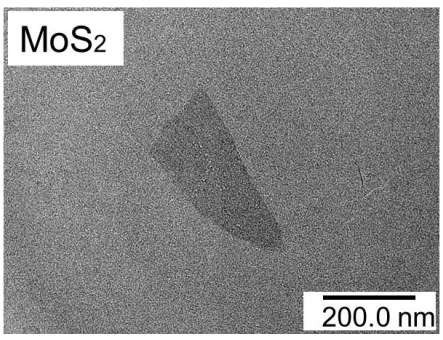


Fig.1 Representative TEM image of MoS_2 nanosheets

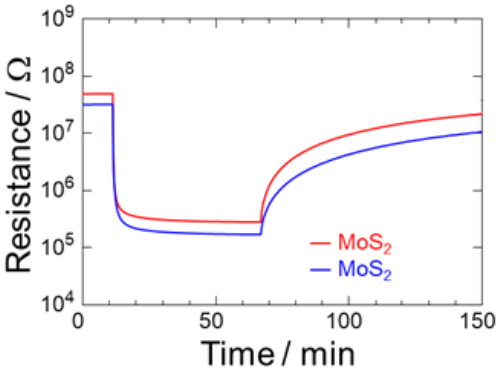


Fig.2 Response transients of MoS_2 sensors to 20 ppm ethanol at 300°C.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G03

酸化セリウム酸素センサが受ける干渉ガスの影響

○伊藤敏雄[1]，伊豆典哉[1]，赤松貴文[1]，申ウソク[1]，三木雄輔[2]，廣瀬泰夫[2]（産総研[1]，大陽日酸[2]）

Effect of Flammable Interference Gases for Cerium Oxide Oxygen Sensor
Toshio Iton,[1] Noriya Izu,[1] Takafumi Akamatsu,[1] Woosuck Shin,[1] Yusuke Miki,[2] Yasuo Hirose[2]
(AIST,[1] Taiyo Nippon Sanso Corporation[2])

１．目的

酸化セリウムは高い酸素拡散係数を持つ。雰囲気中の酸素分圧（圧力一定下であれば酸素濃度に相当）の変動によって、酸化セリウム表面で酸素空孔の生成・消失が生じ、これがバルク全体へ拡散する。電気抵抗は酸素空孔濃度に依存するため、酸化セリウムは抵抗変化型の半導体式酸素センサとして用いられる[1]。半導体式酸素センサとして用いる酸化セリウムは高抵抗であるため、回路側の高抵抗計測を可能にする工夫や電極の微細化による低抵抗化が求められるが、センサ材料からのアプローチとして、酸化セリウムに 10%の Zr をドープすることで（以下、CeZr10）、酸素分圧に対する感度はそのままに、電気抵抗を約 1 桁程度引き下げることができる[2]。酸素センサとして用いるには、測定雰囲気に存在する可燃性の雑ガス濃度が、酸素濃度に対して無視できるほど小さいときに限られる。酸化セリウムや CeZr10 表面で可燃性ガスが酸化することでも酸素空孔が生成するためである。そのため、不活性ガス中に存在する不純物酸素濃度の計測においては、不純物可燃性干渉ガスも同等の濃度で存在するため、正しい計測ができない。そこで本研究では、CeZr10 酸素センサ厚膜上に触媒層を設置し、可燃性干渉ガスの影響の低減を試みた。

２．実験

過去の報告に倣い、CeZr10 微粒子に有機分散体（ビヒクル）を添加して CeZr10 ペーストを作製した[2]。アルミナ基板に作製した櫛型電極上に、CeZr10 ペーストのスクリーン印刷と乾燥の工程を数回繰り返して所定の膜厚になるよう調整し、仮焼(500ºC)及び本焼成(1100ºC)を経て CeZr10 センサ厚膜を作製した。触媒層を設置するセンサ素子には、上記 CeZr10 センサ素子の厚膜の上部に同様の方法で作製したアルミナペーストをスクリーン印刷・乾燥の工程を数回繰り返し、500 ºC 焼成を経てアルミナ絶縁層を作製した後、更にその上部にセンサ厚膜と同じ CeZr10 ペーストをスクリーン印刷・乾燥の工程を数回繰り返し、800ºC 焼成を経て、CeZr10 触媒層を作製した（以下、CeZr10/Al_2O_3/CeZr10）。さらに、触媒層に白金コロイドを、触媒層の重量比 3wt%相当の白金を含む量滴下して添加した（以下、CeZr10/Al_2O_3/Pt-CeZr10）。酸素センサ応答測定：センサ試料室に酸素センサ素子を設置し、裏面の白金ヒータに通電して 600 ºC になるよう加熱した。試料室に 0.05, 1 ppmO_2/N_2 ベースのガスを流通させ、櫛型電極からセンサ厚膜の抵抗値を計測した。模擬可燃性干渉ガス共存下の評価試験では、同様の条件に、水素 0~2 ppm を混合さた。

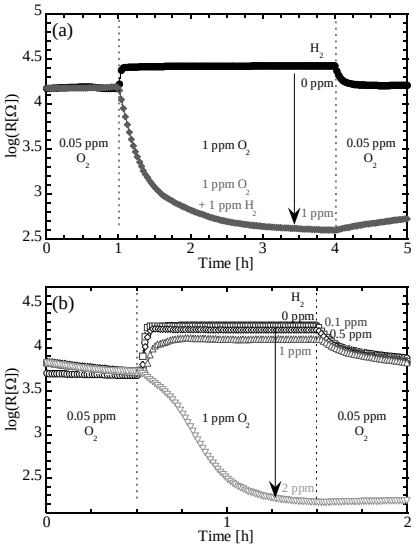


Fig. 1. Dynamic resistance response of (a) CeZr10/Al_2O_3/CeZr10 and (b) CeZr10/Al_2O_3/Pt-CeZr10.

３．結果および考察

Fig. 1 に、模擬可燃性干渉ガスとして 0~2 ppm の水素を混合させ、酸素濃度を 0.05, 1 ppm に変化させたときのセンサ素子の電気抵抗変化を示す。触媒層に Pt 添加の無い CeZr10/Al_2O_3/CeZr10 は、酸素 1 ppm 下で水素 1 ppm を導入すると抵抗値が 2 桁近く減少してしまうため、酸素濃度を正しく計測できない。Pt を添加した CeZr10/Al_2O_3/Pt-CeZr10 では、酸素濃度を超える水素 2 ppm では抵抗値の大きな現象は見られたものの、水素 1 ppm までは抵抗値は微減に留まった。

（謝辞）　本研究は、(独)科学技術振興機構 研究成果展開事業 A-STEP フィージビリティスタディ シーズ顕在化タイプ における成果である。

(1) N. Izu, T. Itoh, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama, *Sens. Actuators B* 2008, 130, 466-469.
(2) N. Izu, N. Oh-hori, M. Itou, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama, *Sens. Actuators B* 2005, 108, 238-243.
(3) T. Itoh, N. Izu, T. Akamatsu, W. Shin, Y. Miki, Y. Hirose, *Sensors*, 15, 9427-9437 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G04

半導体ガスセンサの可燃性ガス検知特性に及ぼすヘキサメチルジシロキサンの影響

○兵頭健生[1], 福浦弘人[1], 岡安克也[2], 万本　敦[2], 鎌田　海[1], 上田太郎[1], 清水康博[1](長崎大[1], ホーチキ[2])

Effects of Hexamethyldisiloxane on Sensing Properties of Semiconductor Gas Sensors to Inflammable Gases

Takeo Hyodo[1], Hiroto Fukura[1], Katsuya Okayasu[2], Atsushi Mammoto[2], Kai Kamada[1], Taro Ueda[1], and Yasuhiro Shimizu[1] (Nagasaki Univ.[1], Hothiki Corp.[2])

1. 目的　これまで, 多くの研究者により, 揮発性 Si 化合物(主にヘキサメチルジシロキサン (HMDSO))が半導体ガスセンサの特性に及ぼす影響が報告されてきた[1]. 我々も, ヘキサメチルジシラザンや HMDSO を SnO_2 センサの表面に修飾した時の特性について報告してきた[2]. 本研究では, HMDSO 処理時間が SnO_2 ガスセンサの可燃性ガス (H_2, CH_4) に対する応答特性に与える影響を解明し, その特性変化を改善するための指針を得ることを目的とした.

2. 実験　SnO_2 粉末と α-テルピネオールを混合したペーストを, 白金くし型電極付きアルミナ基板にスクリーン印刷した後, 500°C, 3 h で前熱処理することでセンサ素子を作製した. 場合により, HMDSO を含む合成空気に 400°C で曝したのち, 空気中で一晩放置した. 得られた素子($SnO_2(t)$, t: HMDSO 処理時間 (*0–360* (s) と表記))を空気中で後熱処理 (500°C, 30 min) したのち, 2000 ppm H_2 および CH_4 に対する応答測定(乾燥空気中)を評価した. また, H_2 および CH_4 に対する応答値の濃度依存性も測定し, 感度を算出した. 応答値は, 被検ガス中 (R_g) と空気中 (R_a) の抵抗の比 (R_a/R_g) と定義した.

3. 結果および考察　まず, $SnO_2(t)$ センサは $SnO_2(0)$ センサに比べて R_a が小さいこと, HMDSO 処理時間を長くするとともに R_a が減少することを確認した. これは, HMDSO 処理により SnO_2 表面に堆積した Si 系化合物が化学吸着酸素量を低下させたためと考えられる. 実際, HMDSO 処理を行うことで SiO_2 が SnO_2 表面に存在すること, その処理時間が長いほど SiO_2 量が増加することを, XPS により確認した. H_2 応答値は, HMDSO 処理を短時間施すことで (*t=10*, *30*) 大きく改善した. これは, HMDSO 処理により SnO_2 表面に堆積した Si 系化合物により酸素の拡散が制限され, 吸着酸素の被覆率が低下したためと考えられる. ただし, HMDSO 処理時間を長くすると (*t=60–360*), 逆に H_2 応答値が低下した. これは, SnO_2 表面の Si 系化合物の堆積量が多くなりすぎて H_2 の拡散までも制限したためと考えられる. 一方, $SnO_2(t)$ センサの CH_4 応答値は, HMDSO 処理時間が長いほど単調に減少した. これは, CH_4 の分子サイズが大きく, Si 系化合物により拡散を制限されやすいためと考えられる. なお, HMDSO 処理を施すことで H_2 および CH_4 の応答時間は増加した. 特に CH_4 の方が増加量は大きく, HMDSO 処理によって CH_4 の拡散がより制限されることを裏付ける結果となった. また, HMDSO 処理によって H_2 および CH_4 の回復時間も増加した. しかし, 増加量は CH_4 の方が明らかに小さかった. これは, SnO_2 膜内への CH_4 の拡散量が少なく, 化学吸着酸素の消費量が少ないため, 拡散が制限されている酸素分子でも, 少量の拡散でもとの空気中の抵抗に戻りやすいためと考えられる.

$SnO_2(t)$ センサ (*t=10–60*) の H_2 応答値は, $SnO_2(0)$ センサに比べて低濃度 (1000–2000 ppm) では大きく, 高濃度 (2500–3000 ppm) では小さかった. すなわち, H_2 感度は, HMDSO 処理を少し施すだけでも減少した. HMDSO 処理量を更に増やすと H_2 感度はより低下したが, 低濃度 H_2 に対する応答値は極端に減少しなかった. $SnO_2(0)$ 表面では吸着酸素量が多いため, 低濃度 H_2 中では吸着酸素が消費される割合が少ないのに対して, 高濃度 H_2 中で濃度がさらに高くなっても十分に H_2 と反応できる量の吸着酸素が存在している. 一方, HMDSO でたとえ少量でも処理すると (*t=10–60*), 酸素の被覆率は大きく低下する. このため, 低濃度 H_2 中であっても吸着酸素のうち消費される割合が比較的多いのに対して, 高濃度 H_2 に十分反応できる量の吸着酸素が SnO_2 表面に存在しない. さらに, HMDSO 処理時間を長くすると (*t=120*, *360*), センサ表面で H_2 の拡散がさらに制限される. このような HMDSO 処理による SnO_2 表面の性状変化が, 上述した特性を示した原因と考えられる. 一方, HMDSO 処理を施したセンサ(*t=10* を除く)の CH_4 感度は $SnO_2(0)$ センサに比べ小さかった. これは, 短い HMDSO 処理時間であっても CH_4 の拡散が制限されるためと考えられる.

以上の結果より, $SnO_2(t)$ センサに HMDSO 処理を行うと, R_a および CH_4 応答値は単調に減少し, H_2 応答値は短時間の HMDSO 処理で増加することを確認した. これは, 少量の Si 成分が付着しても H_2 の拡散が阻害されにくかったためと考えられる. また, HMDSO 処理によって H_2 と CH_4 感度はともに減少すること, 拡散が容易な H_2 ほどその程度は大きいことを確認した.

(1) V. Sommer et al., *Sens. Actuators B*, **6**, 262 (1992); M. Nishibori et al., *Proc. 14th IMCS* (2012) 1745–1747; M. Schüler et al., *Proc. AMA Conf. 2015* (2015) 735–739; M. Schüler et al., *J. Sens. Sens. Syst.*, 4, 305 (2015); A. Helwig, *Sensors*, **18**, 453 (2018) など

(2) 福浦ら, 第 53 回化学関連支部合同九州大会予稿集, EC-3-037 (2016); 福浦ら, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム予稿集, 1F06 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション10（一般講演8）

2018年9月26日(水) 10:15 ～ 11:15 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[2G05] 熱線型半導体式高感度 VOCセンサの開発

○大石 達也[1]、北川 靖久[1]、三橋 弘和[1]、中谷 幹哉[1] （1. 新コスモス電機株式会社）

10:15 ～ 10:30

[2G06] A gas-sensitive SPIM sensor with suspended gate for detection of ethanol vapor using SnO_2 as sensing element

○王 孟云[1]、チューン ホアンアン[2]、フレデリック ヴェルナー[1]、宮本 浩一郎[1]、吉信 達夫[1,2] （1. 東北大学, 工学研究科、2. 東北大学, 医工学研究科）

10:30 ～ 10:45

[2G07] AlGaN/GaNヘテロ構造トランジスタを基盤とする高感度化学センサの検討

○小松 祐斗[1]、植村 圭佑[1]、渡久地 政周[1]、佐藤 威友[1] （1. 北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センター）

10:45 ～ 11:00

[2G08] NIPAM-BMA共重合体微粒子の HClガス吸着脱離特性

○有川 大生[1]、松口 正信[1] （1. 愛媛大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2G05

熱線型半導体式高感度 VOC センサの開発

○大石達也，北川靖久，三橋弘和，中谷幹哉（新コスモス電機）

Development of Hot Wire Type Semiconductor High Sensitive VOC Sensors

Tatsuya Ohishi, Yasuhisa Kitagawa, Hirokazu Mitsuhashi, and Mikiya Nakatani (New Cosmos Electric co., LTD.)

１．目的

近年、健康被害の問題から労働環境の向上に対する意識が高まっている。特に有機溶剤を頻繁に扱うような業種においては人体に悪影響を及ぼすようなガスが存在し、管理する必要があるため、低濃度の VOC をリアルタイムに測定できるガスセンサの需要が増している。弊社の主力製品である熱線型半導体式センサは ppm 濃度の出力変化が大きいといった特長があり、感応部に特定の酸化物を担持し酸化活性を制御することで、VOC に対し選択的かつ高感度なセンサを開発した。また、弊社ではこれまでにセンサの省電力化を目的として MEMS 技術を応用した熱線型半導体式センサを開発しており [1)]、MEMS 型の VOC センサを新たに作製し各種検知特性の評価を行った。

２．実験

熱線型半導体式センサの素子は、白金線コイルにガス感応部となる SnO_2 の半導体材料を塗布し、通電焼成させることで直径 400μm 程度の球状の焼結体を得た後、さらにこの焼結体に La や Mo などの酸化物をそれぞれ担持することで作製した。白金線コイルはヒータの役割と半導体の電気伝導度変化を検出する電極としての役割を兼ねている。本センサの動作温度は約 450℃となるように制御した。センサ特性の評価は、センサをホイートストンブリッジ回路に組み込んで出力を測定し、ガス感度 ΔV はガス中での出力と大気中の出力との差で定義した。MEMS 型センサは基板に設けた 100μm 角の絶縁膜上に Pt ヒータ兼電極を構築。そこに厚み数十 μm の SnO_2 半導体厚膜を焼結し、熱線型半導体式センサと同様に特定の酸化物を担持した。センサ特性はブリッジ回路に組み込み測定した。

３．結果および考察

作製した熱線型半導体式センサの種々のガスに対する感度特性を Fig.1 に示す。代表的な VOC ガスに高い感度を有しており、水素やメタンといった無臭ガスには感度が低く選択性があることがわかった。SnO_2 のみを感応材料とした場合、その高い酸化活性から低濃度の VOC ガスは燃焼除去され易いが、特定の酸化物を添加することで SnO_2 の活性制御による VOC ガスの増感と無臭ガスの感度抑制の効果が得られたものと考えられる。また、半導体センサの被毒物質であるシロキサンガスの曝露試験を行ったところ、従来のセンサに比べて被毒耐久性を大幅に改善できることがわかった。

MEMS 構造で作製したセンサは温度の追随が速く、動作温度まで極短時間で加熱できるためパルス駆動が可能となり、300μW という超低消費電力を達成した。MEMS 型センサの検知特性の評価において、sub-ppm の濃度から VOC に感度を示し選択性も有していた。さらにシロキサンガスへの耐久性も向上しており、添加物の有効性が認められたことから低消費電力の VOC 高感度センサの実用化が期待できる。

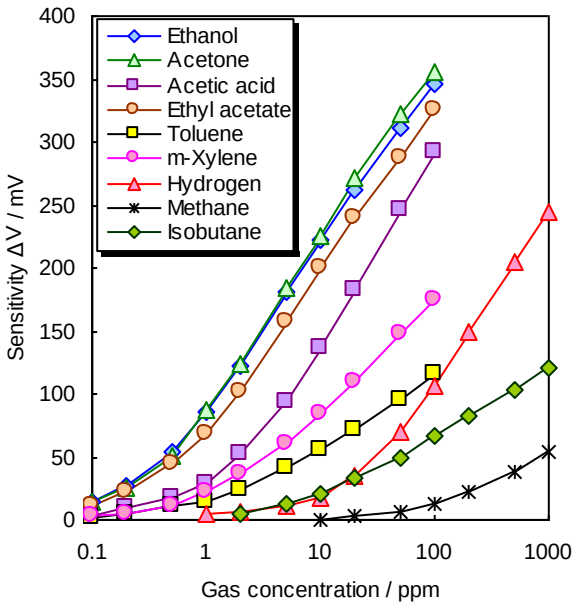


Fig. 1 Gas sensitivity curves of hot wire type semiconductor volatile organic compounds gas sensor.

1) T. Miyata et al., Proceedings of the 54th Chemical sensor symposium, **14**, 43-45 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G06

A gas-sensitive SPIM sensor with suspended gate for detection of ethanol vapor using SnO_2 as sensing element

○王 孟云[1], チューン ホアンアン[1], フレデリック ヴェルナー[2], 宮本 浩一郎[1], 吉信 達夫[1]
（東北大院工[1], 東北大院医工[2]）

Mengyun Wang[1], Hoang Anh Truong[2], Carl Frederik Werner[1], Ko-ichiro Miyamoto[1], and Tatsuo Yoshinobu[1,2]
(Graduate School of Eng., Tohoku Univ.[1], Graduate School of Biomedical Eng., Tohoku Univ.[2])

1. Purpose

Scanning photo-induced impedance microscopy (SPIM) [1] is a unique tool to detect local impedance changes on the sensor surface. In this study, a gas-sensitive SPIM sensor using SnO_2 as sensing element is proposed, to detect local impedance changes on the sensing surface in response to ethanol vapor. This gas-imaging sensor consists of a field-effect structure with an air gap to form a suspended-gate structure. The impedance changes due to the interaction between ethanol vapor and SnO_2 film are observed by monitoring the photocurrent signal induced by a scanning laser beam. The photocurrent signal is captured in a spatially resolved manner and converted into images thanks to the light-addressability of SPIM, which can be used for visualization of the gas-concentration distribution in the gas channel.

2. Methods

To fabricate a gas-sensitive SPIM, a tin dioxide (SnO_2) film was deposited on the Si_3N_4 surface of a Si sensor chip by vacuum evaporation, which is used as a gas-sensing layer. This film consisted of nanoparticles with diameters of 10~20 nm. To read out the photocurrent signal, a suspended-gate structure with an air gap [2] was employed. The suspended-gate structure was fabricated by the following process. A 100-nm-thick thermal oxide was grown on the surface of another Si chip, which was partly etched afterward, to form a 100-nm-deep groove structure. Then an air gap structure was realized by directly bonding these two chips together at 400°C for 3 hours, followed by the deposition of Ti and Au as electrodes. A schematic of the fabricated structure is shown in Fig. 1.

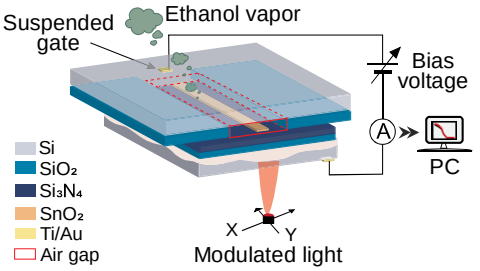


Fig. 1 Schematic structure of gas-sensitive SPIM with suspended gate

3. Results and discussion

The response of the fabricated sensor to ethanol vapor was investigated at room temperature. The photocurrent images at a bias voltage of -2.5 V were acquired in a spatially resolved manner while exposing the sensor to air with or without ethanol vapor, which can be further applied to visualize gas-concentration distribution in the channel. As shown in Fig. 2, the amplitude of photocurrent increased when the sensor was exposed to air containing ethanol vapor, which suggests a decrease of the impedance of the SnO_2 layer. On the contrary, a decreased photocurrent was observed when the sensor was exposed to air, suggesting a rise of impedance.

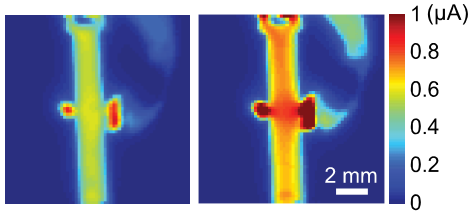


Fig. 2 Photocurrent images measured in air (left) and in air containing ethanol vapor (right)

This proposed gas-sensitive SPIM sensor opens up a new possibility for monitoring gas-concentration distributions with high spatial resolution. Especially, the use of suspended-gate not only makes it possible to construct a controllable channel for gas flow within the sensor structure, but also helps to realize an electrode-contactless sensing system, which would be flexible to integrate multiple sensing elements on a single-chip surface for detection of gas mixtures. The imaging and multiple gas-sensing are expected to have potential applications such as breath analysis, food security and process control, etc.

References

[1] S. Krause, H. Talabani, M. Xu, W. Moritz, J. Griffiths, Electrochimica. Acta, 47, 2143 (2002).
[2] T. Sato, M. Shimizu, H. Uchida, T. Katsube, Sensors and Actuators B, 20, 213 (1994).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G07

AlGaN/GaN ヘテロ構造トランジスタを基盤とする高感度化学センサの検討

○小松 祐斗、植村 圭佑、渡久地 政周、佐藤 威友(北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センター)

Study on High Sensitive Chemical Sensors Based on AlGaN/GaN Heterostructure Transistors

Yuto Komatsu, Keisuke Uemura, Masachika Toguchi and Taketomo Sato (RCIQE, Hokkaido Univ.)

１．目的

AlGaN/GaN ヘテロ構造は、材料の持つ高い電子飽和速度と AlGaN/GaN 界面に誘起される高い電子密度（２次元電子ガス：2DEG）が利用可能なため、主に高周波パワーデバイスの基盤構造とし開発が進められている。また AlGaN の高い薬品耐性から、本構造は、イオン感応性電界効果トランジスタ(以下、ISFET)にも有望であるといえる。これまでに我々のグループは、光電気化学(PEC: Photo-electrochemical)反応を利用したゲートリセス加工によって閾値の精密な制御と相互コンダクタンスタンスの増大が同時に達成されることを報告した[1]。本研究では、リセスゲート AlGaN/GaN ISFET の作製と電気的評価結果について報告する。

２．実験

今回作製した ISFET の構造模式図を図 1 に示す。厚さ 20 nm の AlGaN 層を有する AlGaN/GaN ヘテロ 構造を初期基板とした。PEC プロセスを用いてゲートリセス加工を施し、その後ソース-ドレイン電極 (Ti/Al/Ti/Au)を形成した。最後に厚さ 20nm の SiNx 膜を表面に堆積させ、オープンゲート窓を形成した。ゲート長(L_g)は 5~20 μm、ゲート幅(W_g)100 μm に設計した。pH7.0 のリン酸緩衝液(PBS)をベース溶液とし、塩酸により溶液の pH を変化させながら電気的特性を評価した。

３．結果および考察

はじめに、AlGaN/GaN ヘテロ構造 ISFET の基本特性を明らかにするため、リセス加工を施していないプレーナーISFET の静特性を、pH=7.0 の PBS 中で評価した（図２）。この際、ゲート電圧（V_g）は参照電極を介して印加した。ゲート電極を形成した従来のショットキーゲート FET のように、明瞭な電流飽和特性とピンチオフ特性が得られた。これは、オープンゲート直下の 2DEG チャネル濃度が V_g により変調され、ソース–ドレイン電流（I_{ds}）が制御されたことを示している。図 3 に、溶液の pH を変えて測定したリセスゲート ISFET の I_{ds} - V_{ds} 特性を示す。pH の低下とともに電流値が増大することが分かった。これは、オープンゲート近傍の水素イオン濃度が増大したことにより AlGaN 層の表面電位が正側にシフトし、2DEG チャネル濃度が増加したためだと考えられる。発表当日は、相互コンダクタンス特性や閾値電圧 pH 依存性について、プレーナーISFET とリセスゲート ISFET の性能を比較しながら議論する。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP16H06421, JP17H03224 の助成を受けたものです。

[1] Y. Kumazaki *et al.*, J. Appl. Phys., **121** (2017) 18450

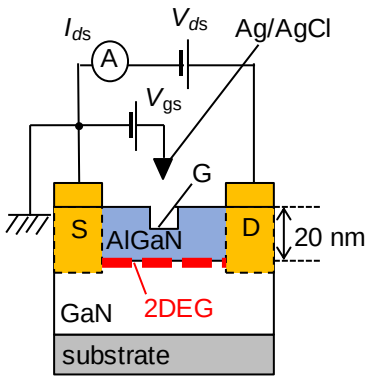


Fig. 1 Experimental setup for sensing measurements.

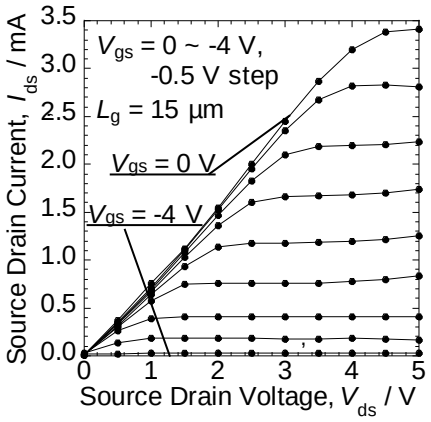


Fig. 2 I_{ds}-V_{ds} characteristics of planer ISFET measured in PBS electrolyte with pH = 7.0.

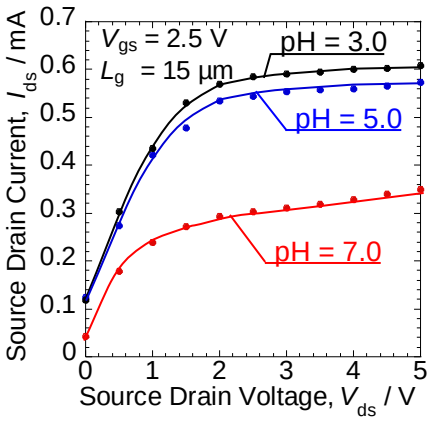


Fig. 3 I_{ds}-V_{ds} characteristics of recessed ISFET measured in pH-controlled electrolyte.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G08

NIPAM-BMA 共重合体微粒子の HCl ガス吸着脱離特性

○有川大生，松口正信，（愛媛大）

HCl gas adsorption/desorption characteristics of NIPAM-BMA copolymer nanoparticles
Daiki Arikawa, Masanobu Matsuguchi, (Ehime Univ.,)

１．目的

半導体工場や廃棄物処理場などで発生する塩化水素(HCl)ガスは，有害・有毒であるため，排出基準が 430 ppm，作業環境での許容濃度は 5 ppm と定められており，これらのレベルの HCl ガスをモニターするためのセンサが必要である．我々はこれまでに，球状微粒子形態のポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM)が，ほぼ完全に可逆的に HCl ガスを吸脱着するため，HCl ガス検知用材料として有望であることを明らかにしている [1]．しかし PNIPAM 微粒子を作製する際には，すべての工程で PNIPAM 水溶液の下限臨界溶液温度(LCST)である 32℃以上の高温に維持しなければならないため，手順が複雑になり，作製したセンサの再現性も良くなかった．そこで，PNIPAM 微粒子を室温でより簡便に再現性良く作製するために，PNIPAM を疎水性のモノマーと共重合すると LCST が室温以下になる現象に着目した．本研究では，PNIPAM とメタクリル酸ブチル(BMA)の共重合体である P(NIPAM-BMA)を合成した．作製した共重合体および共重合体水溶液の物性を調べ，HCl ガス吸着脱離特性へのコポリマー組成の影響を調べた．

２．実験

まず，フリーラジカル重合により，組成比が NIPAM:BMA＝10：1 と 20：1 の P(NIPAM-BMA)を合成し，得られた P(NIPAM-BMA)の粉末を水に加えて微粒子分散溶液を調製した．次に，作製した微粒子分散水溶液の LCST を，分光光度計を用いた濁度測定によって決定した．また，動的光散乱法(DLS)による粒径分布測定によって，P(NIPAM-BMA)の平均粒径を調べた．続いて，微粒子分散水溶液を室温で水晶振動子上に一定量塗布し，減圧乾燥することでセンサを作製した．HCl ガスの吸着脱離特性の測定には，水晶振動子マイクロバランス法を用いた．作製したセンサを 30℃一定の測定チャンバー内にセットし，窒素ガスと 96.6 ppm HCl/N_2 ガスを交互に導入した際の，水晶振動子の共振周波数変化を測定した．

３．結果および考察

濁度測定の結果より、組成比 10：1 の共重合体微粒子分散水溶液の LCST は約 19℃、20：1 では約 14℃であった。このことから NIPAM-BMA 共重合体では、室温で微粒子が形成することが確認できた。DLS 測定の結果、組成比が 10:1 と 20:1 のどちらの共重合体でも、平均粒径はおよそ 200 nm であった。本研究で得られた NIPAM-BMA 共重合体微粒子膜と、先行研究 1)で得られた PNIPAM 微粒子膜の、96 ppm HCl ガスに対する吸着脱離応答特性を比較した結果を Fig.1 に示す。縦軸には、HCl ガスに 60 分間暴露した時の吸着に伴う振動子の共振周波数の変化量(Δf_{60})と、その後窒素を 60 分間流して吸着 HCl を脱離させた後の元の値への回復率(Re)を、横軸は、水晶振動子上へ塗布した P(NIPAM-BMA)および PNIPAM 微粒子の質量に比例した共振周波数の変化量をプロットした。いずれのポリマーでも、吸着量は塗布量に比例して増加する傾向が見られた。吸着量の大きさは NIPAM:BMA=20:1 ＞ NIPAM:BMA=10:1 ＞ PNIPAM の順で大きくなった。一方回復率は、PNIPAM ＞NIPAM:BMA=10:1≫NIPAM:BMA=20:1 の順となった。

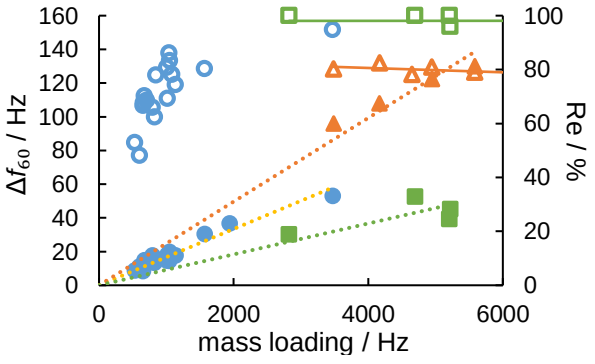


Fig.1 Dependence of HCl gas adsorption/desorption properties of the nanoparticle films on polymer loadings (30 ℃, 96 ppm HCl/N_2 gas): ●)10:1, ▲) 20:1, ■) PNIPAM; closed symbols show Δf_{60}, open symbols show Re.

(1) M.Matsuguchi, N.Harada, S.Omori, Sensors and Actuators B 190 (2014) 446-450.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション11（受賞講演2）

2018年9月26日(水) 11:15 〜 11:45 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[2G09] 揮発性有機化合物の高感度検知を目指した固体電解質および半導体ガスセンサの開発

○木田 徹也[1]（1. 熊本大学）

11:15 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2G09

揮発性有機化合物の高感度検知を目指した固体電解質および半導体ガスセンサの開発

○木田徹也（熊本大）

Development of solid electrolyte and semiconductor gas sensors for highly sensitive detection of volatile organic compounds

Tetsuya Kida (Kumamoto Univ.)

１．緒言

安全安心の観点から、メタンや CO などの爆発性・毒性ガスに加えて、NOx や SOx などの環境汚染ガス、揮発性有機化合物、悪臭ガス、神経性ガスの検知が、ガスセンサ開発において益々重要になっている。特に、揮発性有機化合物（volatile organic compounds: VOC）に起因する室内環境汚染は深刻な健康被害を引き起こすケースもあり、VOC を簡易・簡便に計測できるセンサ技術の確立が強く求められている。このような背景の中、我々は固体電解質型および半導体型 VOC センサの開発を精力的に行ってきた。ここでは、VOC の高感度検知を目指し検討してきた半導体型ガスセンサに関する成果について述べる。

２．半導体型 VOC センサの開発

半導体型ガスセンサは可燃性ガスの高感度検知に適した優れたセンサであり、種々のガスセンサが実用化されているのは周知のところである。本センサにおいては、ガス感応膜を構成する酸化物粒子の粒径をナノサイズ化することで大きな感度向上が達成でき、この現象は粒子径効果として良く知られている。この効果は VOC の検知にも適用できるはずと考え、まず代表的な酸化物として SnO_2 に着目し、SnO_2 ナノ結晶の合成をホットソープ法によって試みた [1,2]。図 1 には合成したナノ結晶の TEM 像を示す。約 2-3 nm の単分散 SnO_2 が得られ、結晶性も良好であった。センサ素子は、櫛型金電極を取り付けたアルミナ基板上にスピンコーティングでナノ結晶を積層して作製した。本センサは 30-50 ppm のエタノールとホルムアルデヒドに対して 3 桁ほど素子電気抵抗が変化する高い感度を示した。これは感度（$S = R_a/R_g$; R_a = 空気中の抵抗、R_g = 被検ガス中の抵抗）1,000 に相当する。VOC の室内濃度指針は ppb レベルであるが、この高いセンサ感度であれば ppb レベルの VOC 検知は原理上可能である。

さらに、異方性形状の SnO_2 ナノ粒子を用いてより多孔性のガス感応膜を作製し、VOC に対する応答を詳細に調べた [3,4]。長さ 200～500 nm、幅 10～40 nm のナノロッドを合成し、ピークポアサイズが 8～53 nm のガス感応膜を作製した。驚くべきことに、VOC に対して 4 桁以上の電気抵抗変化が観測され、Pd 担持によりさらに大きな VOC 感度が得られた。100 ppm アセトンおよびエタノールに対する感度（S）は最大でほぼ 100,000 となった。ナノロッド長が大きい場合に感度が増加していることから、粒子径効果ではなく拡散効果によって増感作用が生じたことが明らかである。また Pd 担持により作動温度も 250℃に低減でき、選択性も向上した [4]。

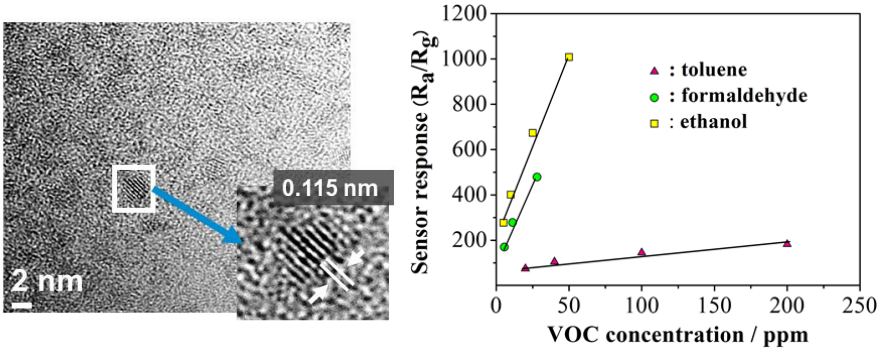


Fig.1 Representative TEM image of SnO_2 nanocrystals and their sensitivity to VOCs.

(1) T. Kida, T. Doi, K. Shimanoe, *Chem. Mater.*, **22**, 2662 (2010).
(2) A. D. Pramata, K. Suematsu, A. T. Quitain, M. Sasaki, T. Kida, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1704620 (2018).
(3) T. Kida, S. Fujiyama, K. Suematsu, M. Yuasa, K. Shimanoe, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 17574 (2013).
(4) T. Kida, K. Suematsu, K. Hara, K. Kanie, A. Muramatsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 35485 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション12（一般講演9）

2018年9月26日(水) 13:00 〜 14:00 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[2G10] アパタイト型ケイ酸ランタンを用いた接触燃焼式エタノールガスセンサ

○中谷 遥[1]、田村 真治[1]、今中 信人[1] （1. 大阪大学大学院）

13:00 〜 13:15

[2G11] 吸着燃焼式マイクロガスセンサの VOC検知メカニズム：触媒材料の VOC酸化活性に基づく検討

○兵頭 健生[1]、日浦 健[1]、永江 和徳[1]、鎌田 海[1]、上田 太郎[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）

13:15 〜 13:30

[2G12] 高感度を実現する自動車排ガスセンサ - 電界効果型 NOxセンサと表面弾性波型 PMセンサ -

○笹子 佳孝[1]、礒部 敦[1]、小高 貴浩[1]、小松 成亘[1]、中村 洋平[1]、山脇 大造[1]、依田 智子[1]、牛房 信之[1]、吉川 晃平[1]、沖代 賢次[2]、杉山 雄太[2] （1. （株）日立製作所、2. 日立金属（株））

13:30 〜 13:45

[2G13] 排気ガスデバイス材料の高温ガス環境評価

○依田 智子[1]、牛房 信之[1]、笹子 佳孝[1]、礒部 敦[1]、沖代 賢次[2]、杉山 雄太[2] （1. （株）日立製作所、2. 日立金属（株））

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2G10

アパタイト型ケイ酸ランタンを用いた接触燃焼式エタノールガスセンサ

○中谷　遥[1]，田村真治[1]，今中信人[1]（阪大院工[1]）

Catalytic Combustion-type Ethanol Gas Sensor Employing The Apatite-type Oxide Based Catalyst
Haruka Nakatani,[1] Shinji Tamura,[1] and Nobhito Imanaka[1] (Osaka Univ.[1])

１．目的

エタノール（C_2H_5OH）は強い殺菌作用と人体への安全性から、食品工業や化学工業など幅広い分野で利用されているが，高い揮発性，引火性を有し，ガス漏洩時には爆発事故の可能性があるため，C_2H_5OH ガス濃度を常時モニタリングする必要がある．さらに，運送事業において酒気帯びの有無を確認する際にアルコール検知器の使用が義務化され，呼気中の低濃度 C_2H_5OH を精密かつ定量的に検知可能なガスセンサが用いられている．このように，C_2H_5OH ガスセンサには数十 ppm の低濃度から数%の高濃度までの幅広い範囲で精度よく C_2H_5OH を検知可能であることが望まれる．本研究では，接触燃焼式 C_2H_5OH ガスセンサの触媒として，酸化物イオン伝導体として報告されているアパタイト型ケイ酸ランタン（$La_{10}(SiO_4)_6O_{27}$）[1-3] に着目し，Si^{4+}イオンサイトに Co^{2+}イオンを部分置換させた $La_{10}Si_{5.7}Co_{0.3}O_{27}$ を調製した上で，これに Pt を担持した 3wt%Pt/$La_{10}Si_{5.7}Co_{0.3}O_{27}$ を用いたセンサを作製し，その C_2H_5OH 検出特性を評価した．

２．実験

$La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$，C_2H_5OH，酢酸の混合溶液を室温で 1 時間撹拌後，テトラエトキシシランを加え，室温で 1 時間撹拌した．溶媒留去した後，350°C で仮焼し，大気中 1000° C で 2 時間焼成することで $La_{10}Si_{5.7}Co_{0.3}O_{27}$ を得た．その後，含浸法により Pt を担持することで 3wt%Pt/$La_{10}Si_{5.7}Co_{0.3}O_{27}$ を合成した．得られた触媒をグリセリンに分散させてスラリー状にし，白金コイルに塗布した後，焼結することでセンサ素子を作製した．センサ特性はブリッジ回路を用い，150°C で 0-1000ppm の範囲で C_2H_5OH ガス濃度を変化させた際のブリッジ出力電圧を測定することで評価した．

３．結果および考察

合成した 3wt%Pt/$La_{10}Si_{5.7}Co_{0.3}O_{27}$ の粉末 X 線回折測定および蛍光 X 線分析の結果，Pt およびアパタイト型構造に帰属されるピークのみが観測され，ほぼ仕込み組成通りの目的の試料が得られたことが確認された．Fig. 1（a）に，3wt%Pt/$La_{10}Si_{5.7}Co_{0.3}O_{27}$ を用いたセンサの，低湿潤雰囲気下および高湿潤雰囲気下，150°C での C_2H_5OH ガス濃度変化に対する応答曲線を示す．本センサは低湿潤（黒色線）および高湿潤雰囲気下（灰色線）で同等の応答を示し，C_2H_5OH ガス濃度の増加に伴いセンサ出力が増大することがわかった．Fig. 1（b）にセンサ出力値の C_2H_5OH ガス濃度依存性を示す．センサ出力値と C_2H_5OH ガス濃度の間に 1：1 の直線関係が見られ，本センサは 150°C において C_2H_5OH ガス濃度を定量的に検知可能であることが明らかとなった．また，90%応答時間はいずれの雰囲気下においても 5.0 秒であったことから，本センサは低湿潤および高湿潤雰囲気下において迅速に C_2H_5OH ガス濃度を検知可能であることがわかった．

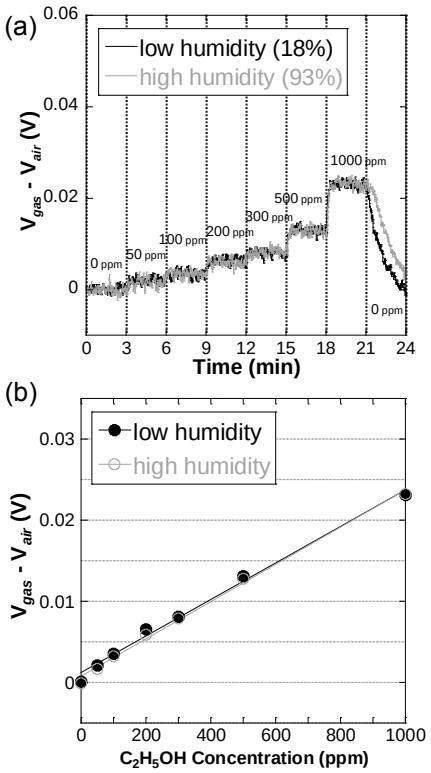


Fig. 1. (a) The response curve to C_2H_5OH gas concentration change and (b) the sensor signals at various C_2H_5OH gas concentrations for the sensor applying 3wt%Pt/$La_{10}Si_{5.7}Co_{0.3}O_{27}$ catalyst at 150°C in the atmosphere with humidity of 18% (black line, ●) and 93% (gray line,○).

(1) S. Nakayama, H. Aono, and Y. Sadaoka, *Chem. Lett.*, **24**, 431 (1995).
(2) J.E.H. Sansom, D. Richings, and P.R. Slater, *Solid State Ionics*, **139**, 205 (2001).
(3) P.R.Slater, J.E.H. Sansom, and J.R. Tolchard, *Chem. Rec.*, **4**, 373 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G11

吸着燃焼式マイクロガスセンサの VOC 検知メカニズム：触媒材料の VOC 酸化活性に基づく検討

○兵頭健生，日浦　健，永江和徳，鎌田　海，上田太郎，清水康博（長崎大）

VOC-Sensing Mechanism of Adsorption/Combustion-Type Gas Sensors: Investigation Based on VOC-Oxidation Activity of Catalytic Materials

Takeo Hyodo, Takeru Hiura, Kazunori Nagae, Kai Kamada, Taro Ueda, and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

1. 目的　我々のグループでは，揮発性有機化合物 (VOC) を高感度に検出可能な吸着燃焼式ガスセンサを研究してきた [1]．最近，Pt や金属酸化物（MO，Bi_2O_3 あるいは CeO_2）を個別に担持あるいは共担持したメソポーラス (mp-)Al_2O_3 について，VOC の酸化活性や昇温脱離 (TPD)・昇温酸化 (TPO) 特性を評価し，それらの特性がセンサ応答に及ぼす効果を検討している．今回は，被検 VOC として最も基礎的なエタノールに関する結果を報告する．

2. 実験　mp-Al_2O_3 を水熱法により調製したのち，MO を mp-Al_2O_3 に 10 wt%となるよう含浸法により担持した [2]．得られた粉末を *n*MO/mp-Al_2O_3（*n*: MO 担持量 (wt%)）と表記する．超音波還元法により調製した Pt ナノコロイドを mp-Al_2O_3 と *n*MO/mp-Al_2O_3 に担持したのち，700°C で熱処理することで 1 wt% Pt 担持粉末（*m*Pt/mp-Al_2O_3, *m*Pt/*n*MO/mp-Al_2O_3, *m*: Pt 担持量 (wt%)）を得た．吸着燃焼式ガスセンサを既報 [2] と同様に作製し，大気中 1000 ppm エタノールに対する応答特性（吸着温度：150°C，パルス昇温温度：450°C）を評価した．触媒活性は，粒状に成形した試料を固定床流通式反応装置に設置し，923 ppm エタノールを流しながら（空間速度：1664 h^{-1}，乾燥空気希釈），酸化活性 (30–500°C) を評価した．また，TPD・TPO 測定は，150°C で試料にエタノールを吸着させ，30°C に降温したのち，流通ガスを He (TPD) あるいは乾燥空気 (TPO) に切り替え 3°C min^{-1} で昇温することで評価した．

3. 結果および考察　今回作製したすべてのセンサ素子で，大きなダイナミック応答とそれに続くスタティックな応答が確認できた．また，MO のみを担持しても大きな応答は得られないが，Pt を担持することにより特性が改善すること，Pt と CeO_2 を共担持することで最も大きな応答を示すことを確認した．一方，酸化活性についても評価した。mp-Al_2O_3 では，120°C 以上でエタノールは酸化され始め，210°C で転化率が 100%となった．しかし，部分酸化生成物として，ジエチルエーテル (120–270°C)，アセトアルデヒド (150–300°C) およびエチレン (150–500°C) が生成し，それらが発生した温度域では完全酸化されていないことも確認した．Pt を mp-Al_2O_3 に担持すると，転化率は 180°C でほぼ 100%に達し，部分酸化生成物の生成量は低下した．*10*MO/mp-Al_2O_3 でも酸化活性は向上したが，部分酸化生成物は *1*Pt/mp-Al_2O_3 よりも多量に観察された．Pt と MO を共担持すると，転化率が 100%になる温度がさらに低下して部分酸化生成物の生成量も大きく減少すること，CeO_2 の共担持が触媒活性の改善に効果的であることを確認した．

mp-Al_2O_3 の TPD 特性を評価したところ，エタノールの脱離 (100–300°C) とともに，エチレン (200–300°C)，ジエチルエーテル (150–250°C) およびアセトアルデヒド (200–300°C) の脱離が観察された．CO_2 の脱離はわずかであった．Pt のみを担持すると，部分酸化生成物の脱離が高温にシフトし脱離量が減少すること，CO_2 脱離量は増加することがわかった．一方，*10*MO/mp-Al_2O_3 では，*1*Pt/mp-Al_2O_3 よりもエチレンやアセトアルデヒドの脱離が確認でき，CO_2 脱離量もさらに多く生成した．Pt と CeO_2 を共担持すると部分酸化生成物の脱離がかなり少なかったのに対して，Pt と Bi_2O_3 を共担持した場合はジエチルエーテルやアセトアルデヒドの脱離が比較的多く確認できた．mp-Al_2O_3 の TPO 特性を評価すると，TPD と同様に部分酸化生成物が多く検出され，CO_2 はあまり確認できなかった．Pt や MO のいずれかを担持および共担持した場合，CO_2 が mp-Al_2O_3 に比べて多量に確認されたため，吸着したエタノールあるいは部分酸化生成物が昇温時に CO_2 へと完全酸化して脱離したと考えられる．さらに，TPD および TPO 測定において，Pt あるいは MO のいずれかのみを担持すると，共担持した時より多量の CO_2 がより低温から発生する傾向を示すことを確認した．*10*MO/mp-Al_2O_3 の 150°C でのエタノール転化率は 50%程度であることから，エタノールは完全酸化せずに部分酸化生成物を多く生成・吸着したことが原因と考えられる．*1*Pt/mp-Al_2O_3 や *1*Pt/*10*MO/mp-Al_2O_3 は，エタノール酸化活性が高いことから，*10*MO/mp-Al_2O_3 に比べると部分酸化生成物などの吸着量が少なかったため，昇温時の CO_2 生成量も少なかったと考えられる．

以上の結果より，MO を mp-Al_2O_3 に担持するとエタノール転化率は改善するが，急速昇温してもエタノールおよび部分酸化生成物の酸化速度がかなり遅いため，低い応答しか示さなかったと考えられる．一方，最も良好なエタノール酸化活性を示した *1*Pt/*10*CeO_2/Al_2O_3 は，急速昇温しても吸着種をより効率的に完全酸化できるため最も大きなダイナミック応答シグナルを示すと考えられる．

(1) T. Sasahara et al., *Sens. Actuators B*, **99**, 532 (2004), *Sens. Actuators B*, **108**, 478 (2005), *Sens. Actuators B*, **126**, 536 (2007) など
(2) T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **220**, 1091 (2015), K. Nagae et al., *ECS Trans.*, **75**(16), 23 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G12

高感度を実現する自動車排ガスセンサ
-電界効果型 NOx センサと表面弾性波型 PM センサ-

○笹子佳孝[1]，礒部敦[1]，小高貴浩[1]，小松成亘[1]，中村洋平[1]，山脇大造[1]，依田智子[1]，牛房信之[1]，
吉川晃平[1]，沖代賢次[2]，杉山雄太[2]（日立[1]，日立金属[2]）

Exhaust Gas Sensors Realizing High Sensitivity –FET-type NOx Sensor AND SAW-type PM Sensor -
Yoshitka Sasago,[1] Atsushi Isobe,[1] Takahiro Odaka,[1] Shigenobu Komatsu,[1] Yohei Nakamura,[1] Taizo Yamawaki,[1]
Chiko Yorita,[1] Nobuyuki Ushifusa,[1] Kohei Yoshikawa,[1] Kenji Okishiro,[2] and Yuta Sugiyama[2]
(Hitachi, Ltd.,[1] Hitachi Metals, Ltd.[2])

１．目的

世界的な環境への意識の高まりにより、特にヨーロッパでは自動車の燃費、排気ガス規制が強化されてきている。ディーゼルエンジン自動車の排気ガスに含まれる窒素酸化物(NOx)や粒子状物質（PM）は排気ガス浄化装置によって無害化できる。2020 年以降の厳しい規制を満足するためには NOx センサ、PM センサを用いた浄化装置の高度な制御が不可欠である。現行の NOx センサ[1]は浄化装置やエンジンの故障検知に用いられているが、浄化装置の高精度な制御に用いるには感度が充分ではない。現行の PM センサも浄化装置の制御に用いるには感度が不十分である。そこで我々は、規制強化に対応できる高感度なセンサを実現するために、電界効果型（FET 型）NOx センサと表面弾性波型（SAW 型）PM センサを検討した。

２．実験

FET 型 NOx センサを以下のように作製した。SiC 基板表面の N 型のエピタキシャル層に、低濃度の P 型不純物層、高濃度の N 型、P 型の不純物層を形成し SiO_2 膜層を表面に形成した。SiO_2 膜層の表面にガス検知材料となる YSZ（$(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$）、酸化ニッケル(NiO)、白金(Pt)を順に成膜してゲート層を形成し MOSFET 構造を作製した。外部から給電するための金属配線を形成してセンサ素子を完成させた。センサ素子の温度を 500℃に保持し窒素で希釈した NO ガスに曝しながら FET のしきい電圧を測定する実験を行った。SAW 型 PM センサは、水晶の 3 倍の圧電定数を持ち 1470℃まで相転移がないランガサイトを基板に用いた[2]。ランガサイト圧電単結晶基板上にくし歯状の Pt 電極を形成し，SAW 遅延素子を作製した。作製した櫛歯電極の幅と間隔はともに 3μm、ピッチは 24μm である。SAW 遅延素子に PM を付着させる前後の遅延時間評価を行った。

３．結果および考察

しきい電圧の NO 濃度依存性の評価を行った結果、Fig. 1 に示すように従来のセンサでは検出が困難であった 1ppm で応答を確認できた。比較のために NiO 層がない素子を作製し NO 応答を確認した結果、しきい電圧はほとんど変化しなかった。NiO 層が NO の触媒として作用ししきい電圧を変化させたと考えられる。SAW 型センサは、PM に対して 0.53°／μg の感度を有することがわかった(Fig. 2)。また、センサの耐熱温度を超えない 900℃でのベークにより PM を燃焼除去することでリフレッシュ動作が可能であることを確認した。浄化装置の制御に対応するセンサ技術の見通しを得た。

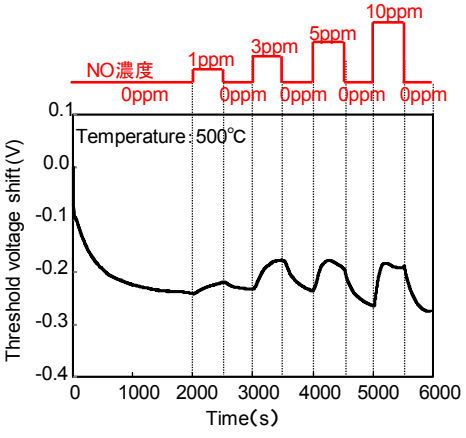


Fig. 1 NO response of SiC-FET-type sensor

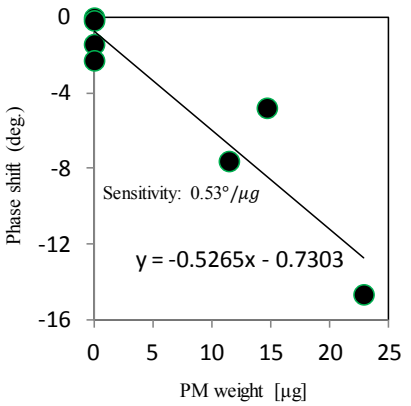


Fig. 2 Phase vs. PM weight of SAW-type sensor

(1) N. Kato, K. Nakagaki, and N. Ina, *SAE Technical Paper* 960334 (1996).
(2) I.M. Silvestova, et. al., *Proc. IEEE International Frequency Control Symposium*, pp. 348-350 (1993).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G13

排気ガスデバイス材料の高温ガス環境評価

○依田智子[1]，牛房信之[1]，笹子佳孝[1]，礒部敦[1]，
沖代賢次[2]，杉山雄太[2]（日立[1]，日立金属[2]）

Exhaust Gas Sensor Device Materials Test Under High Temperature Gas Atmosphere
Chiko Yorita,[1] Nobuyuki Ushifusa,[1] Yoshitka Sasago,[1] Atsushi Isobe,[1]
Kenji Okishiro,[2] and Yuta Sugiyama[2]
(Hitachi, Ltd.,[1] Hitachi Metals, Ltd.[2])

1．目的

世界的な環境への意識の高まりにより、特にヨーロッパでは自動車の燃費、排気ガス規制が強化されてきている。ディーゼルエンジン自動車の排気ガスに含まれる窒素酸化物(NOx)や粒子状物質（PM）は排気ガス浄化装置によって無害化できる。2020 年以降の厳しい規制を満足するためには NOx センサ、PM センサを用いた浄化装置の高度な制御が不可欠である。現行の NOx センサ[1]は浄化装置やエンジンの故障検知に用いられているが、浄化装置の高精度な制御に用いるには感度が充分ではない。現行の PM センサも浄化装置の制御に用いるには感度が不十分である。そこで我々は、高感度・高耐熱なセンサモジュールを実現する材料として、電界効果型(FET 型)NOx センサと表面弾性波型(SAW 型)PM センサ、それらを実装するセラミックス基板の Pt 電極配線と Au バンプを選択した。貴金属と Ti からなる接合部界面の構成(半導体デバイス薄膜(Pt/Ti)と接合金属材(Au))が、高温の腐食ガス環境加速試験の雰囲気下で異種金属接合腐食を起こさないかを確認した。

2．実験

センサモジュール材料は半導体型センサデバイス 2 種とセラミックス基板 2 種を用いた。前者の給電用電極配線材は、FET 型 NOx センサ用の SiC デバイス(SiC/SiO_2/Ti/Pt 薄膜/Au バンプ)、および SAW 型 PM センサ用の $La_3Ga_5SiO_{14}$ デバイス(LGS(ランガサイト)/Ti/Pt 薄膜/Au バンプ）である。後者のセラミックス基板は、Al_2O_3 基板/W 配線/Ni/Au 電極、Si_3N_4 基板/Pt 配線(Pt 電極)である。これらのセンサモジュールを構成する材料を、石英管内に置いた。使用した雰囲気ガスはいずれも N_2 ガスベースで、自動車排ガス測定向け環境用標準ガス(NMOG: Non-Methane Organic Gas:0.1ppm)、NO、NO_2、SO、および NO/NO_2/SO_2 混合ガス(各流入量 5000ppm)の 5 種である。加速試験としてガス濃度を通常の 1000 倍程度とした。実機での最高温度を想定し 700℃で 1h 加熱した。また、石英試験管の出口ガスを FT-IR にてガス組成を測定した。加熱後の材料の変化は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察した。

3．結果および考察

センサデバイス材料を、700℃の乾燥雰囲気にて加熱実験を行った結果、自動車排気ガス用標準ガスでは、SiC/SiO_2/Ti/Pt 薄膜/Au バンプおよびランガサイト Ti/Pt 薄膜/Au バンプに腐食はみられなかった。

次に、排気ガス中の腐食ガスへのデバイス暴露試験の結果を示す。
単体 NO ガスは 700℃では分解せず 5000ppm で濃度一定であった。NO_2 ガスは、昇温 400℃から NO に分解し、NO ガス濃度が 3000ppm、NO_2 ガス濃度が 2500ppm で平衡状態となった。NO/NO_2/SO_2 混合ガスでは、約 90 分後から平衡状態となり、NO ガス濃度は 7500ppm、NO_2 ガス濃度は 900ppm、SO_2 ガス濃度は 3800ppm であった(Fig.1)。単体ガス・混合ガス雰囲気ともに、SiC 上の Pt メタライズ/Au バンプ界面は良好では腐食は見られなかった。Al_2O_3 基板の W 配線/Ni/Au 電極は剥離が見られた[2]。Si_3N_4 基板/Pt 配線は腐食しないことが分った。これらの結果から、700℃加熱を行っても単体で腐食しない Pt、Au は構造体としても腐食せず、Al_2O_3 基板の内部配線である W は酸化して WO_3 となり、体積膨張して剥離の原因となったと考察する。

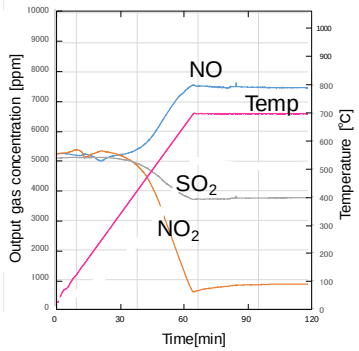


Fig.1 Temperature and FT-IR gas analysis

(1) N. Kato, K. Nakagaki, and N. Ina, *SAE Technical Paper* 960334 (1996).
(2) M. Klein, et. al., *Proc. IEEE Electronic Components and Technology Conference*, pp 1351-1356, (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9. 化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション13（一般講演10）

2018年9月26日(水) 14:00 ～ 15:00 G会場 (105教室)

主催：化学センサ研究会

化学センサは、環境計測、車載および製造工程のプロセス制御、医療診断、アメニティなど種々の分野での最先端センシングデバイスとして実用されている。また、更なる高性能化を目指して、これらセンサのインテリジェント化、マイクロ化が進みつつある。本シンポジウムでは、ガスセンサ、バイオセンサ、イオンセンサ、μTASなどの化学センサ全般について、基礎から応用までの幅広い研究発表を募集する。なお、このシンポジウムは第64回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演（1件）、清山賞受賞講演（2件）および一般講演で企画している。

[2G14] 原子力発電所格納容器内への酸素濃度計の適応（２）

○柳生 基茂[1]、金村 祥平[1]、岡崎 幸基[1]、長田 憲和[1]、高橋 愛実[1]、羽生 大仁[1]、伊藤 敏明[1]、山華 雅司[2]（1. 東芝エネルギーシステムズ（株）、2. (株）東芝）

14:00 ～ 14:15

[2G15] $LaGaO_3$を電解質とした低温作動型限界電流酸素センサ

○松本 真都[1]、猪石 篤[1,2]、高垣 淳[1,2]、石原 達己[1,2]（1. 九州大学大学院統合新領域府オートモーティブサイエンス専攻、2. 九州大学カーボン ニュートラル・エネルギー国際研究所（I2CNER））

14:15 ～ 14:30

[2G16] h-BN/ Al_2O_3 補助電極の起電力式アンモニア検知特性

○川渕 貴史[1]、板垣 吉晃[1]、猿丸 英理[1]、青野 宏通[1]（1. 愛媛大学）

14:30 ～ 14:45

[2G17] 酸化グラフェン-金属イオン複合膜を用いた電気化学式ガスセンサ

○新谷 雅貴[1]、Aynul Sakinah Ahmad Fauzi[2]、Nur Laila Hamidah[1]、佐々木 満[3]、Quitain T. Armando[4]、木田 徹也[5]（1. 熊本大学大学院 自然科学教育部、2. 熊本大学 工学部、3. 熊本大学 パルスパワー科学研究所、4. 熊本大学 グローバル教育カレッジ、5. 熊本大学大学院 先端科学研究部 物質材料化学部門）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2G14

原子力発電所格納容器内への酸素濃度計の適応（２）

○柳生基茂[1]，金村祥平[1]，岡崎 幸基[1]，長田 憲和[2]，高橋 愛実[1]，羽生 大仁[1]，伊藤 敏明[1]，山華 雅司[2]
（東芝エネルギーシステムズ株式会社[1]，株式会社 東芝[2]）

Adaptation of oxygen sensor into containment vessel of nuclear power plant (2)

Motoshige Yagyu,[1] Shohei Kanamura,[1] Koki Okazaki,[1] Norikazu Osada,[2] Megumi Takahashi,[1] Kisato Habu,[1] Toshiaki Ito,[1] Masashi Yamage[2]
(Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.[1], Toshiba Corp.[2])

１．目的

東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所（１Ｆ）の事故を受け、原子力発電所の安全性向上が求められており、その一環として格納容器内の気相部の酸素濃度監視の強化が求められている。これまでの検討により１Ｆ事故のような過酷事故時に想定される環境に対して限界電流式の酸素濃度計が適応し得ることを確認した。[1)]

測定環境には誤検知の原因となる化学種が存在し、それらが酸素濃度に干渉しない運転条件を検討した。

２．実験

実験は図１に示す酸素濃度計を用い、表１に示す条件で実施した．酸素濃度計は金ペーストを用いたスクリーン印刷により両側に金を取り付け空気中にて 950℃で焼成することで電極とした。外部からの加熱により雰囲気および酸素濃度計の温度を、マスフローコントローラーにより流量調整により供給酸素濃度を制御し、表中条件での電流-電圧特性を測定した。作製した酸素濃度計のうち、センサ B はポリスチレン球を加えた金ペーストを使用し、ポリスチレン球燃焼跡を利用することで多孔化した。

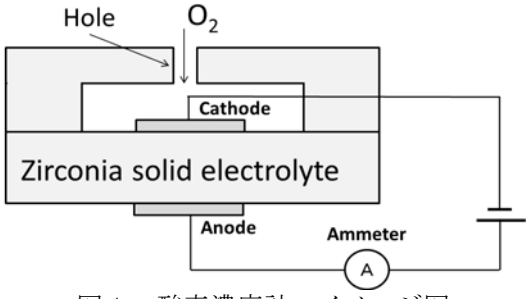


図１　酸素濃度計　イメージ図

表１　試験条件

	センサ A	センサ B
電極材	金	金（多孔化）
固体電解質	8Y-YSZ	
温度	400℃	
酸素濃度	2%	
バランスガス	窒素	

３．結果および考察

過酷事故時の格納容器内気相には CO、CO_2 および H_2O 等のガス状酸化物が存在し、それらは酸素濃度計の動作電圧により、それぞれ分解する。分解によって生じた O^{2-} より酸素濃度計に電流が生じ、測定誤差につながる。上記 3 種の化学種のうち、事故時雰囲気に最も多く存在する化学種は H_2O であり、その分解電圧は約 1.05V となる。

図２に示した電流―電圧特性より、電流が飽和する電圧がそれぞれ 1.4V、1.0V となり、電極の多孔化により電流が飽和する電圧が低下し酸素濃度 2%においては H_2O の分解電圧以下での酸素検知が可能となることを確認した。

講演時は電極構造に注目した改良結果について報告を予定している。

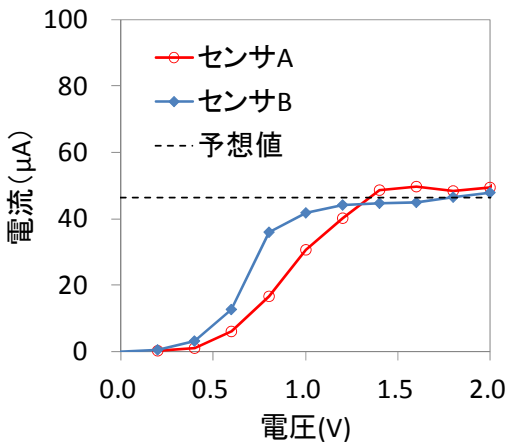


図２　電流-電圧特性（400℃）

(1) 柳生ら、原子力発電所格納容器内への酸素濃度計の適応　電気化学会第 85 回大会

謝辞：本研究は、九州大学 石原研究室との共同研究で実施しているものである。ここに記して謝意を表する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G15

$LaGaO_3$ を電解質とした低温作動型限界電流酸素センサ

○松本真都 [1], 猪石篤 [2], 高垣敦 [2], 石原達己 [2]

(九州大学統合新領域オートモーティブサイエンス専攻 [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（I²CNER） [2])

Manato Matsumoto[1], Atsushi Inoishi[2], Atsushi Takagaki[2], Tatsumi Ishihara[2]
[1)] Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Department of Automotive Science, Kyusyu University, [2]International Institute of Carbon Neutral Energy Research (I²CNER)

１．目的

限界電流型センサはFig.1に示すように酸素ポンプの直上にガスの拡散層を設けた構造を有するセンサで、細孔内のガス拡散が酸素濃度差に依存することを利用して、酸素の検知を行う。現在、限界電流型酸素センサは検知できる酸素濃度範囲が広いことから、燃焼制御用に広く用いられている。一方、近年、自動車のエンジンの効率の向上から排ガスの温度は低下する傾向にあり、従来、600℃以上で作動している限界電流型酸素センサについても低温作動化による省エネルギー化が求められる。そこで、本研究では電解質に高酸素イオン伝導体の $LaGaO_3$ 系酸化物を用いた低温で作動する限界電流型酸素センサについて検討した。

２．実験

酸素センサは電解質に1500℃で6時間焼結させ、厚さ0.5mmになるように研磨した $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ を用いて作成した。電極には $Ba_{0.6}La_{0.4}CoO_{3-\delta}$ を塗布し、集電体として白金網を取り付け、1100℃で焼き付けた。限界電流を発生させるため厚さ1mmのマコール板を使用し、直径Φ0.2mmの穴を設けた。厚さ1mmの Al_2O_3 のスペーサをガラス系接着剤を用いて電解質上に接着した。

３．結果および考察

Fig.1にはΦ0.2mmの拡散孔を設けた限界電流型セルの300℃-500℃でのI-V特性を示した。Fig.1に示すように400℃,500℃では、比較的大きなポンプ電流を得ることができており、0.2～1.9V程度に限界電流を観測できた。300℃では十分な電流値が出ているが、シール材のリーク又は細孔内のガス拡散が良くなるので、限界電流が観測されなかった。しかし、LSGMを用いることで,400℃程度でも十分な限界電流が観測できた。Fig.2では400℃での酸素濃度依存性を示している。酸素濃度に対して限界電流が増加しており非常に良い線形性を示している。本研究により、$LaGaO_3$ を電解質を用いることで、低温で作動することができる限界電流型の酸素センサになることが分かった。他ガスの影響については、当日発表する予定である

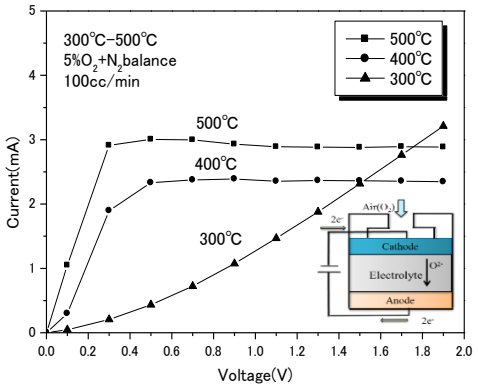


Fig.1 Temperature dependence of prepared limiting current type O_2 sensor.

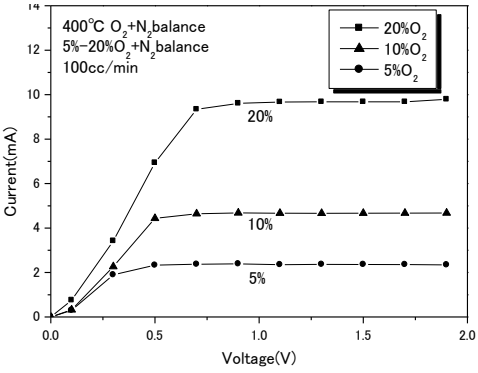


Fig.2 I-V characteristic of prepared LSGM limiting current type O_2 sensor at 400℃.

謝辞:本研究の実施にあたり、東芝ESSの柳生基茂氏に貴重な助言を頂いた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G16

h-BN/ Al_2O_3 補助電極の起電力式アンモニア検知特性

○川渕貴史，板垣吉晃，猿丸英理，青野宏通（愛媛大）

Detection of Ammonia by Potentiometric Sensors with Hexagonal Boron Nitride/ Alumina Auxiliary Electrode

Takafumi Kawabuchi, Yoshiteru Itagaki, Eri Sarumaru, Hiromichi Aono (Ehime Univ.)

1. 目的

肝臓に異常が発生すると血中アンモニア濃度が増加する。現在の医療現場では、採血によって血中アンモニア濃度の測定が行われている。呼気中アンモニア濃度測定が可能となれば人体に負担をかけず非侵襲的に病理診断が可能となる(1)。本研究では、非侵襲かつ迅速に肝疾患診断ができる呼気アンモニアセンサの開発を目指し、アンモニアに対して高感度を示す検知極材料の作製と評価を行った。我々は以前電極補助触媒層として六方晶窒化ホウ素(h-BN)を用いることで、アンモニア暴露時に顕著な応答の増大と応答時間の減少が起こることを見いだした。h-BN のミリング処理により、表面積の増大とブレンステッド酸吸着点の生成がアンモニア応答を向上させる要因であると報告した。今回は、h-BN を Al_2O_3 とミリング混合することで h-BN の分散化を試みた。h-BN/ Al_2O_3 を補助電極としたセンサを作製し、アンモニア検知特性について検討したので報告する。

2. 実験方法

ディスク状に成形し、1450 ℃で焼結した 8mol%Y_2O_3-ZrO_2(YSZ)電解質基板の両面に Pt 電極をスパッタにより成膜した。補助電極材料の調製方法として六方晶窒化ホウ素(h-BN)をボールミリング溶媒エタノール中にて 48h ミリングを施した。得られた h-BN 粉末と α-アルミナ(Al_2O_3)粉末を質量比 1:4 にて 24h ミリングを施し粉末を調製した。補助電極粉末はエタノールを加えスラリー状とした後、検知極 Pt 電極上に塗布し、500 ℃にて焼成した。作製したセンサ素子の両極に Pt 線を取り付け 400 ℃焼成した後に、アルミナ管の先端開口部にセラミックボンドを用いてシーリングした。素子とアルミナ管の一体を環状電気炉内に挿入し、作動温度 350 ℃にて調節した。検知極側に試験ガス 100 ml/min で流通し、参照極側は大気暴露としながら、起電力値をデジタルマルチメータにて計測した。

3. 結果及び考察

Fig.1 に h-BN/ Al_2O_3 を補助電極材料とした時の各種ガス、(アセトン 50ppm、エタノール 30ppm、アンモニア 30ppm、水素 30ppm) に対する応答波形を示す。アセトン，エタノール，水素は高い応答性を示した。一方で、アンモニアの応答性は著しく低下した。比較として、Al_2O_3 のみを補助電極材料として用い評価を行った。アンモニア 30ppm, 350 ℃における起電力は約 10 mV であった。また、表面積による依存性を確認するため、BET 法より比表面積を比較した。h-BN/ Al_2O_3 の方が Al_2O_3 に比べて約 11 倍高い結果が得られた。Al_2O_3 を担体として用いることで比表面積は増加したのだが、アンモニア暴露時に高い応答性は得られなかった。これらのことから、Al_2O_3 を担体として用いることでアンモニアの拡散障壁となったもしくは、 アンモニアの燃焼触媒として働いたため応答性が著しく低下したと推察する。得られた結果を踏まえて、アンモニアとその他のガスを差別化させるために一方を h-BN 担持 Al_2O_3 電極、もう一方をアンモニアに対して効果のある h-BN のみをミリング処理した電極で構成されたプラナー型センサ素子を作製し、各種ガス雰囲気下にて計測を試みている。

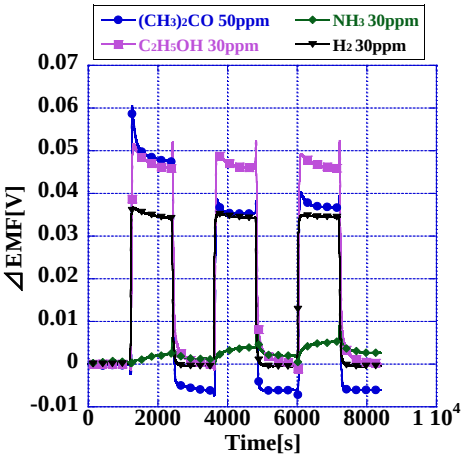


Fig.1 Sensor waveform of the h-BN/ Al_2O_3 sensor element in various gases at 350 ℃.

(1) W. Shin, T. Itoh, N. Izu, Synthesiology, **8**, 214 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G17

酸化グラフェン-金属イオン複合膜を用いた電気化学式ガスセンサ

○新谷 雅貴[1], Aynul Sakinah Ahmad Fauzi[1], Nur Laila Hamidah[1], 佐々木 満[1], Quitain T. Armando[2], 木田 徹也[1] (熊大院自然[1], 熊大グローバル教育[2])

Electrochemical Gas Sensor using a Graphene Oxide Membrane Intercalated with Metal Cations

Masataka Shintani[1], Aynul Sakinah Ahmad Fauzi[1], Nur Laila Hamidah[1], Mitsuru Sasaki[1], Quitain T. Armando[2], Tetsuya Kida[1] (Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.,[1] Global College, Kumamoto Univ.[2])

１．目的

水素は、水や炭化水素などから製造できる豊富な資源であり、環境に負荷がかからない新しいエネルギー源として期待されている。しかしながら、水素は爆発性を有するためその連続的検知は極めて重要であり、水素を検知する小型センサの必要性が高まっている。各種水素センサの中でも、プロトン導電性固体電解質センサは室温作動が可能であるため、ヒーター加熱が必要なく小型化に適している。そこで本研究では、ナフィオンと同等のプロトン導電率を有する酸化グラフェン(GO)に着目した。GO はグラファイトから合成される炭素ナノシートであり、その形状からセンサの大幅な小型化の可能性がある。既に我々は GO の電気化学式ガスセンサ材料としての可能性について報告している[1]。しかしながら、これまでの GO 膜は GO ナノシートを積層しただけであったため、安定性に大きな問題があった。そこで、GO 膜の安定化を目指し、金属イオンとの複合化を行った。さらに、Pt 電極に代えて、酸化物電極による水素検知を試みた。

２．実験

黒鉛粉末から Hummer’s 法により、酸化グラフェンの水分散溶液を作製した。この溶液に硫酸セリウムを加えた後、吸引ろ過により濾紙上に積層して GO-Ce 自立膜を得た。自立膜に電極として Pt/C または WO_3 を塗布し、ガスセンサを作製した。ガス流通系に作製したセンサを設置し、白金線をセンサの検知極と参照極に接続して、両極に生じる起電力（EMF）を測定した。検知極側に被検ガスを、参照極側に空気を流通させる区分型とした。ベースガスとして空気を流し、起電力が一定になったところで、被検ガス(H_2, CO, C_2H_5OH)を流し、起電力変化を調べた。ガスの総流量は常に 100 mL/min とし、室温で湿度 30 %の条件で測定を行った。

３．結果および考察

Ce イオンの添加により膜の機械的強度が向上するとともに、高温でのプロトン導電性が向上することがわかった。次に、酸化物電極の利用による白金フリー化を検討した。Fig.1 に Pt/C (Pt: 40 wt%)を用いた GO センサの水素に対する応答特性を示す。起電力は水素濃度に対して規則的に変化し、起電力は水素濃度の対数に対して良好な直線関係を示した。直線の傾きは 38.8 mV/decade であり、応答感度はセンサとして十分であることが確認された。繰り返し測定でも高い再現性が得られ、GO は耐久性も問題ないことが証明された。続いて、検知極として三酸化タングステン-還元 GO 触媒(WO_3/rGO)を塗布した場合の水素応答特性を調べたところ、同様に良好な応答特性が得られた。さらに直線の傾きは 70.7 mV/decade とより高い応答性を示した。これは、Pt から WO_3 に代えることで水素の触媒的燃焼が抑えられ、界面における電気化学的水素の反応が促進されたためと考えられる。センサの応答機構は、水素のアノード酸化と酸素の還元が同時に生じる混成電位で説明できる。

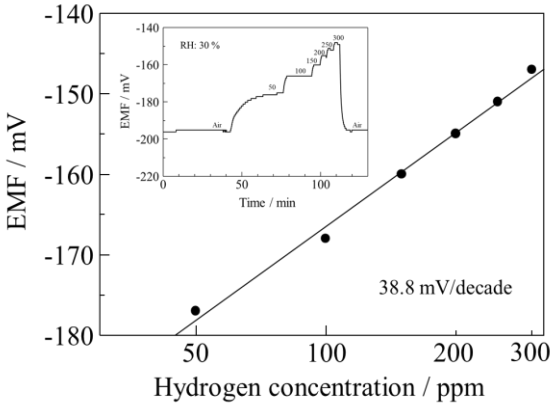


Fig.1 H_2 sensing properties of the GO sensor fitted with Pt/C electrodes.

(1) A. Miyamoto, Y. Kuwaki, T. Sano, K. Hatakeyama, A. Quitain, M. Sasaki, T. Kida, *ACS Omega*, **2**, 2994–3001 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】

セッション1（一般講演1）

2018年9月26日(水) 10:00 ～ 11:00 H会場 (107教室)

主催：腐食専門委員会

産業や社会インフラを支えるうえで，腐食科学と表面処理技術の重要性はますます高まっています。本シンポジウムでは，引き続き広く社会に関わる腐食科学と表面処理に関する研究発表とディスカッションを行います。招待講演と一般講演で企画していますので，皆様の積極的なご参加をお願いいたします。

[2H01] しゅう酸カリウム水溶液を用いた陽極酸化ポーラスアルミナの微細化

○西尾 和之[1]、佐々木 凜兵[1] （1. 東京工科大学）

10:00 ～ 10:15

[2H02] 極希薄硫酸電解液を用いた高規則性ポーラスアルミナの形成

○柳下 崇[1]、牛山 和也[1]、岡田 将太郎[1]、川戸 遼太郎[1]、益田 秀樹[1] （1. 首都大都市環境）

10:15 ～ 10:30

[2H03] ナノファイバー形成アルミニウム表面の高速超親水化挙動

○中島 大希[1]、菊地 竜也[2]、吉岡 大騎[1]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2]、夏井 俊悟[2]、鈴木 亮輔[2] （1. 北海道大学大学院工学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

10:30 ～ 10:45

[2H04] バリア層形成アルミニウムディンプルアレイを用いた規則 Au粒子配列の作製

○池田 大樹[1]、岩井 愛[1]、中島 大希[1]、菊地 竜也[1]、夏井 俊悟[1]、鈴木 亮輔[1] （1. 北大院工）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2H01

しゅう酸カリウム水溶液を用いた陽極酸化ポーラスアルミナの微細化

○西尾 和之、佐々木 凛兵（東京工科大工学部）

Formation of fine anodic porous alumina in potassium oxalate solution
Kazuyuki Nishio , Rinpei Sasaki (Faculty of Engineering, Tokyo Univ. Tech.)

1. 目的

Al を特定の酸性水溶液中で陽極酸化するとポーラスアルミナの皮膜が得られるが，その細孔間隔は化成電圧に比例する．細孔間隔は細孔径の上限も規定することから，ポーラスアルミナの断面構造は，化成電圧によって基本的に制御されている．しゅう酸は Al の陽極酸化に一般的な電解質であり，Al の表面処理に古くから利用されてきた．また，細孔配列が自己規則化した高規則性のポーラスアルミナを得ることも可能であり，化成電圧 40V での細孔間隔は厳密に100nmとなる[1]．我々は，電解質を中性のしゅう酸塩とすることにより，細孔構造が大幅に微細化することを報告した[2]．今回は，その多孔質皮膜の内部構造を詳細に観察した結果を報告する．

2. 実験

純度 99.99%の Al 箔を電解研磨後，0.1M 四ホウ酸アンモニウム水溶液中で 100V で陽極酸化し，膜厚約 140nm のバリヤー型の酸化皮膜を形成した．50℃のクロム酸･リン酸混合液に 3 時間浸漬してこの酸化皮膜を選択的に溶解し，電解研磨時に形成される Al 表面の微細な組織を除去した．これを陽極として，25℃，0.2M のしゅう酸カリウム水溶液中で，Hg/Hg_2SO_4 参照極(+0.64V vs. SHE at 25°C)に対して 40V で陽極酸化を行った．イオンミリング装置(gatan model 691)を用いて，5kV，10μA，2 ビーム，入射角 10° でポーラスアルミナの表面を物理的に研磨した．試料を 30℃の 5wt%リン酸に 9 分間浸漬してミリング時の付着物を除去し，皮膜内部の細孔配列を FE-SEM で観察した．

3. 結果および考察

図 1 に，25℃，0.2M のしゅう酸カリウム水溶液(pH 約 7.6)中で 40V の電位(電圧は 41.7V)で 2 時間陽極酸化を行った試料の表面 SEM 像を示す．細孔のサイズ分布が幅広く，ほぼ 2 分化している様子がわかる．図 2 は，イオンミリングを 3 分間実施した試料について，Ar^+イオンのビーム中心に対して外側の箇所を観察した結果である．酸化皮膜の内部でも粗大な細孔が成長するが，その底部で，複数の微細な細孔に分岐する様子が確認された．図 3 は，図 2 に対してビーム中心付近の箇所を観察した結果である．酸化皮膜の深部では粗大な細孔が消滅し，微細な細孔のみが存在することが確認された．この部分の細孔間隔は 22nm 程度であり，一般的なしゅう酸皮膜の細孔間隔の約 1/4 であることがわかった．細孔密度では約 16 倍の増加となり，同じ電圧でありながら非常に微細な構造となった．

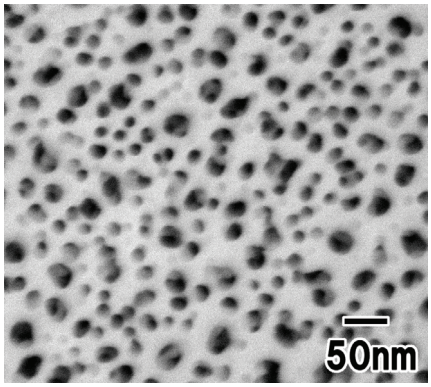


図 1　25℃，0.2M しゅう酸カリウム水溶液中で 40V の陽極酸化を 2 時間行った試料の表面 SEM 像(30℃，5wt%のリン酸に 9 分間浸漬して観察)

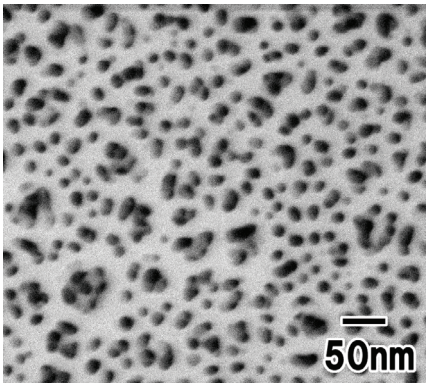


図 2　イオンミリングを 3 分実施後の外側領域の表面 SEM 像(30℃，5wt.%のリン酸に 9 分間浸漬して観察)

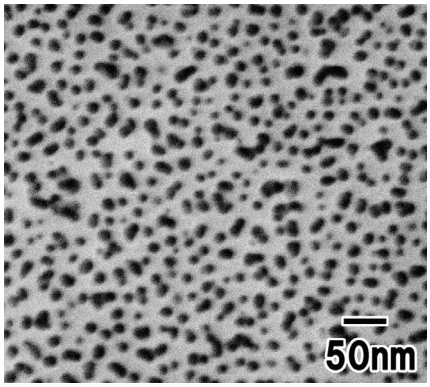


図 3　イオンミリングを 3 分実施後ビームの中心領域の表面 SEM 像(30℃，5wt.%のリン酸に 9 分間浸漬して観察)

(1) H. Masuda and K. Fukuda, Science, 268, 1466 (1995).
(2) 西尾，電気化学会第 85 回大会，1R14 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H02

極希薄硫酸電解液を用いた高規則性ポーラスアルミナの形成

○柳下　崇，牛山和也，岡田将太郎，川戸遼太郎，益田秀樹（首都大都市環境）

Preparation of Ordered Anodic Porous Alumina Using Sulfuric Acid

Takashi Yanagishita, Shotaro Oakada, Ryotaro Kawato, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　Al を酸性浴中で陽極酸化することによって得られるポーラスアルミナは，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有用である．陽極酸化ポーラスアルミナの重要な特徴の一つとして，適切な条件下で陽極酸化を行うと自己組織化的に細孔が規則配列する点があげられる．我々のグループでは，これまでに，様々な自己組織化条件を見出し報告してきた．本発表では，濃度が 10^{-3}M オーダーの極希薄な硫酸電解液を用いて陽極酸化を行うと，広い電圧条件下において陽極酸化が可能であり，また，細孔配列の規則化が進行することを見出したので，その結果について報告する．

２．実験　実験プロセスを図１に示す．アセトン中で脱脂処理を施した Al 板を，過塩素酸とエタノールの混合溶液中で電解研磨を行い，鏡面化処理を行った．その後，希薄な硫酸電解液中で陽極酸化し，ポーラスアルミナを形成した．得られた皮膜底部の細孔配列の評価には二段階陽極酸化を用いた．Al 板の表面に形成された陽極酸化ポーラスアルミナを，リン酸とクロム酸の混合溶液中，浴温 70 度において選択的に溶解除去した．これによって，先の陽極酸化により形成されたポーラスアルミナ皮膜底部の細孔配列に対応した窪みパターンが表面に保持された Al 板を得た．その後，皮膜溶解除去後の Al 板に再度陽極酸化を行ったのち，SEM 観察を行うことで細孔配列の評価を行った．

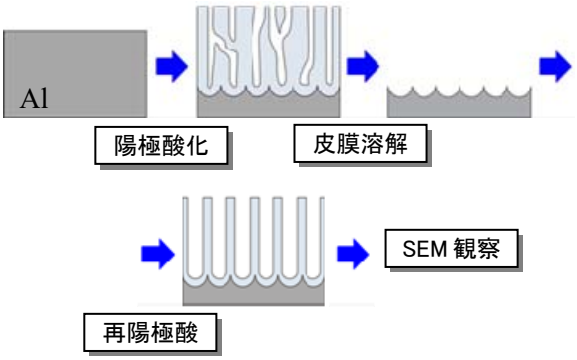


図１　実験プロセス

３．結果および考察　図２には，本検討で得られた試料の表面 SEM 像を示す．図２に示した試料は 120V で陽極酸化を行ったものであるが，サイズの均一な細孔が試料前面にわたって規則配列している様子が観察できる．濃度が 10^{-1}M オーダーの硫酸電解液を用いた場合には 30V 以上の電圧条件下で安定な陽極酸化を行う事は困難であるが，希薄な硫酸電解液を用いることにより，陽極酸化が可能となることに加え，細孔が規則配列することが見出された，この時得られた試料の細孔周期は，130nm であった．また，得られる高規則性ポーラスアルミナの細孔周期は電圧を変化させることで制御することも可能であった．

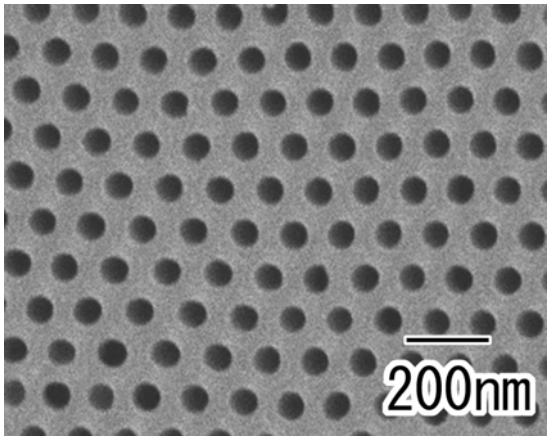


図２　高規則性ポーラスアルミナ表面 SEM 像

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H03

ナノファイバー形成アルミニウム表面の高速超親水化挙動

○中島大希，菊地竜也，吉岡大騎，松島永佳，上田幹人，夏井俊悟，鈴木亮輔（北海道大学）

Fast superhydrophilic behavior of a nanofiber-covered aluminum surface

Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Taiki Yoshioka, Hisayoshi Matsushima,
Mikito Ueda, 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誘電体皮膜の形成，規則性ナノ構造の作製など様々な分野に応用されている．アノード酸化により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およびアノード酸化条件に強く依存する．近年発表者らは，アルミニウムを濃ピロリン酸中に浸漬してアノード酸化を行なうと，アルミニウム表面にナノファイバー状の酸化物が大量生成することを見いだした．このようなナノファイバーに覆われたアルミニウム表面は，水滴接触角が一秒以内に 5°を下回る高速の超親水性を発現するが，超親水性に及ぼすナノ構造の影響は未だ明らかになっていない[1,2]．本研究においては，ピロリン酸アノード酸化によってアルミニウム表面にアルミナナノファイバーを形成した際に発現するアルミニウムの高速超親水性について，ナノ構造の観点から詳細に検討した結果を報告する．

２．実験

厚さ 400 μm，純度 4N のアルミニウム板をエタノール中で超音波洗浄したのち，13.6 M 酢酸/2.56 M 過塩素酸混合溶液（T < 280 K）中に浸漬して V = 28 V の電解研磨を t = 1 min 行った．電解研磨試料を濃ピロリン酸中（74wt%，T = 283–293 K）に浸漬し，V = 40–80 V の定電圧アノード酸化を 3 h まで行った．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）および原子間力顕微鏡（AFM）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（液量 0.5 μL）により評価した．

３．結果および考察

電解研磨したアルミニウム試料を濃ピロリン酸（283 K）中に浸漬して V = 40–80 V の定電圧アノード酸化を行なうと，アルミニウム表面には薄くて緻密なバリヤー型，無数の細孔を有するポーラス型酸化物の形成を経て，アルミナナノファイバーが生成・成長した．さらなるアノード酸化により，隣接したナノファイバー同士が凝集して立体的なバンドル構造を形成するが（図 1a），長時間のアノード酸化によってナノファイバーは折れ曲がり，倒伏したナノファイバーが表面を覆うような形態へと変化する（図 1b）．図 2 は，80 V の定電圧アノード酸化を a) 90 min および b) 180 min 行なった試料の表面 AFM 像を示している．アノード酸化時間が 90 min の場合には，最大高低差 1 μm 程度の立体的なバンドル構造が生成しているのに対し，180 min ではナノファイバーの倒伏によって試料表面の起伏が小さくなっている様子が観察される．

ピロリン酸アノード酸化を施したアルミニウム表面の濡れ性を液滴接触角計により測定すると，いずれの電圧においてもアノード酸化時間の増大に伴って親水性は向上し，特に 80V の定電圧アノード酸化を 60–90 min 施した試料では，水滴の着滴から 0.2 秒以内に 5°を下回る高速の超親水性を発現した．一方，長時間のアノード酸化によってナノファイバーが倒伏した図 1b や図 2b のような表面では，親水性が若干低下することがわかった．このような超親水性は，ナノファイバーの形成によって水の毛管現象が誘起されて生じたものであり，表面形状の変化が超親水性の程度に大きな影響を与えているものと考えられる．

(1) D. Nakajima, T. Kikuchi, S. Natsui and R. O. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, **389**, 173 (2016).
(2) R. Peng, W. Yang, L. Fu, J. Zhu, D. Li and L. Zhou, *Mater. Res. Express*, **4**, 065007 (2017)

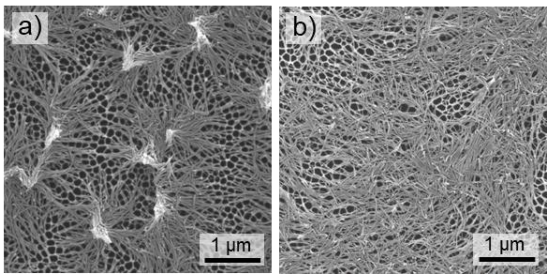


Fig. 1 SEM images of the surface of the specimens anodized in pyrophosphoric acid solution (T = 283 K) at 80 V for a) 90 min and b) 180 min.

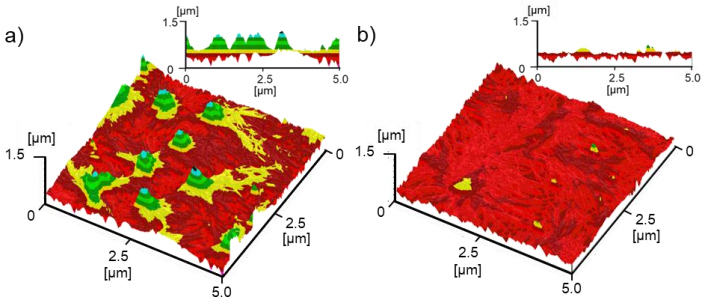


Fig. 2 AFM images of the surface of the specimens anodized in pyrophosphoric acid solution (T = 283 K) at 80 V for a) 90 min and b) 180 min.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H04

バリア層形成アルミニウムディンプルアレイを用いた規則 Au 粒子配列の作製

○池田大樹，岩井愛，中島大希，菊地竜也，夏井俊悟，鈴木亮輔（北大院工）

Fabrication of ordered Au particle array using aluminum dimple array covered with barrier oxide

Hiroki Ikeda, Mana Iwai, Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui and Ryosuke O. Suzuki (Hokkaido Univ.)

１．目的

ナノスケールの金属薄膜に熱処理を行うと、薄膜が流動して金属結合を断ち切り、粒子化する現象が生じる（dewetting）。近年、発表者らは、自己規則化アノード酸化法によって作製した高規則Alディンプルアレイ上に金属薄膜を形成したのち熱処理を行うと、金属粒子の規則配列が形成できることを見いだした。一方、高温・長時間の熱処理によって金属粒子が Al 素地に拡散・合金化する問題点が生じた。これを抑制するためには、Al ディンプルアレイ上への拡散バリア層の形成が有効であると予想される。本研究においては、中性水溶液を用いたアノード酸化によって Al ディンプルアレイ上にアルミナ拡散バリア層を形成し、高規則配列 Au 粒子を作製することを試みた。

２．実験

純度 5N の Al 試料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、試料をクロム酸 / リン酸混合水溶液中（353 K）に浸漬して酸化皮膜を化学溶解し、Al 表面に高規則ディンプル構造を形成した。電解研磨試料およびディンプル形成試料を 0.5 M H_3BO_3 / 0.05 M $Na_2B_4O_7$ 混合水溶液中（293 K）に浸漬して 3-50 V の定電圧アノード酸化を 10 min 行い、電解研磨試料およびディンプル形成試料上にバリア層を形成した。その後、試料表面に Au をスパッタコーティングしたのち、473-873 K の熱処理を大気中で最大 24 h 行った。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）、走査型透過電子顕微鏡（STEM）および原子間力顕微鏡（AFM）により観察した。

３．結果および考察

図 1a は、電解研磨試料を 0.5 M H_3BO_3 / 0.05 M $Na_2B_4O_7$ 混合水溶液中に浸漬して 3 V（バリア層厚さ δ_b = 4.5 nm）の定電圧アノード酸化を 10 min 行ったのち、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 写真を示しており、平滑な Au の形成が観察される。この試料に 473-873 K の熱処理を 24 h 行うと（図 1b-1d）、473 K においては、Au 薄膜が流動して若干の空隙が観察されるが、未だ連続的な Au 薄膜層が観察される。熱処理温度が 673 K になると、Au 薄膜が完全に粒子化し、直径数 100 nm の Au 粒子が不規則に生成していることがわかる。さらに高温の 873 K においては、不均一なコントラストからなる Au 粒子が生成している様子が観察される。これは Au および Al の拡散・合金化が生じたためと考えられ、バリア層の厚さを増大させると、このような現象は抑制された。Al ディンプルアレイ上に δ_b = 30 nm および 4.5 nm のバリア層を形成したのち、673 K の熱処理を 24 h 行った試料の表面 SEM 写真が図 2a および 2b である。バリア層が厚い場合には、アノード酸化によって Al ディンプルが平滑化するため、Au 粒子は規則配列していないことがわかる。一方、バリア層を 4.5 nm と薄くすることで、Au 粒子が高規則配列したナノ構造を形成できた。

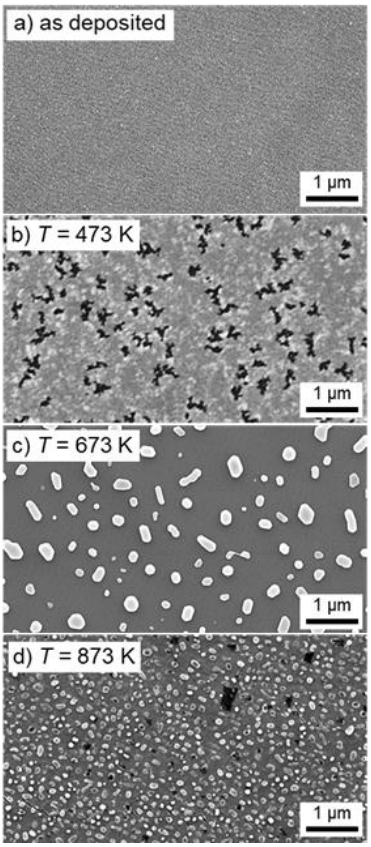


Fig.1 a) SEM images of the surface of the specimen a) before and b)-d) after thermal treatment for 24 h.

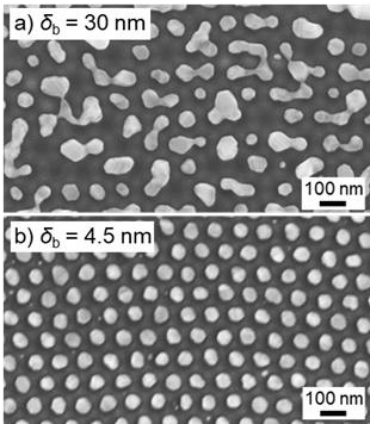


Fig.2 SEM images of the Au nanostructure formed on the Al dimple array.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】

セッション2 「社会基盤を支える腐食科学」1

2018年9月26日(水) 11:00 ～ 12:00 H会場 (107教室)

主催：腐食専門委員会

産業や社会インフラを支えるうえで，腐食科学と表面処理技術の重要性はますます高まっています。本シンポジウムでは，引き続き広く社会に関わる腐食科学と表面処理に関する研究発表とディスカッションを行います。招待講演と一般講演で企画していますので，皆様の積極的なご参加をお願いいたします。

[2H05] パルスめっきにより作製した Pt-Cu合金ナノ粒子の腐食挙動

○大井 梓[1]、鴫原 優一[2]、多田 英司[1]、西方 篤[1] （1. 東京工業大学、2. 東京工業大学（現　経済産業省））

11:00 ～ 11:15

[2H06] 大気腐食環境下におけるバスバーの腐食電流分布の数値解析

○トン リチュ[1] （1. 計測エンジニアリングシステム株式会社）

11:15 ～ 11:30

[2H07] CPEを含む伝送線モデルの電気化学インピーダンスシミュレーションとその解釈

○星 芳直[1]、西原 佳宏[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院）

11:30 ～ 11:45

[2H08] 印刷型腐食センサー表面の濡れ面積とインピーダンス応答の相関関係の考察

○藤井 尚人[1]、相場 玲宏[1]、星 芳直[1]、四反田 功[1,2]、板垣 昌幸[1,2] （1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2H05

パルスめっきにより作製した Pt-Cu 合金ナノ粒子の腐食挙動

○大井 梓[1]，鴫原 優一[2]，多田 英司[1]，西方 篤[1]（東工大[1]，東工大（現　経済産業省）[2]）

Corrosion Behavior of Pulse-electrodeposited Pt-Cu Alloys Nanoparticles
Azusa Ooi, Yuichi Shigihara, Eiji Tada and Atsushi Nishikata (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

近年，固体高分子形燃料電池（PEFC）はクリーンなエネルギー変換装置として注目されている．これまで，PEFC の正極反応である酸素還元反応を促進する触媒として Pt が用いられてきたが，正極コスト低減のために Pt-M 合金触媒の使用が検討されており，今後更なる PEFC の普及のためには Pt 使用量を極力低減した Pt-M 合金触媒の開発が必要不可欠である．しかしながら，Pt-M 合金触媒は PEFC の発電に伴う電位負荷により Pt および M の双方が溶解し，触媒が劣化すること懸念されている．そこで本研究では，添加元素として Cu に着目し，PEFC の電位負荷を想定した電位サイクル試験と電界放出型走査型電子顕微鏡（FE–SEM）観察を併用することで，Pt-Cu 合金ナノ粒子の腐食劣化挙動について検討した．

２．実験

K_2PtCl_4（99 %, 純正化学株式会社）および $CuSO_4 \cdot 5H_2O$（99.5 %, 関東化学株式会社）を秤量し，支持電解質として pH = 2.0 に調整した 0.5 M Na_2SO_4 を加え，6 mM K_2PtCl_4 + 400 mM $CuSO_4$ のパルスめっき浴を作製した．グラッシーカーボンを基板とし，この基板に対して–0.05 V vs. SHE（以下，電位は全て SHE 基準で表記する）と 0.2 V の電位を交互に 10 サイクル印加し，Pt-75 at.% Cu（Pt-75Cu）合金ナノ粒子を作製した．作製したナノ粒子は，水素雰囲気下において 800 ºC, 7 h の熱処理を施した．熱処理後の試料に対し，PEFC 作動環境を模擬した電位サイクル試験（0.05 – 1.4 V）を実施し，電位サイクル試験前後における合金ナノ粒子を FE-SEM にて同一場所観察を行った．

３．結果および考察

パルスメッキ後に熱処理を施した Pt-75Cu ナノ粒子の FE-SEM 像を，Fig. 1 (a)に示す．作製したナノ粒子は，表面が極めて平滑な構造していることが明らかである．一方，電位サイクルを 50 サイクル行ったナノ粒子（Fig. 1 (b)）を観察すると，表面に無数のポア（直径 ＜5 nm）が形成していることがわかる．本稿における Fig. 1 (a)と(b)は同一視野観察ではないが，この表面形態の変化は Pt-75Cu からわずか 50 サイクルの電位サイクルでも，Cu が多量に溶解したことに起因すると考えられる．この表面形態の変化は，過去にバルク材 Pt-75Cu を用いた実験で報告した表面形態の変化と極めて良い一致を示すことから(1)，直径が 50 nm 程度と比較的に大きな粒径を有するナノ粒子では，バルク材と腐食挙動がほとんど変化しないことが推察される．

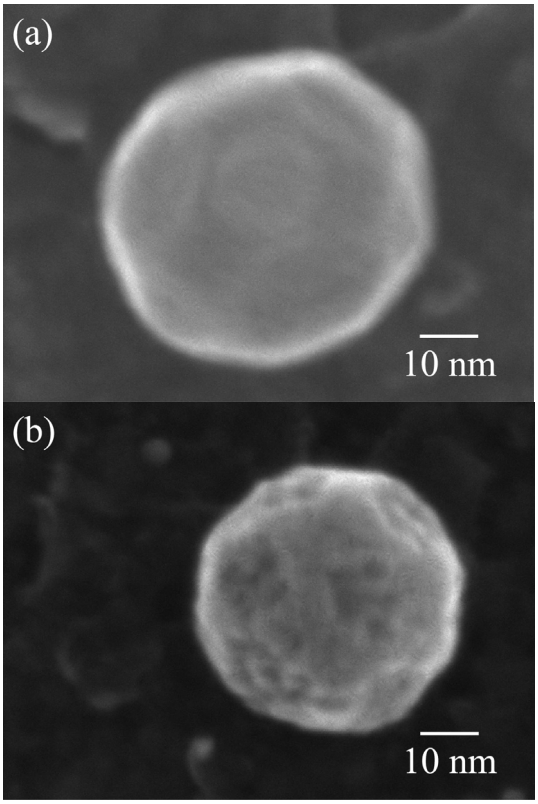


Fig. 1 FE-SEM images of the heat-treated Pt-75Cu nanoparticle after (a) 0, and (b) 50 cycles-potential cycling at 100 $mV \cdot s^{-1}$ between 0.05 V and 1.4 V.

(1) 大井 梓，多田 英司，西方 篤，電気化学会第 84 回大会講演要旨集，1S11

謝辞

本研究は JSPS 科研費 17H06677 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H06

大気腐食環境下におけるバスバーの腐食電流分布の数値解析

○佟 立柱[1]（計測エンジニアリングシステム[1]）

Numerical Analysis of Corrosion Current Distribution of a Busbar under Atmospheric Corrosion Environment
Lizhu Tong[1] (Keisoku Eng. Sys.[1])

１．目的

バスバーとは，操作盤，配電盤，電池などの中に使用される大容量の電流を導電するための導体である[1]．裸導体であるバスバーは，絶縁体で被覆された送電ケーブルと比べて電気抵抗が少ないため，大容量の電流を分岐する際に効率的な電源供給をすることができる．しかし，裸導体であるバスバーは周辺の大気と接触しているため，大気腐食が発生する可能性が高い．大気中での腐食は，金属の表面に付着する水と，空気中の酸素によって起きる．さらに，二酸化硫黄や塩化物イオンなどの成分が腐食を促進させる．バスバーにわずかな腐食が発生すると大きな被害を起こす電気トラブルの原因となる．そのため，バスバーに流れる電流分布等を把握する必要があり，特に大気腐食環境下のバスバーの腐食電流密度分布が強く望まれている．本研究では，COMSOL Multiphysics®を用いて，大気腐食環境下における水膜で覆われたバスバーの電流密度分布の解析を行った．水膜下での酸化反応による金属溶解と酸素還元機構を明らかにし，腐食電流密度分布を得た．酸素還元反応の限界電流密度の影響も検討した．

２．数値計算方法

本研究では，図1(a)に示した大気腐食環境下におけるバスバー接続用コンタクト[1]を扱う．化学種濃度の影響を含む電流密度分布の計算手法は以前の発表[2]で既に報告したが，ここでは，大気腐食の計算手法を目指す．大気腐食の挙動は水膜の組成や水膜厚さに依存するため，NaClである電解質水溶液の導電率κと水膜厚さWは以下に表される[3]．

$$\kappa = 48250.2 - 287264.66\mathrm{RH} + 683394.19\mathrm{RH}^2 - 811693.63\mathrm{RH}^3 + 481365.72\mathrm{RH}^4 - 114051.78\mathrm{RH}^5 \quad (1)$$

$$W = \mathrm{TF}(24.9 + 14.8\mathrm{RH} - 22.58\mathrm{RH}^2)/((5811.94 + 23909.82\mathrm{RH} - 3291.21\mathrm{RH}^2 - 57990.86\mathrm{RH}^3 + 31576.8\mathrm{RH}^4) \quad (2)$$

RHは相対湿度，TFは水膜の厚さ係数を意味する．ここで，RH=0.85, TF＝5×10^{-4}である．これによって酸素溶解度と還元反応による限界電流密度は0.081 mol/m^{3}と20.56 A/m^{2}になる[3]．

３．結果および考察

バスバー表面の水膜内の電位，バスバーの腐食電流密度および酸素還元反応電流密度を図1に示す．ここでのポリアミドは水膜で覆われないため，この領域には電流密度分布の計算を行ったが，水膜内での計算に含まれない．10Aの電流が銅フランジの外端に入り，アルミニウムフランジの外端が接地される．図1(b)に示したように電極腐食反応は銅フランジと亜鉛ボルトの接続部付近に集中し，腐食電流密度の最大値は371 A/m^{2}になった．アルミニウムと亜鉛ボルトの表面に発生する酸素還元反応が限界電流密度に達したことを明らかにした(図1(c))．

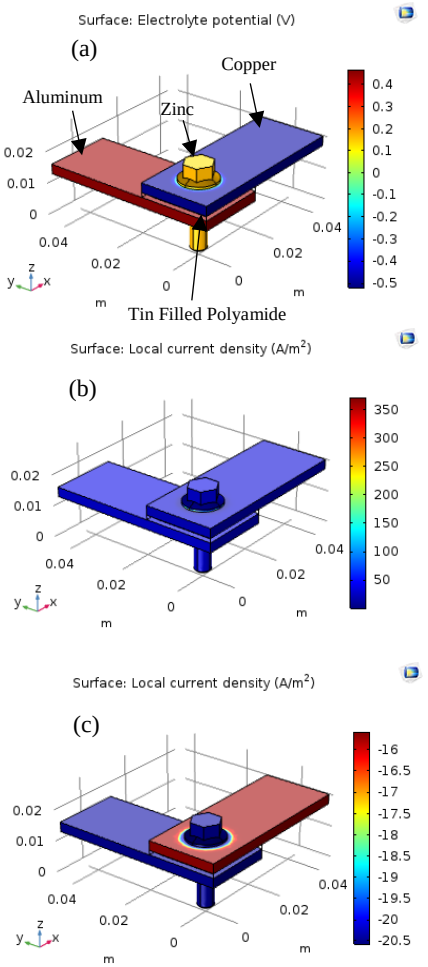


図. 1 (a) バスバー表面の水膜内の電位，(b) バスバーの腐食電流密度および (c) 酸素還元反応電流密度．

(1) シールコンタクト(ブスバー接続用エレメント)，http://www.solton.co.jp/products/connector004.html
(2) 永山達彦，佟 立柱，材料と環境 2015 講演集，腐食防食学会, A-203 (2015).
(3) Z. Y. Chen, F. Cui, and R. G. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **155** C360 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H07

CPE を含む伝送線モデルの電気化学インピーダンスシミュレーションとその解釈

○星 芳直[1]，西原 佳宏[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 Simulation of Transmission Line Model Involving CPE and Its Interpretation

Yoshinao Hoshi[1], Yoshihiro Nishihara[1], Isao Shitanda[1, 2], and Masayuki Itagaki[1, 2]
(Tokyo University of Science [1], RIST TUS [2])

１．目的

多孔質電極の電気化学インピーダンス解析に伝送線モデル(Transmission Line Model, TLM)[1-4]が適用されることが多い．このモデルでは，複雑な多孔質電極を単一細孔と仮定しており，計算されるインピーダンススペクトルでは，高周波数領域に 45º の傾きを有する直線の軌跡が描かれる．このスペクトルは細孔内の電流線分布に起因すると考えられる．しかしながら，実際の測定では 45 º よりも小さい角度を有するスペクトルが得られることがある．Itagaki ら[4]はフラクタル構造によりマクロ，メソおよびミクロ細孔を考慮した TLM を提案し，高周波数領域のスペクトルの傾きが 45 º, 22.5 º および 11.25 º になることを示している．本研究では，CPE(Constant Phase Element)を含む TLM に着目し，高周波数領域のスペクトルの傾きを検討する．

２．理論および実験

CPE を含む TLM から計算される多孔質電極のインピーダンス Z は式(1)となる．

$$Z = \sqrt{R^*_{\mathrm{sol}} Z^*} \coth \sqrt{\frac{R^*_{\mathrm{sol}}}{Z^*}} X \qquad (1)$$

上式において，R^*_{sol} は単位長さあたりの溶液抵抗， Z^*は単位長さあたりのインピーダンスを示す．R^*_{sol} および Z^* は，式(2)および式(3)の関係がある．

$$R^*_{\mathrm{sol}} = \frac{A}{\rho} \qquad (2), \qquad Z^* = \frac{Z^{**}}{L} \qquad (3)$$

これらの式において，A は単一細孔の断面積，Z^{**}は単位面積あたりのインピーダンス，L は細孔の円周である．このとき，Z^{**}は式(4)で表される．

$$\frac{1}{Z^{**}} = \frac{1}{R^{**}_{\mathrm{ct}}} + (j\omega)^p T_{\mathrm{CPE}} \qquad (4)$$

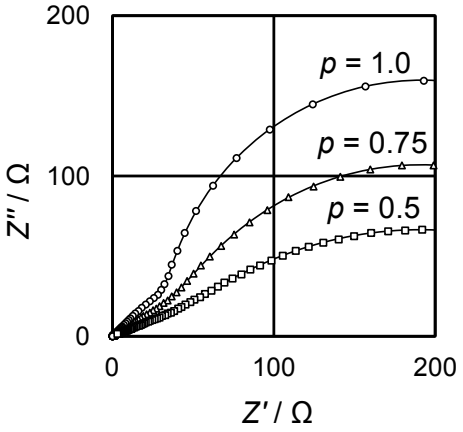


Fig. 2 p = 0.5, 0.75, 1.0 におけるシミュレーション結果．使用したパラメータは，X = 1.0 cm, r = 0.5 cm, L = π cm, A = π/4 cm, C_{dl}^{**} = 0.001 cm^{-2}, R_{ct}^{**} = 1000 cm^{-2}, ρ = 80 Ωcm.

上式において，R^{**}_{ct}は単位面積あたりの電荷移動抵抗，p は CPE 指数，T_{CPE} は CPE 定数を示す．ここで，細孔内の入り口から底部までの抵抗 R_{pore} と細孔内全表面積の電気二重層容量 C は，それぞれ式(5)と式(6)の関係がある．

$$R_{\mathrm{pore}} = R^*_{\mathrm{sol}} X \qquad (5), \qquad C = C^{**}_{\mathrm{dl}} L X \qquad (6)$$

X は細孔深さ，C_{dl}^{**}は単位面積あたりの電気二重層容量である．本研究では任意のパラメータを用いて，式(1)より電気化学インピーダンスのシミュレーションをおこなった．

３．結果および考察

Fig. 1 に式(1)による電気化学インピーダンスのシミュレーション結果を示す．p = 1.0 では，高周波数領域のスペクトルが 45 º の傾きを示している．ここで p の値を小さくすると，スペクトルの角度は p = 0.75 では 33.75º，p = 0.5 では 22.5 º となり，この傾きは 45pº の関係があることがわかる．以上の関係から任意の p の値におけるインピーダンスを解析し，遷移周波数におけるインピーダンスの理論式を導出した．

参考文献

1) R. de Levie, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 751.
2) R. de Levie, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 1231.
3) M. Itagaki, S. Suzuki, I. Shitanda, K. Watanabe, H. Nakazawa, *J. Power Sources*, 161 (2007) 415.
4) M. Itagaki, Y. Hatada, I. Shitanda, K. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6255.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H08

印刷型腐食センサー表面の濡れ面積とインピーダンス応答の相関関係の考察

○藤井　尚人[1]，相場　玲宏[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]）

Discussion of Relationship between Wet Area of Printed Corrosion Monitoring Sensor and Its Impedance Response

Naoto Fujii,[1] Akihiro Aiba,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Isao Shitanda,[1,2] and Masayuki Itagaki[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2])

１．目的

大気腐食は濡れ期間や渇き期間など，環境の変化に依存して腐食挙動も変化するため，腐食挙動の経時変化を追跡することができる大気腐食モニタリングの技術が有効とされている．大気腐食モニタリング技術の一つに大気腐食モニタリングセンサーがある．Kouril ら(1)は電気抵抗法を利用したセンサーをスパッタリング法を用いて開発した．さらに Shitanda ら(2)はスクリーン印刷により作製するインピーダンス応答型の腐食センサーを開発した．本研究では左右対称な導電部を有する印刷型腐食センサーを開発し(3)，表面に液滴を滴下した場合におけるセンサーのインピーダンス応答と液滴の大きさの相関関係について考察を行った．

２．実験

印刷型腐食センサー表面に調製した NaCl 水溶液を滴下し，電気化学インピーダンス測定を行った．液滴滴下時の印刷型腐食センサーの模式図と等価回路を Fig. 1 に示す．印刷型腐食センサーは，左右対称な導電部を印刷し，導電部右側をレジストで被覆することで作製した．このときレジスト部に被覆されている配線部を参照部，曝露されている配線部を作用部とした．印刷型腐食センサー表面に液滴が存在する場合，印刷型腐食センサーの等価回路は乾燥している配線抵抗 R_1 と配線/水膜界面の電荷移動抵抗 R_{ct}，電気二重層容量 C_{dl} と溶液抵抗 R_{sol}，そして液滴と並列回路を形成する液滴下の配線抵抗 R_2 を用いて表現することができる．インピーダンス測定は DC を 0 V，AC 振幅を±10 mV，測定周波数範囲を 10 mHz~10 kHz とした．測定は印刷型腐食センサーが乾燥している状態から表面全体が濡れている状態まで濡れ面積を変化させながら計 5 回測定を行った．

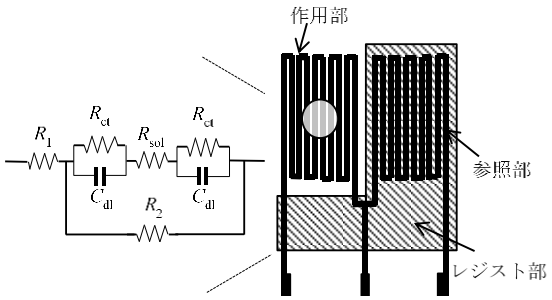


図 1 印刷型腐食センサーの模式図と液滴存在時の等価回路

３．結果および考察

印刷型腐食センサー表面に液滴を滴下し，濡れ面積が変化したときの印刷型腐食センサーのインピーダンス応答を測定した．測定結果から，乾燥状態で実数軸に収束していたインピーダンススペクトルが液滴存在下では軌跡が容量性半円へと変化し，さらに濡れ面積の増大に伴いインピーダンススペクトルの直径が大きくなった．このときの印刷型腐食センサーのインピーダンス応答の増大と印刷型腐食センサー表面の濡れ面積の増大の相関関係について考察を行った．低周波数極限における R_{ct} が極めて大きいと仮定し，参照部のインピーダンス R_{ref} で規格化されたインピーダンススペクトルの直径 D_n は(1)式で表すことができる．

$$D_n = \frac{{R_2}^2}{(R_2 + R_{sol})R_{ref}} \quad (1)$$

ここで濡れ面積割合 W_A は作用部全体の抵抗値 R_{tot} に対する液滴下の配線の抵抗値と定義し，式(1)と組み合わせると次式を得る．ここで R_{sol} の値が極めて大きいとし，R_{sol} が含まれる項以外を無視した．

$$W_A = \frac{\sqrt{D_n R_{ref} R_{sol}}}{R_{tot}} \quad (2)$$

W_A と D_n を 2 軸とするグラフを作成し，式(2)と実験結果をプロットすると，両者の良い一致が見られた．以上の関係から，開発した印刷型腐食モニタリングセンサーによる結露環境の評価法を確立することができた．

参考文献

(1) M. Kouril, T. Prosek, B. Scheffel, F. Dubois, *Corros Eng Sci Techn*, **48**, 282 (2013).
(2) I. Shitanda, A. Okumura, M. Itagaki, K. Watanabe, Y. Asano, *Sensor Actuat B-Chem*, **139**, 292 (2009).
(3) A. Aiba, N. Fujii, Y. Hoshi, I. Shitanda, and M. Itagaki, *J. Electrochem. Soc.*, in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】

セッション3（招待講演）

2018年9月26日(水) 13:00 〜 14:00 H会場 (107教室)

主催：腐食専門委員会

産業や社会インフラを支えるうえで，腐食科学と表面処理技術の重要性はますます高まっています。本シンポジウムでは，引き続き広く社会に関わる腐食科学と表面処理に関する研究発表とディスカッションを行います。招待講演と一般講演で企画していますので，皆様の積極的なご参加をお願いいたします。

[2H09] オープンループ電位顕微鏡を用いたナノスケール腐食解析

〇福間 剛士[1]（1. 金沢大学）

13:00 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2H09

オープンループ電位顕微鏡を用いたナノスケール腐食解析

○福間剛士[1]（金沢大[1]）

Nanoscale Corrosion Analysis by Open-Loop Electric Potential Microscopy
Takeshi Fukuma[1] (Kanazawa Univ.[1])

１．目的

金属腐食は、金属／水界面において、アノード領域とカソード領域のペア、すなわち局部電池が形成されることによって持続的に進行する。このような局部電池の形成は、様々な局所腐食現象を説明するためのモデルとして使われてきた。しかし、局部電池のナノスケール分布を直接可視化する方法がないために、そのモデルを実験的に検証することが難しく、局所腐食機構の理解を確かなものとすることは難しかった。我々は近年、オープンループ電位顕微鏡（OL-EPM）と呼ばれる技術を開発し、液中でナノスケールの電位分布を直接可視化することを可能とした。本研究では、この技術を用いてステンレス鋼や銅配線などの金属材料の腐食に伴う反応箇所の分布の経時変化を直接可視化し、その結果と腐食機構との相関について調べた[1]。

２．実験

鋭敏化した二相ステンレス鋼を 10 mM NaCl 水溶液に浸漬し、OL-EPM によりその表面形状と電位分布の経時変化をナノスケールの分解能で観察した。計測には、自作の超低ノイズカンチレバー変位検出器を備えた AFM 装置を用いた[2-4]。カンチレバーとしては、AC55 (Olympus) に金コート (30 nm) の背面コートを施したものを使用した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、10 mM NaCl 水溶液中で測定した鋭敏化処理後の二相ステンレス鋼の表面形状像および電位像を示す。電位像から、電解液中においてもナノレベルで局所的な電位分布を示すことが分かる。一方で、電位像において、高電位に計測されている箇所を点線で示し、それを形状像にオーバーレイすると、必ずしも電位像に見られる高電位の箇所に一致する形状は観られないことが分かる。しかし、107 分後に取得した像をみると、点線で囲んだ箇所が窪んでおり、その箇所が腐食していることが分かる。この結果は、一見すると電位像によって腐食挙動が予測されているように見えるが、これは必ずしも正確な表現ではない。実際には、電位像が腐食反応箇所の分布をリアルタイムに可視化しているのに対し、最表面の形状変化が遅れて生じるためにこのような時間のずれが生じているように見えている。金属材料を水溶液中に浸漬すると多くの場合、酸化膜に覆われるが、その酸化膜の欠陥を通してイオンや電荷が輸送され、表面下で腐食反応が進行する場合が非常に多い。その場合、電荷輸送が生じるために反応箇所近傍の溶液電位は即時的に変化する。一方表面形状は、表面下で生じる反応によって生じる歪がある程度蓄積された段階で、一度に大きく変化する。そのため、表面形状のみを AFM により観察しても、決して反応箇所の分布をリアルタイムに捉えることはできない。この結果は、OL-EPM により、反応箇所をナノスケールの分解能で、かつリアルタイムに捉えられることを示している。今後、本手法により様々な金属の局所腐食機構の理解が進むものと期待される。

(1) K. Honbo, S. Ogata, T. Kitagawa, T. Okamoto, N. Kobayashi, I. Sugimoto, S. Shima, A. Fukunaga, C. Takatoh, T. Fukuma, ACS Nano 10 (2016) 2575-2583.
(2) T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, Rev. Sci. Instrum. 76 (2005) 053704 (8 pages).
(3) T. Fukuma, S. P. Jarvis, Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 043701 (8 pages).
(4) T. Fukuma, Rev. Sci. Instrum. 80 (2009) 023707 (8 pages).

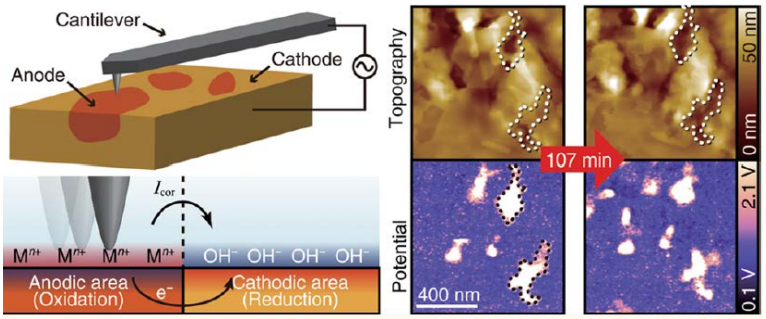


Fig. 1: OL-EPM imaging of duplex stainless steel in 10 mM NaCl solution (7 min/frame).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】

セッション4 「社会基盤を支える腐食科学」 2

2018年9月26日(水) 14:00 〜 15:00 H会場 (107教室)

主催：腐食専門委員会

産業や社会インフラを支えるうえで，腐食科学と表面処理技術の重要性はますます高まっています。本シンポジウムでは，引き続き広く社会に関わる腐食科学と表面処理に関する研究発表とディスカッションを行います。招待講演と一般講演で企画していますので，皆様の積極的なご参加をお願いいたします。

[2H10] 液中オープンループ電位顕微鏡を用いたTi合金表面におけるカソード反応分布のナノスケール解析

○近江 純一[1]、谷口 大騎[1]、福間 剛士[1,2] （1. 金沢大学、2. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

14:00 〜 14:15

[2H11] FeCr合金への水素侵入分布の光電気化学的可視化

○本岩 直樹[2]、安住 和久[1]、馬場 和彦[3] （1. 北海道大学　工学研究院、2. 北海道大学　総合化学院、3. JFEスチール・スチール研究所）

14:15 〜 14:30

[2H12] Ti陽極酸化皮膜の電子特性および酸素還元過程の解析

○黒河 哲哉[1]、藤本 慎司[1]、土谷 博昭[1]、宮部 さやか[1] （1. 大阪大学大学院工学研究科）

14:30 〜 14:45

[2H13] 希薄水溶液を含む模擬土壌中での鋼の電気化学挙動

○林 健一郎[1]、土谷 博昭[1]、藤本 慎司[1] （1. 大阪大学大学院）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2H10

液中オープンループ電位顕微鏡を用いた Ti 合金表面におけるカソード反応分布のナノスケール解析

○近江純一[1]，谷口大騎[1]，平田海斗[1]，福間剛士[1,2]（金沢大[1]，金沢大学ナノ生命科学研究所[2]）

Nanoscale analysis of cathode reaction distribution at Ti alloy surface by Open-Loop Electric Potential Microscopy
Junichi Omi,[1] Daiki Taniguchi,[1] Kaito Hirata[1] and Takeshi Fukuma[1,2] (Kanazawa Univ.,[1] NanoLSI.[2])

1．目的

Ti は Ni を混合させ合金にすることで、耐食性が向上することはカソード反応である水素発生電圧の違いからわかっているが、そのナノレベルの機構は未だわかっていない。その耐食性向上のメカニズムを理解するには Ti 合金中の純 Ti と Ti_2Ni の各領域における反応性の違いを直接観察する必要がある。

我々はオープンループ電位顕微鏡（OL-EPM）と呼ばれる液中電位分布計測技術を開発した。本研究では、この技術を用いて、Ti 合金のカソード反応分布をナノスケールの分解能で、液中観察し、防食メカニズムを解明することを目的とする。

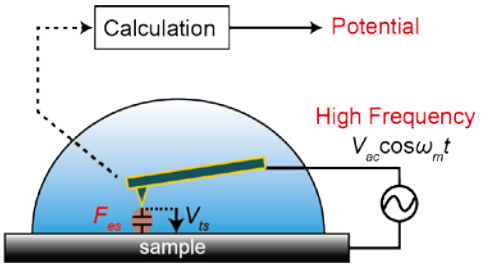


Fig. 1. Experimental setup of OL-EPM in liquid

2．実験

試験サンプルは Ti と Ni を 95%と 5%の割合で混合させた Ti 合金を用いた。サンプルの電位を制御するためにポテンショスタットを使用した。参照電極として Ag/AgCl、対極として Pt を使用した。サンプルを 1 mM の HCl 水溶液に浸漬させ、その作用電極電位を参照電極に対して-500 mV から-1 V まで 100 mV ずつ変化させ、カソード反応を起こした際のサンプル表面の表面形状と電位分布変化を OL-EPM を用いて測定した。

3．結果および考察

Fig. 2 に作用極電位を変化させた時の Ti 合金の表面形状像と電位像の変化を示す。形状像において凹んでいる箇所が Ti_2Ni、それ以外の領域が純 Ti である。電位制御していない場合、形状像には目立った変化はない。電位像からは Ti_2Ni の電位が低く、純 Ti の電位が高いことがわかる。過去の研究から電位の高い箇所において金属の酸化反応がより活発に生じることが分かっている[1]。つまり、純 Ti より、Ti_2Ni の方が耐食性が高いことがわかる。作用極電位を参照電極に対して-500 mV に制御した場合、形状像を見ると、Ti_2Ni 表面から析出物が発生していることがわかる。この析出物は作用極電位をさらに下げていくと量が増え、次第に純 Ti 表面からも発生し始めた。作用極電位を-900 mV に制御すると、純 Ti と Ti_2Ni の境界に析出物が盛んに発生し始めた。さらに、作用極電位をカソード側に下げていくと、AFM 計測ができなくなるほどの量が発生した。計測終了後、試料表面を目視で確認すると、気泡が付着している事が確認された。この結果より、この析出物は水素である可能性が示唆された。

本研究により、水素発生反応（カソード反応）が、Ti_2Ni 領域において選択的に生じる傾向を直接ナノスケールで確認することに成功した。同様の手法は様々な金属に対しても適用可能であり、本手法が局所カソード反応分布の解析に有用であることが示された。

(1) K. Honbo *et al.*, ***ACS Nano***, 10 (2016) 2575.

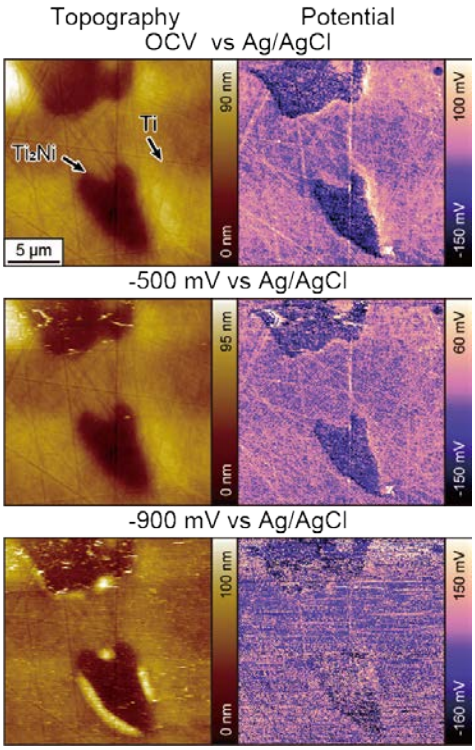


Fig. 2. Changes in topographic and potential images of Ti alloy in 1mM HCl solution

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H11

FeCr 合金への水素侵入空間分布の光電気化学的可視化

○本岩 直樹[2]、安住 和久[1]、馬場 和彦[3] (1.北海道大学　工学研究院、2.北海道大学　総合化学院、3.JFE スチール・スチール研究所)

Photoelectrochemical visualization of hydrogen penetration into FeCr alloy
Naoki Motoiwa,[2] Kazuhisa Azumi,[1] and Kazuhiko Baba[3] (Graduate School of Engineering Hokkaido Univ,[1] Graduate School of Chemical Sciences and Engineering Hokkaido Univ,[2]JFE Steel Corporation.[3])

１．目的

金属腐食により生成する水素で引き起こされる水素脆化は，高張力鋼などの強度低下をもたらし破断・破壊に繋がることから、プラントやインフラなどで多用される高張力鋼に関わる重篤な問題となっている。このため、特に実環境下における水素侵入モニタリング手法の開発が求められている。鉄鋼上の金属表面酸化物皮膜は半導体特性を有するため，本研究では鋼材に侵入する水素が表面酸化物皮膜の半導体的特性に与える影響を評価するとともに，これを利用することで水素侵入の空間分布を可視化する手法を開発した。

２．実験

Fe13Cr（0.1mmt）試料を表面調整して Devanathan セルに取り付け，水素吸収面をカソード分極して水素を導入し，水素引抜面をアノード分極して水素の酸化電流を検出した。また事前に水素引抜面をアノード酸化して n 型半導体である不働態皮膜を生成し，波長 250～600nm における光電流スペクトルおよび強度におよぼす水素の影響を評価した。さらに 405nm のパルスレーザー光で電極表面を２次元掃引し，水素侵入の空間分布の可視化を試みた。光電流はいずれもロックインアンプにより測定した。

３．結果および考察

Fig.1 に水素吸収に伴う波長 300nm での光電流の経時変化を示す。試料背面から吸収された水素が表面に到達した時点で光電流が急激に増加した。水素吸収を止めた後も光電流は増加続け，最大で初期値の 7 倍程度に達したあと徐々に減少して 200h 程度で初期値に近い値となった。水素吸収の前後で光電流スペクトルに大きな違いは見られなかった。次に，水素吸収面の中央に縦向きに幅 1mm のスリットを設けて水素吸収領域を制限し，表面に透過してきた水素が酸化される領域をレーザー掃引によって可視化した結果を Fig.2 に示す。水素透過部分での光電流の増加が確認された。光照射位置における光電流の増加は著しく，背景電流の数十倍にも及んだ。なお Fig.2 では光電流が設定したロックインアンプの測定レンジ内で飽和している。スリット幅 1mm に対して光電流増加領域が著しく広がっているが，これは実際に水素が面内方向に拡散した以外にも，強力なレーザー光が表面で反射・散乱して照射位置以外の表面での光電流を励起した可能性がある。水素吸収による光電流の増加は，透過水素が光励起で生成されたホールにより酸化される電流に対応すると考えられる。また光電流の大きさは，水素吸収履歴や吸収面の表面状態にも依存した。

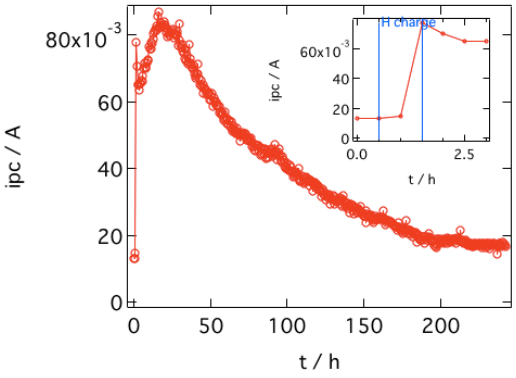


Fig.1 13CrHP2 の水素吸収に伴う光電流の経時変化

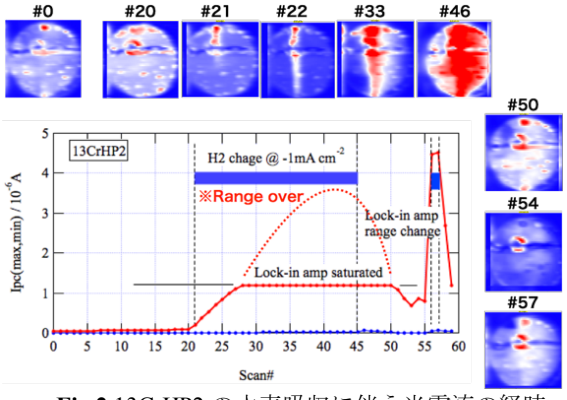


Fig.2 13CrHP2 の水素吸収に伴う光電流の経時変化と，各時間における水素透過マップ

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H12

Ti 陽極酸化皮膜の電子特性および酸素還元過程の解析

○黒河哲哉，宮部さやか，土谷博昭，藤本慎司（大阪大）

Analysis of Electronic Properties and Oxygen Reduction Processes on Anodic Titanium Oxide Films
Tetsuya Kurokawa, Sayaka Miyabe, Hiroaki Tsuchiya and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

１．目的

Ti の水溶液環境における耐食性は金属表面に形成される緻密な酸化皮膜に由来する。Ti の耐食性を理解するためには、酸化皮膜で起こる電気化学反応を明らかにする必要がある。腐食反応は、金属がイオンとなって溶出するアノード反応と溶存酸素などが還元されるカソード反応が対となって電子の授受をすることで進行するので、酸化皮膜はこれらの反応を制御する。過去の多くの研究では、酸化皮膜の構造および物性がアノード反応に及ぼす影響が着目されてきたが、皮膜破壊からその再形成に至る過程での急速なカソード反応についての詳細は明らかにされていない。そこで、電流制御分極を用いて、この過渡現象を調査した。電流制御分極では、皮膜破壊から再形成に至る短期間でのアノード電流を模擬して印加することで、急速なカソード過程を起こさせることができる。一方、Ti の酸化皮膜の構造および電子特性は陽極酸化により制御可能である。そこで、本研究では陽極酸化により生成した Ti の酸化皮膜上での酸素還元過程を電流制御分極法により検討した。

２．実験

工業用純 Ti を供試材とし、樹脂包埋することで露出部面積を 1 cm×1 cm とした後、湿式研磨により鏡面仕上げにした。0.1 M リン酸緩衝溶液中にて、0.1 V/s で所定の電圧(3 ～ 50 V)まで掃引した後、 1 h 定電位保持し、陽極酸化皮膜を形成させた。その後、溶存酸素濃度を 0.1 ppm まで低減させたリン酸緩衝溶液中にて、陽極酸化した試料に三角パルス状電流（0.33 s で最小値-100 μA に達した後、2 s かけて 0 μA まで回復する）を印加して急速なカソード過程を起こさせ、この間の電位の経時変化を測定した。また、酸化皮膜の容量を求めるため、電流制御分極とは別に電気化学インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

電流制御分極試験の結果、すべての試料で電流印加開始直後に電位は急降下し、最小値に達した後、緩やかに回復した。電位降下は皮膜への電荷蓄積に、電位回復は酸素還元による皮膜内の電荷の消費に起因すると考えられる。すなわち、皮膜破壊時の急速なカソード過程には皮膜の充放電と酸素還元が関与している。そこで、皮膜の等価回路を容量成分と抵抗成分の並列回路とし、充放電と酸素還元による電流をそれぞれ解析した。容量成分に流れる充放電電流 I_C は測定した電位 V と電気化学インピーダンス測定から得られた皮膜容量 C を用いて、$Q = CV$ の時間微分より算出した。さらに印加電流を I_A とし、酸素還元反応による電流 I_R を $I_R = I_A - I_C$ から得た。

算出した酸素還元電流 I_R を電流制御分極時の電位変化に対応させると、試験開始直後は、いずれの試料も溶存酸素の非定常拡散が起きたことで試料表面近傍の溶存酸素濃度勾配が大きくなり、溶存酸素の拡散限界電流を上回る電流が流れた。その後は、陽極酸化電圧が 6 V 以下の試料では弧を描いた曲線が得られたが、7 V 以上の試料では直線に近いループが得られた。陽極酸化電圧による酸素還元電流の挙動の違いは、それぞれの試料に形成された酸化皮膜の物性が影響していると考えられる。陽極酸化電圧が低い場合には酸化皮膜は非晶質であるが、電圧が高くなると結晶質に変わることが知られている。本研究では、陽極酸化電圧 6 V 以下の試料で非晶質の酸化皮膜が形成されたと考えられる。すなわち、保護性に優れた酸化皮膜が物質移動と電荷移動の障壁になることで、酸素還元が拡散と電荷移動双方の寄与を含む混合律速へ移行し、電位の回復とともに酸素還元電流は緩やかに減少したと考えられる。一方、7 V 以上陽極酸化では、アナターゼ型の結晶性酸化物が生成したと考えられる。アナターゼ型酸化物は TiO_6 八面体の 4 つの稜を共有してネットワークを形成しているため、伝導帯を形成する Ti の 3d 軌道同士の重なりが大きく、電子伝導度が高いとされている。そのため、酸素還元反応が電荷移動律速に移行したことで、電位回復時に酸素還元電流に急な勾配が現れる。以上のことから、急速なカソード過程において、皮膜表面で起こる酸素還元反応が酸化皮膜の物性に影響されることが明らかとなった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H13

希薄水溶液を含む模擬土壌中での鋼の電気化学挙動

〇林健一郎，土谷博昭，藤本慎司（大阪大）

Electrochemical behavior of a steel in simulated soils containing dilute aqueous solutions

Kenichiro Hayashi, Hiroaki Tsuchiya, and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

１．目的

埋設パイプラインは社会基盤を支える重要な構造物であり，陰極防食と絶縁体による塗覆装の併用により防食される．しかし，高圧交流架空送電線や交流電気鉄道輸送路と平行してパイプラインが埋設される場合，塗覆装剥離部に交流電流が誘導され，交流腐食が生じることがある．交流腐食には，土壌中の化学種，pH，陰極防食電位，交流電位振幅，土壌中に混在する物質など様々な因子が影響し，そのメカニズムは複雑である．これまでに，模擬土壌を希薄水溶液で置き換えて系を単純化した実験，数値シミュレーションが行われているが，実際の土壌には砂粒やその間隙を占める水溶液や空気など多様な相が混在しており，均一な水溶液中での検討では不十分である．特に土壌中の交流腐食では砂粒の誘電率が電気伝導に影響することが想定され，均質な水溶液中とは現象が異なると考えられる．そこで本研究では，真砂土と希薄水溶液を混合し作製した模擬土壌の電気化学特性や模擬土壌中での電極反応を電気化学測定により検討した．

２．実験

電気化学セル (40×50×100 mm^3) を用い，希薄水溶液または希薄水溶液を含む模擬土壌中で電気化学測定を行った．希薄水溶液として硫酸ナトリウム水溶液を用い，模擬土壌は真砂土に硫酸ナトリウム水溶液を混合して作製した．対極にグラッシーカーボン電極，参照電極に Ag/AgCl 電極を用いた．作用極と対極を電気化学セルの両端に向かいあうように設置し，それらの間を希薄水溶液または模擬土壌で満たした．模擬土壌の電気化学特性を検討するため，作用極をグラッシーカーボン電極として動電位分極測定を 2 電極法で行い，IR 降下から模擬土壌の導電率を算出した．一方，電気化学インピーダンス測定は 3 電極法で行った．さらに作用極を湿式研磨した SS400 鋼電極とし，動電位分極測定，電気化学インピーダンス測定を 3 電極法で行い，模擬土壌中での鋼の電気化学挙動を検討した．動電位分極試験では，SS400 鋼電極を模擬土壌に 30 分間浸漬し自然電位を測定した後，自然電位からアノード，カソード方向にそれぞれ 2 mV/s で電位を掃引した．電気化学インピーダンス測定は-1400 mV から+400 mV の範囲で電位を設定し，周波数が 10 mHz から 1 MHz，実効電圧が 10 mV の交流信号を試料に印加し，インピーダンスと位相差を得た．硫酸ナトリウム水溶液中においても同様の測定を行った．

３．結果および考察

グラッシーカーボンを作用電極とする電気化学測定により，模擬土壌の導電率は含水率に比例した．また，模擬土壌に使用する水溶液が比較的濃厚な場合，導電率は比例関係より低く，希薄な場合は高かった．これは砂粒と水溶液の界面で化学種の遊離，吸着が起こり，水溶液のイオン濃度が調製したときより増減したためであると考えられる．さらに，模擬土壌中で測定したインピーダンススペクトルは水溶液中での測定には表れない特徴を有しており，砂粒の誘電率が模擬土壌の電気化学特性に影響することが確認できた．一方，SS400 鋼電極の動電位分極曲線から，模擬土壌では水溶液中に比べ酸素還元反応速度が極めて小さいことが明らかになった．これは，水溶液中では電極表面への酸素の供給が対流層からの拡散により生じるが，模擬土壌中では対流層が形成されにくく，酸素の供給速度が非常に小さくなることが原因であると考えられる．また，アノード側の分極曲線では，模擬土壌中，水溶液中ともに鉄のアノード溶解反応の理想的な Tafel 勾配が得られた．インピーダンススペクトルは，模擬土壌中でアノード反応速度が比較的大きい-400 mV から+400 mV の電位域において，水溶液中では見られない特徴的な軌跡を示した．この原因として，模擬土壌中では砂粒と水溶液の界面で化学種の吸着，遊離が生じ，本来水溶液中に含まれない化学種が液相中に存在することや，砂粒が SS400 鋼に接触していることが考えられる．以上のように，模擬土壌中での鋼の電気化学挙動は水溶液中とは異なることが明らかとなった．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】

セッション1（一般講演1）

2018年9月26日(水) 09:30 ～ 10:30 J会場 (109教室)

主催：技術・教育研究懇談会

「明日をひらく技術・教育シンポジウム」を開催して，学術的に新規性・独創性のあるもの，工学的技術に関する新規性・独創性のあるもの，教育的な意義のあるものを含む研究成果を発表する学術的交流の場を提供する．特別講演（１件程度）および一般講演で企画.

[2J01] 準包接水和物生成の相平衡温度に及ぼす気相成分の影響

○嶋田 大海[1]、綱島 克彦[1]、菅原 武[2] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 大阪大学）

09:30 ～ 09:45

[2J02] ホスホニウムイオン液体型ポリマー電解質の高導電化

○野水 大輝[1]、綱島 克彦[1]、土田 裕介[2]、松宮 正彦[2] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 横浜国立大学）

09:45 ～ 10:00

[2J03] ポリチオフェン誘導体へのイオン液体ドーピングにおける置換基の影響

○八杉 憲彰[1]、綱島 克彦[1]、西畑 慶一[2]、松宮 正彦[2] （1. 和歌山工業高等専門学校、2. 横浜国立大学）

10:00 ～ 10:15

[2J04] 鉛電極反応に及ぼすリグニンと硫酸ナトリウム共添加の影響

○田中 拓哉[1]、平井 信充[1]、川北 将平[1]、田邉 壮[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2J01

準包接水和物の生成の相平衡温度に及ぼす気相成分の影響

○嶋田大海[1]，綱島克彦[1]，菅原武[2]（和歌山工業高等専門学校[1]，大阪大学[2]）

Physicochemical Properties of Trifluorocarboxylate Anion Based Phosphonium Salts and the Formation Behavior of Semiclathrate Hydrates

Masami Shimada[1], Katsuhiko Tsunashima[1], Takeshi Sugahara[2]
(National Institute of Technology, Wakayama College[1], Osaka University[2])

１．目的

準包接水和物（セミクラスレートハイドレート，SCH）は常温常圧で安定に存在する固体の水和物である．Tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB)に代表される第四級オニウム塩のカチオンがゲスト物質として，水素結合により形成されたケージに包摂された結晶構造をとり，カウンターアニオンはケージを構成する水分子と置換されて存在している．SCH の単位結晶中には空ケージが存在しており，そのケージ内に CH_4 や CO_2 などのガス分子を包蔵することで結晶はより安定化される．この性質を利用し，ガスの分離材や貯蔵材への応用が期待されている．先述の TBAB を中心に SCH ではアニオンにハロゲンを有するオニウム塩がゲスト物質として利用されている．しかしながら，ハロゲンの利用は環境への影響が心配されることからハロゲンを含まないゲスト物質の探索が必要である．ハロゲンフリーな SCH として，我々はこれまでにカルボン酸をアニオンとして有する SCH の物理化学特性の調査を行ってきた．一方，中心原子がリンであるホスホニウム塩は，対応するアンモニウム塩に比べて高い熱安定性を有することが知られている．しかしながら，SCH の研究において，ホスホニウム塩を主眼とした研究例は極めて少ない．本研究では，カルボン酸型ホスホニウム塩である Tetra-*n*-butylphosphonium acetate (TBP-Ace) の SCH の相平衡に及ぼす気相成分の影響を調査し，ガス分離材および貯蔵材への応用を検討した．

２．実験

TBP-Ace は Tetra-n-butylphosphonium hydroxide と酢酸の中和により合成した．38 mass%（mole fraction 0.035）の TBP-Ace 水溶液を調整し，撹拌子とともに高圧ガラスセルに約 5 mL 加えた．各ガスをセル内に導入し，任意圧力になるように加圧した．その後恒温槽内でガラスセルを冷却し，溶液を撹拌することで SCH を生成させた．恒温槽の温度を 0.1 K/step で上昇させ，SCH の結晶が完全に無くなった際の温度と圧力をそれぞれ記録した．気相成分として N_2，CH_4，CO_2，および C_2H_6 を用いた．

３．結果および考察

Fig. 1 に各系での温度–圧力相図を示す．記号 T および p はそれぞれ温度と圧力である．C_2H_6 を気相とする系では圧力変化に伴う相平衡温度の上昇は極めて低かった．これは C_2H_6 分子の径が空ケージの径に比べて大きいため，ケージに包蔵されないことに起因すると考えられる．一方で CH_4 および CO_2 を気相とする系では圧力上昇に伴い相平衡温度が大幅に上昇した．これは C_2H_6 とは対照にそれぞれの分子径が空ケージより小さくケージ内に包蔵されたため SCH の安定度が上昇し，相平衡温度が上昇したと考えられる．また，1 MPa 以上の圧力下では CH_4 の系が最も高い温度上昇を示した．これは CO_2 の Van der Waals 径が空ケージの大きさとほぼ同じであるため空ケージに包蔵されづらく，空ケージより小さい CH_4 は容易に包蔵されたと考えられる．

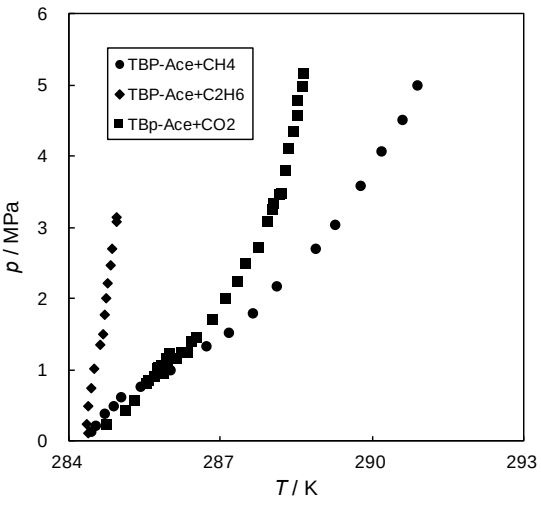


Fig. 1 Phase diagram of TBP-Ace+gas hydrates.

(1) H. Oyama et al., *Fluid Phase Equilibria*, **234**, 131, (2005).
(2) T. Makino et al., *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 839 (2010).
(3) Y. Arai et al., *Int. J. Refrigeration*, **88**, 102, (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J02

ホスホニウムイオン液体型ポリマー電解質の高導電化

○野水大輝[1]，綱島克彦[1]，土田裕介[2]，松宮正彦[2]
（和歌山工業高等専門学校[1]，横浜国立大学大学院[2]）

Improvement of conductivities of polymer electrolytes based on phosphonium ionic liquids
Daiki Nomizu,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Yusuke Tsuchida[2] and Masahiko Matsumiya[2]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Yokohama National University[2])

１．目的

近年ノート型パソコンやスマートフォンなどの市場拡大に伴い，リチウムポリマー二次電池の需要が増加している．しかしながら，リチウムポリマー二次電池の電解質には可燃性の有機電解液が使用されており、安全性が完全に担保されているとは言い難い．その問題の解決策として，有機電解液の代わりにとして難揮発性・難燃性・高い電気化学的安定性等の特性を有するイオン液体を用いる方法が挙げられる[1]．

ポリマー電解質に用いるイオン液体としてこれまで Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA) をアニオンとするものやカチオンにアルキル基を有するものが主流であった．しかしながら，TFSA 型やアルキル基型イオン液体より高い導電性を示すことが知られている Bis(fluorosulfonyl)amide (FSA) アニオンやメトキシ基をカチオンとするイオン液体を用いたポリマー電解質についてはほとんど報告がなく，開発の課題となっていた[2]．そこで本発表では FSA アニオンやメトキシ基等を有するイオン液体を用いたポリマー電解質を調製し，導電率や熱安定性等の物理化学特性を調査した結果を報告する．

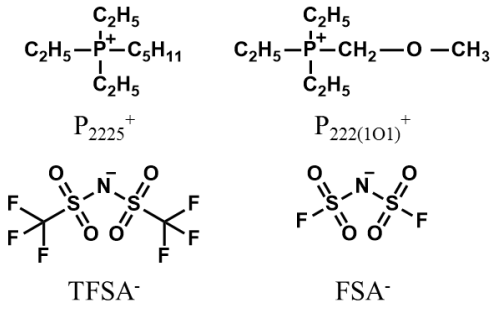


Fig. 1 Structures of cations and anions in this work.

２．実験

Methylmethacrylate (96 mol%) ， ethyleneglycoldimethacrylate (2 mol%) ， 及び benzoylperoxide (2 mol%) を混合し，ポリマー重合剤を調製した．ポリマー重合剤とイオン液体を重量比 3:7 で混合し，80℃で 24 時間加熱してポリマー電解質を調製した[3]．得られたポリマー電解質について，導電率 (交流インピーダンス法) および熱分解温度 (TG) を測定し，解析をおこなった．

３．結果および考察

得られたポリマー電解質の導電率の温度依存性を Fig. 2 に示す．FSA 型ポリマー電解質は対応する TFSA 型ポリマー電解質よりも高い導電率を示した．これは TFFA アニオンより FSA アニオンの方がカチオンとの相互作用が弱いため高いイオン伝導を示したと考えられる．低温側ではメトキシ基型ポリマー電解質は対応するアルキル基型ポリマー電解質よりも高い導電率を示した．これはメトキシ基型イオン液体の高い導電性による効果であると考えられる．しかしながら，60℃付近にてメトキシ基型ポリマー電解質の導電率の低下が確認された．そのため，メトキシ基型イオン液体がポリマー鎖に何か影響を及ぼした可能性が示唆された．

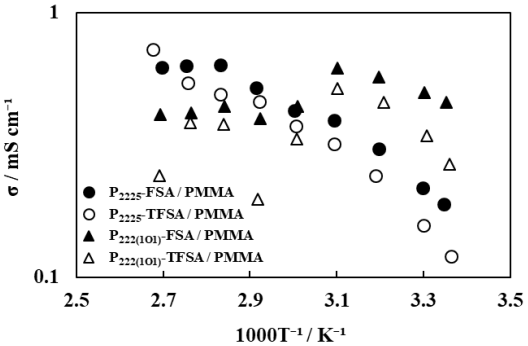


Fig. 2 Conductivities of polymer electrolytes.

(1) 金村聖志, ”リチウム二次電池の技術展開”, シーエムシー出版 (2007).
(2) K. Tsunashima, et al., *Electrochem. Commun.*, **13**, 178 (2011).
(3) M. Watanabe, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4976 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J03

ポリチオフェン誘導体へのイオン液体ドーピングにおける置換基の影響

○八杉 憲彰[1]，綱島 克彦[1]，西畑 慶一[2]，松宮 正彦[2]（和歌山高専[1]，横国大院[2]）

Effect of substituents on ionic liquid doping into polythiophene derivatives

Noriaki Yasugi,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Keiichi Nishihata,[2] and Masahiko Matsumiya[2]
(National Institute of Technology Wakayama College,[1] Yokohama National University[2])

１．目的

導電性高分子は有機系太陽電池のキャリア輸送層に用いられており，その性能向上を図るためにドナーまたはアクセプタをドーピングする処理が行われている.[1] しかしながら，用いられている導電性高分子のほとんどは p 型材料であり，n 型材料は不安定なため用いられる材料は非常に限られている．一方，我々は導電性高分子のドーパントに用いるホスホニウムイオン液体をこれまでにデザインしてきた[2]．これは，高い熱安定性を有するホスホニウムイオン液体を用いることによって, n 型材料の安定性の向上を図るものであった．

本発表では poly-3,4-ethylenedioxythiophene(PEDOT)膜に対して $P_{222(3CN)}$-FSA 等のアルキル側鎖置換型ホスホニウムイオン液体をドーパントとして用い，対応する直鎖型四級ホスホニウム塩と比較しながら PEDOT 膜の特性に及ぼす影響を調査した結果を報告する．

２．実験

作用極に ITO 電極, 対極に Pt を用いた三極式セルを用いた. 0.1 M の TBA-BF_4/MeCN（tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate/acetonitrile）溶液 0.5 mL に対して 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)を 0.25 mmol 加え，+1.2 V vs Ag/Ag^+で 10 秒間定電位電解して PEDOT 膜を重合した. 得られた PEDOT 膜を種々のイオン液体 0.5 mL 中で掃引速度 100 mV/s, 30 cycle の CV 測定によって PEDOT 膜の電気化学的特性を評価した．PEDOT 膜の熱安定性は，-2.3V vs Ag/Ag^+にて 1 時間定電位で保持してドーピングされた PEDOT 膜の TG（熱重量分析）を測定して評価した．

３．結果および考察

アルキル側鎖置換型ホスホニウムイオン液体である(a)$P_{222(3CN)}$-FSA 中と、対応する既報の直鎖型ホスホニウムイオン液体である(b)P_{2225}-FSA 中における PEDOT 膜の酸化還元応を Fig. 1 に示す．(a)は、既報の(b)と同様に-2.5 V 付近でのカチオンドーピングによるものと思われる還元ピークと, -2.4 V 付近でのホスホニウムカチオンが脱離していることによるものと思われる脱ドープの再酸化ピークが見られることから，PEDOT 膜へのホスホニウムカチオンの可逆的なドーピング/脱ドーピングが観測された．これらは，P_{2225}-FSA 以外のアルキル直鎖型を用いた既報の結果とも同じ傾向にあり，電子求引性置換基であるシアノ基を有していてもカチオンドーピングが進行している可能性が示唆された. 当日は PEDOT 膜の熱安定性など CV 以外の観点からの比較についても議論し，さらにこの 2 種類のイオン液体以外の対応するイオン液体同士のカチオンドーピング効果の比較検討の結果についても議論する予定である．

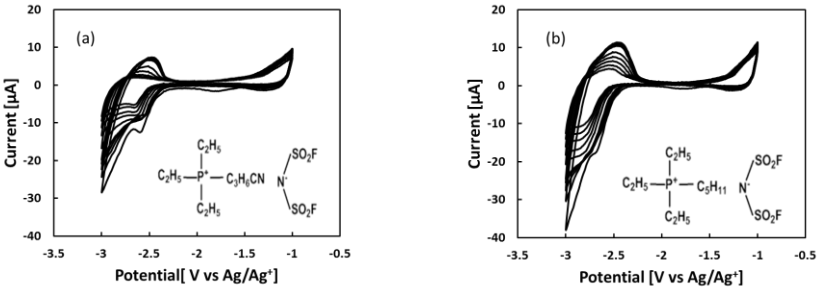


Fig. 1 CV responses of PEDOT films in (a) $P_{222(3CN)}$-FSA and (b) P_{2225}-FSA.

(1) 小林征男監修，“導電性高分子の応用展開”，シーエムシー出版 (2009).
(2) K. Nishihata, et al, *ECS Trans.*, **75**, 99 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J04

鉛電極反応に及ぼすリグニンと硫酸ナトリウム共添加の影響

○田中拓哉[1]，平井信充[1]，川北将平[1]，田邊壮[1]（鈴鹿高専[1]）

Effect of lignin and sodium sulfate on electrochemical behavior of lead electrode in sulfuric acid solution

Takuya Tanaka,[1] Nobumitsu Hirai,[1] Shohei Kawakita,[1] So Tanabe,[1] (National Institute of Technology, Suzuka College.[1])

１．目的

鉛電池は、アイドリングストップ自動車用電源など PSOC(Partial state of charge)時での使用が近年増加しているが、従来用途と比較して電極活物質の不活性化が進行しやすく、負極の腐食や充電受入性低下等の問題が生じている [1)]。鉛電池には、低温急速放電性能向上のため負極にリグノスルホン Na 塩(リグニン, Vanillex N(日本製紙製)等)が、デンドライトショート防止のため電解液に硫酸 Na 塩が添加されているが、これらが電極活物質の不活性化に与える影響について基礎的に明らかにすることが必要である。本研究では、リグニンと硫酸 Na 塩が鉛電極反応や鉛電極の不活性化に与える影響を明らかにすることを目的とする。

２．実験

鉛電池負極の充放電反応を基礎的に明らかにするためにサイクリックボルタモグラム(CV)測定を行った。電位は三電極方式で制御し、作用極に Pb 平板電極(大阪鉛錫精錬所製，厚さ 1mm，純度 99.999 %，見かけの表面積: 1.54 cm^2)、対極に Pb 板、参照極に Hg/Hg_2SO_4 電極を用いた。本稿では電位は全て Hg/Hg_2SO_4 電極基準で示してある。CV 測定手順は以下の通りである。まず、4 種類の電解液((a)(1+3)硫酸，(b)(1+3)硫酸 + 10 mgL^{-1} Vanillex N，(c)(1+3)硫酸 + 1 M Na_2SO_4，(d)(1+3)硫酸 + 1 M Na_2SO_4 + 10 mgL^{-1} Vanillex N)のいずれかを電気化学セルに導入した後、ポテンシオスタット(HZ3000，北斗電工製)により-1.2 V を 20 分間印加し、作用極表面上の自然酸化膜等を金属鉛に還元した。その後、走査範囲-1.2 V～-0.6 V、走査速度 10mV sec^{-1} で 200 サイクル電位走査を行った。実験は全て室温で行い、電解液の脱気等は行っていない。

200 サイクル後、速やかに作用極を取り出し、キムワイプで表面を軽く拭いた後自然乾燥した。その後、表面を OsO_4 でコーティングした後、集束イオンビーム/電子イオンビーム加工観察装置 nanoDUET®NB5000(日立ハイテクノロジーズ製)を用いて FIB 加工を行い、作用極表面近傍の断面構造を SEM 観察した。

３．結果

作用極表面近傍の断面 SEM 観察結果を Fig. 1 に示す。それぞれ電解液に(a)(1+3)硫酸，(b)(1+3)硫酸 + 10 mgL^{-1} Vanillex N，(c)(1+3)硫酸 + 1 M Na_2SO_4，(d)(1+3)硫酸 + 1 M Na_2SO_4 + 10 mgL^{-1} Vanillex N 中を用いた場合の結果である。図より $PbSO_4$ の膜厚は(a),(b)では 1μm 程度、(c)では約 6.7μm、(d)では約 5.6μm であった。図より Na_2SO_4 を添加することにより $PbSO_4$ の膜厚が大幅に増大していることがわかる。また、Na_2SO_4 添加時においては、Vanillex N を添加することにより $PbSO_4$ の膜厚が若干減少すること、Na_2SO_4 無添加時においては、Vanillex N を添加することにより $PbSO_4$ の膜厚は殆ど変わらないものの $Pb/PbSO_4$ 界面の凹凸が増加することがわかった。各電解液中における CV の測定結果については当日報告する。

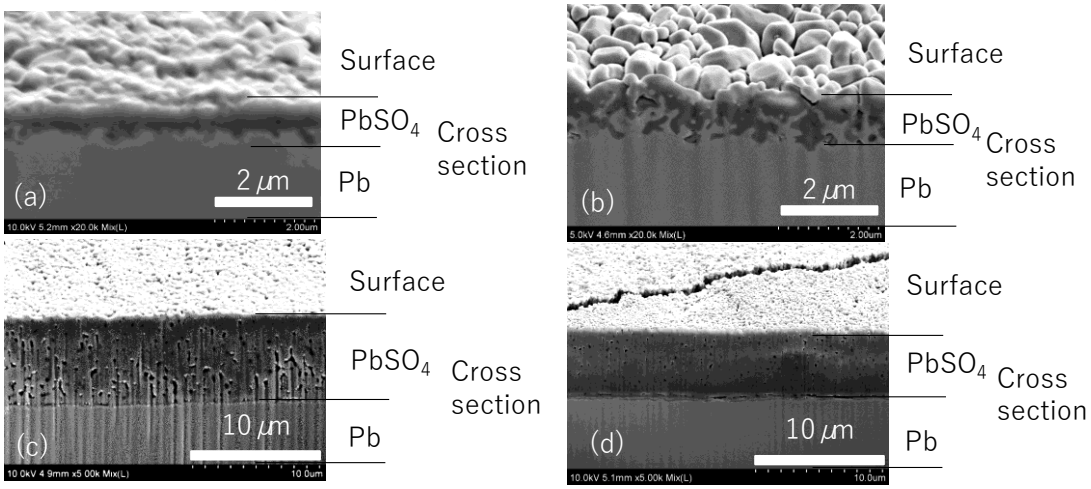


Fig. 1 Cross sectional SEM images of Pb plates after 200 cycles of CVs in (a) (1+3)H_2SO_4, (b) (1+3)H_2SO_4 + 10 mgL^{-1} Vanillex N, (c)(1+3)H_2SO_4 + 1 M Na_2SO_4, and (d)(1+3)H_2SO_4 + 1 M Na_2SO_4 + 10 mgL^{-1} Vanillex N.

参考文献

1)萩原，海藤，古川，FB テクニカルニュース，70 (2014) pp. 14-18.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】

セッション1（一般講演2）

2018年9月26日(水) 10:30 ～ 11:30 J会場 (109教室)

主催：技術・教育研究懇談会

「明日をひらく技術・教育シンポジウム」を開催して，学術的に新規性・独創性のあるもの，工学的技術に関する新規性・独創性のあるもの，教育的な意義のあるものを含む研究成果を発表する学術的交流の場を提供する．特別講演（１件程度）および一般講演で企画.

[2J05] 教育的催事を指向した幅広い年齢層の受講者を対象とする化学実験講座の企画・運営と実践

○田村 健治[1]（1. 公立大学法人首都大学東京 東京都立産業技術高等専門学校）

10:30 ～ 10:45

[2J06] 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(2)

○城石 英伸[1]、伊藤 篤子[1]、庄司 良[1]、高橋 三男[1]、中野 雅之[1]、石井 宏幸[1]、雑賀 章浩[1]、西村 亮[1]（1. 東京工業高等専門学校）

10:45 ～ 11:00

[2J07] 金属を内包した炭素粉粒体の化学的処理による影響

吉田 生未[1]、宮越 昭彦[1]、梅田 実[2]、○小寺 史浩[1]（1. 旭川工業高等専門学校、2. 長岡技術科学大学）

11:00 ～ 11:15

[2J08] 新規層状複水酸化物合成法によるアニオン伝導体の合成と層間アニオン種の影響

○谷口 雄介[1]、山田 裕久[1]、岡本 悠介[1]、前田 和樹[2]、三枝 栄子[1]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学株式会社）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2J05

教育的催事を指向した幅広い年齢層の受講者を対象とする化学実験講座の企画・運営と実践

○田村　健治[1]（首都大・産技高専品川[1]）

Planning, Operation and Practice of Chemical Experiment Courses for Participants in a Wide Range of Age Groups towards the Educational Functions

Kenji Tamura[1] (Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology[1])

１．研究の概要

高等教育機関では、従前のような在学生に対する教科教育だけでなく、社会貢献あるいは地域振興のために様々な教育的支援などを行うことが強く求められている。これらの要請に応えるべく著者は、様々な教育的催事あるいは技術的支援などを行ってきた[1]。すなわち、①小・中学生を対象とする導入教育分野、②地域・親子を対象とする社会教育分野、③一般・社会人を対象とする生涯教育分野、④教員・技術者・企業などを対象とする実務教育分野における出張講義形式ならびに受入講義形式の実験系講座である。本報では、教育的催事について、これまでの実践概要を報告するとともに、小学生から高齢者までという幅広い年齢層の受講者に対する実験テーマの設定ならびにこれに伴う実験操作の差異などについて詳細に報告する。

２．実践してきた教育的催事の概要

まず、導入教育分野においては、近隣の小・中学校からの要請と受験生獲得という教育機関側の目的が合致し、小・中学校への出前授業、ならびに化学１日体験入学（日本化学会後援）をはじめとする受入授業などから様々な教育的催事に着手した。小・中学校においては、上級学校から教員を派遣させ、児童・生徒へのキャリア（進路選択）支援の一環として体験型授業の開催が最も多い要請であり、保護者参観日の公開授業、教育委員会視察時の対応、夏季休業におけるワークショップの分担など多種多様な要請が寄せられている。理科教育離れへの対応という大義および受験生獲得という広報活動の一環として、要請を受ける側の教育機関も多様な対応の検討を行っている。こうした教育的催事への参画に伴い、導入・社会教育分野に関する、学協会・博物館・自治体などからの要請に応じて、国立科学博物館サイエンススクエアへの分担、文部科学省科学技術週間行事の主催、神奈川県科学者・技術者学校派遣事業などにも柔軟に対応した。また生涯教育分野については、オープンカレッジ（公開講座）の主催のみならず、自治体からの要請により品川区・港区などの公共施設（品川区環境情報活動センター、港区立エコプラザ、その他の施設）における催事の実施を多数行っている。さらに実務教育分野においては、教育委員会からの要請による教員向け研修を実施し、あるいは企業・自治体などからの要請によって、企業研修・社員研修、若手技術者支援講座などにも柔軟に対応している。開催のべ講座数およびのべ受講者数が最大となった平成２８年度においては、講義形式別では、出張講義形式 46 講座、受入講座形式 9 講座を実施した（いずれものべ講座数を示す）。教育分野別の実施講座数（ただし、教育分野が重複する場合を含む）は、導入教育分野 40 講座、社会教育分野 36 講座、生涯教育分野 5 講座、実務教育講座 2 講座であった。受講者別のべ人数は、小学生 346 名、中学生 322 名、社会人（高校生以上）223 名、教員・技術者 68 名、合計 962 名を数えた（見学のみを含まない受講者実数）。

謝辞　公益財団法人東京応化科学技術振興財団「科学教育の普及・啓発助成」に対して謝意を申し上げる[2]。

(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). (k) *idem*, *19th Kinki Area District Chem. Edu. Workshop*, 3, Osaka, (2017). (l) *idem*, *Autumn Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1F17, Nagasaki, (2017).

(2) Tamura, K. Research aid by *"Tokyo Ohka Foundation for the Promotion of Science and Technology"* 8th 13614 (2013), 9th 14615 (2014), 10th 15623 (2015), 11th 16621 (2016), 12th 17629 (2017), and 13th 18623 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J06

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(2)

◯城石 英伸,伊藤 篤子,庄司 良,高橋 三男,中野 雅之,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(2)

Hidenobu Shiroishi, Atsuko Itoh, Ryo Shoji, Mitsuo Takahashi, Masayuki Nakano, 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。

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．

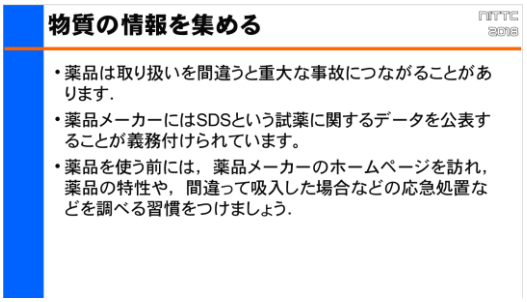
本研究では，上記共通導入教育の物質工学分野において，障害者に対応できる教材開発を行い，高等教育機関の理工系の実験・実習におけるノウハウを蓄積すること目的とし，今回の発表では，スマートフォンアプリを用いて色覚障害を有する学生が滴定の終点判別補助が可能かという点を検討した．また，前回に引き続き，色覚障害者や聴覚障害者それぞれに向けた実験・実習を予習復習できる動画ファイルの種類を増やしていくことを目標とした．

２．スマートフォン向けアプリを使用する際の問題点

前回の発表では，Android 用「色確認カメラ」を使用した場合について報告したが，現在「色確認カメラ」はダウンロードができなくなっている．このようなアプリを使用する場合は，ダウンロードができなくなる可能性を考えておく必要があると思われる．代替のアプリを探すとともに，アプリのバックアップ方法について検討した．

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実習動画を，聴覚障害者向けには字幕付きの実験実習動画を作成した．その際，できるだけ低予算で，様々な教科に応用できるように，Powerpoint®，AVIUTIL(フリーソフト)，ScreentoGIF(フリーソフト)といった簡単に手に入るソフトを用いて作成するようにした．
これらの動画は，健常者や学習障害を有している学生の予習・復習にも有効であると考えられる．



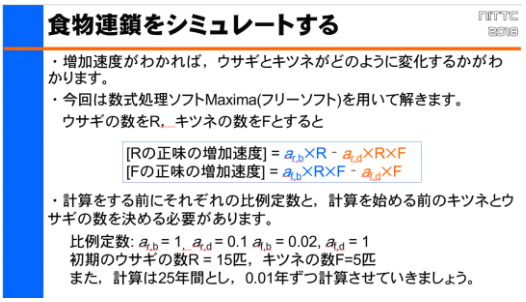


図 1 作成した実験実習動画のスクリーンショット.

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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J07

金属を内包した炭素粉粒体の化学的処理による影響

○吉田 生未[1]，宮越 昭彦[1]，梅田 実[2]，小寺 史浩[1]（旭川工業高等専門学校[1]，長岡技術科学大学[2]）

Effect of Chemical Treatment of Carbon Powder which Multilayer Graphene Covered Metal.

Narumi Yoshida,[1] Akihiko Miyakoshi,[1] Minoru Umeda,[2] and Fumihiro Kodera[1]
(NIT, Asahikawa College.[1], Nagaoka Univ. Tech.[2])

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燃料電池に注目が集まっている．特に固体高分子形燃料電池（PEFC）は，低温動作可能であり，環境負荷が低い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．現在の課題のひとつとして，酸素還元反応（ORR）の速度に関する問題がある．ORR は，電池全反応の律速となっており，一般的に触媒が用いられている．また，PEFC でプロトン伝導体として使用する高分子膜は強酸性となるため膜に接合する電極触媒には高耐酸性が必須である．現在，電極触媒として白金が使用されているが，白金は希少かつ高コストである．したがって，PEFC の普及には、高活性および高耐食性を有し，かつ安価な代替素材の開発が求められている．

我々は，マルチモード式マイクロ波を用いるメタン直接分解法により新たな炭素素材（粉粒体）を合成し，ORR 用の電極触媒として応用する試みに取り組んできた[1)]．これまでの結果から，この炭素粉粒体には，ニッケル金属微粒子をグラフェン層が包みこんだニッケル内包多層グラフェンが多量に含まれており，ORR 活性および高耐食性を有する難溶解性物質であることが示唆されている．本研究では，この炭素粉粒体に化学的処理を施し，耐酸性に関する評価を試みた．

2．実験

強酸性条件の化学的処理として炭素粉粒体を混酸（conc.H_2SO_4 + conc.HNO_3）に浸漬させ，30 分毎に濃硝酸を追加しながら 130℃で 24 時間加熱した．その後，ニッケル内包多層グラフェンが溶解したことを確認するため，反応溶液の濾液からニッケルの分析を行った．分析法としては，UV-Vis 分光法，原子吸光法，電気化学測定法を用いた．分光法では，溶解反応後の濾液を 100 倍希釈した溶液に 1 w/v %ジメチルグリオキシムエタノール溶液を加え，微アルカリ性になるまでアンモニア水を添加し，ニッケルジメチルグリオキシムを生成させ，分光光度計（日本分光 V - 630）により測定を行った．また，電気化学測定法では，濾液を 0.1M-Na_2SO_4 で 1000 倍希釈したものを測定溶液とし，作用極として Au 電極，対極として螺旋白金線，参照極として Ag/AgCl(3M-NaCl, BAS)を用いて計測した．計測機器として， HZ-5000 HAG-1512m (北斗電工製)を用いた．

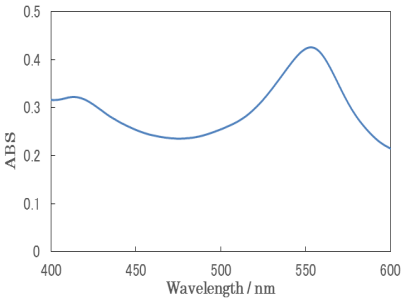


Fig.1 UV-Vis spectrum of nickel complexes in the sample after the thermal decomposition by strong acids.

3．結果および考察

UV-Vis 分光法の結果としてニッケル錯体の吸収スペクトルを Fig.1 に示した．Fig.1 から 560 nm 付近に吸収ピークが観察され，文献値との比較からニッケル錯体の形成が確認された．次に電気化学測定法のひとつである電位掃引法により得られたボルタモグラムを Fig.2 に示した．Fig.2 から－0.7 V 付近にピーク電流が検出され，文献値との比較からニッケルイオンの還元反応と推察された．

以上の結果，熱混酸反応後の濾液からニッケルが検出され，また反応容器の目視からも粉粒体の減少が観察されたことから，ニッケル内包多層グラフェン分解によるニッケルの溶出が強く示唆された．Pt/C の場合，同様の反応条件では，数十分程度で形状の維持が困難であることから，この炭素粉粒体は，高い耐酸性を有していると考えられる．

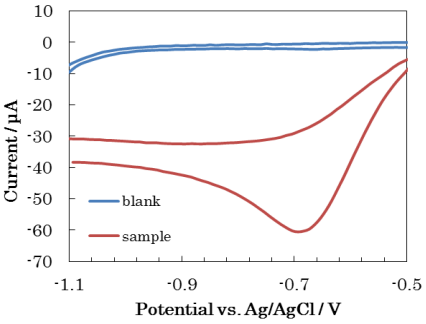


Fig.2 Cyclic voltammograms of the sample after the thermal decomposition by strong acids at Au electrode in 0.1M-Na_2SO_4 (aq). SR=10mV/s.

(1) 吉田，山田，長谷川，石丸，石川，宮越，梅田，小寺，電気化学秋季大会講演要旨, 1F28 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J08

新規層状複水酸化物合成法によるアニオン伝導体の合成と層間アニオン種の影響

○谷口雄介[1]，山田裕久[1]，岡本悠介[1]，前田和樹[2]，三枝栄子[1]，片倉勝己[1]（奈良高専[1]，共栄社化学(株)[2]）

Influence of Interlayer Anion Species on Ionic conductivity of Layered Double Hydroxide
Yusuke Taniguchi[1], Hirohisa Yamada[1], Yusuke Okamoto[1], Itsuki Maeda[2], Eiko Mieda[1] and Katsumi Katakura[1]
(National Institute of Technology, Nara College,[1] KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD[2])

１．目的

層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide : LDH)は組成式 $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_{x} (OH)_2] [A^{n-}_{n-x} \cdot yH_2O]$ で示される不定比化合物である。中でも Mg-Al LDH は高い OH^-伝導性を持つことが報告されており、アルカリ型燃料電池や Metal-Air 二次電池用電解質材料として期待されている[1]。 LDH 合成法の一種である尿素を用いた均一沈殿法では、大粒径で結晶性の高い LDH が得られることが知られているが、尿素の熱分解反応で発生した CO_2 によって層間に CO_3^{2-}が取り込まれた炭酸型の LDH が単相で生成する[2]。そこで本研究では、尿素を用いた均一沈殿法を改良し、ワンポッドで CO_3^{2-}以外のアニオン種を層間にインターカレート可能な LDH 合成法の確立を目的とし、得られた試料のイオン伝導特性について評価した。

２．実験

本実験では Zn-Al LDH に注目し、改良型均一沈殿法（以下、脱炭酸-均一沈殿法と呼ぶ）を用いて合成した。Zn 源として $Zn(NO_3)_2$、$ZnCl_2$ また、Al 源として $Al(NO_3)_3$、$AlCl_3$ を用いた。これらの金属に対して Urea を $[Zn^{2+} + Al^{3+}] = 0.15$、$[Zn^{2+} : Al^{3+} : Urea] = 2 : 1 : X$ (X = 4.5, 9.0) となるように溶液を調製した。この溶液を油浴で、還流下、120 °C、850 rpm、24 時間 Ar 雰囲気で加熱した。各種アニオンについて同様にして合成した。得られた沈殿物を遠心分離後、超純水で濾液のイオン伝導度が数十 μS cm^{-1} になるまで十分に洗浄し、75 °C で 24 時間乾燥させた。合成した試料は XRD、ICP、FT-IR により同定および定量した。また、交流インピーダンス法を用いてイオン伝導度を測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に合成した試料の XRD パターンを示す。すべての試料において LDH 特有の倍角ピークである(003)面、(006)面がみられることから各試料がハイドロタルサイト様化合物の構造を有することがわかる。また、c 軸方向の倍角ピークは原料のイオン種によりシフトした。それぞれの面間隔から基本層の厚みを差し引くと各アニオン種の大きさとよく一致した。一方、ICP 測定結果より本合成法で合成した試料の Zn/Al 比は約 2 と一定であった。 Fig. 2 に各アニオン型 LDH の FT-IR スペクトルを示す。NO_3^- 型では 1380 cm^{-1} に NO_3^- に帰属する、CO_3^{2-} 型では 1360 cm^{-1} に CO_3^{2-} に帰属するピークが確認でき XRD の結果と一致した。一方、Cl^- 型において CO_3^{2-} に帰属する若干のピークがみられるものの明瞭なピークはみられなかった。したがって、本合成法では原料に含まれるイオン種によってインターカラントを制御できることがわかった。Fig. 3 に各種 LDH のアレニウスプロットを示す。イオン伝導度は NO_3^- 型 > Cl^- 型 > CO_3^{2-} 型となり、特に硝酸型 LDH のイオン伝導度は 80 °C、R.H. 80 %において約 20 mS cm^{-1} と高い値を示した。

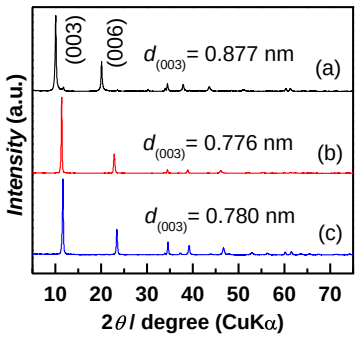


Fig. 1 XRD patterns of the homogeneous precipitated samples. The counter anions are (a) NO_3^- (b) Cl^- (c) CO_3^{2-}.

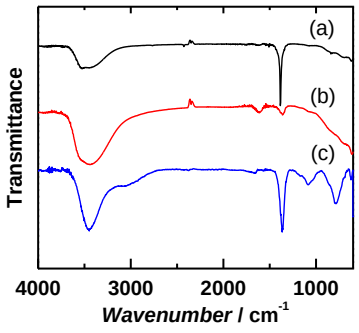


Fig. 2 FT-IR spectra on (a) NO_3^-, (b) Cl^- and (c) CO_3^{2-} type LDHs.

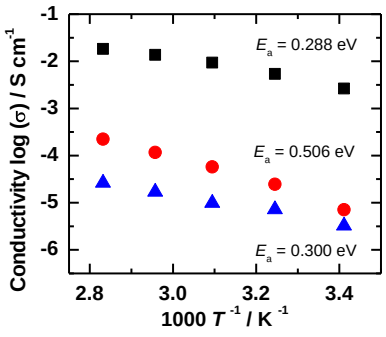


Fig. 3 Ion conductivities on (■) NO_3^-, (●) Cl^- and (▲) CO_3^{2-} type LDHs under R.H. 80 %.

(1) Y. Furukawa, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tsumisago, *Solod State Sci.* **192**, 185-187 (2011).
(2) 成田榮一，尾形知子，一條治，日化第 69 春季年会講演予稿集Ⅰ, 99. (1995)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12. 明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】

セッション1（一般講演3）

2018年9月26日(水) 13:00 ～ 14:00 J会場 (109教室)

主催：技術・教育研究懇談会

「明日をひらく技術・教育シンポジウム」を開催して，学術的に新規性・独創性のあるもの，工学的技術に関する新規性・独創性のあるもの，教育的な意義のあるものを含む研究成果を発表する学術的交流の場を提供する．特別講演（１件程度）および一般講演で企画.

[2J09] 微小電極法を用いたホスホニウム系イオン液体中での酸素還元挙動の解析

○東 敏和[1]、山田 裕久[1]、阪口 裕紀[1]、綱島 克彦[2]、三枝 栄子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）

13:00 ～ 13:15

[2J10] ホスホニウム系イオン液体電解質を用いた LIB特性の解析

○阪口 祐紀[1]、山田 裕久[1]、東 敏和[1]、綱島 克彦[2]、三枝 栄子[1]、片倉 勝己[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）

13:15 ～ 13:30

[2J11] 酵素膜電極への応答阻害効果を利用したバイオセンシング法

○松井 響平[1]、野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）

13:30 ～ 13:45

[2J12] パラジウムめっき電極を用いた高効率なグリセリン酸化電解への挑戦

岩瀬 舜司[1]、稲岡 嵩晃[1]、中島 帆乃香[1]、吹留 諒[1]、○野田 達夫[1] （1. 大阪府立大学工業高等専門学校）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2J09

微小電極法を用いたホスホニウム系イオン液体中での酸素還元挙動の解析

○東敏和[1]，山田裕久[1]，阪口祐紀[1]，綱島克彦[2]，三枝栄子[1]，片倉勝己[1]（奈良高専[1]，和歌山高専[2]）

Study on Oxygen Reduction Reaction in Phosphonium Ionic Liquid with ultra-micro electrode technique
Toshikazu Higashi,[1] Hirohisa Yamada,[1] Yuki Sakaguchi,[1] Katsuhiko Tsunashima,[2] Eiko Mieda[1] and Katsumi Katakura[1]
(National Institute of Technology, Nara College,[1] National Institute of Technology, Wakayama College[2])

１．目的

イオン液体は、高いイオン伝導性や広い電位窓に加え、難燃性・難揮発性といった特徴を持つことから、Li-air 二次電池用電解質への応用が期待されている。Li-air 二次電池は、リチウムを負極活物質、空気中の酸素の還元反応(ORR)を放電反応とし、理論エネルギー密度や容量が大きいポスト LIB の 1 種である。しかしながら、イオン液体中における ORR の挙動は十分に解明されていない。そこで、本研究では低粘性四級ホスホニウムカチオン[1]を Li-air 二次電池の電解液に用い、正極で進行する ORR について微小電極法を用いて解析した。

２．実験

イオン液体として、カチオンに P^{+}_{XXXY}(X = 2, 4, Y = 1, 5, 8)、アニオンに $TFSA^{-}$, BF_4^{-}を用いた。イオン液体を真空雰囲気下に保ったグローブボックス内で、120 °C で 24 時間撹拌しながら脱水して前処理を行った。

電気化学測定には、三電極式セルを用い、作用極は微小カーボンファイバー電極(Φ = 33 μm)、対極は Pt 線、参照極は Ag / 0.1 M CF_3SO_3Ag-TFSA を用いた。電気化学測定としてアルゴン飽和雰囲気下および酸素飽和雰囲気下で Cyclic Voltammetry(CV)を行った。CV より得られた各イオン液体の 1 電子反応の還元電位を用いて Chronoamperometry(CA)を行い、酸素溶解度と酸素拡散係数を算出した。

３．結果および考察

酸素飽和 P_{4448}-BF_4 中での CV を Fig. 1 に示す。各イオン液体中の CV より、およそ 5 V 以上の広い電位窓を確認した。また、酸素還元電流には 2 または 3 つのプラトーピーク(C1-C3)がみられた。プラトーピークは微小電極径に応じて拡散層が半球状に十分成長し、一定の拡散長となることを示す拡散限界電流であり、酸素拡散または酸素由来の還元種の拡散が律速過程となっていると考えられる。したがって、ホスホニウム系イオン液体では 2, 3 段階の還元過程で ORR が進行するものと考えられる。

1 電子酸素還元が生じていると考えられるピーク(C1)について CA を測定し、酸素溶解度と酸素拡散係数を算出した結果を、粘度に対して Fig. 2 および 3 に図示した。Fig. 2 より、酸素溶解度については明確な関係性がみられなかった。アルキル鎖長など、カチオン種の構造およびアニオン種の種類が影響している能性が示唆される。一方、Fig. 3 の酸素拡散係数は粘度が低くなるにつれて増加した。発表では、本系での酸素溶解度および酸素拡散係数について得られた知見について発表する予定である。

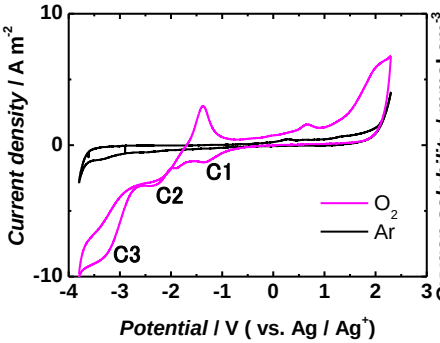


Fig. 1 CV in O_2 saturated P_{4448}-BF_4 with using a micro carbon fiber electrode (ID = 33μm). Sweep rate 5 mV s^{-1}.

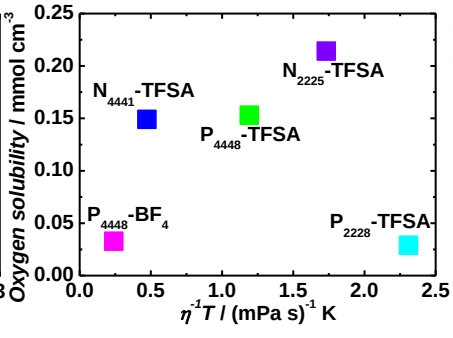


Fig. 2 The solubility dependence on the viscosity of the phosphonium and ammonium ionic liquids at 25 °C.

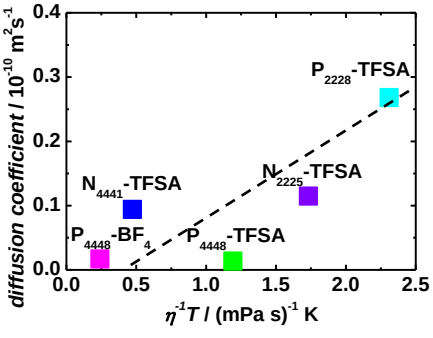


Fig. 3 Relationship between the diffusion coefficient of O_2 and the viscosity in the ionic liquids at 25 °C.

(1) K.Tsunasima, et al., *Electrochem. Solid-state. Lett.*, **12(3)**, A54- A57, (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J10

ホスホニウム系イオン液体電解質を用いた LIB 特性の解析

○阪口祐紀[1]，山田裕久[1]，東敏和[1]，綱島克彦[2]，三枝栄子[1]，片倉勝己[1]（奈良高専[1]，和歌山高専[2]）

Properties of Room-Temperature Ionic Liquids based phosphonium cations as electrolyte of Lithium Ion Battery.
Yuki Sakaguchi,[1] Hirohisa Yamada,[1] Toshikazu Higashi,[1] Katsuhiko Tsunashima,[2] Eiko Mieda[1] and Katsumi Katakura[1]
(National Institute of Technology, Nara College, [1] National Institute of Technology, Wakayama College[2])

１．目的

現在、Lithium Ion Battery(LIB)には電解質としてカーボネート系有機溶媒が一般的に用いられている。一方、外部雰囲気の上昇や過充電による電極の短絡などによって熱逸走状態となった場合に着火する可能性がある。したがって、高温作動のような過酷な使用条件では、より安全性の高い電解質が求められている。そこで、難燃性および難揮発性、広い電位窓、高いイオン伝導性といった優れた性質を有する四級ホスホニウムイオンを主体としたイオン液体[1, 2, 3]に着目した。本研究では、短炭素鎖を持つ低粘性イオン液体を用いて LIB を製作し、その電気化学特性について解析した。

２．実験

前処理としてイオン液体[カチオン ：P^+_{XXXY} および N^+_{XXXY}(アルキル鎖長 X = 2, 4、Y = 1, 5, 8, 12, 1O1)、アニオン ：$TFSA^-$および FSA^-]を真空中雰囲気下で 120 ºC、24 時間攪拌加熱を行い、Li 塩(LiTFSA、LiFSA)を 1 mol・dm^{-3} 添加して電解液とした。充放電試験および放電レート特性試験には密閉式二極セルを使用した。C/$LiCoO_2$ フルセルあるいは Li/$LiCoO_2$ 正極ハーフセルとして、2.5- 4.2 V の範囲で行った。なお、充放電速度は 1/20 C (1 C = 2.978 mAs^{-1})とし、放電レート特性試験では放電速度を 1/20 C、1/5 C、1/2 C、1 C、2 C、5 C とした。

３．結果および考察

Fig. 1 に各イオン液体を用いた Li/$LiCoO_2$ ハーフセルにおける充放電曲線を示す。 TFSA 系では P^+_{222Y} および N^+_{222Y} を比較すると、ホスホニウム系の方がアンモニウム系よりも良好な充放電特性を示した。ホスホニウム系では、Y 部位のアルキル鎖長が短い方が容量が大きくなることがわかった。一方、カチオン種が同一の場合、FSA 系が TFSA 系よりも大きな容量が得られることがわかった。また、FSA 系においてエーテル鎖を導入すると更に容量が向上した。Fig. 2 に Li/$LiCoO_2$ ハーフセルにおける放電容量のサイクル特性を示す。FSA 系が TFSA 系と比較して高い容量維持率を示した。Fig. 3 に放電レート特性試験の結果を示す。FSA 系は TFSA 系よりも高い容量を示した。また、60 サイクル後の 1/20C においても容量の低下がみられていないことから FSA 系が LIB 用電解質として高い安定性を有することがわかった。発表では各イオン液体を用いて測定を行った結果について、より詳細な考察を報告する予定である。

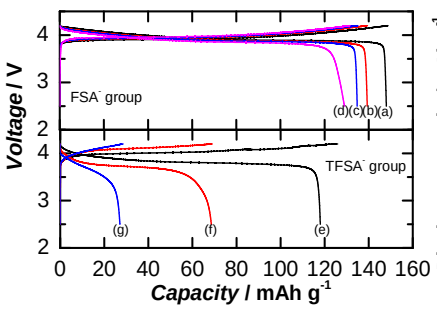


Fig. 1 The charge-discharge 2nd curves of Li/$LiCoO_2$ cells with 1M LiFSA in (a)P222(1O1)-FSA, (b)P2225-FSA, (c)N2225-FSA and (d)P2228-FSA or 1M LiTFSA in (e)P2225-TFSA, (f)P2228-TFSA and (g)N2225-TFSA at 1/20 C rate.

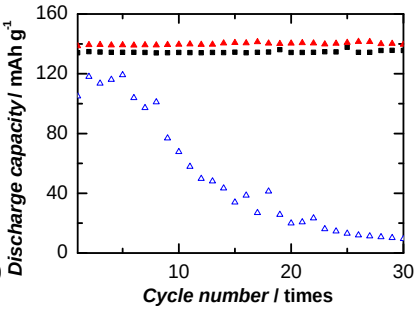


Fig. 2 Discharge capacities of Li/$LiCoO_2$ cells with (■) 1M LiFSA in N_{2225}-FSA, (▲) 1M LiFSA in P_{2225}-FSA and (△) 1M LiTFSA in P_{2225}-TFSA at 1/20 C rate.

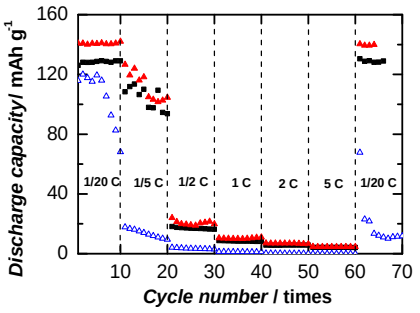


Fig. 3 Discharge rate performances of Li/$LiCoO_2$ cells with (■) 1M LiFSA in N_{2225}-FSA, (▲) 1M LiFSA in P_{2225}-FSA and (△) 1M LiTFSA in P_{2225}-TFSA.

(1) K.Tsunasima, et al., *Electrochem. Solid-state. Lett.*, **12(3)**, A54- A57, (2009).
(2) K.Tsunasima, et al., *Electrochem. Commun.*, **13**, 178- 181, (2011).
(3) X. Lin, et al., *Chem Sci.*, **6**, 6601- 6606, (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J11

酵素膜電極への応答阻害効果を利用したバイオセンシング法

○松井響平[1]，野田達夫[1]（阪府大高専[1]）

Biosensing method using the inhibitory effect on enzyme membrane electrodes
Kyohei Matsui,[1] and Tatsuo Noda[1] (Osaka Pref. Univ. Col. of Tech.(OPUCT)[1])

１．目的

酵素や微生物は，電極と電子のやり取りを行うことができ，バイオセンサやバイオ電池などへの利用を目的として盛んに研究が行われている．一般に，酵素は優れた基質特異性を有すると言われているが，チロシナーゼのようにフェノール類，カテコール類全般を酸化する選択性の低い酵素も存在し，高選択的なセンサの構築を目指す上で大きな課題である．

これまでに当研究グループでは，包接化合物を形成するシクロデキストリンに注目し，基質と包接化合物を形成するβ-シクロデキストリン（β-CD）を測定溶液に添加することにより，酵素膜電極での応答を阻害できることを見出した．そこで本研究では，β-CD に包接される分子の入れ替わりに着目し，酵素膜電極とは直接応答しない物質を，チロシナーゼ酵素膜電極を用いて間接的に検出可能なセンサの構築を試みた．本研究では，コレステロールセンサを例に検討を行った．

２．実験

ゼラチン，グルタルアルデヒド，チロシナーゼを含むリン酸緩衝液（pH 7.0）をグラッシーカーボン（GC）電極上に塗布し，4 ℃ で一晩乾燥させることで酵素膜を形成させた．作製した酵素膜電極を作用極に，白金電極を対極，銀-塩化銀電極（飽和 KCl）を参照電極として電気化学測定を行った．

３．結果および考察

Fig. 1(a)にビスフェノール A（BPA），(b)にフェノールのサイクリックボルタモグラムを示す．BPA およびフェノールいずれも，酵素電極反応による触媒電流が得られた． β-CD を測定溶液に添加すると，BPA では酵素膜電極で得られる触媒電流が徐々に小さくなった．β-CD 濃度が BPA 濃度の 4 倍量に達すると触媒電流は消失し，β-CD が BPA 内部に包接することで酵素膜電極応答を完全に遮断できることがわかった．一方，フェノールにβ-CD を添加しても触媒電流の大きさに変化は見られなかった．フェノールは BPA に比べて親水性であり，β-CD と包接化合物を形成しなかったためだと考えられる．

β-CD を含む BPA 溶液にコレステロールを添加し，β-CD に包接される分子の入れ替わりを利用した測定が可能か検討した．入れ替わりによる変化が観測しやすいよう，β-CD 濃度を BPA 濃度の 3 倍に調整した溶液にコレステロールを添加し，アンペロメトリー測定を行った．コレステロールの濃度が高まるにつれ，得られる還元電流の値が上昇したことから， β-CD に取り込まれていた BPA が放出され，酵素膜電極に応答したものと考えられる．測定結果の詳細については，当日発表する予定である．

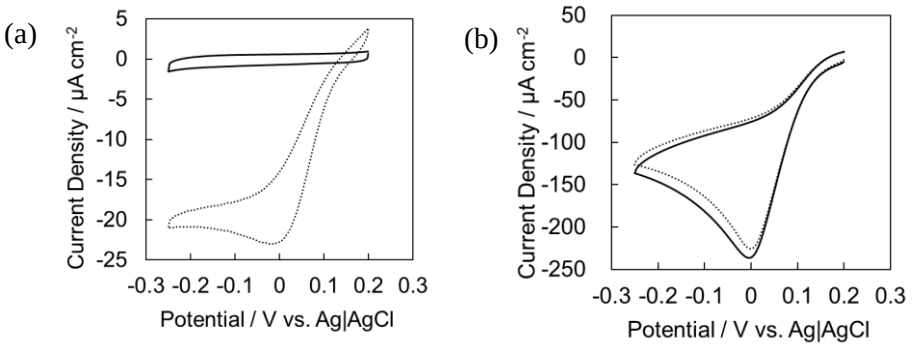


Fig. 1 Cyclic voltammograms obtained at the tyrosinase membrane electrode for (a) 0.1 mM BPA and (b) 0.1 mM phenol in the absence (dotted line) and presence (solid line) of 0.4 mM β-CD.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J12

パラジウムめっき電極を用いた高効率なグリセリン酸化電解への挑戦

岩瀬舜司[1]，稲岡嵩晃[1]，中島帆乃香[1]，吹留 諒[1]，○野田達夫[1]（阪府大高専[1]）

Challenges to highly efficient glycerol electrooxidation using palladium plated electrodes
Shunji Iwase,[1] Takeaki Inaoka,[1] Honoka Nakashima,[1] Ryo Fukidome,[1] and Tatsuo Noda[1]
(Osaka Pref. Univ. Col. of Tech. (OPUCT)[1])

１．目的

地球温暖化防止の一環として，家庭や飲食店から出る廃油からバイオディーゼル燃料（BDF）を製造し，バスなどの燃料として利用する試みが進められている．しかし，この BDF を製造する過程で副産物として生成されるグリセリンには，アルカリ触媒や未変換の脂肪酸などが混入しており，有効利用が難しい．グリセリンなどの有機物は過電圧が非常に大きく，酸化触媒の存在が必要不可欠であり，貴金属合金やナノ粒子を電極触媒として利用するなど材料面からのアプローチが盛んに行われている．これまでに発表者らは、パラジウムをめっきしたニッケル電極（Pd-Ni 電極）に着目し，強アルカリ溶液中のグリセリンを燃料とした電池の開発に取り組んできた．その過程において，グリセリンを含む強アルカリ水溶液中で Pd-Ni 電極に電解処理を施すことにより，Pd の電極活性が向上する新たな現象を発見したので報告する．

２．実験

塩化パラジウムを溶かした塩酸中に Ni 電極を浸漬することにより，表面を Pd でめっきした Pd-Ni 電極を作製した．作製した Pd-Ni 電極を作用極に，白金電極を対極，銀-塩化銀電極（飽和 KCl）を参照電極として，グリセリンを含む水酸化ナトリウム水溶液中にて電気化学測定を行った．

３．結果および考察

作製した Pd-Ni 電極におけるグリセリンの電解挙動について，掃引する電位範囲をかえて検討を行った．–0.6～0 V の範囲で掃引した場合，–0.2 V 付近に電極上にめっきした Pd 部分でのグリセリン酸化ピークが得られ，掃引を繰り返すことにより，その電流値は下降した．これについては，グリセリンの電解生成物が Pd 上に吸着し，電極活性を失わせることがよく知られている．しかし，掃引する電位範囲を–0.6～+0.6 V の範囲とした場合，–0.2 V 付近の Pd めっき部分による酸化ピークに加え，+0.5 V 付近に電極上に露出した Ni 基板部分でのグリセリン酸化電流が得られると同時に，–0.2 V 付近の Pd めっき部分由来の酸化電流は掃引を繰り返すごとに上昇していく様子が確認された．このことから，Ni 基板部分でのグリセリン酸化反応が，Pd めっき部分での電極活性を向上させる効果があることが明らかとなった．このような電解処理後の Pd めっき電極では，掃引する電位範囲を–0.6～0 V にしても，電解処理前のものと比べて，Pd めっき部分によるグリセリンの酸化電流は 2 倍近く大きなものが得られた（Fig.1）．

こうした電解処理の効果は， Ni 基板部分でグリセリンを酸化することにより生成した何らかの有機物が，Pd めっき部分の構造に何らかの変化を与えていると仮定し，めっき液中に有機物を添加することで同様の効果が得られないか検討を行った．結果の詳細については，当日発表する予定である．

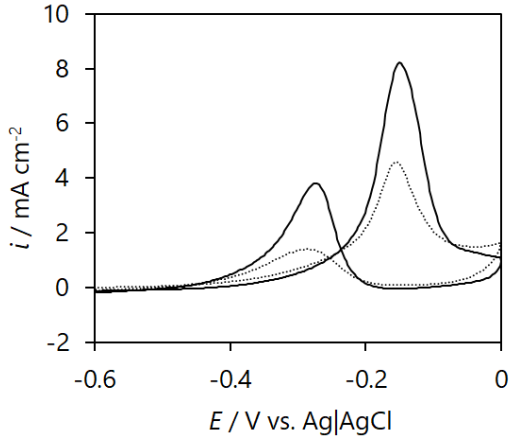


Fig. 1 Cyclic voltammograms obtained at the Pd-Ni electrode (dotted line) and the electroactivated Pd-Ni electrode (solid line) in 1 M KOH aqueous solution containing 10 mM glycerol.

４．謝辞

本研究は，公益財団法人 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション1

2018年9月26日(水) 10:00 ～ 11:00 K会場 (205教室)

[2K01] 水素発生用非貴金属触媒の開発：遷移金属ケイ化物のアルカリ処理およびリン化物形成反応

○片石 智義[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1] （1. 大阪府立大学）

10:00 ～ 10:15

[2K02] 再エネ電力を利用する起動・停止を伴うアルカリ水電解水素製造

○小島 宏一[1]、鈴木 梓[1]、辻村 拓[1]、古谷 博秀[1]、王 振[2]、松岡 孝司[2]、佐藤 康司[2] （1. 産業技術総合研究所、2. JXTGエネルギー株式会社）

10:15 ～ 10:30

[2K03] トルエン水素化電解槽における固体高分子電解質の物性の影響

○小池 純平[1]、長澤 兼作[2]、谷本 圭亮[1]、三須 健裕[1]、黒田 義之[1]、松澤 幸一[1]、光島 重徳[1,2] （1. 横浜国大院工、2. 横浜国大IAS）

10:30 ～ 10:45

[2K04] 再生可能エネルギー利用を目指したトルエンの電解還元に関する研究

○松岡 孝司[1]、三好 康太[1]、佐藤 康司[1] （1. JXTGエネルギー株式会社）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2K01

水素発生用非貴金属触媒の開発：
遷移金属ケイ化物のアルカリ処理およびリン化物形成反応

○片石智義，知久昌信，樋口栄次，井上博史（阪府大）

Development of Non-Noble Metal Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction :
Alkaline Treatment and Phosphide Formation of Transition Metal Silicides

Tomoyoshi Kataishi, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

１．目的

水素は燃焼しても水しか生成せず、他の燃料に比べて質量エネルギー密度が高いため、次世代のエネルギー源として注目されている。現在、水素は主に天然ガスの水蒸気改質により合成されているため、大量に副生する CO_2 の処理が課題となっている。再生可能エネルギーを用いたアルカリ水電解による水素製造法は CO_2 フリープロセスであり、しかも高純度の水素が得られることから近年注目されている。水素発生反応（HER）の電極触媒には、Pt などの貴金属を使用しない電極触媒が望ましく、これまでに遷移金属の炭化物、窒化物、リン化物、硫化物などが検討されている。遷移金属ケイ化物は高い電子伝導性を示すことが知られているが、水素発生触媒として検討された例はほとんどない。本研究では、市販の遷移金属ケイ化物の中で $CoSi_2$ のアルカリ処理ならびにリン化物形成反応が HER 活性に及ぼす影響について調べた。

２．実験

市販の $CoSi_2$ 粉末を 3 時間ボールミルした（$CoSi_2$(BM)）。$CoSi_2$(BM)をアルカリ処理として 6M KOH 水溶液に入れ、撹拌した後、ろ過、水洗、真空乾燥した。このとき、アルカリ処理条件を変えて 4 種類の触媒を作った。中でも活性の良かった $CoSi_{0.35}$ と $CoSi_{0.08}$ について、NaH_2PO_2・H_2O 結晶とよく混合した後、Ar 雰囲気下 で 2 時間熱処理した。その後、ろ過、水洗、真空乾燥した（$CoSi_{0.35}$-P, $CoSi_{0.08}$-P）。得られた触媒は、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型 X 線分光（EDX）分析、X 線回折（XRD）測定、X 線光電子分光（XPS）分析、BET 比表面積測定によりキャラクタリゼーションを行った。電気化学特性は、1 M KOH 水溶液中でのリニアスイープボルタンメトリー、定電流法により評価した。

３．結果および考察

$CoSi_2$(BM)と $CoSi_{0.08}$ との SEM 写真の比較より、$CoSi_{0.08}$ の粒子表面はアルカリ処理の後、凸凹した構造に変化していることが分かった。また、$CoSi_{0.35}$ と $CoSi_{0.08}$ の BET 比表面積は、アルカリ処理前と比較してそれぞれ約 24 と 15 倍に増大したが、リン化反応前後であまり変化しなかった。XRD より、アルカリ処理により Co に帰属される回折ピークが出現することが分かった。したがって、粒子表面の Si 成分がアルカリ処理でほぼ溶解した結果、多孔化し、Co の結晶構造に変化したと考えられる。一方、リン化物形成後の P/Co 比は、EDX より 0.5 となった。また、XRD より、Co_2P に帰属される回折ピークが新たに出現することが分かった。このことより $CoSi_{0.35}$ と $CoSi_{0.08}$ の表面にはリン化物の形成していることが分かった。各触媒の LSV を Fig. 1 に示す。アルカリ処理およびリン化反応の結果、$CoSi_2$(BM)よりも正電位側から大きな水素発生電流が流れ始めた。$CoSi_{0.35}$ と $CoSi_{0.08}$ の 10 mA cm^{-2} での電位は、それぞれ 324、376 mV vs. RHE、$CoSi_{0.35}$-P と $CoSi_{0.08}$-P はどちらも 242 mV vs. RHE となり、アルカリ処理前の $CoSi_2$(BM)と比べて 379 mV も過電圧が小さくなった。以上の結果より、$CoSi_2$(BM)の HER 活性は、アルカリ処理およびリン化により大幅に改善されることが分かった。また、$CoSi_{0.08}$ と $CoSi_{0.08}$-P について 10mA cm^{-2} で 12 時間電解したとき、いずれも電位の変化は小さいことが分かった。

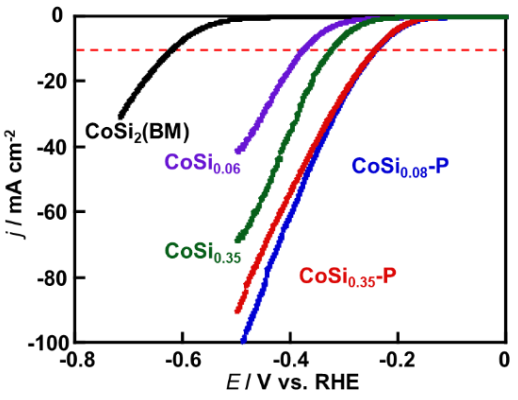


Fig. 1 Linear sweep voltammograms of various catalysts in 1 M KOH solution.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K02

再エネ電力を利用する起動・停止を伴うアルカリ水電解水素製造

○小島宏一[1]，鈴木梓[1]，辻村拓[1]，古谷博秀[1]，王振[2]，松岡孝司[2]，佐藤康司[2]
（産総研[1]，JXTG エネルギー(株)[2]）

Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis with Start and Stop Cycles Using Renewable Electricity
Hirokazu Kojima,[1] Azusa Suzuki,[1] Taku Tsujimura,[1] Hirohide Furutani,[1] Shin Oh,[2] Koji Matsuoka[2] and Yasushi Sato[2]
(National Institute of AIST,[1] JXTG Nippon Oil & Energy Corporation[2])

１．目的

再生可能エネルギー（再エネ）を貯蔵・輸送するためには水の電気分解により水素に変換することが有効である．太陽光パネルや風車の再エネ電力を利用する場合，発電電力は時間的に大きく変化するため直接水電解を行うと電解槽の状態は投入電力に応じて変動する．とりわけ，電力を得られない期間において電解停止状態になる．例えば，産総研福島再生可能エネルギー研究所（FREA）に設置している定格 250 kW の太陽光パネルおよび定格 300 kW の風車の発電システムでは，一年間にそれぞれ約 500 回および約 40000 回電力を得られない状態を経験する．停止と起動を頻繁に繰り返す運転を行うと電解槽の劣化につながることが懸念されるものの，大規模電解槽における挙動は明らかではない．そこで，本研究では再エネを利用するものとしては比較的大規模である定格 150 kW のアルカリ水電解装置を対象に起動・停止時の挙動を調べるとともに劣化要因の回避方法を検討した．

２．実験方法

定格 150 kW アルカリ水電解装置を対象として，直列 41 セルからなるスタック 2 台のうち片方の全セル電圧を 1 秒間隔で連続計測した．電解セルの電極面積は 0.25 m^2 である．計測は電解停止状態から電力を投入して運転状態に移行するとき，運転中，および，電力をカットし停止状態に移行するときについて行った．

３．結果および考察

電解運転状態から電力投入を停止した際の各セルの電圧変化について検討する．電解槽に電流を流している状態から 1 A/s の速さで電流を低下させ，最低セル電圧が 1.2 V を下回ったときに電力投入を切断した．その際のセル番号#1, 19, 20, 21, 41 の電圧を電解停止からの経過時間に対して図 1 に示す．なお，#1, #20, #41 セルはそれぞれ陽極端，構造上電極間の距離が長いスタック中央セル，および，陰極端である．電解停止後は#19 と#21 で数分のうちに，#1 と#20 では数時間の後に電圧が 0 V 付近まで低下する．一方，#41 セルにおいてはほぼ電解状態と等しい電圧が保たれることがわかる．この状態においては，各セルは直列に接続されているため#41 の陰極を除くすべての電極は酸素雰囲気の電位である．すなわち，電解槽が起動・停止を繰り返すとき，陽極における電位変化は小さいが，一方，末端を除く陰極における電位は電解電圧である 1.2 V 以上変化する．これにより陰極触媒層の溶出や剥離が生じ，劣化の一要因になると考えられる．

つぎに，停止時にセル電圧が低下する要因を考察する．電解スタックの出入口では電解液と発生ガスが各セルへ分岐，集合する構造となっており，集合部の電解液を介して隣のセルへつながるイオン電流パスが存在する．したがって，停止時には燃料電池反応による逆電流が生じる．このとき陰極側の容量分が小さい場合には電極が酸素雰囲気になると推察される．#41 セルは末端セルであるため他のセルへの電流パスが存在せず電極状態が維持されると考えられる．この電圧の低下過程は逆電流パスの電気抵抗を大きくすれば#20 の低下過程に見られるように低下速度を抑制できることがわかっており，各セルから集合部までの距離を長くとる等の装置構成とすれば短期間の停止では電圧低下幅を抑え電極劣化を抑制できる．

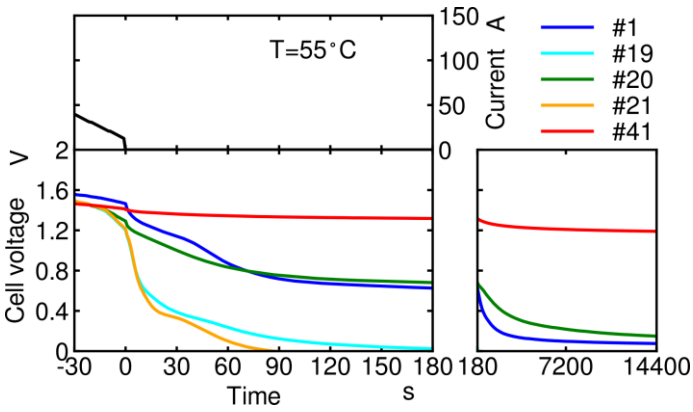


Fig. 1. Temporal profiles of cell voltages

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K03

トルエン水素化電解槽における固体高分子電解質の物性の影響

○小池 純平[1]、長澤 兼作[2]、谷本 圭亮[1]、三須 健裕[1]、黒田 義之[1]、松澤 幸一[1]、光島 重徳[1,2]
(1.横浜国大院工、2.横浜国大 IAS)

Effect of the SPE properties on the performance of toluene direct electro-hydrogenation electrolyzer

Junpei Koike,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Keisuke Tanimoto,[1] Takehiro Misu,[1] Yoshiyuki Kuroda,[1] Koichi Matsuzawa,[1] and Shigenori Mitsushima[1,2]
(Grad. Sch. Eng. Yokohama Nat.Univ.[1], Institute of Advanced Sciences, Yokohama Nat.Univ[2])

１．目的

現在、CO_2 排出抑制の為に再生可能エネルギーの有効利用が期待されている。再生可能エネルギーは時間的、空間的偏在性が問題となるため、再生可能エネルギー由来の水素を大規模輸送、貯蔵するエネルギーキャリア技術の開発が求められている。中でもトルエン(TL)－メチルシクロヘキサン(MCH)有機ハイドライドシステムは効率、安全性およびハンドリングの面で優位であると考えられている。我々はこれまで、水素の輸送・貯蔵媒体としての TL の水素化を水電解と同時に行う電解合成技術の向上に取り組んできたが、カソード触媒層中のアイオノマーおよび電解質膜については不明な点が多い[1,2]。本研究では、電解槽構成要素の１つである固体高分子電解質に着目し、TL 電解水素化における固体高分子電解質の物性の影響を調査した。

２．実験

アノードに酸素発生用 DSE®（デノラ・ペルメレック（株））、イオン交換膜には Nafion®NRE212 (DuPont)あるいは Aquivion® E87-05S (SOLVAY)を用いた。カソードは、PtRu/C（TEC61E54, TKK）触媒と 5%Nafion®分散液 (DuPont)あるいは Aquivion® 6 wt%分散液(*EW*: ca. 830) (Solvay)を Ionomar/carbon 比が 0.8 となる触媒インクとして、バーコータを用いてカーボンペーパ（10BC, SGL carbon ltd.）上に触媒金属担持量 0.5 mg cm^{-2} で塗布して作製した。カソード基板のカーボンペーパには、予め間接水素化触媒として塩化白金(IV)酸六水和物を含浸し、$NaBH_4$ 水溶液中で還元して 0.02 mg cm^{-2} の白金を担持して用いた。このカソードをイオン交換膜に 3.6 MPa で 3 分間ホットプレスしてカソード－膜電極接合体とした。なお、Aquivion®は Nafion®と比較してガラス転移温度が高いため、NRE212 と E87-05S のホットプレスの温度はそれぞれ 120℃と 145℃とした。参照電極は可逆水素電極(RHE)を用い、運転条件はアノードに 1 M H_2SO_4 を 10 ml min^{-1}、カソードに TL を 5 ml min^{-1} で循環した。運転温度は 60 ºC および 80 ºC、TL 溶液は濃度 100 %および 10 %（対 MCH 比）で評価した。電気化学測定として、LSV、CA、EIS 及び電流効率測定を行った。

３．結果および考察

図 1 にイオン交換膜に NRE212 あるいは E87-05S、アイオノマーに Nafion®あるいは Aquivion®を用い、10%TL を供給した時の電流密度と電流効率の関係を示す。物質移動の影響が顕著と考えられる高電流密度領域では、全ての組合せで温度が高い方が、電流効率が高かった。膜種／アイオノマーの組合せでは NRE212／Nafion®が最も電流効率が高かった。E87-05S／Nafion®は高電流密度側では NRE212／Nafion®に次いで電流効率が高かったが、低電流密度側では NRE212／Aquivion®の組合せの方が高かった。電流効率が触媒層内の電解質の TL の透過度で決まるとすると TL 透過度の高い Nafion®アイオノマーの方が Aquivion®アイオノマーよりも適すると考えられるが、低電流密度側では Aquivion®アイオノマーの方が優れている傾向を示した。Nafion®/Aquivion®の組合せでは、ホットプレスにより膜材料も触媒層の膜側の最も活性な部分のイオン伝導を担い伝導挙動が複雑になったと考えられる。アイオノマーの違いに注目すると Nafion®アイオノマーの方が高い電流効率性能を示した。したがって触媒層内のアイオノマーにはトルエンの透過度が高いイオン伝導体材料が適すると考えられる。

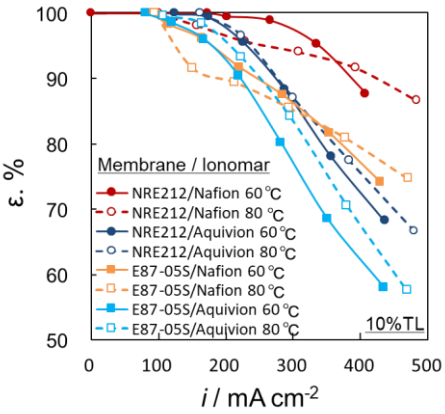


Fig. 1 *Faraday* efficiencies with various combination of the membranes and ionomers.

４．謝辞

本研究はトヨタ・モビリティ基金の支援を受けて実施している。また、本結果の一部は、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）の支援を受けた。また、DSE®電極はデノラ・ペルメレック社より提供頂いた。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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K04

再生可能エネルギー利用を目指したトルエンの電解還元に関する研究

○松岡孝司，三好康太，佐藤康司（JXTG エネルギー株式会社）

Study on Electrochemical Hydrogenation of Toluene assuming Renewable Energy Use

Koji Matsuoka, Kota Miyoshi, and Yasushi Sato (JXTG Nippon Oil & Energy Corporation)

１．目的

太陽光や風力などの再生可能エネルギー(以下、再エネ）は持続的社会実現のために必要不可欠なエネルギー源として注目されているが、場所的、時間的に需給が一致しないことが大きな課題となっている。したがって、再エネを有効活用するためには、効率よく化学エネルギー(エネルギーキャリア)等に変換し、貯蔵・輸送する技術が求められる。当社では、貯蔵・輸送時の安定性に優れ、液体として輸送できるトルエン(TL) - メチルシクロヘキサン(MCH)に着目し、高効率な水素キャリア(MCH)の合成手法として、Fig.1 のようなトルエンの電解還元を提案している [1-3]。TL 電解還元では、MCH への変換反応が進むにつれて活物質である TL の濃度が低下し、電流密度減少や副反応である水素発生量が増加することが課題となっていた [3]。本発表では、TL 濃度低下時の電流密度低下の原因を明らかにし、その解決法について検討した結果について報告する。

２．実験

作用極に PtRu/C、電解質膜に Nafion を使用したハーフセルを作製し、TL 濃度 5%(MCH 濃度 95%)の溶液を作用極に供給し、TL 電解還元の電流-電位特性を取得した。対極には加湿水素(85～100%RH)を供給することで、対極兼参照極(RHE)とした。

３．結果および考察

TL 電解還元では活物質である TL が徐々に MCH に変換され TL の濃度が低くなり電流密度が低下する。したがって、電解槽高性能化のためには高転化率(低 TL 濃度)で高い電流密度を得る必要がある。そこで、低 TL 濃度において還元電流が低下する原因を調べた。その結果、還元電流の低下は流路から触媒層までの TL 拡散が律速になっているのではなく、対極から透過する水により、触媒近傍での TL 拡散が阻害されていることが原因であることが分かった(Fig.2)。この知見を基に、電極触媒層中のアイオノマー比率を減少させ親水性を低下させる方法や TL の乱流化による水除去を検討した結果、低 TL 濃度の電流密度を約 80 mA cm^{-2} から 250 mA cm^{-2} まで向上させることに成功した。これらの改良により、TL を 100%から 5%までワンパスで転換する TL 還元の電解槽で、商用アルカリ水電解と同等の変換速度(電流密度:400 mA cm^{-2})が得られることをシミュレーションで確認した。当日は、それぞれの改良効果の詳細を報告する。

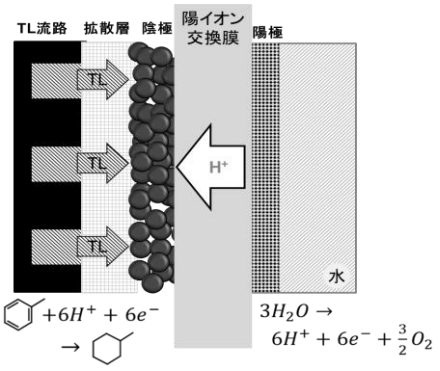


Fig. 1 トルエン電解還元の電解槽模式図

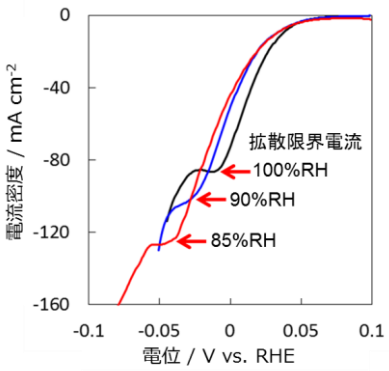


Fig. 2 対極の加湿度を変えた時のリニアスイープボルタモグラム(TL:5%、MCH:95%)

参考文献
1) K. Miyoshi, Y. Sato, and S. Mitsushima, 224th Electrochemical Society Meeting (2013).
2) 三須 義竜, 三好 康太, 松岡 孝司, 佐藤 康司, 第 23 回燃料電池シンポジウム (2016).
3) K. Matsuoka, K. Miyoshi, and Y. Sato, *Journal of Power Sources*, **343** (2017) 156.

謝辞
本研究の一部は，内閣府総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「エネルギーキャリア」（管理法人：JST）によって実施した。関係各位に感謝する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション2

2018年9月26日(水) 11:00 ～ 12:00 K会場 (205教室)

[2K05] 水と酸素からの純過酸化水素水の直接電解合成

○山下 拓也[1]、大神田 貴治[2]、平方 聡樹[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. 富士電機（株））

11:00 ～ 11:15

[2K06] Hydrodynamic voltammetry combined with pre-concentration technique for determination of Cd and Pb

○霍 冉冉[1]、佐澤 和人[1]、波多 宣子[1]、菅原 一晴[2]、倉光 英樹[1] （1. 富山大学、2. 前橋工科大学）

11:15 ～ 11:30

[2K07] カーボンフリーポーラス Ir/IrO_x触媒の適用による高性能水電解電極触媒の開発

○武藤 毬佳[1]、永山 まゆみ[1]、佐々木 一成[1]、林 灯[1] （1. 九州大学）

11:30 ～ 11:45

[2K08] 硝酸銀水溶液中における銀の電気化学的オストワルド成長のその場観察

○芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2K05

水と酸素からの純過酸化水素の直接電解合成

○山下拓也[1]，大神田貴治[2]，平方聡樹[2]，山中一郎[1]（東京工業大学[1]，富士電機[2]）

Direct Synthesis of Pure H_2O_2 Aqueous Solutions by Electrolysis of Water and O_2

Takuya Yamashita,[1] Takaharu Ohkanda,[2] Satoki Hirakata,[2] and Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Institute of Technology,[1] FUJI ELECTRIC CO., LTD.[2])

１．目的

過酸化水素はクリーンな酸化剤として注目されており，その需要は年々増加している．現在の工業的な製造法であるアントラキノン法はエネルギー多消費型多段プロセスであり，コストが高い製造法であるため，シンプル，安価かつ高効率な新規合成法が切望されている．我々はこれまでに，炭素系カソードを用いて，酸素を電気化学的に還元することにより，酸，アルカリ，塩や有機溶媒を全く含まない純過酸化水素水を直接合成することに成功している[1]．アノードでは水が酸化されて酸素が生成し（$2H_2O \rightarrow O_2+4H^+ +4e^-$, $E^0 = +1.23$ V (SHE)），プロトンと電子が，それぞれプロトン伝導膜（Nafion®）及び外部回路を通じてカソード側に移動する．このプロトンと電子が，カソード室に導入した酸素と反応して過酸化水素が生成する（$O_2+2H^+ +2e^- \rightarrow H_2O_2$，$E^0 = +0.68$ V（SHE））．本研究では，触媒及びカソードの作製法を改良した結果，過酸化水素生成活性（過酸化水素の生成速度，電流効率）が大幅に向上することを見出した．

２．実験

カソードは，活性炭（以下 AC と表記する）を触媒とし，以下の 3 種類の方法により作製した．混練法では，AC，気相法炭素繊維（以下 VGCF と表記する），PTFE を混練し，2 cm^2 のカソードに成形した（AC + VGCF）．塗布法では，AC，Nafion 液，2-プロパノールから調製したインクをカーボンペーパー（GDL-25BC，2cm^2）に塗布してカソードを作製した（AC/GDL）．また，VGCF を添加した触媒インクをカーボンペーパーに塗布したカソードを別途作製した（AC + VGCF/GDL）．カソードとイリジウムアノードで Nafion®117 膜を挟み，ホットプレスして膜/電極接合体（MEA）を作製した．二室型隔膜式セル中央に MEA をセットし，セル全体を 278 K に保った．アノード室にのみイオン交換水を満たし，カソード室に O_2（1 atm）を流通した．カソード電位−0.1 V（vs. SHE）で定電位電解を 2 時間行い，生成した過酸化水素を化学滴定で定量した．

３．結果および考察

AC インクを塗布したカソード（AC/GDL），AC と VGCF を混練したカソード（AC + VGCF），AC に VGCF を添加したインクを塗布したカソード（AC + VGCF/GDL）を用いて定電位電解を行った時の過酸化水素の生成速度（r (H_2O_2)），過酸化水素の濃度（Conc.），電流効率（FE），電流密度（j）を Fig.1 に示す．AC/GDL と AC + VGCF は同程度の過酸化水素生成活性を示した．その一方，AC + VGCF/GDL は過酸化水素生成活性が大幅に向上し，AC/GDL と比べて，9.6 倍の r (H_2O_2)，2.9 倍の FE を示した．この時，2 時間の電解により約 11 wt%の純過酸化水素水が得られた．つまり，VGCF を含む触媒インクを用いることにより高い過酸化水素生成活性が発現することを見出した．

発表では，過酸化水素生成反応の速度論的検討及びキャラクタリゼーションの詳細について発表する．

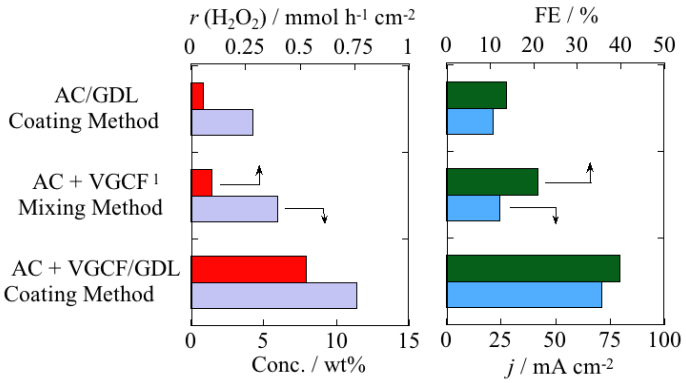


Fig. 1. Electrocatalytic activity of AC based cathodes for H_2O_2 production from H_2O and O_2. Cathode potential = −0.1 V (vs. SHE), reaction temperature = 278 K, $p(O_2)$ = 1 atm.

(1) T. Murayama, I. Yamanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1900 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K06

Hydrodynamic voltammetry combined with pre-concentration technique for determination of Cd and Pb

Ran Ran Huo,[1] Kazuto Sazawa, [1] Noriko Hata, [1] Sugawara Kazuharu, [2] and Hideki Kuramitz[1]
(Univ. of Toyama, [1] Maebashi Inst. of Technol.[2])

1. Purpose

Heavy metal pollution is still one of the most serious global environmental concerns over the past decades especially in developing countries. This problem leads to definite need for newer and higher effective determination methods that are simple, fast and user friendly. Methods based on anodic stripping voltammetry (ASV) have been widely used for the determination of heavy metals due to low cost, speed and portable equipment. However, ASV needs a large volume of water sample to determine heavy metals at a low concentration.

In this study, we propose a novel electrochemical method for Cd^{2+} and Pb^{2+} detection based on ASV using the *in-situ* prepared antimony modified rotating disk electrode (Sb-RDE) as a working electrode. The ASV was performed in a micro-droplet that is placed between the electrode surface and a Parafilm-covered glass slide to maintain a hydrophobic surface. This detection was combined with pre-concentration technique based on a solid phase extraction using a membrane filter. The pre-concentration was performed by using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as chelating agent to complex with Cd^{2+} and Pb^{2+} and membrane filter (MF).

2. Experimental

The experimental procedure is shown in Fig. 1. The Sb-RDE performance was firstly investigated for determination of Cd^{2+} and Pb^{2+}. The parameters for ASV were optimized to make the calibration curve. After Sb-RDE performance verification, the pre-concentration technique was introduced to 10 mL sample solution. The precipitated complexes of Cd^{2+} and Pb^{2+} with PAN were accumulated. The high concentrated residue was achieved on MF through filtration procedure. After accumulation, 50 µL 0.01 M HCl including Sb^{3+} solution was put on MF to release heavy metal ions from PAN complexation. Because organic part of PAN was also existed in droplet, optimization parameter for ASV with Sb-RDE was necessary re-investigated. The amount of releasing Cd^{2+} and Pb^{2+} was measured with these conditions.

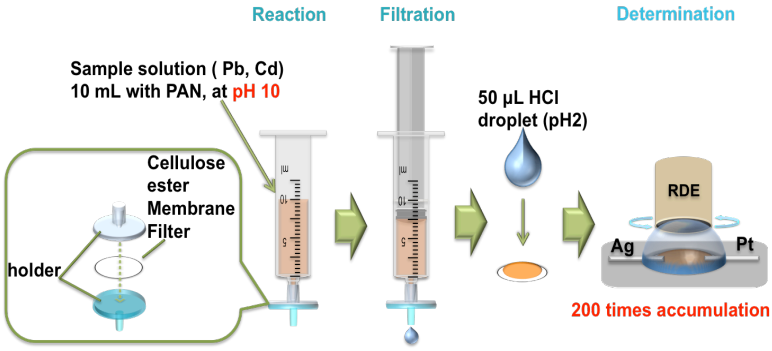


Fig. 1. The experimental procedure.

3. Results and discussion

The hydrodynamic voltammetry with Sb-RDE regarding for Cd^{2+} and Pb^{2+} was achieved, which the stripping peak potentials were -0.86 V and -0.63 V, respectively. ASV parameters optimized at pH 2 were as follows: 2 ppm Sb for *in-situ* modification, -1.0 V and 120 seconds for deposition potential and time, and 1000 rpm for rotation speed during deposition. The calibration curves for both heavy metals were obtained in ppb level with above conditions. Linearities were shown as $R^2 = 0.990$ for Cd^{2+} and 0.995 for Pb^{2+}.

Here, we successfully achieved the 200-times of pre-concentration by addition of 0.1% PAN to 10 mL of sample solution adjusted at pH 10. However, some optimized ASV parameters were changed including 240 seconds deposition time and *in-situ* Sb concentrtion up to 5 ppm. The different parameters from without pre-concentration step may be caused by organic solvent existing. Under these parameters, we obtained the calibration curves of Cd^{2+} and Pb^{2+} that the concentration range was from 0 to 6 ppb, and the correlation coefficients were $R^2 = 0.950$ and 0.919, respectively.

In this stuty, a novel combination of *in-situ* Sb-RDE ASV and pre-concentration technique using membrane filiter and PAN complexation for simultaneous Cd^{2+} and Pb^{2+} determination was proposed. This proposed method could overcome the general issues in ASV, *i.e.*, reducion of interference by the presence of organic components and suspended matters in the sample solution.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K07

カーボンフリーポーラス Ir/IrO_x 触媒の適用による高性能水電解電極触媒の開発

○武藤 毬佳[1]，永山 まゆみ[2]，佐々木 一成[1-4]，林 灯[1-5]（九州大 工1，共進化社会システム創生拠点[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，エネルギー研究教育機構[5]）

Development of Carbon-free Porous Ir/IrO_x Electroctalysts for Water Electrolysis

Marika Muto[1], Mayumi Nagayama[2], Kazunari Sasaki[1-4], Akari Hayashi[1-5] (Kyushu Univ. Department of Hydrogen Energy Systems[1], COI-CESS[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], NEXT-FC[4], Q-PIT[5])

１．目的

本研究では，変動の激しい再生可能エネルギーを有効活用できるひとつの手段として，PEM 型水電解に着目している．PEM 型水電解セルは電極間抵抗を低減できるなどの利点を有している一方で，アノード側は高電位にさらされるため，カーボン担体は酸化劣化してしまい使用できない．したがって，貴金属電極触媒の高比表面積化が難しく，コスト高が課題である．

そこで，これまで当研究室で固体高分子形燃料電池の電極触媒として開発されてきたメソポーラスカーボン [1] のコンセプトを水電解電極触媒開発に応用している．担体を用いず，貴金属触媒自身にポーラス構造を導入することで，活性表面積の向上を目的としたカーボンフリーポーラス水電解アノード電極触媒の開発に取り組んでいる．本触媒のポーラス構造は水電解の効率に影響する水やガスの物質移動抵抗の低減や，シングルセル化しても微細構造を保持できる点から優位性を有する．

２．実験

ポーラス構造を形成するためのソフトテンプレートとして界面活性剤 Pluronic F127 を，金属前駆体としてイリジウムアセチルアセトナートをそれぞれ用いた．Pluronic F127 と金属前駆体を溶媒中で混合して撹拌，静置，乾燥後，空気雰囲気で段階的に焼成し，さらに窒素雰囲気で焼成することで，金属前駆体を熱分解・還元，および鋳型を分解除去し，目的のポーラス触媒を得た．作製した触媒の構造や性能を市販 IrO_2 触媒と比較するため，種々の構造評価をおこった．溶液系ハーフセルを用いた酸素発生反応（OER）評価に加え，スプレー印刷法によって膜電極接合体（MEA）を作製し，各種評価もおこなった．

３．結果および考察

作製した porous Ir/IrO_x の SEM 観察，窒素吸着測定結果から得られた吸着等温線および，細孔径分布より，金属粒子の凝集体によってポーラス構造が形成されていることが確認できた．市販 IrO_2 触媒がおもにマイクロ孔を多く有することに対して，porous Ir/IrO_x は約～2 nm までのマイクロ孔と，100 nm までのメソ，マクロ孔を有することが確認できた．

OER 活性に関しては，porous Ir/IrO_x の表面を電気化学的に酸化処理すると，市販触媒と同等の活性を示すことがわかった．

さらに，MEA の IV 性能に関しては，市販 IrO_2 の性能より高い結果が得られた．FIB-SEM を用いて MEA 断面を観察した結果を Fig. 1 に示す．アノード層に着目すると，市販 IrO_2（Fig. 1(a)）が大きな凝集体で形成されている一方で，porous Ir/IrO_x（Fig. 1 (b)）は微細構造を保持し，結果としてアノード層が厚いことが確認できた．本触媒の詳細な合成，焼成条件，および構造，電気化学特性の結果についてもあわせて報告する．

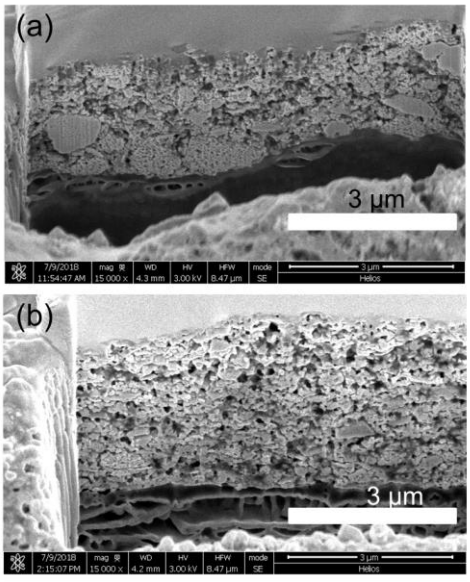


Fig. 1 FIB-SEM cross-section images of the anode of MEAs with (a) commercial IrO_2 and (b) porous Ir/IrO_x.

(1) A. Hayashi, H. Notsu, K. Kimijima, J. Miyamoto, I. Yagi, *Electrochim. Acta*, **53**, 6117 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K08

硝酸銀水溶液中における銀の電気化学的オストワルド成長のその場観察

○芹澤信幸，片山　靖（慶大）

In-situ observation of electrochemical Ostwald ripening of Ag in $AgNO_3$ aqueous solution
Nobuyuki Serizawa, Yasushi Katayama (Keio Univ.)

１．目的

白金電極上に電析した粒状の銀析出物を室温において硝酸銀水溶液中に浸漬すると，結晶面が明瞭な成長粒子が得られる [1]．この現象は銀イオンを含まない水溶液中では観察されないことから，Ag^+/Ag の局部電池反応による電気化学的オストワルド成長で説明できる [1]. 粒径による表面エネルギーの差により大きな粒子がさらに粗大化するオストワルド成長は粒子同士の接触界面である粒界での粒子移動や表面拡散で進行するが，同一金属イオンを含む電解液中では電子伝導性をもつ基板上に離れて存在する金属粒子間における局所的な析出・溶解による局部電池反応によって成長が促進される電気化学的オストワルド成長が起こることが知られている [2].

電析による表面処理では目的に応じた析出物の形態制御が重要であり，電気化学的オストワルド成長による粗大粒子の成長は一般に好ましくない．そこで，本研究では微小電極質量変化を検出できる水晶振動子マイクロバランス（EQCM）測定を用いて硝酸銀水溶液中における銀の電気化学的オストワルド成長のその場観察を試みた．

２．実験

樹枝状成長を抑制するために 0.2 M リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミドを添加した 25 mM $AgNO_3$/0.2 M $LiNO_3$ 水溶液中において Pt コート EQCM 電極（9.0 MHz）上で 1.2 mA cm^{-2} の定電流電析を行い，数〜10 μm 程度の粒状銀析出物を得た．この EQCM 電極を 30 °C の恒温槽中で 50 mM $AgNO_3$ 水溶液中に浸漬し，インピーダンス法 EQCM（SEIKO EG&G, QCM922A または QCA922）を用いて共振周波数および共振抵抗を測定した. また, 浸漬前後の銀析出物を走査型電子顕微鏡（SEM，Keyence，VE-9800）で観察した．

３．結果および考察

30 °C において 50 mM $AgNO_3$ 水溶液に 115 時間浸漬前後の SEM 像の比較では，浸漬後には Fig. 1 のような板状の結晶面を含む数十μm の成長粒子に加えて，樹枝状結晶を含む析出物も新たに観察された. 一方で, 電極質量変化を反映する EQCM 電極の共振周波数変化は–10 Hz/h 程度であり，浸漬中の電極質量の変化は小さかった. また, 一部の粒子では浸漬後に溶解ピットが観察されたことから，電気化学的オストワルド成長により局部電池反応で銀が析出・溶解することで正味の質量変化を伴わない粒成長が進行したことが確認できた.

EQCM 電極の共振抵抗は水溶液中では主に電極表面粗さや電析物中の残留応力を反映する．共振抵抗が測定中にほとんど変化しなかったことから，本実験の浸漬時間内においては表面粗さや残留応力の変化は小さかったと考えられる.

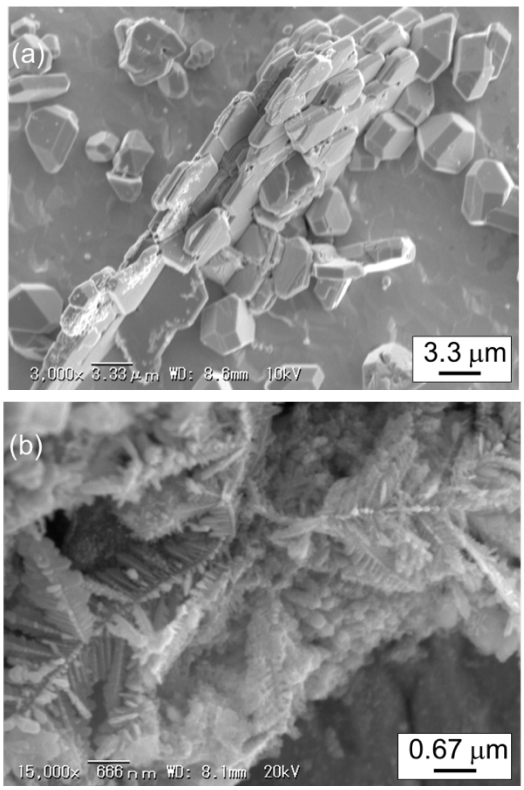


Fig. 1 SEM images of the Ag deposits on a Pt-coated EQCM electrode after immersing in 50 mM $AgNO_3$ aqueous solution for 115 h at 30 °C.

謝辞：本研究は慶應義塾学事振興資金の助成を受けて行われた．関係各位に謝意を表する.

(1) N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta.* **56**, 346 (2010).
(2) P. L. Redmond, A. J. Hallock, and L. E. Brus, *Nano Lett*., **5**, 131 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション3

2018年9月26日(水) 13:00 ～ 14:00 K会場 (205教室)

[2K09] 酸化物ナノシートで被覆したカーボン担持白金触媒の酸素還元反応活性

○井上 陽介[1]、菅野 康仁[1]、田中 優実[1] （1. 東京理科大学）

13:00 ～ 13:15

[2K10] フロー電池用タングステン酸化物担持炭素電極の電気化学特性

山本 大貴[1]、伊藤 優汰[1]、宮原 雄人[1]、山田 泉[1]、宮崎 晃平[2,1]、福塚 友和[2,1]、○稲澤 信二[1]、安部 武志[2,1] （1. 京都大学大学院工学研究科　物質エネルギー化学、2. 京都大学大学院地球環境学堂　地球親和技術学廊）

13:15 ～ 13:30

[2K11] テンプレート法による導電性チタニアナノ構造体の合成と電気化学的評価

○梶間 博敬[1]、黒田 義之[1]、松澤 幸一[1]、石原 顕光[1]、光島 重徳[1] （1. 横浜国立大学 ）

13:30 ～ 13:45

[2K12] IrO_2担持 TiO_x/Ti電極の耐久性に対する TiO_x中間層の影響

○間庭 晃平[1]、永井 誠之[1]、黒田 義之[1]、松澤 幸一[1]、石原 顕光[1]、光島 重徳[1] （1. 横浜国立大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

2K09

酸化物ナノシートで被覆した カーボン担持白金触媒の酸素還元反応活性

○井上陽介，菅野康仁，田中優実（東京理科大学）

Composite effects of oxide nanosheets on performance of carbon supported platinum catalyst for PEFC

Yosuke Inoue, Yasuhito Sugano and Yumi Tanaka (Tokyo University of Science)

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）のカソードには、アモルファスカーボンに白金を担持した酸素還元反応（ORR）触媒が用いられている。しかし PEFC のカソードは過酷な酸性・酸化条件下にさらされており、経時的な白金の凝集や溶解-再析出による白金の粒径が増大により触媒活性が低下することから、高い耐久性を有する触媒の開発が求められている。そこで本研究では、カーボン担体上の白金ナノ粒子を酸化物ナノシートで被覆する手法に基づいた PEFC 用カソード触媒の高耐久性化を目的とし、K 型ルテニアナノシート（R-ns）またはチタニアナノシート（T-ns）と市販のカーボン担持白金触媒との複合化を試みるとともに、触媒性能に及ぼす酸化物ナノシートの複合効果を評価した。

２．実験

市販のカーボン担持白金触媒（TEC10E50E、以降 Pt/C）を氷浴・超音波下で超純水に分散させた後、水を溶媒として調製した R-ns または T-ns の分散液を滴下した。得られた懸濁液は、氷浴中で 1 時間、超音波下で混合した後に濾過・乾燥することで複合電極触媒（R-ns-Pt/C、T-ns-Pt/C）とした。R-ns-Pt/C、T-ns-Pt/C におけるナノシートの複合状態は TEM により観察した。また、R-ns-Pt/C、T-ns-Pt/C の ORR 活性は、0.1 M $HClO_4$ を電解液として、回転ディスク電極（RDE）を用いた CV 測定（0.05～1.2 V vs. RHE、50 mVs^{-1}、30℃）及び LSV 測定（0.01～1.0 V vs. RHE、20 mVs^{-1}、30℃）によって評価し、耐久性は、繰り返し CV 測定（1.0～1.5 V vs. RHE、0.5 mVs^{-1}、30℃、～2000 サイクル：以降、加速耐久試験）によって評価した。この際、比較として、Pt/C についても同様の評価を行った。

３．結果および考察

R-ns-Pt/C、T-ns-Pt/C の TEM 像より、Pt が R-ns、T-ns で被覆されていることが確認された。R-ns-Pt/C、T-ns-Pt/C 及び Pt/C を作用極として、窒素飽和下及び酸素飽和下においてそれぞれ CV 測定を行った結果、酸素飽和下において 0.8 V 付近から ORR 由来の還元電流が生じたことから、いずれの試料も ORR 活性を有していることが確認できた。また、窒素飽和下の CV 曲線の水素脱着ピークより、電気化学的活性面積（ECA）を算出したところ、R-ns-Pt/C、T-ns-Pt/C と Pt/C の単位白金質量当たりの ECA はそれぞれ、59.0 $m^2g^{-1}{}_{Pt}$、56.7 $m^2g^{-1}{}_{Pt}$、91.2 $m^2g^{-1}{}_{Pt}$ であり、白金を R-ns、T-ns で被覆したことで、ECA が約 37 %減少したことが分かった。Fig. 1 は加速耐久試験の結果であり、各試料における単位白金質量当たりの ECA の CV サイクル依存性を、初期サイクルの値を 1.00 として示したものである。500 サイクルまでの範囲において、ナノシートを複合した系で ECA の減少が抑制されていることが分かる。特に、R-ns-Pt/C において大きな抑制がみられたことから、少なくとも初期サイクルの段階においては、軟らかい性質を持ち、負に帯電している R-ns が白金の溶出を効果的に抑制していることが示唆された。一方、初回 CV サイクル及び 2000 サイクル後の各試料において、単位 ECA 当たりの活性化支配電流 I_s を 0.9 V において求めたところ、ナノシートを複合した系において、Pt/C と比べて有意に高い値を示していることが分かった（Fig. 2）。これは、負に帯電したナノシートによる被覆が、白金触媒の溶解・再析出過程のみならず、白金表面における物質吸着や電荷移動過程にも影響を及ぼしている可能性を示唆する結果といえる。

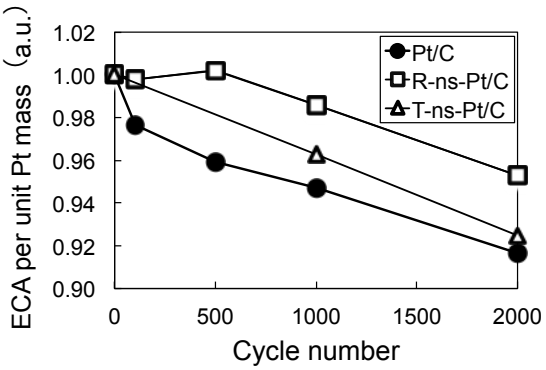


Fig. 1 Change in ECA of R-ns-Pt/C, T-ns-Pt/C and Pt/C under accelerated durability test

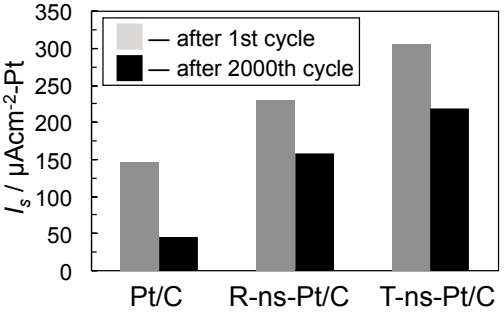


Fig. 2 Comparison of I_s (at 0.9 V) of R-ns-Pt/C, T-ns-Pt/C and Pt/C before and after the accelerated durability test

４．謝辞

「R-ns」は信州大学繊維学部の杉本渉教授のご協力によりご提供いただいたものです。ここに謝辞を表します。

1） W. Sugimoto et al., J. Phys. Chem., C161, 13390-13396 (2010)
2） W. Sugimoto et al., J. Electrochem. Soc., 161(3), F318-F322 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K10

フロー電池用タングステン酸化物担持炭素電極の電気化学的特性

○伊藤 優汰、山本 大貴、宮原 雄人、山田 泉、
宮崎 晃平、福塚 友和、稲澤 信二、安部 武志
（京大院工）

Electrochemical properties of tungsten oxide fiber grown on carbon electrode for a flow battery

Yuta Ito, Daiki Yamamoto, Yuto Miyahara, Izumi Yamada, Kohei Miyazaki, Tomokazu Fukutsuka, Shinji Inazawa, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

1．目的

近年、風力発電や太陽光発電などの再生可能エネルギーの有効活用が望まれており、発電した電力を貯蔵する大型蓄電池が盛んに研究されている。なかでもレドックスフロー電池は大型化が容易であり、長サイクル寿命、低コストという利点から 1970 年代以降から盛んに研究開発が行われており、現在では正極と負極にバナジウムイオンの酸化還元反応を用いた全バナジウムレドックスフロー電池(VFRB)が実用化されている。しかし、VFRB は起電力が 1.27 V と低く、これを向上させるために、新たな電池活物質が探索されている。そのなかで Mn イオン（2 価 / 3 価）と Ti イオン（3 価 / 4 価）をそれぞれ正極と負極に用いることで 1.41 V と水溶液系では比較的高い起電力を示す電池系が注目されている。この電池系の課題として、Mn^{3+}/Mn^{2+}の電極電位が 1.51 V（vs. SHE）と高く、電極である炭素繊維が酸化消失することが知られており、これにより酸化還元の反応場が減少し、出入力特性が低下する。そこで、耐酸化性と導電性に優れたタングステン酸化物（$WO_{2.72}$）を炭素上に直接生成させることにより、炭素繊維の酸化と反応抵抗の増加を抑制することを目指した。本研究では $WO_{2.72}$ と炭素繊維からなる複合電極を作製し、種々の合成条件における $WO_{2.72}$ の生成形態と電気化学的挙動について検討を行った。

2．実験

炭素繊維から構成されるカーボンペーパーと $WO_{2.72}$ の複合電極をソルボサーマル法によって作製した。前駆体溶液である 14 mmol dm^{-3} WCl_6 エタノール溶液とカーボンペーパーを熱分解容器中に入れ、200°C で 1 時間から 24 時間加熱した。キャラクタリゼーションとして、X線回折測定（XRD）、走査電子顕微鏡（SEM）観察を行い、さらに X 線光電子分光（XPS）測定により複合電極表面のタングステン価数を調べた。また、複合電極上でのMn^{3+}/Mn^{2+}の酸化還元反応をサイクリックボルタンメトリー（CV）測定により調べた。作用極に複合電極、対極に白金メッシュ、参照極に銀－塩化銀電極（Ag/AgCl）を用いた三極式電気化学セルを構築し、電解質には 3 mol dm^{-3} (M) H_2SO_4 に 1 M となるように$MnSO_4$ を溶解させたものを用いた。掃引速度を 1.0 mV s^{-1}、走査範囲を 0.5–1.7 V (vs. Ag/AgCl)として測定を行った。

3．結果および考察

Fig.1.に合成した生成物の XRD パターンを示す。すべての加熱時間の試料において $WO_{2.72}$ の(010), (020)面に一致する回折ピークが得られ、$WO_{2.72}$ の生成が確認された。また、Fig.2.に示す複合電極の SEM 像より、1 時間加熱後に炭素繊維表面にタングステン酸化物の針状結晶が生成し、その後、加熱時間が増加するに従い結晶が成長していく様子が認められた。さらに、XPS 測定により、24 時間加熱した試料のタングステンの平均価数が 5.5 となることが明らかとなり、24 時間加熱したタングステン酸化物の組成が $WO_{2.72}$ であることを確認した。Fig. 3.に複合電極のサイクリックボルタモグラムを示す。1.4 V の酸化電流は Mn^{2+}の酸化、1.2 V の還元電流は Mn^{3+}の還元に起因する。未処理のカーボンペーパーと比較すると、複合電極ではMn^{3+}/Mn^{2+}の酸化還元ピークの電位差が低減することがわかり、タングステン酸化物を被覆することにより、反応速度を向上できる可能性が示唆された。これにより、$WO_{2.72}$ による複合化が効果的な手段であると考えられる。

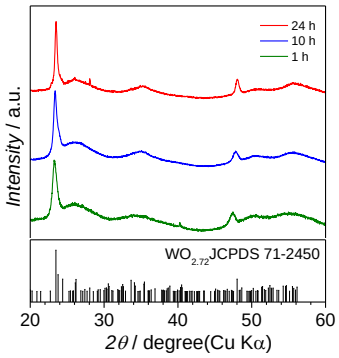


Fig. 1. XRD patterns of products synthesized by solvothermal reaction for 1 -24 h.

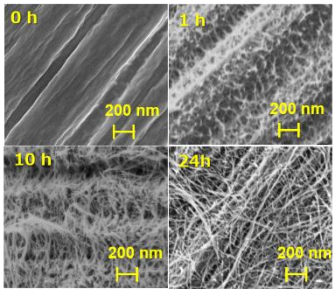


Fig.2. SEM images of $WO_{2.72}$ / carbon paper synthesized by solvothermal reaction for 1-24 h

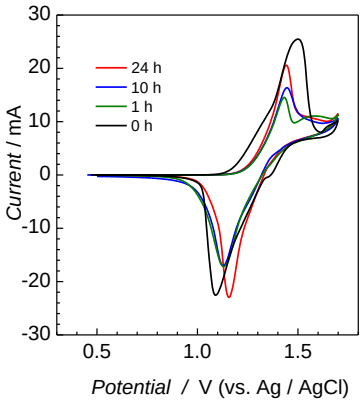


Fig. 3. Cyclic voltammogram of $WO_{2.72}$/carbon paper composite electrodes synthesized by solvothermal reaction for 24 h (red), 1 0 h (blue), 1 h (green), and 0 h (black).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K11

テンプレート法による導電性チタニアナノ構造体の合成と電気化学的評価

○梶間 博敬[1]，黒田 義之[1]，松澤 幸一[1]，石原 顕光[1]，光島 重徳[1]（横浜国立大学[1]）

Synthesis of Nanostructured Conductive Titanium Oxides by Templating Method and Their Electrochemical Properties
Hirotaka Kajima,[1] Yoshiyuki Kuroda,[1] Koichi Matsuzawa,[1] Akimistu Ishihara,[1] Shigenori Mitsushima[1] (Yokohama National Univ.[1])

１．目的

近年、地球環境問題や化石燃料の枯渇等への問題から、再生可能エネルギーを利用し、水電解や燃料電池を用いた水素社会の実現が期待されている。これらの電気化学デバイスの信頼性向上のためには、化学的安定性の高い電極材料が必要であり、炭素系材料の酸化物による代替の研究が進められている。中でもマグネリ相構造を有する還元型酸化チタンは、化学的安定性に加え、酸化物としては高い導電性を有することから、電極担体として有望である。[1)]しかし、合成に高温が必要で、比表面積が低くなるため、多孔体化が重要である。我々は、シリカコロイド結晶を鋳型に用い、高結晶性の還元型酸化チタン（Ti_4O_7 及び Ti_6O_{11}）からなる多孔体の合成を報告している。[2)]この方法では、鋳型を前駆体溶液に浸漬し、溶媒揮発により強制的に金属種を鋳型内に輸送する方法をとったが、鋳型外にも多くの酸化チタンが析出してしまった。本研究では、種結晶をあらかじめ鋳型に析出させる種結晶水熱合成法と Nb 添加による結晶成長の制御により、鋳型外の析出を抑制しつつ Ti_4O_7 からなる高規則性多孔体を合成した。

２．実験

粒子径 70 nm のシリカコロイド結晶を鋳型として用いた。これに $TiCl_4$ を加え、70 °C で 1 h 反応させた後、500 °C で 30 min 焼成し、種結晶を形成させた。次に、36% HCl (28 mL)とテトラブトキシチタン(TBOT)の溶液に $NbCl_5$ を Ti に対し 0, 1, 2 mol%となるように加え、10 min 撹拌した。これに種結晶を形成した鋳型を 0.72 g 加え、オートクレーブ中で 150 ℃、12 h 反応させた。その後、試料は濾過、洗浄し、アルカリ中で鋳型除去を行った。また、Nb ドープ量 1 mol%の試料については水素還元処理も行った。水熱合成後の試料を管状炉中で H_2 気流下 900 ℃、5 h の条件で還元し、鋳型除去を行った。

３．結果および考察

まず、還元処理を行わずに合成した試料について述べる。生成物の外形は Nb ドープ量に依存して変化した。Nb ドープ量 0 mol%の試料では、ルチル型 TiO_2 に特徴的なロッド状の結晶が多く、1 mol%では丸い形状、2 mol%では小さな結晶の集合となった。いずれの試料も鋳型構造を反映したナノ構造が観察されたが、特に Nb ドープ量 1 mol%の試料において、高い秩序性を持った多孔体が得られた。XRD 測定の結果、Nb ドープ量 0、1 mol%では、ルチル、ブルッカイト、アナターゼ相が確認でき、2 mol%では、アナターゼ相のみが確認された。この様に、Nb の添加は結晶相をアナターゼに変化させると共に結晶成長を抑制する効果があり、ナノ構造の制御に有効であることがわかった。

Nb/Ti 比が、1 mol%のチタニアナノ構造体が、高い秩序性を持った多孔体を得られたため、水素還元を行い、Ti_4O_7 からなるナノ構造体の合成を試みた。還元後の試料の XRD 測定より、Ti_4O_7 相に帰属可能な多数のピークが観測されたことから、チタニア骨格の還元を確認した。また、SEM 像より、鋳型の除去後も、非常に高い規則性を保っていることが明らかとなった（Fig. 1）。また、窒素吸脱着測定より、BET 比表面積は 46 m^2/g であり、我々の既報[2)]における 11 m^2/g と比べても高い表面積を有する多孔体が得られた。

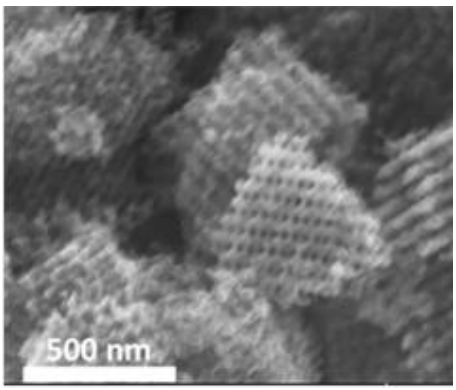


Fig.1. SEM image of nanostructured Ti_4O_7 (Nb/Ti = 1 mol%) reduced by H_2.

以上より、種結晶水熱合成と Nb の添加による結晶成長制御と、鋳型中での水素還元処理が、高規則性を有する還元型酸化チタンナノ構造体の合成に有効であることが明らかとなった。また、当日はこれらの試料の電気化学的性質についても報告する。

(1) T. Ioroi, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, N.Fujiwara, and K. Yasuda , *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B321 (2008).
(2)五十嵐光，石原顕光，永井崇昭，黒田義之，松澤幸一，Teko Napporn，光島重徳，太田健一郎，第 58 回電池討論会, 2F03, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K12

IrO_2 担持 TiO_x/Ti 電極の耐久性に対する TiO_x 中間層の影響

○間庭 晃平[1], 永井 誠之[1], 黒田 義之[1], 松澤 幸一[1], 石原 顕光[1], 光島 重徳[1]（横浜国立大学[1]）

The Effect of TiO_x Intermediate Layer on the Stability of IrO_2/TiO_x/Ti Electrodes

Kohei Maniwa[1], Masayuki Nagai[1], Yoshiyuki Kuroda[1], Koichi Matsuzawa[1], Akimitsu Ishihara[1], and Shigenori Mitsushima[1] (Yokohama National Univ.[1])

１．目的

IrO_2 で被覆した Ti 電極は DSA®タイプの工業電解酸素発生アノードとして用いられている。Ir は高価で埋蔵量が限られているため、電極寿命を向上し触媒担持量を減らすことが求められる。触媒と基板の間に Ta_2O_5 等からなる保護中間層を形成することで電極寿命が向上することが知られているが、[1]基板である Ti から生成可能な酸化チタンの保護中間層としての性質はよく分かっていない。そこで本研究では、Ti 基材の表面に導電性の還元型酸化チタンを形成させ、その電極寿命への影響を評価した。

２．実験

Ti ロッド(純度 99.9%, 円柱型, 高さ 5.0 mm, 外径 5.0 mm)を 0.01%O_2/Ar と 4%H_2/Ar の混合ガス中にて、1050°C で 10 または 20 h 焼成し、表面に導電性 Ti 酸化物を得た。酸素分圧が 1050°C で 1.43×10^{-17} または 1.84×10^{-17} Pa となる様に 2 種類のガスを混合した。これらを TiO_x(*t* h, *p*)/Ti と表記する（*t* は焼成時間、*p* は酸素分圧×10^{17}）。また Ti ロッドを大気中 500°C で 1 h 焼成し、表面に Ti 酸化物を形成した電極を TiO_2/Ti とする。焼成した基材上に H_2IrCl_6･nH_2O の *n*-butanol 溶液 3 mg mL^{-1} を 5.0 μL 滴下し、400°C の大気中で 1h 焼成して Ir 被覆 Ti 電極とした（IrO_2/TiO_x(*t* h, *p*)/Ti と表記）。作用極を試料電極、対極を白金板とするに電極セル（30°C, 0.1 M H_2SO_4 aq.）にて 150 mA cm^{-2} の定電流測定を行い、セル電圧の変化から寿命を評価した。

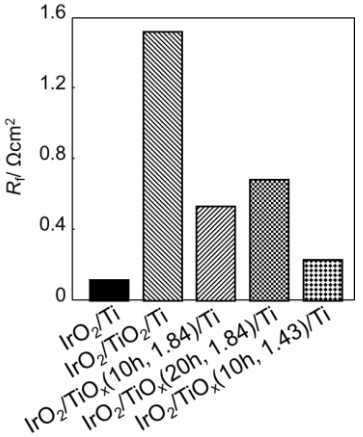


Fig. 1 Film resistance of IrO_2/TiO_x/Ti.

３．結果および考察

XRD より TiO_x(20h, 1.84)/Ti 及び TiO_x(10h, 1.43)/Ti からルチル相の TiO_2 及び Ti_4O_7 が確認された。一方、TiO_x(10h, 1.84)/Ti からはルチル相の TiO_2 のみが確認された。TiO_2/Ti は酸化物被膜が薄く、バルク由来の Ti のピークのみが確認された。

図 1 に寿命評価前の各電極の被膜抵抗を示す。被膜抵抗は中間層のない IrO_2/Ti が最も低かった。これは、酸化物中間層が抵抗となるからだと考えられる。中間層を持つ電極では、焼成時の酸素分圧が低い電極ほど低抵抗であった。この結果から、低酸素分圧焼成では中間層付与による抵抗増加を抑制できることがわかった。

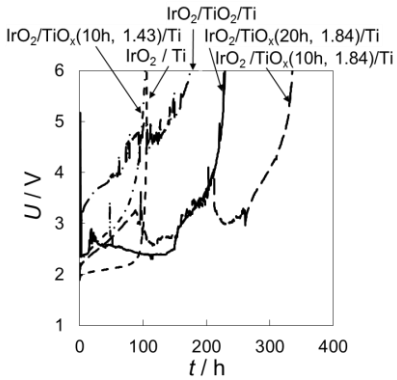


Fig. 2 Durability test of IrO_2/TiO_x/Ti.

図 2 に寿命試験の結果を示す。6.0 V に達するまでの電極寿命は IrO_2/TiO_x(10h, 1.84)/Ti が最も長く、次いで IrO_2/TiO_x(20h, 1.84)/Ti、IrO_2/TiO_2/Ti の順となった。中間層を持つ IrO_2/TiO_2/Ti は被膜抵抗が高いが、中間層を持たない IrO_2/Ti と比べて長寿命であった。これは、基板焼成で得た酸化物中間層が電極寿命を向上させたと考えられる。IrO_2/TiO_x(10h, 1.84)/Ti 及び IrO_2/TiO_x(20h, 1.84)/Ti は導電性の高い中間層を持つため、電解前のセル電圧が IrO_2/TiO_2/Ti と比べて低く、かつ電極の劣化を抑制することができるため、低いセル電圧を長時間保つことができたと考えられる。一方、IrO_2/TiO_x(10h, 1.43)/Ti は IrO_2/Ti とほぼ変わらない寿命であった。これは、中間層が十分に形成されず、電極寿命向上に寄与しなかったためだと考えられる

以上より、厚さを制御した導電性酸化物中間層を作製することで、酸素発生電極の寿命が向上し、また、酸素発生電極での IrO_2 の低担持量化が可能であることが示唆された。

(1) G. P. Vercesi, J. Rolewicz, Ch. Comninellis, and J. Hiden, *Thermochim. Acta*, **176**, 31 (1991).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション4

2018年9月26日(水) 14:00 ～ 15:00 K会場 (205教室)

[2K13] 銀析出型 EC素子のマルチカラー発色と析出銀ナノ粒子形態の相関

○杉田 朋子[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

14:00 ～ 14:15

[2K14] 酸化還元反応性対向電極を有する銀析出相補型 ECデバイスの発色保持安定性

○木村 俊輔[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

14:15 ～ 14:30

[2K15] キャパシタ用 Carbonを対極として有するマルチカラーエレクトロクロミック素子

○梁 壮[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大学）

14:30 ～ 14:45

[2K16] 近赤外発光する pyrrolopyrrole aza-BODIPY類の電気化学発光特性

○石松 亮一[1]、新宅 浩聡[1]、鹿毛 悠冬[1]、清水 宗治[1]、古田 弘幸[1]、中野 幸二[1]、今任 稔彦[1] （1. 九大院工）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

2K13

銀析出型 EC 素子のマルチカラー発色と析出銀ナノ粒子形態の相関

○杉田朋子，中村一希，小林範久（千葉大院）

Correlation between multi-coloration and morphology of deposited silver nanoparticles in silver deposition-based electrochromic device

Tomoko Sugita, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi (Graduate School of Science and Engineering, Chiba Univ.)

１．目的

銀析出型エレクトロクロミック(EC)素子は、銀の酸化還元反応を用いることで単一素子において透明から黒や鏡、マゼンタ、シアン、イエロー等の多様な光学状態を可逆に発現可能である[1]。この多様な光学状態は析出銀の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に基づいており、析出銀の形状および粒径等に依存する。本研究では、銀析出型 EC 素子におけるマルチカラー発色の原理を明らかにするために析出銀の光学特性と銀ナノ粒子の形態について解析を行った。

２．実験

EC 材料として硝酸銀($AgNO_3$)を 10 mM、メディエーターとして塩化銅($CuCl_2$)を 10 mM、支持電解質として臭化リチウム(LiBr)を 50 mM の濃度でジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させ、電解液を調製した。この溶液にゲル化剤として 10 wt.%ポリビニルブチラール(PVB)を加えゲル電解液を調製した。電極間距離を 500 μm として電解液を 2 枚の ITO 電極間に挟み込み、2 極素子を作製した。同素子に、第 1 電圧 V_1=−2.6 V ~ −4.4 V (印加時間 t_1=70 ms)、第 2 電圧 V_2=−1.6 V(印加時間 t_2 = 0 ~ 200 s)のステップ電圧を印加した。その際の素子において光学測定および FE-SEM による析出銀ナノ粒子観察を行った。

３．結果および考察

素子に適切なステップ電圧を印加することで、マゼンタ(V_1=−4.4 V, t_2 = 20 s)、シアン(V_1=−3.4 V, t_2 = 50 s)、イエロー(V_1=−2.6 V, t_2 = 200 s)およびグリーン(V_1=−2.7 V, t_2 = 200 s)の 4 色の光学状態が得られた(Fig. 1)。

Fig. 2 に各色を発現した際に素子の ITO 電極上に析出した銀粒子の FE-SEM 像を示す。マゼンタを示した素子において 5~30 nm、シアンを示した素子において 20~50 nm の異方性を有する銀粒子が観察された。一方で、サイズ分布の非常に狭い球状粒子の析出がイエロー状態（約 70 nm）およびグリーン状態（約 50 nm）において見られた。

本電解液組成において新たに発現したグリーン状態では球状粒子の析出にも関わらず特徴的な 2 つの LSPR 帯（400~500 nm および 600~700 nm）が観察された。この 2 つの LSPR 帯の発現機構を理解するために有限差分時間領域(FDTD)法計算による解析を行った。その結果、2 つの LSPR 帯は単一の球状粒子による短波長域の LSPR、および球状粒子の近接により長波長域に新たに生じた LSPR によるものであることが分かった。また、銀析出型 EC 素子においてひとつの LSPR 帯を有するマゼンタ、シアンおよびイエロー状態はこれまでに得られていたが、本電解液組成において発色純度などの向上が見られた。グリーン発色およびこれらの特性向上は、従来の素子と比較し銀粒子の成長速度を下げたために得られたものと考えられる。

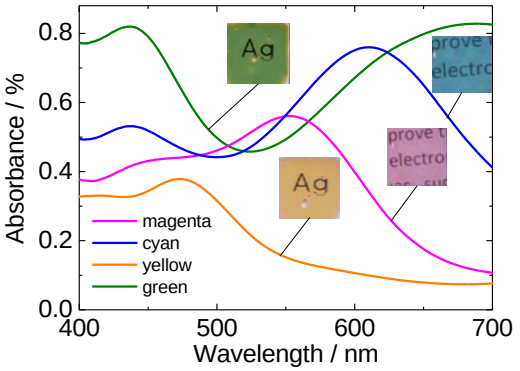


Fig. 1 Absorption spectra of the EC device at magenta, cyan, yellow and green state.

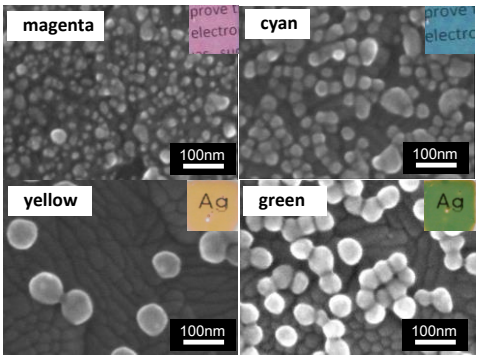


Fig. 2 FE-SEM images of deposited Ag nanoparticles on the ITO electrode at magenta, cyan, yellow and green state.

(1) A. Tsuboi et. al., *Chem. Mater.*, 26, 6477 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K14

酸化還元反応性対向電極を有する銀析出相補型 EC デバイスの発色保持安定性

○木村俊輔，中村一希，小林範久（千葉大院）

Color Retention Stability of Ag deposition-based Electrochromic Device with Redox Reactive Counter Electrode
Shunsuke Kimura, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi (Graduate School of Engineering, Chiba Univ.)

１．目的

銀の電解析出に基づいて黒や鏡状態、シアン、マゼンタ、イエローなどの有彩色が発現可能な銀析出型マルチカラーエレクトロクロミック(EC)デバイス[1-2]は、開回路状態における発色保持特性の欠如が課題である。これは、対極反応材料としての役割がある Cu^{2+}イオンにより析出銀が酸化溶解するためである。本研究では Cu^{2+}の酸化還元反応によらない対極反応材料としてプルシアンブルーを用いたデバイスを構築し、電気化学的･光学的特性を評価した。

２．実験

塩化鉄(Ⅲ) 10 mM、フェリシアン化カリウム 10 mM、塩化カリウム 50 mM の濃度で脱イオン水に溶解させた電着溶液に ITO 電極を浸漬し、50 μA cm^{-2} のカソード電流を 200 s 印加することでプルシアンブルー被膜を電着しプルシアンブルー修飾電極を作製した。硝酸銀を 100 mM、塩化リチウムを 500 mM の濃度でジメチルスルホキシドに溶解させ、ポリビニルブチラールを 10 wt.%添加しゲル電解質を調製した。このゲル電解質を、電極間距離を 500 μm として ITO 電極(作用極)とプルシアンブルー修飾電極(対極)の間に挟み込み 2 極素子を作製した。(Fig. 1) この素子に対し CV 測定を行うと同時に透過率の変化を観察した。また、透明状態のデバイスに対して−1.0 V の定電圧を印加後、開回路状態における透過率の経時変化を観察した。

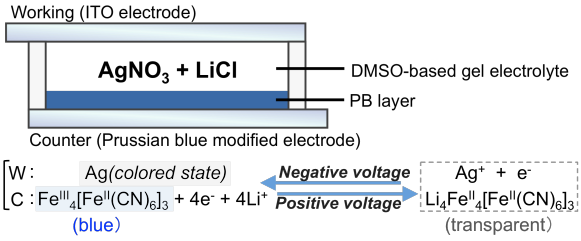


Fig.1. Structure of the EC device (top) and redox equation of each electrode (bottom).

３．結果および考察

Fig. 2 にサイクリックボルタモグラムと、電圧の掃引に伴う 600 nm における透過率の変化を示す。ITO 電極の電圧を負方向に掃引すると、−0.8 V をピークとするカソード電流が認められ、同時に透過率が 2 %程度まで減少し、デバイスはミラー状態となった。掃引を正方向に折り返すと、+0.5 V からアノード電流が観測され、透過率は初期状態まで上昇した。これらのカソード電流、アノード電流は、それぞれの電極における銀およびプルシアンブルーの酸化還元反応に起因すると考えられる。

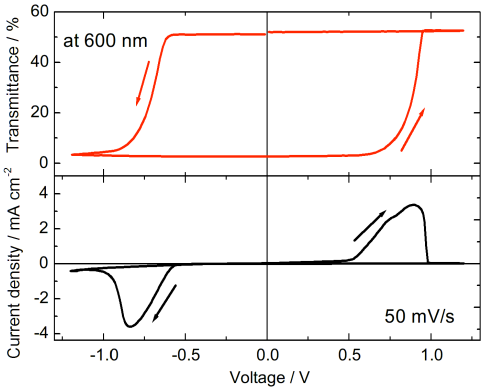


Fig.2. Change in the transmittance at 600 nm (top) and cyclic voltammogram (bottom) of the device.

透明状態のデバイスに対して−1.0 V の発色電圧を印加後、回路を解放した際の透過率の経時変化を Fig. 3 に示す。初期状態において 55 %の透過率が、発色電圧の印加に伴い 2 %程度まで減少しミラー状態を発現した。次いで、デバイスの回路を開放した状態における透過率の変化を観察した結果、透過率の上昇は 2 時間経過後も約 10 %に留まった。従来の Cu^{2+}を含むデバイスでは、開回路状態では 2 分で透過率が初期状態に戻ってしまったことから、本デバイスを構成することで発色保持特性が飛躍的に向上することが明らかとなった。

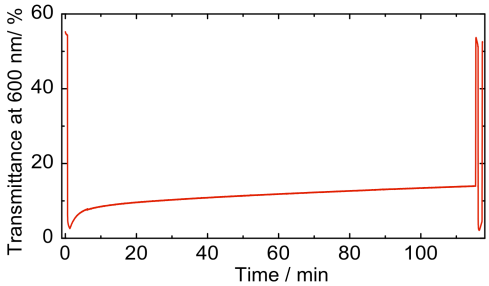


Fig.3. Change in transmittance of the device under open circuit state (applying constant voltages before and after measurement).

(1) S. Araki, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Adv. Mater.*, **14**, 122 (2012).
(2) A. Tsuboi, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Chem. Mater.*, **26**, 6477 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K15

キャパシタ用 Carbon を対極として有するマルチカラーエレクトロクロミック素子

○梁　壮，中村　一希，小林　範久（千葉大院）

Multicolor electrochromic device having capacitive carbon electrode as counter electrode

Zhuang Liang, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi (Graduate School of Engineering, Chiba Univ.)

１．目的

これまで我々は、酸化もしくは還元発色種を両方含むエレクトロクロミック（EC）素子を構築してきたが、それらを単純に混合した溶液を用いた EC 素子では酸化種と還元種の混合色しか得られなかった。これは、作用極および対極において同量の電荷量が消費され、両方の発色種が生じるという原理的な問題のためである。本報では、反応電荷量を対極でのレッドクスによらず補償するため、対極にキャパシタ特性を有する Carbon 電極を用いたハイブリッドキャパシタ構造を有する EC 素子を構築し、各々の EC 材料の発色を独立に制御可能するかどうかを評価した。

２．実験

EC 材料としてフェノチアジン（PT）および 4,4’−ビフェニルジカルボン酸ジエチルエステル（PCE）をそれぞれ 10 mM、過塩素酸テトラ−n−ブチルアンモニウム（TBAP）を 200 mM の濃度でジメチルスルホキシド（DMSO）に溶解させたのち、ゲル化剤として 10wt.% Poly(vinyl butyral)（PVB）、白色化剤として 20wt.% TiO_2 粒子を添加して白色ゲル電解質調製した。Carbon 電極は、ITO 電極上にカーボンペーストをブレードコート法によって塗り、250℃ で 1 時間焼成することで得た。マルチカラーEC 素子は、スペーサを用いて電極間距離が 300 μm となるように白色ゲル電解質を ITO 電極（作用極）と Carbon 電極（対極）で挟み込んで作製した。この素子の有効電極面積は 1.0 × 1.0 cm^2 であった。この EC 素子に対して−2.1 V、−2.6 V、＋1.1 V をそれぞれ 10 s 印加し、その際の反射スペクトルを測定した。

３．結果および考察

Fig.1 に−2.1 V、−2.6 V、＋1.1 V をそれぞれ 10 s 印加した際の EC 素子の反射スペクトルとその時の素子の写真を示す。作用極に＋1.1 V を印加した場合、波長 450 nm 付近と 640 nm 付近の反射率が減少し、素子は白色から緑色へ変化した。これは PT 分子のみが作用電極上で電気化学的酸化を起こした結果と考えられる。また、作用極に負の電圧を印加すると、−2.1 V から PCE 分子が還元されて波長 400-500 nm の反射率が減少し、素子は黄色に着色した。さらに、−2.6 V の電圧を印加すると、PCE が第 2 還元状態まで還元されて波長 570 nm における反射率が大きく低下し、素子は赤色に変化した。これらの EC 反応において、反応電荷量と各電極の電位変化を詳細に検討したところ、作用電極上の電気化学反応によって消費された電荷量は、対極での酸化還元反応ではなく、Carbon 電極上での電気二重層の形成により効果的に補償されたことが明らかとなった。

以上の結果から、この Carbon 電極を対極に用いたハイブリッドキャパシタ構造を有する EC 素子は、対極上での電気二重層の形成による電荷蓄積によって、作用極上での EC 反応による消費電荷量を補償できることが分かった。この機構を利用することで、単一素子中に酸化発色種および還元発色種を混合した場合でも、作用極である ITO 電極上で 1 種類の EC 反応のみを選択して起こすことができ、印加電圧を適切に制御することによって、Fig. 1 の写真に示すように白、緑、黄および赤というマルチカラー表現が可能となった。

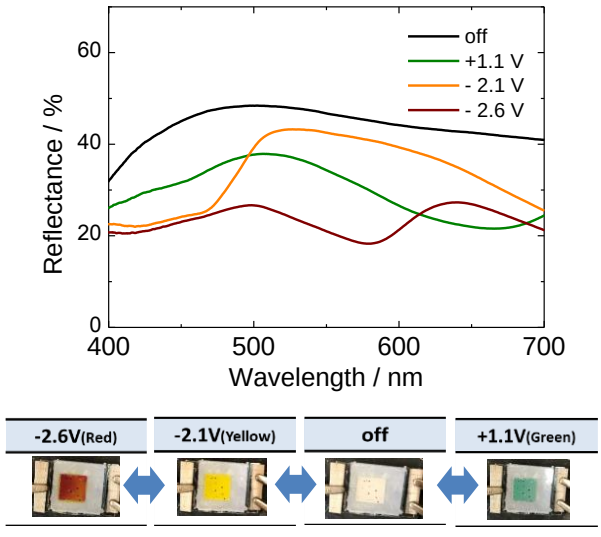


Fig.1 Reflectance spectra of the hybrid capacitor ECD having carbon electrode (as counter side) under applied voltage of-2.1 V, -2.6 V, +1.1 V for 10 s ; photos of the device in the bleached state and colored states.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K16

近赤外発光する pyrrolopyrrole aza-BODIPY 類の電気化学発光特性

○石松亮一[1]，新宅浩聡[1]，鹿毛悠冬[1]，清水宗治[1]，古田弘幸[1]，中野幸二[1]，今任稔彦[1]（九大院工[1]）

Electrogenerated Chemiluminescence of Pyrrolopyrrole aza-BODIPY Derivatives Emitting Photoluminescence in Near-Infrared Region

Ryoichi Ishimatsu,[1] Hirosato Shintaku,[1] Yuto Kage,[1] Soji Shimizu,[1] Hiroyuki Furuta,[1] Koji Nakano,[1] Toshihiko Imato[1] (Kyushu Univ.[1])

１．目的

電気化学的に生成された発光分子の酸化還元種($R^{\bullet+}$, $R^{\bullet-}$)の間で電子移動が起こると，励起状態(R^*)が形成され，電気化学発光(ECL)が観察される．しかしながら，一般的に近赤外領域などの長波長側に発光領域を持つ発光分子は蛍光量子収率が低く，ECL においても高強度の光が得にくい．加えて，いくつかの近赤外発光材料では生成するラジカルイオン種が不安定であり，ECL 強度が極端に小さくなることがある．そこで本研究では，電気化学的に可逆な酸化還元波を示し，近赤外付近に比較的高い蛍光量子収率を持つ pyrrolopyrrole aza-BODIPY (PPAB)類[1]に注目し(Fig. 1)，これらの電気化学及び ECL 特性の解明を行うことを目的とした．

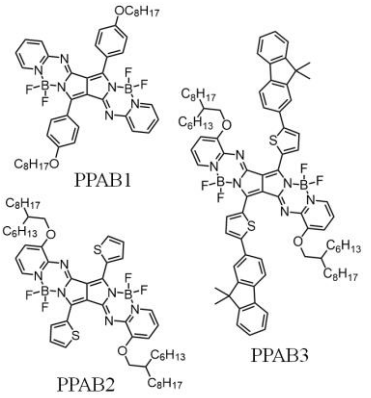


Fig. 1. Molecular structures of PPAB derivatives.

２．実験

溶媒として，体積比 1：2 のアセトニトリルとトルエンの混合溶媒を PPAB1 と PPAB2 に，ジクロロメタンを PPAB3 に用いた．支持電解質として 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate を用いた．作用極に白金ディスク電極，参照極に銀線，対極に白金コイルを用いる 3 電極式で電気化学測定を行った．ECL は 5 Hz の矩形波電圧を印加して発生させた．またトリプロピルアミン (TPA)を共反応体として用い，電位を掃引することによって ECL 強度を増加させた．PPAB 類の ECL 強度は基準物質の一つである $Ru(bpy)_3^{2+}$の ECL 強度と比較することによって相対 ECL 効率を算出した．

３．結果および考察

各発光分子のサイクリックボルタモグラム(CV)を Fig. 2 に示す．PPAB1 では可逆的な 2 段階 1 電子酸化波と 1 段階 2 電子還元波が，PPAB2 では可逆的な 1 段階 1 電子酸化波と 2 段階 1 電子還元波が，PPAB3 では可逆的な 2 段階 1 電子酸化波が観察された．また 2 段階目の還元波は 1 段階目に比べるとやや小さく，PPAB3 のラジカルカチオンがやや不安定であることを示している．これらの第 1 酸化還元電位を超えるような矩形波電圧を印加すると ECL が観測された．得られた ECL スペクトルでは，660 ~ 770 nm に ECL 極大波長(λ_{ECL})が観測され，このλ_{ECL}はそれぞれの蛍光極大波長(λ_{PL})とほぼ一致した．また，λ_{ECL}の波長から算出した S_1 のエネルギー準位は，ラジカルカチオンとアニオンのペアが持つエネルギーよりも大きいことが CV よりわかった．したがって，ラジカルカチオンとアニオン間の電子移動では，T_1 状態がエネルギー的に形成しやすい．よって観測された ECL は生成した 2 つの T_1 状態が 3 重項−3 重項消滅を経て，S_1 状態が形成し，発光していると考えられる．一方 TPA を共反応体に用いる系では，ECL 強度の増強が起こった．TPA が電極反応を得て生成する $TPA^{\bullet}$の酸化還元電位（−1.7 V Vs SCE 程度）を考慮すると，$TPA^{\bullet}$と PPAB 類のラジカルカチオンとの均一電子移動では S_1 状態も直接形成していると考えられる．これら PPAB 類の相対 ECL 効率は 100～170%程度であることがわかった．

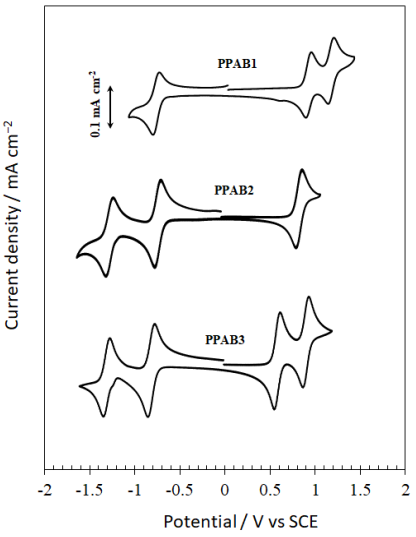


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the PPAB derivatives.

(1) S. Shimizu, T. Iino, A. Saeki, S. Seki and N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.*, **21**, 2893 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演分類

【2. 電気化学応用 [2.1 エネルギー化学、2.2 工業電解、2.3 電析・表面処理、2.4 環境化学、2.5 応用一般]】

セッション5

2018年9月26日(水) 15:00 ～ 16:00 K会場 (205教室)

[2K17] 光エネルギーの高効率利用に向けた色素ー表面プラズモン強結合系の電気化学制御の試み

○及川 隼平[1]、李 笑瑋[2]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北大院総合化学院、2. 北大院理）

15:00 ～ 15:15

[2K18] 酸化物との複合化による $CsPbX_3$ペロブスカイト量子ドット蛍光体の安定性改善

○明石 優志[1]、川島 慎平[2]、冨永 周平[1]、Azzah Dyah Pramata[1]、佐々木 満[3]、Armando T. Quitain[4]、木田 徹也[5] （1. 熊本大学大学院 自然科学教育部、2. 熊本大学 工学部、3. 熊本大学 パルスパワー科学研究所、4. 熊本大学 グローバル教育カレッジ、5. 熊本大学大学院 先端科学研究部）

15:15 ～ 15:30

[2K19] 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障壁の低減と整流素子

○佐々木 啓登[1]、中曽根 康明[1]、松田 翔風[1]、長山 智男[1,2]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 株式会社リコー）

15:30 ～ 15:45

[2K20] 有機染料の分光電気化学的応答評価と光ファイバーセンシングへの応用

○桑名 李沙[1]、岡崎 琢也[4]、佐澤 和人[1]、波多 宣子[1]、田口 明[2]、菅原 一晴[3]、倉光 英樹[1] （1. 富山大院理工、2. 富山大水素研、3. 前橋工科大学、4. 明治大理工）

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

2K17

光エネルギーの高効率利用に向けた色素－表面プラズモン強結合系の電気化学制御の試み

○及川隼平[1]，南本大穂[2]，李　笑瑋[2]，村越　敬[2]（北大院総化[1]，北大院理[2]）

Electrochemical Control of the Strong Coupling State between Dye Molecules and Surface Plasmon for the Efficient Use of Light Energy

Shunpei Oikawa,[1] Hiro Minamimoto,[2] Xiaowei Li,[2] Kei Murakoshi,[2](Graduate School of Chemical Sciences and Engineering , Hokkaido University.[1] Faculty of science, Hokkaido University.[2])

１．目的

表面プラズモン励起により微小空間に閉じ込められた光と有機色素分子の分子軌道が電磁気学的に共鳴混成した強結合状態は、光吸収波長の広帯域化だけでなく、励起子の長寿命化による光エネルギー伝搬長の長距離化が可能になることから、特に光エネルギー高効率利用という観点で注目を集めている。[1] しかし、既存の単粒子強結合系では、単粒子からの自由空間への光放出が多いため、より強固な強結合状態の形成には光散乱を極限まで抑制するプラズモニック構造の利用が必要であると考えられている。本研究では、LSP による光散乱を強く抑制することが可能である 2 次元 Au 六方格子構造を作製し、表面プラズモン[2] と色素励起子との強結合状態を形成することにより高効率な光伝搬システムの構築を試みた。さらに結合状態の自在制御に向けて、電気化学的手法[3,4] により表面プラズモンのエネルギーを制御することで強結合状態を変調し、その光学特性に自由度を付与することを試みた。

２．実験

電子線リソグラフィー法により導電性ガラス基板上に種々の格子間隔の Au 六方格子構造を作製した(Fig. 1a)。その基板上に、プラズモンのエネルギーが近接したシアニン色素等(Fig. 1b)を担持することで強結合電極基板とした。それを作用極とした三極式電気化学セルを用いて電気化学電位制御下にて *in-situ* 消光測定および *in-situ* 蛍光測定を行った。

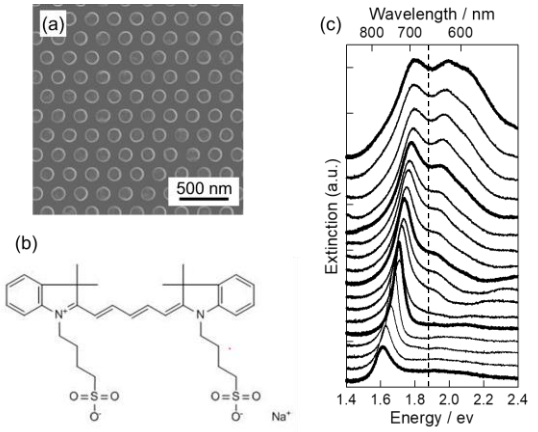


Fig. 1. (a) SEM image of hexagonal Au lattice structure. (b) The chemical structure of the S0523 cyanine dye molecule. (c) Extinction spectra of cyanine dyes supported Au hexagonal lattice structures. The thickness and diameter of single Au nanodsik are set to 100 nm. The lattice spaces were changed from 200 nm (top) to 600 nm (bottom). The broken line indicates exciton energy of S0523 molecules (663 nm) on ITO substrate.

３．結果および考察

金属ナノ格子構造に誘起される表面プラズモンの共鳴周波数は格子間隔に強く依存する。そこで、Au 六方格子構造の格子間隔を 200 nm から 600 nm まで変化させた種々の構造を作製し、その光学特性を調査した。その結果、表面プラズモンの共鳴位置が 1.89 eV (λ_{SP}= 656 nm)から 1.66 eV (757 nm)までの広域にわたって変化することが明らかとなった。次に種々格子間隔の六方格子構造の表面に S0523 シアニン色素 (λ_{ex} = 663 nm、1.87 eV)を担持した。プラズモンのエネルギーと色素励起子のエネルギーが一致する場合に、結合強度の最も強い強結合状態が形成されることが知られている。色素担持基板の消光スペクトルを Fig. 1c に示すが、プラズモンのエネルギーが 1.89 eV－1.74 eV (λ_{ex} = 656－714 nm)の構造において強結合状態の形成に起因する光吸収帯の明確な分裂が観測された。これらの結果は、色素と Au 格子構造との間に強結合状態が形成されたことを強く支持している。本知見を基に、強結合形成電極の電気化学電位を掃引しながら光学測定を行ったところ、表面プラズモンのエネルギー変化に伴う系全体の吸収・蛍光スペクトルが電位変化に伴い変化する様子が観測された。以上得られた結果より、強結合状態の自在変調に向けて電気化学電位制御が有用な手法であることが示された 。

(1) H. Deng, G. Weihs, C. Santori, J. Bloch, Y. Yamamoto, *Science*, 298, 199 (2002).
(2) R. Guo, T. K. Hakala, P. Torma, *Phys. Rev. B*, 95, 1 (2017).
(3) F. Kato, H. Minamimoto, F. Nagasawa, Y. Yamamoto, T. Itoh, K. Murakoshi, *ACS Photon*, 5, 3 (2018).
(4) S. Oikawa, H. Minamimoto, K. Murakoshi, *Nanotechnology*, 29, 4 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K18

酸化物との複合化による $CsPbX_3$ ペロブスカイト量子ドット蛍光体の安定性改善

○明石 優志[1]，川島 慎平[2]，冨永 周平[1]，Azzah Dyah Pramata[1]，佐々木 満[1]，
Armando T. Quitain[2]，木田 徹也[1]（熊大院自然[1]，熊大グローバルカレッジ[2]）

Enhancing the Stability of $CsPbX_3$ Quantum Dots by Metal Oxide Coating

Yuji Akaishi,[1] Simpei Kawashima,[2] Shuhei Tominaga,[1] Azzah Dyah Pramata,[1] Mitsuru Sasaki,[1] Armando T. Quitain,[2] Tetsuya Kida,[1] (Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.,[1] Global College, Kumamoto Univ.[2])

１．目的

白色 LED 照明は，その優れた発光効率から従来の蛍光灯を全て置き換えつつあるが，より高輝度な蛍光体を採用することで更なる高効率化の可能性がある．このような背景から，本研究では新しい発光材料として，高い量子収率を有する $CsPbX_3$(X=Cl，Br，I)量子ドット(QDs: Quantum Dots)に注目した．しかしながら，この $CsPbX_3$ 量子ドットは安定性が著しく低く，水や極性溶媒と接触しただけで失活するため，実用デバイスに利用することはできない．そこで本研究では，この $CsPbX_3$ 量子ドットの安定性の向上化を目指し，量子ドット表面への酸化物コーティングを試みた．

２．実験

酸化物コーティング量子ドットは以下の手順で作製した．まず，0.2 mmol の CsBr と 0.2 mmol の PbX_2(X=Cl，Br，I)を秤量し，1 mL の DMF に溶解させて 5 分間撹拌した後，この溶液に 40 μL の APTMS を添加し，再度 5 分間撹拌して前駆体溶液とした．次に 10 mL のトルエンをビーカーに加え，激しく撹拌しながら得られた前駆体溶液の上澄み約 0.5 mL を添加した．この溶液を 4 時間撹拌した後，遠沈管に移し，7000 rpm で 10 分間遠心分離した．得られた沈殿を量子ドット粉末とした．この粉末を再度種々の溶媒に分散させて PL 発光強度を測定し，本量子ドットの各種極性溶媒に対する安定性を調べた．

３．結果および考察

まず TEM 観察によって単分散球状粒子が得られたことを確認した(*Fig. 1*)．得られた $CsPbBr_3$ 量子ドット/SiO_2 をエタノールに分散し，その PL 発光強度の時間変化を調べた結果を図 2，3 に示す．コーティング無しの $CsPbBr_3$ 量子ドットがエタノールに分散させた直後に発光特性を失ったのに対し，酸化物コーティング $CsPbBr_3$ 量子ドットでは，120 時間経過後も発光特性を示した．この結果から，量子ドット表面にシリカ層を形成させることで量子ドットとエタノールの接触が防がれ，安定性が向上したと考えられる．しかしながら，長時間経過後は発光特性の劣化が観察されたため，コーティング層の更なる緻密化が必要であることがわかった．

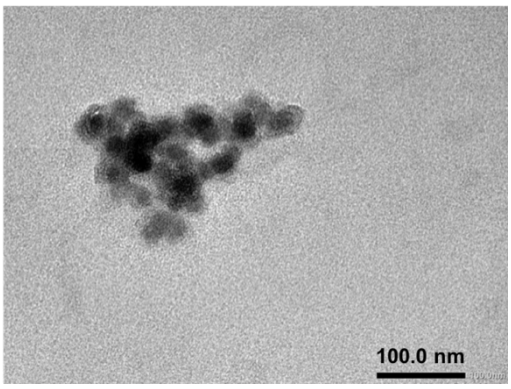


Fig.1 TEM image of $CsPbBr_3/SiO_2$.

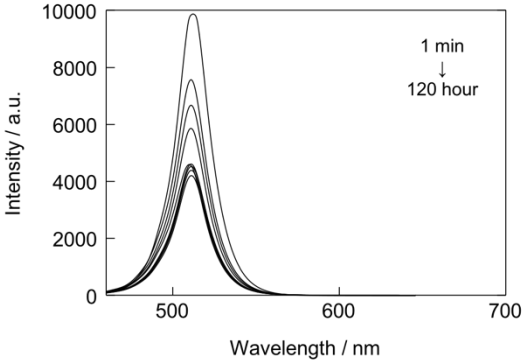


Fig.2 PL intensity of $CsPbBr_3/SiO_2$ in ethanol after storage for different times.

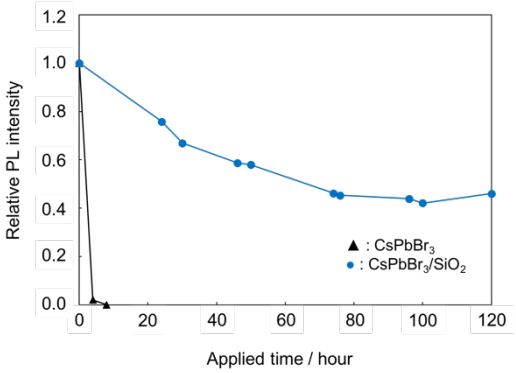


Fig.3 Relative PL intensity of $CsPbBr_3/SiO_2$ in ethanol as a function of storage time.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K19

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障壁の低減と整流素子

○佐々木啓登[1]，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]）

Rectifier and Reduction of Hole-Injection Barrier at Triphenylamine Derivative / Au Electrode Interface
Hiroto Sasaki,[1] Yasuaki Nakasone,[1] Shofu Matsuda,[1] Norio Nagayama,[1,2] and Minoru Umeda,[1]
(Nagaoka Univ. of Technol.,[1] RICOH Co., Ltd.[2])

1. 目的

現在、有機半導体を利用したデバイスが、電子写真用有機感光体などさまざまな用途に応用されている。また、有機半導体デバイスのさらなる高性能化を実現するためには、導電性の向上や電極と有機半導体界面でのオーミック接触の実現が必要である。当研究室では、オーミック接触を実現する方法としてホール輸送材であるトリフェニルアミン誘導体(TPA)[1]と電極界面に C_{60} ドープ TPA 層を導入することを考え、ホール注入障壁低減を報告した[2]。しかし、そのメカニズムは明らかではない。本研究では、電極/TPA 界面におけるホール注入障壁低減メカニズム解明に向け非水溶液中の電気化学測定からアプローチした。

2. 実験

電解液として、支持電解質 0.5 mol· dm^{-3} 過塩素酸テトラエチルアンモニウムと 5 mmol· dm^{-3}TPA を含むアセトニトリル溶液、有機溶媒にアセトニトリルとトルエン混合液を用い、混合比を変えて用いた。参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 板、作用極にはϕ10 μm Pt ディスク電極を用いた。N_2 ガスのバブリングにより脱気したのち、電位範囲 0.3 V~1.1 V vs. Ag/AgCl、掃引速度 10 mVs^{-1} でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。また、支持電解質濃度を 0.5 mol · dm^{-3}、0.05 mol· dm^{-3}、0.005 mol· dm^{-3} に変え、電気化学測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に有機溶媒の混合比を変えた時のサイクリックボルタモグラムを示す。Fig. 1 からアセトニトリルの割合が大きくなるにつれ、半波電位($E_{1/2}$ /V vs. Ag/AgCl)が卑側にシフトしていることが確認でき、TPA が反応しやすくなっていることがわかる。つまり電極と TPA の周りに分極性溶媒が存在するほど電極と TPA 間の電子移動が起こりやすくなっている。また、実際のデバイスは固相状態であるため、支持電解質が存在しない。そのため支持電解質濃度を低くし、固相状態を想定し測定を行った。Fig. 2 に支持電解質濃度の平方根と半波電位 $E_{1/2}$ / V vs. Ag/AgCl の関係を示す。また、縦軸に外挿し、支持電解質濃度が 0 のときの半波電位 $E_{1/2}$ / V vs. Ag/AgCl をもとめた。アセトニトリル溶液の半波電位は 0.85 V vs. Ag/AgCl であり、アセトニトリル(比誘電率 ε_r=35.95)とトルエン(ε_r=2.38)の混合比(1:3 wt.ratio)を変えた溶液は、0.92 V vs. Ag/AgCl であった。したがって極性溶媒であるアセトニトリル溶液は、トルエンを混合させた溶液(混合比＝1:3 wt.ratio)と比べ、半波電位が卑側にシフトしていることがわかる。このことから固相状態において TPA の周りに比誘電率の大きな物質が存在するほど酸化電位が卑側にシフトすると考えられる。このため比誘電率の大きな物質が存在するほど電極から TPA へのホール注入が起こりやすいと示唆された。

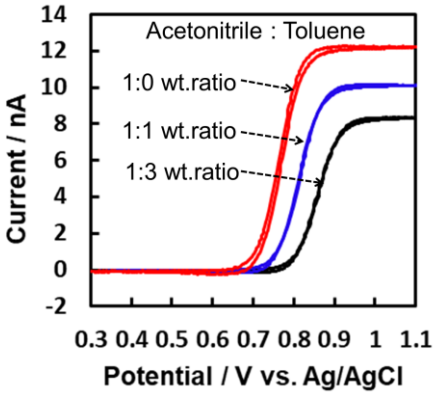


Fig. 1 Cyclic voltammograms at ϕ10 μm Pt electrode in acetonitrile/toluene mixed solutions containing 5 mmol・dm^{-3} TPA and 0.05 mol ・ dm^{-3} tetraethylammonium perchlorate, scan rate: 10 mVs^{-1}.

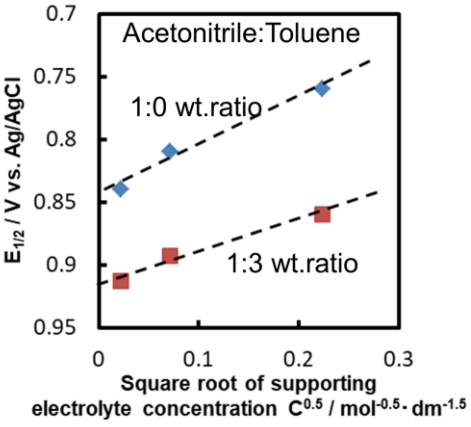


Fig. 2 Relationship between supporting electrolyte concentration and half wave potential of TPA at ϕ10 μm Pt electrode in acetonitrile/toluene mixed solutions containing 5 mmol・dm^{-3} TPA, scan rate: 10 mVs^{-1}.

1) T. Niimi, M. Umeda, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3657 (2002).
2)松田他,電気化学会第 85 回大会(2018), 1U13.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K20

有機染料の分光電気化学的応答評価と光ファイバーセンシングへの応用

○桑名李沙[1]，岡崎琢也[4]，佐澤和人[1]，波多宣子[1]，田口明[2]，菅原一晴[3]，倉光英樹[1]，（富山大院理工[1]，富山大水素研[2]，前橋工科大学[3]，明治大理工[4]）

Evaluation of spectroelectrochemical behavior for organic dyes and its application for fiber optics sensing
Risa Kuwana,[1] Takuya Okazaki,[4] Kazuto Sazawa,[1] Noriko Hata,[1] Akira Taguchi,[2] Kazuharu Sugawara,[3] and Hideki Kuramitz[1] (Graduate School of Science and Engineering for Research, Univ. of Toyama,[1] Hydrogen Isotope Research Center, Univ. of Toyama,[2] Maebashi Institute of Technology,[3] Department of Applied Chemistry, Meiji Univ.[4])

１．目的

現在、多様な有機染料が工業的に利用されており、それらの染料に起因する環境汚染が水生生物に被害を与えていることが報告されている。また、有機染料は多くの化学的・生物学的分析法に利用されている。従って、有機染料の定量は様々な分析分野において重要である。一方、紫外可視分光電気化学法は、分光法と電気化学法に由来する二元の選択性を有する分析法であり、目的物質の酸化還元反応に伴う光応答の変調を利用するため、高い選択性を有する。しかしながら、様々な有機染料の電気化学的な酸化還元反応に伴う光吸収特性に関する体系的な報告はない。

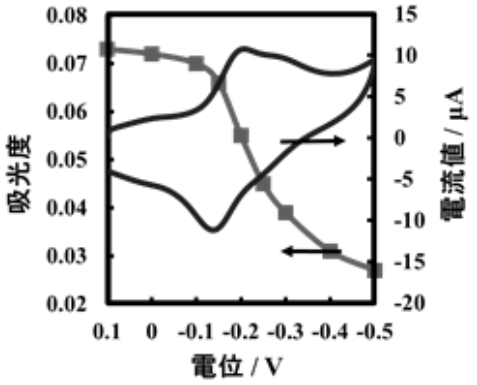
そこで本研究では、構造の異なるフェノチアジン系、フェノオキサジン系、インジゴ系、アントラキノン系、トリフェニル系の 5 種の有機染料を対象とし、それらの分光電気化学的応答の解明を目的とした。さらに、マルチモードの光ファイバーに ITO を修飾したセンサーを作成し、フェノキサジン系染料のひとつであるアズール A の分光電気化学検出を行った。アズール A が高感度・高選択的に検出可能であることを利用し、陰イオン性界面活性剤の定量を試みた。

２．実験

分光電気化学測定には、薄層セルと分光光度計を用いた。作用電極、参照電極、対電極は金メッシュ、銀-塩化銀、白金とした。電気化学-光ファイバーセンサーはバレルスパッタリング法でコアに被覆した ITO を作用電極とし、コア表面の光吸収を全反射減衰法（ATR 法）で測定した。コア表面に陽イオン性と陰イオン性の高分子電解質を交互に修飾することによって形成した自己組織化単分子膜（SAM）を利用して、染料検出の高感度化を検討した。また、ドデシル硫酸ナトリウムを添加した際のアズール A の分光電気化学的応答を測定することで、陰イオン界面活性剤の間接的な定量が可能であるかを検討した。

３．結果および考察

基本的な化学構造が異なる 5 種の有機染料について定電位を印加した結果、酸化還元に伴う吸光度の変調がいずれの染料においても明瞭にみられた。吸光度変調から酸化還元電位を求めたところ、アズール A は-206 mV、フェノキサジンは 133 mV、マラカイトグリーンは-302 mV、インジゴカルミンとヌクレアファストレッドは 500 mV であった。アズール A の酸化体と還元体のモル吸光係数は、それぞれ 29200 $M^{-1}cm^{-1}$ と 10800 $M^{-1}cm^{-1}$ であり、特に良好な分光電気化学的応答を示した（右図）。



図．アズール A のサイクリックボルタモグラムと吸光度－電位曲線

光ファイバーセンサーで各種の有機染料の光吸収を測定したところ、陽イオン性の染料からは高い応答が得られたが、陰イオン性の染料からは応答がほとんど得られなかった。これは、染料がセンサー表面で静電的に反発するためであると考えられる。センサーに SAM を修飾し、正に帯電させることで明瞭な吸収スペクトルを得ることに成功した。本研究で対象とした有機染料の多くが電気化学光ファイバーセンサーで測定可能であり、アズール A などのフェノチアジン系色素が高感度に検出可能であることを明らかにした。

アズール A の分光電気化学的応答の変調強度は、陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムの添加により減少した。これは、アズール A とドデシル硫酸ナトリウムがイオン対を形成したことに起因すると考えられる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション6（一般講演6）

2018年9月26日(水) 09:30 〜 10:30 L会場 (207教室)

主催：光電気化学研究懇談会

本シンポジウムでは、光化学と光励起状態がかかわる電気化学プロセスの広い分野についての研究成果を討論します。光電変換、発光、光合成モデル系などの基礎研究から、太陽電池、光触媒反応、物質生産等の応用研究を含め広範囲のトピックスを議論します。さらには省エネルギー・低環境負荷、低炭素システム開発にむけた設計など産業界にインパクトを与える話題にも議論を交えます。招待講演および一般講演で企画。

[2L01] Plasmon-Induced Charge Separation at the Interface between ITO Nanoparticle and TiO_2 under Near-Infrared Light

○イ スンヒョク[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

09:30 〜 09:45

[2L02] 銀ナノタワーの形成とプラズモン誘起電荷分離による酸化溶解

○小野塚 頌人[1]、斎藤 滉一郎[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

09:45 〜 10:00

[2L03] プラズモン誘起電荷分離を利用した光カソードによる水素生成反応

○三宅 晃史[1]、Kao Kunche[1]、西 弘泰[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学生産技術研究所）

10:00 〜 10:15

[2L04] 完全可視光誘起によるプラズモニック水素発生系の創出

○佐藤 大樹[1]、南本 大穂[2]、李 笑瑋[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学理学部化学科、2. 北海道大学理学研究院）

10:15 〜 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2L01

Plasmon-Induced Charge Separation at the Interface between ITO Nanoparticle and TiO_2 under Near-Infrared Irradiation

Seung Hyuk Lee, Hiroyasu Nishi, and Tetsu Tatsuma (The University of Tokyo)

1. Introduction

Light energy trapped by plasmonic materials can be converted into a rectified current flow on the basis of plasmon-induced charge separation (PICS)[1] at the interface between the plasmonic material and a semiconductor.[2] However, the most studies on PICS have been based on noble metal nanoparticles (NPs), although many different plasmonic compound NPs have been reported.[3] There have been a few reports for PICS based on plasmonic compounds, only for hole injection.[4] In the present work, we use ITO NPs[5] and TiO_2 so as to achieve PICS based on electron injection from the former to the latter, under near-infrared (NIR) irradiation (1500-2200 nm).

2. Experimental

The ITO NPs (10, 9, 5, and 2.5 Sn%) were synthesized by a non-aqueous synthesis method and dispersed in toluene after several purification with mixture of ethanol and toluene. The LSPR characteristics of ITO NPs were measured by a UV-Vis-NIR spectrophotometer. The solid-sate photovoltaic cells were developed on commercially available ITO electrodes. TiO_2 thin film was prepared on an ITO electrode by a spray pyrolysis method. The synthesized ITO NPs were coated on TiO_2 followed by vapor deposition of a Ag electrode. Their photoresponses were investigated under NIR light irradiation (1400-2200 nm).

3. Results and Discussion

The LSPR properties of the synthesized plasmonic ITO NPs were controllable by the doping ratio (i.e., Sn%) in NPs, and the ITO NPs show the shortest peak wavelength (i.e., resonance with the highest photon energy) at 10 Sn% (Fig. 1 (a)). We also controlled the thickness of the ITO NP layer using 0.20-0.81 wt% ITO NPs (10 Sn%) suspensions (Fig. 1 (b)).

Those different ITO NP layers were applied to solid-state ITO|TiO_2|ITO NPs|Ag cells and their photoresponses were investigated under NIR irradiation (1400-2200 nm). The prepared solid-state cell with 10 Sn% ITO NPs exhibited photocurrent responses in 1500-2200 nm range and the shape of the photocurrent action spectrum was well matched with extinction spectrum of the corresponding ITO NPs. Those results show that the observed photocurrent responses are due to PICS at the interface between ITO NPs and TiO_2. Furthermore, the cell was optimized in terms of the efficiency by controlling the thickness and doping ratio, and introducing hole transporting layer.

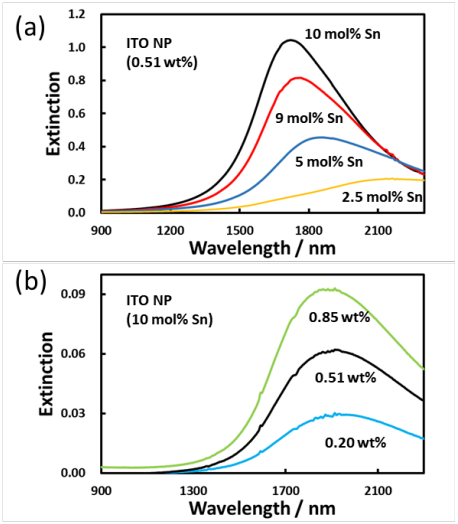


Fig. 1. Extinction spectra of (a) ITO NPs with different Sn% ratio and (b) different thickness.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.,* **127**, 7632 (2005).
(2) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.,* **8**, 3325 (2017).
(3) A. Comin and L. Manna, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 3957 (2014).
(4) S. H. Lee, H. Nishi, and T. Tatsuma, *Nanoscale*, **10**, 2841 (2018).
(5) M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17736 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L02

銀ナノタワーの形成とプラズモン誘起電荷分離による酸化溶解

○小野塚頌人，斎藤滉一郎，立間　徹（東京大学）

Growth of Silver Nanotowers and Their Photo-oxidation by Plasmon-Induced Charge Separation
Nobuhito Onozuka, Kouichiro Saito, and Tetsu Tatsuma (The University of Tokyo)

１．目的

金や銀などのナノ粒子は，局在表面プラズモン共鳴(LSPR)によって特定波長の光を吸収・散乱し，また粒子近傍に強い局在電場を発生させる．LSPR 下の金属ナノ粒子が酸化チタンなどの半導体と接触すると，それらの界面において電荷分離(プラズモン誘起電荷分離：PICS)が生じ，これは光電変換や光電気化学反応へ応用できる(Fig. 1a)[1]．近年，Ag ナノ粒子の PICS に基づく光酸化溶解を観察した検討により，LSPR に基づく強い電場が PICS による酸化に寄与する場合があること [2,3] が示されたが(Fig. 1b)，PICS 反応サイトの半導体からの距離と PICS 効率の関係については未だ明らかではない．そこで本研究では，PICS 効率の距離依存性について議論するための新たな異方性ナノ粒子として，基板上に高く直立した Ag ナノ直方体(ナノタワー)を形成し，その光学特性を検討するとともに，Ag ナノタワーへの光照射に基づく光酸化挙動を観察した．

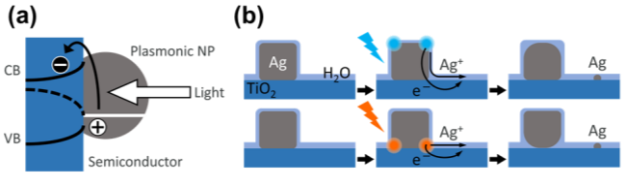


Figure 1. (a) PICS and (b) photo-oxidation of Ag nanocubes.[2]

２．実験

TiO_2 薄膜(~40 nm 厚)を平滑 ITO 被覆ガラス基板上に製膜し，そこへ Au ナノキューブ(AuNC)(~40 nm 幅)を担持した．次いで，0.625 mM $AgNO_3$，7.5 mM hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC)，39 mM のアスコルビン酸を含む水溶液に AuNC 担持基板を暗所(25 ℃)で 24 h 浸漬し，AuNC を核として Ag を成長させることで Ag ナノタワーを作製した. 紫外可視赤外分光光度測定および FDTD シミュレーションから Ag ナノタワーの光学特性を検討し，さらに光照射に基づく Ag の酸化溶解挙動を走査型電子顕微鏡により観察した．

３．結果および考察

Fig. 2 が示すように，幅~90 nm，高さ~270 nm の Ag ナノタワーが形成された．これを 5 M HNO_3 で 1 分処理して Ag を一部溶解させると，AuNC がタワー上部に存在することが示唆された．保護剤である CTAC による{100}面の保護が，粒子と基板との接面で弱いため，接面で優先的に Ag が成長することで，AuNC を持ち上げるような成長が起きた可能性がある．

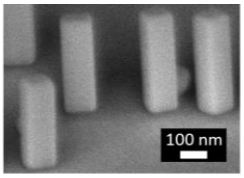


Figure 2. Ag nanotowers.

Ag ナノタワーの水中での吸収スペクトル(Fig. 3)は FDTD シミュレーション結果とよく一致した. 電場分布の解析から, ~640 nm ではナノタワー下部, ~530 nm では上部に電場が局在化しており，それぞれ Ag ナノキューブにおける Proximal, Distal モード [2] に対応すると考えられる．400－450 nm では高次モードとみられる電場分布が確認された. 粒子が高さ方向に長いために顕著に現れたと推察される. またナノタワーの光学特性は入射角依存性を示し, これはタワーの垂直方向への電子振動によるモードに基づくと考えられる．

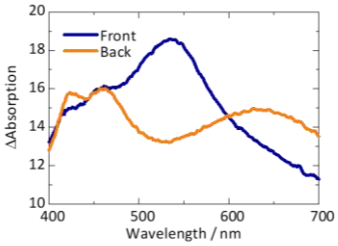


Figure 3. Absorption spectra of the Ag nanotowers.

この Ag ナノタワーで PICS を起こすため，水中で基板の裏側から 3 h 光照射した．Distal または Proximal モードのみを励起しても変化は見られなかった．しかし高次モードのみを励起すると，タワー全体で Ag の酸化溶解が進行した．粒子全体に広がった電場により電子－正孔対が生じ，正孔による銀の酸化と，酸化チタンに注入された電子による酸素の還元が起きたためと考えられる．高次モードと distal モードを同時に励起すると，特にナノタワー上部で顕著な Ag 溶解が見られた(Fig. 4)．これは Distal モードで生じた正孔により上部が酸化され, 高次モードで生じた電子は酸化チタンを経て還元反応に寄与し，それぞれ余った電子と正孔は再結合した，と説明できる．

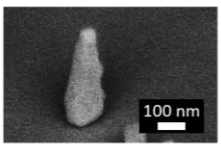


Figure 4. Photo-oxidized nanotowers.

(1) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 3325.
(2) K. Saito, I. Tanabe, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*, 4363.
(3) E. Kazuma, N. Sakai, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5777.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L03

プラズモン誘起電荷分離を利用した光カソードによる水素生成反応

○三宅晃史，Kun-Che Kao，西　弘泰，立間　徹 (東大生研)

Hydrogen Evolution by Photocathodes Based on Plasmon-Induced Charge Separation

Koji Miyake, Kun-Che Kao, Hiroyasu Nishi, and Tetsu Tatsuma (Inst. Ind. Sci., Univ. of Tokyo)

1．目的

Au や Ag のナノ粒子に光を照射すると、粒子内の自由電子の集団振動と光の電場振動が共鳴する局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が起こる。当研究室では、金属ナノ粒子と TiO_2 などの半導体を接触させて可視光を照射すると、LSPR によって励起された電子が半導体の伝導帯に注入されるプラズモン誘起電荷分離 (PICS) 現象を見出し[1]、光電変換や光触媒による水素発生などに応用してきた[2,3]。PICS を用いた光電極では、その構造によって光アノードと光カソードを作り分けることができるが[4]、光アノードと比較して光カソードは報告例も少なく、効率も低い。そこで本研究では、PICS を利用した光カソードについて開発を行った。

2．実験

図 1a に示す構造の光カソード (電極 A-D) を作製した。Au ナノ粒子 (AuNP、粒径約 50 nm) は、電極上に蒸着した厚さ 5 nm の Au 薄膜を 500 ℃ で加熱することで作製した。緻密な TiO_2 (厚さ 100 nm) は spray pyrolysis 法により製膜した。ポーラスな TiO_2 (厚さ 160 nm) および NiO (厚さ 20 nm) は dip coating 法により製膜した。作製した光カソードを作用極、Pt 線を対極とした 2 電極セルで、酸化還元対として 0.01 M $FeSO_4$ と 0.0025 M $Fe_2(SO_4)_3$ を含む 0.5 M Na_2SO_4 水溶液 (N_2 sat.) 中、印加電圧−0.5 V vs. CE で光電流作用スペクトルを測定した。

3．結果および考察

PICS に基づく典型的な光アノードは、TiO_2 電極上に Au ナノ粒子を担持した構造をしており[1,3]、Au を TiO_2 で被覆すると極性が反転して光カソードとなる[4]。Au ナノ粒子を緻密な酸化チタンで覆った電極 A のカソード光電流作用スペクトルと吸収スペクトルを図 1c に示す。Au ナノ粒子の吸収スペクトルと作用スペクトルの形状が一致していることから、PICS によってカソード光電流が生じたことがわかる。しかしながら、その外部量子収率 (EQE) は、構造が逆の光アノード (電極 E) の 1/100 程度であった。この原因として、TiO_2 から ITO への逆電子移動が考えられる。そこで、逆電子移動を抑制するため、p 型半導体である NiO を ITO と TiO_2 の間に導入した (電極 B)。電極 A と比較すると、EQE が最大約 190 倍に増加したことから (図 1b、▲)、逆電子移動が抑制できたと考えられる。一方で、反応面積を増大させるために、電極 A を多孔質 TiO_2 で被覆したところ (電極 C)、EQE は最大約 220 倍に増加した (図 1b、×)。しかしながら、NiO と多孔質 TiO_2 による相乗効果は見られなかった (電極 D、図 1b、■)。これは、電流値が高い状況では、NiO が逆電子移動を抑制する効果よりも、電気抵抗が増加する効果の方が大きいためと考えられる。

続いて、最も外部量子収率の高かった電極 C に助触媒として Pt を担持し、0.5 M Na_2SO_4 (N_2 sat.) 中において可視光 (>470 nm) を照射すると、+0.3 V vs. RHE の電位においてカソード光電流が観測され、水素生成も確認された。

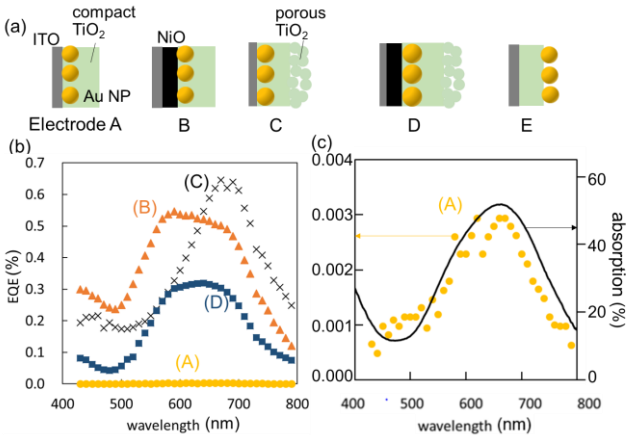


Figure 1. (a) Structures of photoelectrodes fabricated in this study. (b, c) Cathodic photocurrent action spectra of Electrodes A-D and absorption spectrum of Electrode A.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(2) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.* **8**, 3325 (2017).
(3) K.-C. Kao, Y. Kuroiwa, H. Nishi, and T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 31429 (2017).
(4) N. Sakai, Y. Fujiwara, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *ChemPhysChem* **10**, 766 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L04

完全可視光励起によるプラズモニック水素発生系の創出

○佐藤大樹[1]，南本大穂[2]，李　笑瑋[2]，村越　敬[2]（北大理[1]，北大院理[2]）

Realization of plasmonic hydrogen evolution system by visible light illumination.
Daiki Sato,[1] Hiro Minamimoto,[2] Li Xiaowei,[2] Kei Murakoshi[2] (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University.[1] Faculty of science, Hokaido University.[2])

１．目的

近年，水素化社会の実現にむけて，低エネルギー損出による高効率水素発生反応制御への需要が高まっている。p 型半導体電極は光エネルギーを利用した水素発生が可能であるため，光駆動水素発生技術開発に利用可能である。しかし半導体電極は変換効率の低さや応答波長域帯の狭さ等の制限が多く、太陽光に多く含まれている可視光により駆動する水素発生系の創出には更なる機能付与が重要な課題と言える。これまでに、可視光照射下で光応答を示すプラズモン活性金属構造をワイドギャップ半導体に担持することで、可視光照射により光電流応答が得られることが明らかとなっている[(1, 2)]。本研究では，プラズモン活性金属ナノ構造を p 型半導体に担持し，金属構造の種類や形状に応じた光応答能を光電気化学測定により調査することで より高効率な水素発生系の構築を目指した。

２．実験

p 型半導体の GaP 単結晶((111)面, Zn ドープ, 4.8×10^{18} cm^{-3})表面にプラズモン活性な Ag 構造を担持した光電変換電極を作製した。この基板を作用極，対極を Pt coil，参照極を Ag/AgCl とした三極式電気化学セルを用いて光電流測定を行った。光源はキセノンランプを用いて，照射する光は白色光($\lambda > 380$ nm)と可視光($\lambda > 540$ nm)として基板の光応答特性を調査した。

３．結果および考察

通常、GaP のバンドギャップは 2.26 eV ($\lambda = 550$ nm) であるために、可視光による励起・光電流は発生しない。本実験においては、可視光領域に共鳴波長を有する Ag ナノ二量体構造を表面に担持したプラズモニック光電変換電極を用いて光電流測定を行った。その結果, Ag 担持以前には見られなかった可視光応答能が付与されることを確認した。確認された光電流応答は金属構造担持に既存したものと考えられるため、更なる検討として金属構造の変調、IPCE アクションスペクトルの取得に加え、入射光の偏光方向を変化させて同様の実験を行い、プラズモンモードと光電流測定の相関を明らかとした。その結果、プラズモン構造に依存した光応答能が確認でき、プラズモン励起過程の寄与が明確化された。以上より、より高効率に可視光で駆動する水素発生系の構築に成功し、水素発生反応に伴う電荷移動過程の詳細が明らかとなった。

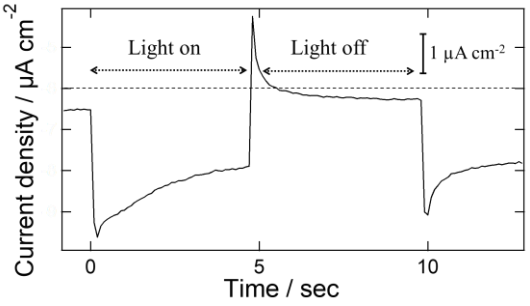


Fig. Photocurrent measurements for Ag-dimer/p-GaP substrate under visible light illumination. The electrolyte solution was 0.5 M Na_2SO_4. The electrochemical potential of the substrate was set to −0.6 V.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127(20)**,. 7632 (2005).
(2) H. Minamimoto and K. Murakoshi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 120(29), 16051 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション7（一般講演7）

2018年9月26日(水) 10:30 ～ 11:15 L会場 (207教室)

主催：光電気化学研究懇談会

本シンポジウムでは、光化学と光励起状態がかかわる電気化学プロセスの広い分野についての研究成果を討論します。光電変換、発光、光合成モデル系などの基礎研究から、太陽電池、光触媒反応、物質生産等の応用研究を含め広範囲のトピックスを議論します。さらには省エネルギー・低環境負荷、低炭素システム開発にむけた設計など産業界にインパクトを与える話題にも議論を交えます。招待講演および一般講演で企画。

[2L05] グラフェン複合プラズモニック光電変換電極における界面電荷移動過程の解明

○鈴木 慎哉[1]、南本 大穂[2]、李 笑瑋[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学 大学院 総合化学院 、2. 北海道大学 大学院 理学研究院）

10:30 ～ 10:45

[2L06] ZnSe-$AgInSe_2$固溶体量子ドット積層薄膜太陽電池の光電変換特性

○鵜飼 元貴[1]、亀山 達矢[1]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪大学）

10:45 ～ 11:00

[2L07] 半導体を増感剤とした増感型熱利用発電システムの構築

○松下 祥子[1]、管原 星弥[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1] （1. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2L05

グラフェン複合プラズモニック光電変換電極における界面電荷移動過程の解明

○鈴木慎哉[1]，南本大穂[2]，LI Xiaowei[2]，村越　敬[2]（北大院総化[1]，北大院理[2]）
Clarification of detail charge transfer process at liquid-solid interface of graphene complex photoconversion system.
Shinya Suzuki,[1] Hiro Minamimoto,[2] Li Xiaowei,[2] Kei Murakoshi,[2]
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering,[1] Faculty of science,[2] Hokkaido University.)

１．目的

広域なバンドギャップエネルギーを有する酸化チタン(TiO_2)電極は、以前より水分解反応等への化学反応に積極的に利用されてきた。近年では、プラズモン活性の高い貴金属ナノ構造を組み合わせることで TiO_2 に可視光応答能を付与するプラズモニック光電変換系が注目を集めている[1]。これまでに当研究グループでは、プラズモニック光電変換電極の電荷移動過程の解明を目指し、種々の取り組みを行ってきた[2]。本研究では、高い光透過能及び機械的強度から新しい光電気化学材料として注目を集めているグラフェンを新たにプラズモニック光電変換系へ導入し、種々の電気化学測定を通じて、本系における界面電子構造・電荷分離過程の詳細を明らかにした。

２．実験

単結晶 rutile (110) TiO_2 基板(0.05 wt% Nb ドープ)に Au 電子線蒸着及びアニーリング処理を施すことでプラズモン活性な Au 島状構造を有する電極(Au/TiO_2)を作製した。さらに、得られた Au/TiO_2 へ化学気相成長法により合成した単層グラフェンを転写することで複合電極 (G/Au/TiO_2)を得た。それらを作用極とした三極式電気化学セルを用いて、種々の pH 条件下にて暗闇条件下でのインピーダンス測定、および可視光照射下での光電流測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 には、酸性溶液中で取得した連続的な可視光照射下における Au/TiO_2 ならびに G/Au/TiO_2 電極の電流 - 電位特性を示す。各図の電流値の上下運動は可視光の照射・非照射に対応しており、破線は構造担持前の TiO_2 電極の電流ー電位特性である。還元電流が観測され始める電位の違いから、それぞれの電極のフラットバンド電位がそれぞれ正電位側と負電位側へシフトしている様子が確認された。これはすなわち Au やグラフェンの担持により TiO_2 電極界面において電子状態が変化することを示している。溶液の pH をそれぞれ変化させて同様の測定を行ったところ、各溶液条件においても同様の結果が得られた。次に、それぞれの基板を用いて Mott-Schottky プロットを取得した。それにより電流ー電位曲線において確認されたグラフェンによるフラットバンド電位の負電位へのシフトを観測し、それぞれの電極のフラットバンド電位の絶対値を算出した。各 pH 条件下で取得した結果、特に中性条件下においてフラットバンド電位の構造依存性が顕著であることが確認された。同時にバンド準位が大きく変化する一方で、半導体電極のドープ密度は担持物による影響を受けないことも明らかとなった。これらの検討を通じて、各担持構造における可視光照射下におけるグラフェン複合光電変換電極の詳細な電荷分離過程解明に関する知見が得られた。

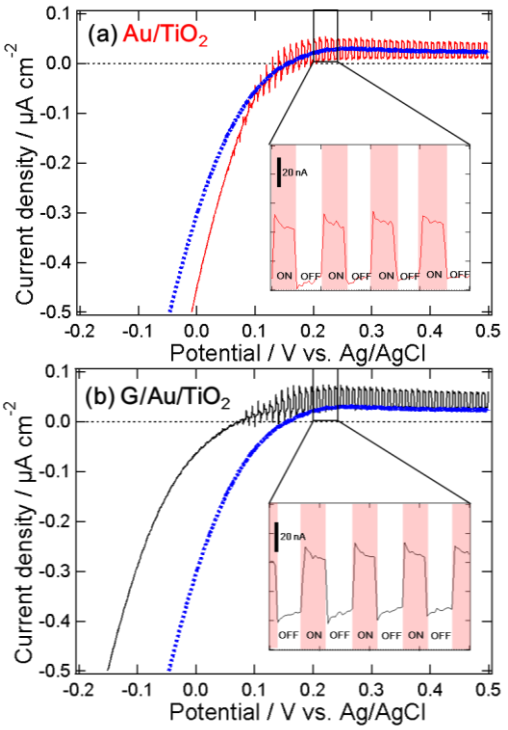


Fig. 1. I-V characteristics for (a) Au/TiO_2 and (b) G/Au/TiO_2. The insets show enlarged view of photocurrent. The working electrode was illuminated with a visible light (λ > 540 nm, 3 mW/cm^2). Electrolyte is 0.05 M H_2SO_4 in 0.5 M Na_2SO_4 aq. Scan rate: 5 mV/sec. Broken line: bare TiO_2. Excitation with the lamp which was chopped to obtain the dark current at each applied potential.

(1)Y. Tian, T. Tatsuma. *Chem. Commun.* **16**, 1810 (2004)
(2) H. Minamimoto, T. Toda, R. Futashima, X. Li, K. Suzuki, S. Yasuda, and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 29 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L06

○鵜飼元貴[1]，亀山達矢[1]，桑畑進[2]，鳥本司[1]（名大[1]，阪大[2]）

Photovoltaic Properties of ZnSe-$AgInSe_2$ Solid Solution Quantum Dots Thin-Film Solar Cells

Genki Ukai,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata[2], and Tsukasa Torimoto[1] (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（QDs）が、太陽光の高効率光吸収層として注目されている。私たちはこれまでに、比較的低毒性な元素から構成され、かつ可視から近赤外光領域で変調可能な光吸収特性を示す ZnSe-$AgInSe_2$ 量子ドット（ZAISe QDs）を合成し、その電子エネルギー構造が固溶体組成によって変化すること、さらに太陽電池の増感剤として利用できることを報告した[1]。

一方、量子ドットを配列し、規則性を制御すれば粒子間の相互作用による電子エネルギーレベルの変調が生じ、効果的な光エネルギー捕集と利用が可能となる。例えば、多孔質 TiO_2 膜上に組成の異なる 3 種類の $CdSe_xS_{1-x}$ 量子ドットを配列させた電極では、光照射により生じる光電流が、量子ドットの積層順序に依存して変化し、特に励起電子がエネルギーギャップの勾配に沿って集約される構造を作製すると、光電変換特性が大きく向上することが報告された[2]。本研究では、ZAISe QDs を光吸収層として用いた薄膜太陽電池を作製し、固溶体組成や粒子積層構造に依存して変化する太陽電池特性を評価した。

２．実験

ZAISe QDs は、対応する金属酢酸塩とセレノウレアを 250℃のオレイルアミン中で 10 分間加熱することにより合成した（組成式$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}Se_2$ 中の x を用いて ZAISe(x) と表記する）。パターニングを行った ITO 電極上に、ゾルゲル法によって ZnO 薄膜を作製した。この ZnO 薄膜上に、1-2 エタンジチオールを架橋剤として ZAISe QDs をディップコート法により積層した（ZnO/ZAISe(x)）。さらに、PEDOT:PSS 溶液をスピンコート法により塗布し、大気中において 90℃で 30 分間加熱することにより乾燥させることで、PEDOT:PSS 層を作製した。その後、熱蒸着により約 50 nm の金対極を作製し、太陽電池セルを作製した（Fig. 1）。

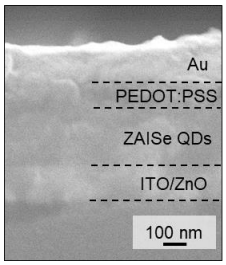


Fig. 1 Cross-sectional image of ZAISe QDs thin film solar cells.

３．結果および考察

ZnO 薄膜電極上に、x = 0.25 および 0.75 の ZAISe QDs からなる積層膜を、ディップコートと 1-2 エタンジチオールによる配位子交換を 5 サイクル繰り返すことで作製した。いずれの薄膜の吸収スペクトルも、クロロホルム溶液中での量子ドットの吸収スペクトルとよく一致しており、粒子の性質を変化させることなく製膜されていることが確認された。薄膜の断面 SEM 像から、その厚さは用いる粒子によらず、およそ 250 nm 程度であった。この薄膜を用いて、上記の方法により薄膜太陽電池を作製した。作製した素子は、擬似太陽光照射下（AM 1.5G）で、光起電力を生じた（Fig. 2 挿入図：ZnO/ZAISe(0.75)の I-V 曲線）。短絡電流における作用スペクトル（Fig. 2）からは、吸収スペクトルに対応して、ZnO/ZAISe(0.75)では 900 nm、ZnO/ZAISe(0.25)では 650 nm より短波長側における光応答が見られた。この時の IPCE 値はとても小さいものであったが、ZAISe QDs 層が光活性層として作用していることが確認された。

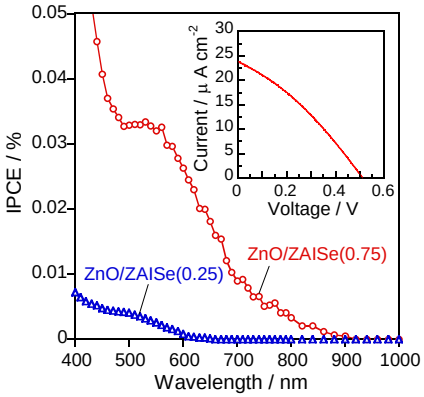


Fig. 2 Action Spectra of ZAISe QDs thin film solar cells measured at 0 V. Inset shows I-V curve of the solar cells prepared with ZnO/ZAISe(0.75).

このように、光吸収層として用いた ZAISe QDs 層の組成に依存した太陽電池特性を評価した。さらに講演では組成の異なる粒子を積み上げた薄膜における、積層構造に依存した素子の光電変換特性について議論する。

(1) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.* **118**, 29517 (2014). (2) P. V. Kamat, *et al.*, *JACS*, **135,** 877 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L07

半導体を増感剤とした増感型熱利用発電システムの構築

○松下 祥子、管原 星弥、磯部 敏宏、中島 章 (東工大)

Sensitized “thermal” cell utilized thermally excited electrons in semiconductors

Sachiko Matsushita, Seiya Sugawara, Toshihiro Isobe, and Akira Nakajima (Tokyo Tech.)

１．目的

我々は、色素増感型太陽電池の色素内の光励起電荷を半導体の熱励起電荷に変えた増感型熱利用発電の可能性を提唱し、その検証を行っている[1]．この増感型熱利用発電は、冷却部の設置を必要とせず、タービンを回すことなく、直接熱エネルギーを電力に変えることができる。本発表では本電池の放電曲線に着目し、どのような現象が起きているかについて報告する。

２．実験

本セルは、半導体・電子輸送層・対極・電解質から成る。低温でも熱励起電荷が生成しやすい半導体を用いることにより、80℃において安定した発電が確認できている（特許出願中)。半導体のバンド位置測定には、大気中光電子分光装置（AC-3、理研計器）および積分球付属 UV-Vis-NIR（日本分光）を使用した。本半導体・電子輸送層・対極の組み合わせに対し、電解質を 2 種類検討したところ、系 A では図１a のような放電曲線が、系 B では図１b のような放電曲線が得られた。

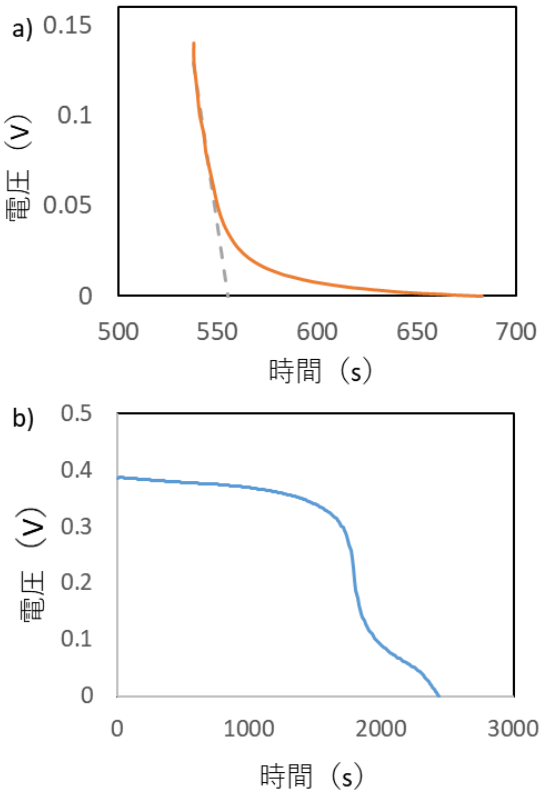


図 1　電解質を変えた際の放電曲線の変化。いずれも測定温度 80℃。

３．結果および考察

系 A ではすぐに電圧が低下したのに対し、系 B ではある一定時間電位が保たれた。

本系では、電極/電解液界面での、電極とイオン間での熱励起電荷の授受の有無がポイントである。もし熱励起電荷の授受が起こらず、電解質イオンが界面へ吸着しただけの場合、界面の電気 2 重層の放電から生じる電位変化は、

$$V=-I/Ct-IR+E$$

（V：測定される電圧、I：電流、C：コンデンサ容量、t：時間、R:電池内抵抗、E：起電力）

に即した、時間に対し線形な電圧低下が生じる。すなわち、図 1a のような放電曲線となることから、系 A では熱励起電荷の授受が行われていないことが示唆される。

一方、熱励起電荷の授受が界面で生じている場合、測定される電位は上記電気 2 重層挙動がほぼ無視でき、

$$V=-IR+E$$

で表される、時間依存のない一定電圧が得られる。このことから、系 B では、狙い通りに界面にて熱励起電荷による化学反応が生じ、電池特性が得られていることが示唆された。

謝辞

本研究はトーニック株式会社、科研費(25420707)からご助成を受けております。

(1) (a) S. Matsushita, A. Tsuruoka, E. Kobayashi, T. Isobe, and A. Nakajimaa, Materials Horizons, 4, 649 (2017); (b) 松下祥子、鶴岡あゆみ、特願 2017-53817

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2. 光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション8（一般講演8）

2018年9月26日(水) 11:15 ～ 12:00 L会場 (207教室)

主催：光電気化学研究懇談会

本シンポジウムでは、光化学と光励起状態がかかわる電気化学プロセスの広い分野についての研究成果を討論します。光電変換、発光、光合成モデル系などの基礎研究から、太陽電池、光触媒反応、物質生産等の応用研究を含め広範囲のトピックスを議論します。さらには省エネルギー・低環境負荷、低炭素システム開発にむけた設計など産業界にインパクトを与える話題にも議論を交えます。招待講演および一般講演で企画。

[2L08] ペロブスカイト結晶の表面処理による高効率太陽電池の開発

○古郷 敦史[1]、村上 拓郎[1]、近松 真之[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:15 ～ 11:30

[2L09] Reduction of charge carrier density in lead-free tin-based perovskite solar cells via $GeBr_2$ doping

○ムハマド アクマル カマルディン[1]、西村 滉平[1]、廣谷 太佑[1]、飯久保 智[1]、沈 青[2]、豊田 太郎[2]、峯元 高志[3]、吉野 賢二[4]、早瀬 修二[1] （1. 九州工業大学、2. 電気通信大学、3. 立命館大学、4. 宮崎大学）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2L08

ペロブスカイト結晶の表面処理による高効率太陽電池の開発

○古郷敦史，村上拓郎，近松真之（産総研）

Surface Treatment of Perovskite Crystals for High Efficiency Solar Cells
Atsushi Kogo, Takurou N. Murakami, and Masayuki Chikamatsu (AIST)

１．目的

有機無機ハイブリッド構造をしたペロブスカイト結晶を光活性層に用いたペロブスカイト太陽電池は、低コストな材料によって 20%を超えるエネルギー変換効率(PCE)を示すことから近年注目を集めている。ペロブスカイト層は前駆体溶液の塗布および乾燥によって製膜するため、結晶成長の制御が困難であり、未反応の前駆体物質がペロブスカイト膜内に残留し、キャリア拡散を妨げることが問題となっている。

本研究では、ペロブスカイト層にヨウ化メチルアンモニウム(MAI)によって表面処理を施すことで、層内の未反応な PbI_2 を除去し、PCE を改善した[1]。

２．実験

洗浄した FTO 基板上に、スプレー熱分解法で緻密な TiO_2 膜を製膜した。さらに、TiO_2 ペースト(18NR-T, Dyesol)をスピンコートして 500 ºC で焼成することでメソポーラス TiO_2 電子収集層を積層した。文献[2]に従って $Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ ペロブスカイト結晶層を製膜し、MAI を含む 2-プロパノール溶液に基板を 2 分間浸した。その後、基板を 2-プロパノールで洗浄し、70 ºC で 30 分間乾燥した。最後に *tert*-ブチルピリジンおよび LiTFSI を含む spiro-OMeTAD 溶液をスピンコートし、金電極を蒸着してセルを作製した。

３．結果および考察

MAI 溶液処理前後のペロブスカイト結晶の XRD 測定結果を比較すると、MAI 処理前の基板にみられた 2θ = 12.7º の PbI_2 による回折ピークが、処理後の基板では小さくなった。このことから、MAI 処理によってペロブスカイト層内の PbI_2 が除去されたことがわかった。

太陽電池の性能を比較したところ、MAI 処理したペロブスカイトを用いた場合、処理していないものよりも高い曲線因子を示し、PCE が 17.7%から 19.2%に増加した(図 1、表 1)。シリーズ抵抗を計算したところ、MAI 処理を行った場合(28.2 Ω)、行わなかった場合(51.2 Ω)より低い値を示した。このことから、MAI 処理によってペロブスカイト層内の PbI_2 が除去されたことで太陽電池の内部抵抗が減少し、PCE が増加したと考えられる。

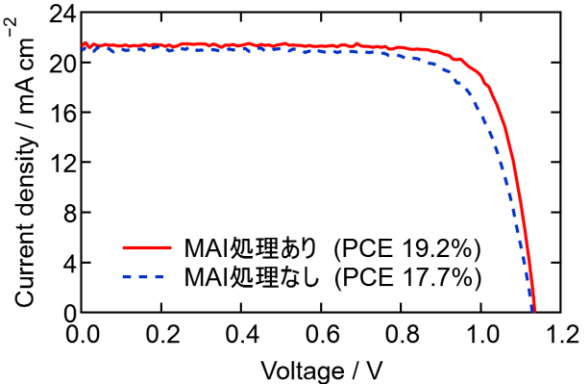


図 1 MAI 処理を行った/行わなかったペロブスカイト太陽電池の疑似太陽光照射下における光電流密度-電圧曲線。

表 1 MAI 処理を行った/行わなかったペロブスカイト太陽電池の光電変換特性。

Perovskite	J_{SC} / mA cm^{-2}	V_{OC} / V	FF	PCE / %
Untreated	21.35	1.127	0.738	17.7
MAI-treated	21.27	1.136	0.797	19.3

[1] A. Kogo, T. N. Murakami, M. Chikamatsu, *submitted*.
[2] M. Saliba et al., *Energy Environ. Sci.* 2016, 9, 1989.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2L09

Realizing high efficiency and air-stable tin-based perovskite solar cells via $GeBr_2$ doping

Kyushu Inst.[1], Univ. of Electro-Com.[2], Ritsumeikan Univ.[3], Miyazaki Uni.[4], Muhammad Akmal Kamarudin[a], Kohei Nishimura[a], Daisuke Hirotani[a], Qing Shen[b], Satoshi Iikubo[a], Takashi Minemoto[c], Kenji Yoshino[d], Shuzi Hayase[a]

E-mail: akmal-kamarudin@life.kyutech.ac.jp

Self-doping of tin-based perovskite materials upon exposure to air as a result of tin oxidation from Sn^{2+} to Sn^{4+} increased the charge carrier density of the perovskite material. This increased of charge carrier density result in higher recombination reaction and thus leading to degradation of solar cells over time even in N_2 atmosphere and much so in ambient atmosphere. In this work, we doped the tin-based perovskite material with $GeBr_2$ to control the charge carrier density and improve the air stability of the solar cells. The performance of $GeBr_2$-doped perovskite solar cell achieved a high efficiency of 4.2 % compared to 2.9 % for $FA_{0.75}MA_{0.25}SnI_3$ when measured in air. The increased in efficiency comes from the significant increase of short circuit current due to the reduction of charge carrier concentration. The reduction of trap states upon addition of $GeBr_2$ has also been confirmed by thermally stimulated current measurement. The formation of monolayer GeO_2 reduced the surface oxidation of the perovskite and helped to improve the air stability of the perovskite solar cell.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション8（一般講演8）

2018年9月26日(水) 10:00 ～ 11:00 M会場 (208教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

表面における反応プロセスならびに界面構造を，ナノスケールで理解することは，基礎・応用の両面において重要である．界面・表面構造，表面分光，反応機構，電極触媒，ナノ微粒子，結晶成長・薄膜形成，センサーなど，広範囲の研究発表を募集する．招待講演および一般公演で企画.

[2M01] $AgInS_2/GaS_x$コア／シェル量子ドットのバンド端発光増強とメカニズムの解明

○上松 太郎[1]、輪島 知卓[1]、Hoisang Watcharaporn[1]、Sharma Dharmendar Kumar[2]、平田 修造[2]、山本 剛久[3]、亀山 達矢[3]、Vacha Martin[2]、鳥本 司[3]、小谷松 大祐[4]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. 東京工業大学、3. 名古屋大学、4. 日亜化学工業）

10:00 ～ 10:15

[2M02] 液相合成による Ag-In-Ga-S量子ドットの開発とバンド端発光波長制御

○亀山 達矢[1]、宮前 千絵[1]、岸 まり乃[1]、上松 太郎[2]、桑畑 進[2]、Sharma Dharmendar[3]、Vacha Martin[3]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 大阪大学、3. 東京工業大学）

10:15 ～ 10:30

[2M03] Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO_2電解還元: (1) 高効率化の作用因子

○松田 翔風[1]、田村 茂久[1]、新妻 祐希[1]、大澤 雅俊[2,1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 北海道大学）

10:30 ～ 10:45

[2M04] Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO_2電解還元: (2) 反応中間体と反応機構

○堀川 留夢[1]、山根 智哉[1]、山中 翔太[1]、松田 翔風[1]、大澤 雅俊[2,1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 北海道大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2M01

$AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル量子ドットのバンド端発光増強とメカニズムの解明

○上松 太郎[1]，輪島 知卓[1]，Hoisang Watcharaporn[1]，Sharma Dharmendar Kumar[2]，平田 修造[2]，山本 剛久[3]，亀山 達矢[3]，Vacha Martin[2]，鳥本 司[3]，小谷松 大祐[4]，桑畑 進[1]（阪大工[1]，東工大[2]，名大工[3]，日亜化学工業[4]）

Improvement of Photoluminescence Property of Band-edge Emission for $AgInS_2/Ga_2S_3$ Core/shell Quantum Dots
Taro Uematsu,[1] Kazutaka Wajima,[1] Watcharaporn Hoisang,[1] Dharmendar Kumar Sharma,[2] Shuzo Hirata,[2] Takahisa Yamamoto,[3] Tatsuya Kameyama,[3] Martin Vacha,[2] Tsukasa Torimoto,[3] Daisuke Oyamatsu,[4] and Susumu Kuwabata[1]
(Osaka Univ.,[1] Tokyo Tech.[2], Nagoya Univ.[3], Nichia Corporation[4])

１．目的

半導体ナノ粒子（量子ドット）は幅広い光吸収帯と単色性の高い発光を有する蛍光材料として、ディスプレイ用の波長変換材としてセレン化カドミウムを中心とした材料を用いた実用化が進んでいるが、カドミウムの毒性が問題となっている。厳格化する環境規制に対応するため、カドミウム・フリー量子ドット材料の開発が進められており、III-V 族半導体であるリン化インジウムやその他の多元系材料が有力候補として研究されてきた。我々は硫化銀インジウム（$AgInS_2$）量子ドットに注目して研究を行っており、III-VI 半導体でコーティングすることによって同材料としては世界初となるバンド端発光を実現するとともに、発光スペクトルの大幅な狭小化に成功した。当初 10%は程度であった量子収率は 60%近くまで大幅改善し、現在発光メカニズムの解明に取り組んでいる[1]。

２．実験

酢酸銀、酢酸インジウムをオレイルアミンに溶かし、1-ドデカンチオールを加えて錯体を形成した。アルゴン雰囲気下で加熱・攪拌し、途中 70 °C に達した時点でチオ尿素結晶を加え、140 °C まで昇温してその温度を 10 分間保持した。貧溶媒の添加と遠心分離によって $AgInS_2$ 量子ドットを単離し、再びオレイルアミンに溶かした。続いて硫化ガリウム（GaS_x）シェルを形成するため、この溶液にガリウムアセチルアセトナトとジメチルチオ尿素を加えた。アルゴン雰囲気下、攪拌しながら 230 °C まで急速加熱、その後は 2 °C/min の速度で 270 °C に達するまで昇温した後、室温まで冷却した。得られた $AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル量子ドットを単離し、クロロホルムに溶解させた後、トリ-*n*-オクチルホスフィン（TOP）を加え、室温で数時間放置した。

３．結果および考察

$AgInS_2$ コア、$AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル、および TOP 添加後の $AgInS_2/GaS_x$ コア／シェル量子ドットの吸収および発光スペクトルを Fig.1 に示す。$AgInS_2$ コア量子ドットは表面欠陥に由来するブロードな発光を示していたが、これに GaS_x シェルを被覆すると、欠陥発光がほとんど消滅し、その短波長側に半値幅の狭い新たな発光ピークが出現した。さらに、このナノ粒子溶液に TOP 加えたところ、発光強度がおよそ 2 倍になり、わずかに残っていた欠陥発光のテールも消滅した。発光量子収率は $AgInS_2$ コアが 64%，コア／シェルが 29%、TOP 処理されたコア／シェルが 56%であり、TOP 処理後の量子収率がコアのそれに近いことから、粒子表面に関係する励起子の意図しない失活はほとんど生じていないと予想される。

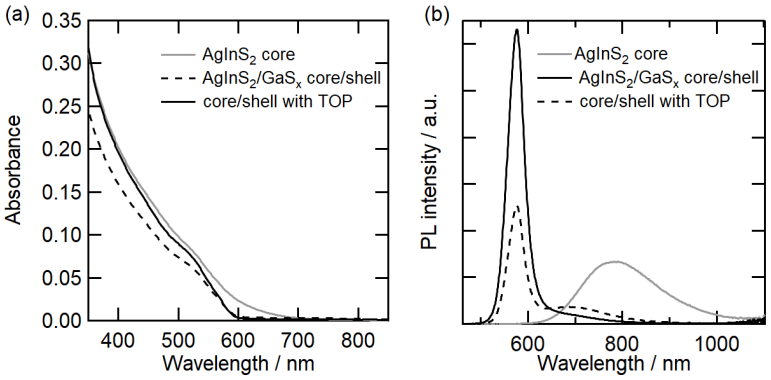


Figure 1. UV-vis (a) and PL (b) spectra for $AgInS_2$ core, $AgInS_2/GaS_x$ core/shell, and the core/shell nanoparticles in the presence of tri-*n*-octylphosphine. Excitation wavelength was 450 nm.

(1) T. Uematsu, D.K. Sharma, M. Vacha, T. Torimoto, and S. Kuwabata et al., *NPG Asia Materials*, *in press*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M02

液相合成による Ag-In-Ga-S 量子ドットの開発とバンド端発光波長制御

○亀山 達矢[1]，宮前 千絵[1]，岸 まり乃[1]，上松 太郎[2]，桑畑 進[2]，Sharma D. Kumar,[3] Vacha Martin,[3] 鳥本 司[1]（名大[1]，阪大[2]，東工大[3]）

Tunable Band-Edge Emission of Ag-In-Ga-S Quantum Dots

Tatsuya Kameyama,[1] Chie Miyamae,[1] Marino Kishi,[1] Taro Uematsu,[2] Susumu Kuwabata,[2] Kumar D. Sharma,[3] Martin Vacha,[3] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.[1], Osaka Univ.[2], Tokyo Tech.[3])

１．目的

低毒性な元素から構成される I-III-VI_2 族半導体量子ドットが、CdSe や PbS など従来の量子ドットの代替材料として期待されている[1,2]。従来、これらの量子ドットでは、高い発光量子収率が得られるものの、発光ピークは欠陥準位に由来する半値幅 100 nm 以上のブロードなものであり、表示素子等に応用する場合には色純度を低下させることが課題であった。一方、我々はこれまでに、硫化ガリウムでの被覆や、粒子の化学組成制御により発光を伴う欠陥を除去し、$AgInS_2$ 量子ドットから半値幅 50 nm 以下の鋭いバンド端発光ピークを得ることに成功した。本研究では、このように得られたバンド端発光のピーク波長制御を、粒子コアへの Ga 添加により試みた。

２．実験

酢酸銀とガリウムおよびインジウムアセチルアセトナートと硫黄を前駆体とし、ドデカンチオールとオレイルアミンの混合溶媒中に添加し、300℃で 10 分間加熱することで Ag-In-Ga-S 量子ドットを得た。この粒子をオレイルアミン溶媒中でガリウムアセチルアセトナートとチオ尿素とともにさらに熱処理し、粒子表面に硫化ガリウム（GaS_x）シェルを形成させた。

３．結果および考察

前駆体中の In/(In+Ga)の仕込み比を 1~0.3 まで変化させて作製した Ag-Ga-In-S 量子ドットを TEM により観察すると、いずれも約 3~4 nm の球状粒子であった。また、これらの結晶は XRD パターンより正方晶の結晶構造を有することがわかった。

得られた Ag-Ga-In-S 量子ドットはクロロホルムに均一に分散し、In/(In+Ga)比が 1~0.3 まで減少するのにともなって、吸収スペクトルの吸収端が約 650 nm から約 540 nm へと短波長側にシフトした。Tauc プロットよりこの時のエネルギーギャップを見積もると、In/(In+Ga)が 1~0.3 へと変化するにともなって、2.4 eV から 2.1 eV へと増大した。いずれの In 仕込み比においても、発光スペクトル（Fig. 1a）では、バンド端に由来する鋭いピークと、その長波長側にブロードな欠陥発光に由来するピークが観察され、これらもエネルギーギャップの増加にともなってブルーシフトした。

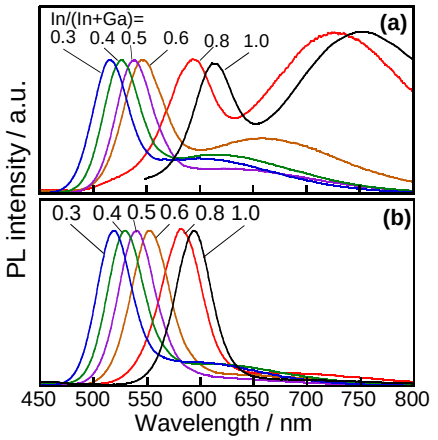


Fig. 1 PL spectra of Ag-In-Ga-S QDs (a) and Ag-In-Ga-S/GaS_x core-shell QDs. Excitation wavelength is 365 nm.

Ag-Ga-In-S 量子ドットをコアとして、エネルギーギャップの大きな半導体である GaS_x で被覆処理したサンプルでは、In 仕込み組成によらず、コア粒子の発光スペクトルで観測されていた欠陥発光に由来するブロードなピークがほとんど消失し、バンド端発光のみが観察されるようになった（Fig. 1b）。吸収スペクトルから、シェル形成の過程でコア粒子のエネルギーギャップに 0.1 eV 程度のわずかな増大は見られるものの、コア自身の特性に大きな変化が無く、GaS_x の被覆により粒子表面に存在していた欠陥が除去されたことが示唆された。これまでの検討から、同様の処理を行った場合に、粒子表面にはアモルファスな GaS_x シェルが形成されることが分かっており、今回も同様の被覆により、欠陥が除去されたものと考えらえる。以上のように、コアとなる Ag-Ga-In-S 量子ドットの In/(In+Ga)比を制御し、その表面を GaS_x シェルで被覆することによって、鋭いバンド端のみから発光する低毒性量子ドットを作製することができた。また、その発光波長を 520 nm から 620 nm の間で制御することに成功した。この粒子は、将来のオプトエレクトロニクス素子の開発に大いに役立つものと期待される。

1) T. Torimoto, et al., *JACS*, **2007**, *129*, 12388. 2) T. Kameyama, et al., *JPCC*, **2015**, *119*, 24740.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M03

Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO_2 電解還元: (1) 高効率化の作用因子

○松田翔風 [1]，田村茂久 [1]，新妻祐希 [1]，大澤雅俊 [2,1]，梅田実 [1]（長岡技術科学大学 [1]，北海道大学 [2]）

CO_2 electroreduction using membrane electrode assembly with Pt/C catalyst: (1) High-efficiency factor
Shofu Matsuda,[1] Shigehisa Tamura,[1] Yuuki Niitsuma,[1] Masatoshi Osawa[2,1] and Minoru Umeda[1]
(Nagaoka Univ. of Technol.,[1] Hokkaido Univ.[2])

1．目的

CO_2 を有用な化合物へ変換する手段である電気化学的還元法について、これまでに多くの研究がなされてきた。先行研究としては Cu や Au 電極を用いる CO_2 電解還元が多く、特に Cu 電極は高い活性を示し、炭化水素生成のファラデー効率 60%以上が報告されている [1)]。しかし、1V 以上の非常に大きな過電圧が必要なことや生成物選択性が低いといった問題があり、それが実用化の障壁になっている。この課題に対し我々は Pt 系電極を用いて低過電圧での CH_4 生成を示してきた [2)]。しかし、Pt 電極を用いた場合、0.2 V vs. SHE 付近で CO_2 が CO に還元されるが [3,4)]、CO が電極に吸着してしまい [2-4)] CH_4 生成などへの反応が進行しにくい。我々はその原因を CO_2 から CH_4 への反応プロセスに関与する H の供給に問題があると推察した。本研究ではこの考えに基づき、戦略的に理論電位付近での高効率 CH_4 生成を試みたので報告する。

2．実験

作用極と対極に 46.2 wt% Pt/C、電解質膜としてプロトン交換膜を用い膜電極接合体を作製後、それを固体高分子形セルに組み込むことで単セルとした。セル温度を 40℃に設定し、対極に加湿 H_2、作用極に加湿 Ar/CO_2 混合ガス（CO_2 濃度: 0, 2, 4, 7, 10, 20, 50, 100%）をそれぞれ供給しサイクリックボルタモグラム(CV)と同時に in-line Mass Spectrometry を行った。続いて、作用極の電極電位を 0.4 V から 0.2 V に step させ、5 分保持した。その後、作用極ガスを Ar で 1 h 置換し、0.1 V に電位を step させ、同時に質量分析（MS）測定を行い生成物の定量を行った。全ての電位は可逆水素電極（RHE）基準である。

3．結果および考察

Fig. 1 に CO_2 濃度 4%供給下の CV と m/z 2 および 15 の MS シグナルを示す。CV からは卑側掃引時、約 0.4 V より還元電流が見られる。一方 MS では 0.2 V から m/z 15 が検出されており、理論電極電位近傍で CH_4 が生成したとわかる。さらに、約 0.1 V から m/z 15 は減衰し代わりに m/z 2 が検出されたことから、CH_4 と H_2 を作り分けることができると示された。Fig. 2 に CO_2 供給濃度に対して、電極電位を step した際の電流のクーロン量と m/z 15 のシグナルから求めた物質量（モル）を用いて算出した CH_4 生成のクーロン効率を示す。CO_2 濃度 100%では非常に低いクーロン効率を示す一方、4%付近で高い効率を示している。よって、CH_4 生成のクーロン効率は CO_2 濃度に依存しており、CO_2 濃度 4%でクーロン効率 17.5%という高効率 CH_4 生成を達成した。これらの結果は CO_2 濃度を変えた CV 測定より求めた電極表面の H_{ads} と CO_{ads} の存在比で説明できる。CO_2 高濃度では CO_{ads} に対し H_{ads} が少ないが、低濃度では CO_{ads} に対し H_{ads} が多い。

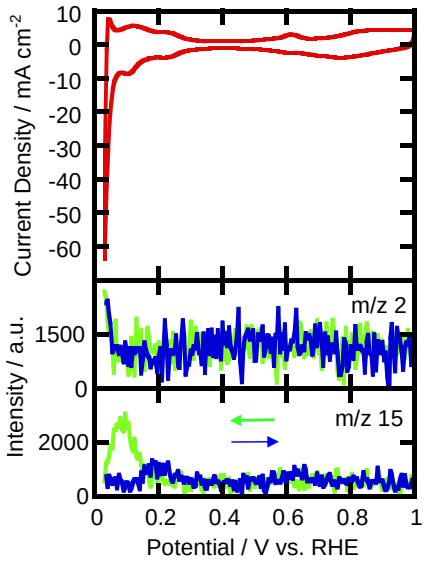


Fig. 1. CV and mass spectra (m/z 2 and 15) in the single cell using Pt/C at CO_2 concentration of 4% at 40℃.

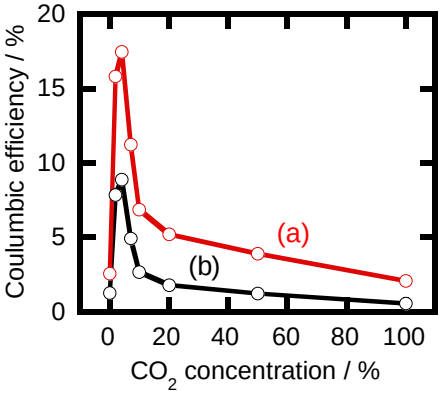


Fig. 2. CO_2-concentration dependence of couloumbic efficiencies of methane production at each the potential step (a) from 0.2 V to 0.1 V and (b) from 0.4 V to 0.1 V vs. RHE.

1) Y. Hori et al., *J. Phys. Chem. B* **106**, 15 (2002).
2) M. Umeda et al., *Electrocatalysis* **9**, 213 (2018).
3) J. Giner, *Electrochim. Acta* **8**, 857 (1963).
4) A. Aramata et al., *J. Electroanal. Chem.* **372**, 161 (1994).

謝辞　本研究の一部は、JST 戦略的創造研究推進事業「低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」(ACT-C)により実施した。関係各位に深く感謝する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M04

Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO_2 電解還元: (2)反応中間体と反応機構

○堀川留夢 [1]，山根智哉 [1]，山中翔太 [1]，松田翔風 [1]，大澤雅俊 [2,1]，梅田実 [1]（長岡技術科学大学 [1]，北海道大学 [2]）

CO_2 electroreduction using membrane electrode assembly with Pt/C catalyst: (2)reaction intermediate and reaction mechanism

Tom Horikawa,[1] Tomoya Yamane,[1] Shota Yamanaka,[1] Shofu Matsuda,[1] Masatoshi Osawa[2,1] and Minoru Umeda[1]
(Nagaoka Univ. of Technol.,[1] Hokkaido Univ.[2])

1．目的

前の講演(2M03)で，Pt/C 電極触媒と膜電極接合体(MEA)を組み込んだ固体高分子形セルを用いて，H_2 発生より貴電位である理論電極電位(0.17 V vs. RHE)近傍で CH_4 が生成することを報告した．本発表では，まず Cyclic Voltammetry(CV)，in-line MS および表面増強赤外吸収分光(SEIRAS)の実験結果から反応中間体を特定し，CO_2 から CH_4 へ至る反応経路を調査する．次いで，それを基に Pt 電極表面での反応機構を明らかにする．

2．実験

単セル温度を 40℃に設定し，対極に加湿 H_2，作用極に加湿 Ar/CO_2 混合ガス(断りない限り CO_2 濃度 4%)をそれぞれ供給し，0.2 V vs. RHE に保持後，電位を貴方向掃引しながら MS を測定した．続いて，0.2 V vs. RHE に保持し作用極内を Ar 置換した後，0.1 V vs. RHE に電位 step した際の経過時間に対する電流，MS の変化を測定した．

3．結果および考察

Fig. 1(a)に CO_2 濃度 4%で 0.2 V vs. RHE に 5 分保持後の CV と m/z 44 の MS シグナルを示す．0.4 ~ 0.7 V vs. RHE 間に酸化電流ピークおよび CO_2(m/z 44)が検出された．Fig. 1(b)に 0.2 V vs. RHE に 5 分保持後，0.1 V vs. RHE に電位 step した際の応答電流と m/z 15 の MS シグナルを示す．電位 step 直後に応答電流および CH_4(m/z 15)が検出された．以上の結果から，0.2 V での CO_2 が還元で反応中間体 CO_{ads} が生成し，0.1 V で CO_{ads} がさらに CH_4 に還元されることわかる．

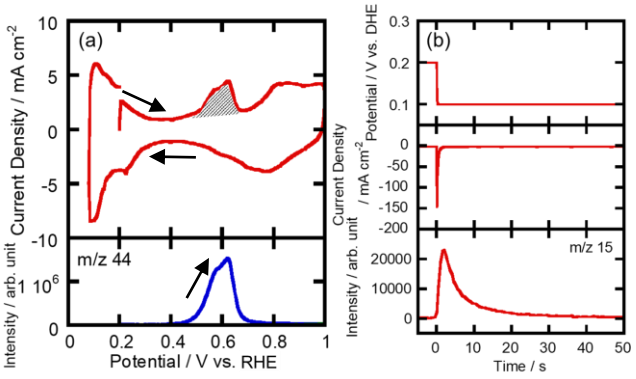


Fig. 1 (a)CV and m/z 44 MS signal (holding potential:0.2 V vs. RHE, sweep range:0.08 to 1.0 V vs. RHE, sweep rate:10 mV s^{-1}), (b)Response current and m/z 15 MS signal vs. elapsed time after potential step (step potential:0.2 to 0.1 V vs. RHE) at CO_2 concentration of 4% in the single cell using Pt/C with set temperature of 40℃.

Fig. 2 に Pt 電極における各生成物の電位に対するクーロン量および MS 強度を示す．CO_{ads} は、0.35 V vs. RHE より卑側の H_{upd} 生成領域で生成すること（c, d）に着目する。これは，CO_{ads} 生成に H_{upd} が関与することを示している（$CO_2 + H_{upd} + e^- \rightarrow CO_{ads} + OH^-$）．一方、$CO_{ads}$ から CH_4 への還元は、0.2 V vs. RHE 付近の、いわゆる opd 水素（atop サイトに吸着した水素）が生成する電位領域 [1] で起こる。このことから、CO_{ads} と H_{opd} の Langmuir-Hinshelwood 型の反応（$CO_{ads} + 5H_{opd} + e^- \rightarrow CH_4 + OH^-$）が示唆される。水素発生は 2 個の H_{opd} の衝突によって起こるので、その被覆率が増加するにつれて活発化される。したがって、Fig. 2a、2b に示されるように、電位を負方向に掃引するにつれて最初に CH_4 が生成し、遅れて水素が発生することになる。

以上の結果は、Pt 電極表面での CO_2 還元はなぜ理論電位付近で起こるか（なぜ過電圧を必要としないか）に対する回答を与えている。すなわち、CH_4 生成を支配しているのは H_{opd} であり、H_{opd} が生じる電位が、たまたま CH_4 生成の理論電位と一致したためである。

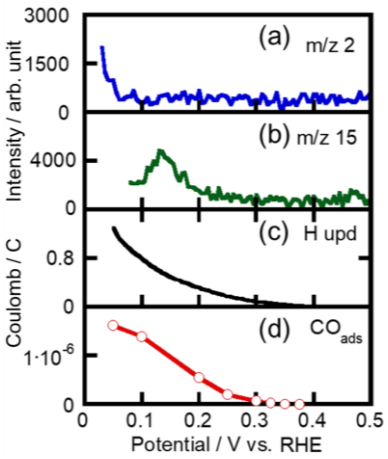


Fig. 2 Coulomb amount and MS intensity to the potential of each product at Pt/C electrode.

1) K. Kunimatsu, T. Senzaki, G. Samjeske, M. Tsushima and M. Osawa, *Electrochim. Acta* **52**, 5715 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11. ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション9（一般講演9）

2018年9月26日(水) 11:00 ～ 12:00 M会場 (208教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

表面における反応プロセスならびに界面構造を，ナノスケールで理解することは，基礎・応用の両面において重要である．界面・表面構造，表面分光，反応機構，電極触媒，ナノ微粒子，結晶成長・薄膜形成，センサーなど，広範囲の研究発表を募集する．招待講演および一般公演で企画.

[2M05] Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO_2電解還元: (3) 反応の連続と高効率化

○新妻 祐希[1]、吉田 祐太[1]、松田 翔風[1]、大澤 雅俊[2,1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

[2M06] マイクロエマルションを反応場とした Pt-Ru電極触媒上におけるトルエンの電解水素付加反応

○脇坂 暢[1]、井上 光浩[2]、阿部 孝之[2] （1. 富山県立大学、2. 富山大学）

11:15 ～ 11:30

[2M07] 共有結合性有機構造体からなる局部電池触媒による窒素酸化物の選択的還元反応

○建部 友実[1]、原田 隆史[1]、岩瀬 和至[2]、神谷 和秀[1,3]、中西 周次[1] （1. 大阪大学、2. 東京大学、3. JSTさきがけ）

11:30 ～ 11:45

[2M08] Au(111)電極上におけるビオロゲン末端アルキルチオールの単独及び二成分単分子膜の挙動解析

○豊原 将己[1]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大院工）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2M05

Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO_2 電解還元: (3) 反応の連続と高効率化

○新妻祐希[1]，吉田祐太[1]，松田翔風[1]，大澤雅俊[2,1]，梅田実[1]（長岡技術科学大学[1]，北海道大学[2]）

CO_2 electroreduction using membrane electrode assembly with Pt/C catalyst : (3) Continuity of reaction and high efficiency

Yuuki Niitsuma,[1] Yuuta Yoshida,[1] Shofu Matsuda[1], Masatoshi Osawa[2,1], Minoru Umeda[1]
(Nagaoka Univ.[1], Hokkaido Univ.[2])

１．目的

前講演(2M03, 2M04)にて，我々は Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO_2 電解還元による CH_4 生成の高効率化と反応機構を議論した．その結果 CH_4 生成のクーロン効率 17.5% を達成し，Langmuir-Hinshelwood 機構に従って反応が進行することを明らかにした．しかし,メタン生成は短時間で急速に減衰することが新たな課題となった．本報告はこの減衰を解消し，連続的な CH_4 生成を達成することを目的とする．

２．実験

カーボンペーパーに 対極，作用極としての 46.2 wt% Pt/C をそれぞれ塗布し，それらでプロトン交換膜を挟み込んで作製した膜電極接合体(MEA)を固体高分子形セルに組み込み単セルとした．セル温度を 40℃に設定し，対極に加湿 H_2，作用極に加湿 Ar/CO_2 混合ガス(CO_2 濃度 4%)を 50 mL min^{-1} で供給し，電気化学測定を行った．また，これと同時に生成物を質量分析した（in-line Mass Spectroscopy）．電気化学測定は, 0.1→1.0→0.2 V のサイクリックボルタンメトリーの後, 0.2 V に 30 s 保持し 0.1 V に電位をステップさせた．その後, 30 s 間隔で 0.2 V と 0.1 V を繰り返し電位ステップし，同時に MS 測定をした（Fig. 1，上）．ステップする貴側電位を 0.3 V と 0.4 V でも同様の実験を行った．全ての電位は可逆水素電極(RHE)を基準とした．

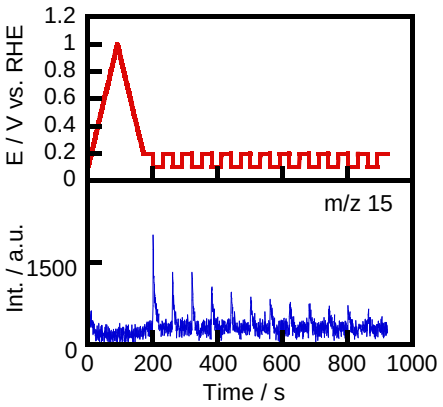


Fig.1 potential program applied to the working electrode (upper) and MS signal at m/z 15 (lower) measured simultaneously.

３．結果および考察

前講演において CH_4 生成は CO_2 から CO_{ads} を生じる反応と CO_{ads} から CH_4 を生じる 2 段階で反応が進行することが分かったが, CH_4 排出に被毒らしい現象が確認されており，本報告ではそれを解消するための試みを行った. Fig.1 に 0.2→0.1 V の電位ステップに伴う m/z 15（メタン）の MS シグナル強度を示す．シグナルの減衰後 0.2 V に保持すると活性が復活するが，回数を重ねるごとに検出強度は減る．その理由として，CH_4 生成に関与できる CO_{ads} が減少したためであると推察される．

続いてステップする貴側電位を変えて測定した．その結果を Fig. 2 にまとめて示す．ここでは, m/z 15 の相対面積強度(CH_4 の物質量に相当)をステップ回数の関数としてプロットした.強度は，1 回目のステップで検出された m/z 15 の面積強度で規格化した． 0.2 V への電位ステップでは，すでに述べたように，回数を重ねるごとに面積強度が減少していく. 0.4 V への電位ステップでは, 2 回目で大きく面積強度が減少し，それ以降は変化が少ない．これに対して, 0.3 V への電位ステップでは，CH_4 生成が定常的に繰り返される．以上示した電位依存性が生じる原因については当日議論するが，適切な電位操作によって CH_4 生成が効果的に復活できることは重要である．

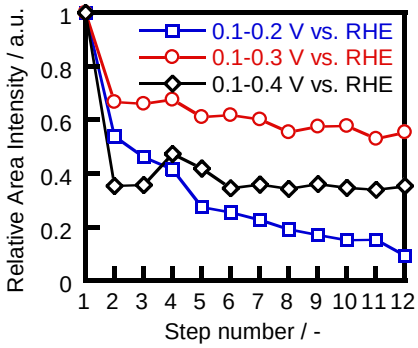


Fig.2 Normalized area intensity of mass signal at m/z 15 versus potential step number. □： for the 0.1-0.2 V steps. ○： for the 0.1-0.3 V steps. ◇： for the 0.1-0.4 V steps.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M06

マイクロエマルションを反応場とした Pt-Ru 電極触媒上におけるトルエンの電解水素付加反応

○脇坂 暢[1]，井上 光浩[2]，阿部 孝之[2]（富山県大[1]，富山大[2]）

Electrochemical Hydrogenation Reaction of Toluene at Pt-Ru Electrocatalysts in a Microemulsion
Mitsuru Wakisaka,[1] Mitsuhiro Inoue,[2] and Takayuki Abe[2] (Toyama Prefectural Univ.,[1] Univ. of Toyama[2])

１．目的

水素の安定貯蔵媒体の一つとして有機ハイドライドが挙げられる[1]. 再生可能エネルギー由来電力を有効活用する観点から，近年，トルエン(TOL)と水からメチルシクロヘキサン(MCH)を直接電解合成する研究が進められている[2,3]．著者らはこれまでに，マイクロエマルションを反応場とする新規な直接電解合成法を報告した[3]．マイクロエマルションを用いた電解では電極形状に制約がないため，固体高分子形電解セルでは困難であった電極材料のスクリーニングが容易である．本研究では，Ti 基板上にスパッタ製膜した Pt-Ru 合金電極におけるトルエン水素付加活性を評価し、活性の組成依存性について検討を行った．

２．実験

本研究で用いた O/W マイクロエマルションは，1 M H_2SO_4 と TOL に界面活性剤(1-ドデシルスルホン酸ナトリウム，t−ブチルアルコール)を添加することで調製した．電解は H 型セルで行い，参照極と対極にはそれぞれ可逆水素電極(RHE)，Pt 黒付 Pt 網を用いた．Pt-Ru/Ti 試験極は，Ti 基板上に Pt と Ru を同時にスパッタすることで調製した。合金組成は，ターゲットの Pt/Ru 面積比を変えることにより制御し，XPS 測定により決定した．電解生成物の同定・定量は，過剰油相をガスクロ分析することで行った．

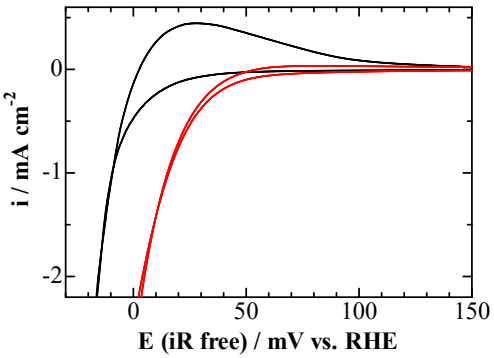


Fig. 1 CVs at $Pt_{58}Ru_{42}$/Ti in 1 M H_2SO_4 solution (black) and the TOL-containing microemulsion electrolyte (red). Sweep rate: 1 mV s^{-1}.

３．結果および考察

Fig.1 は，$Pt_{58}Ru_{42}$/Ti 電極の 1M H_2SO_4 水溶液並びに TOL 含有マイクロエマルションにおけるサイクリックボルタモグラム(CV)である．1M H_2SO_4 水溶液(黒線)では，30 mV (vs. RHE) から水素発生電流が立ち上がり，アノード掃引において水素酸化電流が確認された．他方，マイクロエマルション(赤線)では，より高電位の 70 mV から還元電流が立ち上がり，アノード掃引において水素酸化電流は観察されなかった．このことから，TOL の水素付加は，水素分子ではなくアンダーポテンシャル水素と反応することにより進行すると推察される．Fig.2 に，Pt-Ru/Ti 電極における TOL 還元電流密度(@10 mV)の Ru 組成依存性を示す．水素付加反応活性は，Volcano タイプの組成依存性を示し，Ru40%付近で最大となることが明らかとなった．

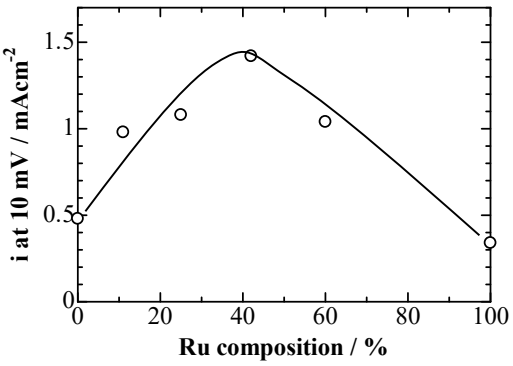


Fig. 2 A volcano-shape dependence of the TOL hydrogenation activity at Pt-Ru electrodes on Ru composition.

本研究は，JSPS 科研費(16K06853)並びに富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター一般共同研究(HRC2018-03)の助成のもと行われた．

(1) E. Bewson, Th. Haueter, P. Hottinger, F. Von Roth, G. W. H. Scherer, and Th. H. Schucan, *Int. J. Hydrog. Energy* **23**, 905 (1998).
(2) S. Mitsushima, Y. Takakuwa, K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, Y. Kohno, K. Matsuzawa, Z. Awaludin, A. Kato, and Y. Nishiki, *Electrocatalysis* **7**, 127 (2016).
(3) M. Wakisaka and M. Kunitake, *Electrochem. Commun.* **64**, 5 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M07

共有結合性有機構造体からなる局部電池触媒による窒素酸化物の選択的還元反応

○建部友実[1]，原田隆史[1]，岩瀬和至[2]，神谷和秀[1,3]，中西周次[1]（大阪大[1]，東京大[2]，JST さきがけ[3]）

Selective Nitrogen Oxides Reduction on Local-cell Catalysts using Metal Doped Covalent Triazine Frameworks.
Tomomi Tatebe,[1] Takashi Harada,[1] Kazuyuki Iwase,[2] Kazuhide Kamiya,[1,3] and Shuji Nakanishi[1],
(Osaka Univ.[1], Univ. of Tokyo[2], JST PRESTO[3])

1．目的

同一の導電性基板上の電子移動を介して空間的に離れた場所で酸化および還元反応が結合して進行する系を局部電池といい、古くから金属腐食がその例として知られている．この局部電池系を、任意の酸化還元反応の組合せで構築できれば、それは物質変換のための触媒材料（局部電池触媒）として機能し得る．この系の実現のためには酸化もしくは還元反応のみに活性を有する半反応触媒（電極触媒）が必要となる．この反応選択性を示す半反応触媒として、金属担持共有結合性トリアジン構造体(M-CTF, Fig. 1(a))は好適である．

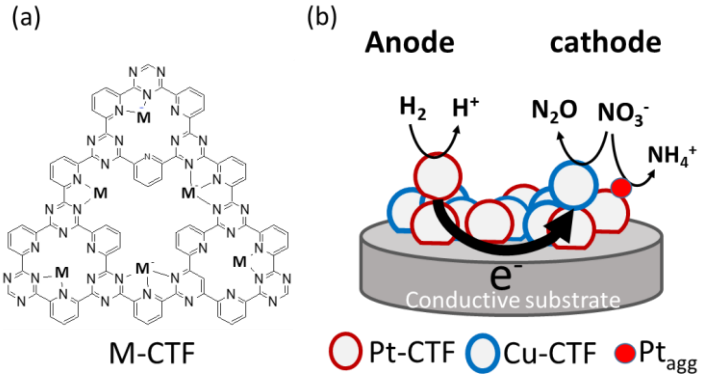


Fig. 1 Schematic images of (a) metal-doped CTF and (b) local-cell catalysts for the selective reduction of NO_3^- to N_2O

我々の研究室では、白金を担持した Pt-CTF が水素酸化反応に活性をもつ一方で硝酸還元反応に不活性であることを見出している[1]．その一方、銅を担持した Cu-CTF は水素酸化には不活性であるが、硝酸還元反応において選択的に亜酸化窒素(N_2O)を生成することを明らかにしている[2]．そこで本研究では Pt-CTF を酸化反応サイト、Cu-CTF を還元反応サイトとして用いた局部電池触媒(Fig. 1(b))を構築し、水素酸化による硝酸還元反応を駆動させた[3]。また Pt-CTF と Cu-CTF の担持比を変えることで、反応機構の詳細についても検討した．

2．実験

Pt-CTF および Cu-CTF は既報に従い合成した[1,2]．これら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．還元反応活性は水素ガスを飽和させた 0.1 M $HClO_4$ 水溶液に ^{15}N で標識された硝酸ナトリウムを 0.1 M となるように加えた溶液を用いて評価した．生成物の定量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法を用いた．

3．結果および考察

Fig. 2 に、(a) Cu-CTF、(b) Pt-CTF、および(c)-(e) Pt-CTF/Cu-CTF の各触媒における硝酸還元反応の生成物の定量結果を示す．Pt-CTF/Cu-CTF では、Cu-CTF のみもしくは Pt-CTF のみの場合と比較して、数十倍もの N_2O が生成した．これは Fig. 1(b)に示す局部電池反応が進行したことを意味している．さらに Pt-CTF/Cu-CTF において Cu-CTF が少ない(d)では N_2O が減少し、アンモニウムイオン(NH_4^+)が増加した(Fig. 2(c),(d))．これは Pt-CTF に含まれるわずかな Pt の凝集体(Pt_{agg})上で硝酸が NH_4^+ へと還元されたためであると考えられる(Fig. 1(b))．また Pt-CTF の担持量を減らさせた場合には、生成物の全量が大幅に減少しており(Fig. 2(c),(d))、これは Pt-CTF における水素酸化反応が局部電池反応における律速になっていることを示唆している．

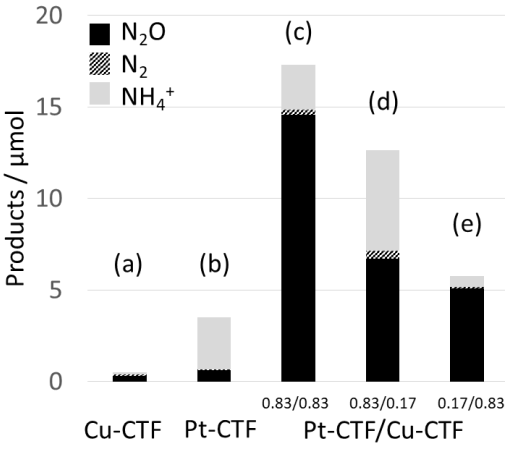


Fig. 2 Products of NO^{3-} reduction on (a) Cu-CTF, (b) Pt-CTF and (c) 0.83/0.83 (d) 0.83/0.17 (e)0.17/0.83 of Pt-CTF(mg)/Cu-CTF(mg). Reaction time: 48 h, NO_3^- concentration: 0.1 M

1) R. Kamai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 13184 (2016)
2) T. Yoshioka *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 15729 (2016)
3) K. Kamiya, **T. Tatebe** *et al.*, *ACS catal.* **8**, 2693 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M08

Au(111)電極上におけるビオロゲン末端アルキルチオールの単独及び二成分単分子膜の挙動解析

○豊原 将己，相樂 隆正（長崎大院工）

Behavior of a Viologen-Terminated Alkanethiol Self-Assembled Monolayer and Two-Component Monolayer on an Au(111) Electrode

Masaki Toyohara, Takamasa Sagara (Nagasaki Univ.)

１．目的

金属基板上に酸化還元活性中心をもつアルキルチオールを修飾して形成した自己集合単分子膜(self-assembled monolayer: SAM)は、酸化還元プラットフォームとして幅広く応用できる。SAM 中の酸化還元活性中心と溶液中イオン種との相互作用は、電位制御できるため、多彩なセンシング機能が発現する。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、①ビオロゲン酸化体と還元体へのアニオンバインディング平衡定数の比がアニオンのソフトネスに強く依存すること[1]、②アニオン性界面活性剤との複合膜が生成すること[2]を見出だした。一方、溶液側末端にビオロゲンを配置した VT-SAM の研究例はあるが、溶液種との相互作用に対する活性中心のミクロ環境の影響を検討した例はない。

本研究では、単結晶金表面上でビオロゲンサイトを SAM の溶液側末端に配置し、異なる誘電率環境に置く効果と、長鎖アルカンチオールによる VT の希釈でビオロゲンサイト周辺を疎水性化かつ低誘電率化した効果について明らかにすることを目的とし、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。そのため、Au(111)電極上に *N*-methyl-*N*'-mercaptodecyl-4,4'-bipyridinium dibromide (C1VC10SH)を修飾した単独 VT-SAM と、アルカンチオールとの二成分 VT-SAM を電気化学測定により検討した。

２．実験

Au(111)電極を C1VC10SH(Fig. 1:上段)/メタノール溶液に 24 時間室温で浸漬して SAM を作製した。参照極に Ag/AgCl sat'd KCl、対極に Au wire を用いて様々な電解質溶液中で電気化学測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、Au(111)電極に修飾した C1VC10SH-SAM のサイクリックボルタモグラム(CV)の 4 つの電解質(KF, KCl, KBr, $KClO_4$)水溶液中で測定した結果を示す。多結晶金電極では VT-SAM の式量電位($E^{0'}$)がアニオンのソフトネスに依存しなかった。一方で、Au(111)電極上での $E^{0'}$は、アニオンのソフトネスの序列に依存してネガティブ側へシフトした。KBr 水溶液では、0.0 V に Br^-の吸脱着応答が確認され、Br^-が SAM 内を溶液から電極表面までの間で動けることがわかった。しかし、表面再構成を伴う鋭いピークはなく、Br^-が二次元相を形成しうるだけの Au 露出面の広がりがないことが分かった。単結晶・多結晶のどちらの金電極においても VT-SAM の吸着量は $1.50\pm0.75\times10^{-10}$ mol/cm^2 程度であった。Fig. 2 に、Au(111)電極または多結晶金電極上に C1VC10SH を修飾した SAM のエレクトロリフレクタンス(ER)スペクトルを示す。修飾する電極が異なっても、VT-SAM 中の還元体のほとんどがダイマーを形成することが分かった(吸収極大: monomer = 603 nm, dimer = 537 nm)。

C1VC10SH + アルカンチオール($CH_3(CH_2)_nSH$: n = 9, 15, 19)の二成分 SAM におけるビオロゲン周辺の誘電率環境の変化に伴う動的挙動を現在進めている。

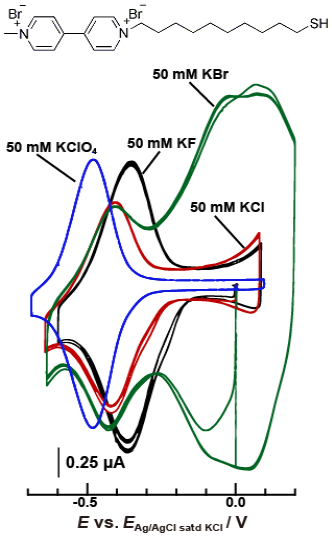


Fig. 1. CVs of C1VC10SH-SAM modified on an Au(111) electrode (0.253 cm^2) in four electrolytes at v = 50 mV s^{-1}.

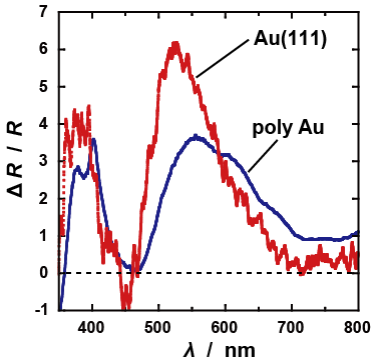


Fig. 2. Real-part ER spectrum of C1VC10SH on Au(111) (red) in 50 mM $KClO_4$. and poly-Au electrode (blue) in 50 mM KF.

【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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション10（一般講演9）

2018年9月26日(水) 09:30 ～ 10:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[2N01] 走査型電気化学セル顕微鏡を使用した単結晶ダイヤモンドの電気化学イメージング

○安藤 智洋[1]、浅井 開[2]、栄長 泰明[2]、周 緑殊[1,3]、福間 剛士[1,3]、高橋 康史[1,3] （1. 金沢大学理工研究域電子情報学系、2. 慶応義塾大学理工学部、3. 金沢大学ナノ生命科学研究所）

09:30 ～ 09:45

[2N02] イリジウム錯体を用いた電気化学発光素子の作製

○村上 拓也[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

2N01

走査型電気化学セル顕微鏡を使用した単結晶ダイヤモンドの電気化学イメージング

○安藤智洋[1]，浅井開[2]，栄長泰明[2]，周縁殊[1,3]，福間剛士[1,3]，高橋康史[1,3]（金沢理工研究域電子情報学系[1]，慶応義塾大学理工学部[2]，金沢大学ナノ生命科学研究所[3]）

Electrochemical imaging of single crystal diamond using scanning electrochemical cell microscope
Tomohiro Ando,[1] Kai Asai,[2]Yasuaki Einaga[2], Yuanshu Zhou,[1,3] Takeshi Fukuma[1,3] and Yasufumi Takahashi[1,3] (Division of Electrical Engineering and Computer Science, Kanazawa Univ,[1] Department of chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio Univ,[2] Nano Life Science Institute Kanazawa Univ.[3])

１．目的

ホウ素をドープされたダイヤモンドは、広い電位窓をもつことやバックグラウンド電流が小さいことなどの理由から、電気化学分析に利用されている。[1] ダイヤモンドの面方位には主に(100)面と(111)面が存在する。ホウ素の取り込まれる量が各面方位において異なることから、電気化学的特性に違いが生じるという報告がある。しかし、これまでの報告では、凹凸のため単結晶の計測が困難なため研磨した多結晶ダイヤモンドを用いた計測や、別々の単結晶ダイヤモンドでの比較が行われてきた。[2,3] 本研究では、サブマイクロスケールの形状計測と局所的な電気化学特性の評価を同時に行うことのできる走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)を用いて、(100)面と(111)面を有する単一の単結晶ダイヤモンドにおける、面方位の電気化学特性をより厳密に比較検討する。

２．実験

BDD 電極は単結晶シリコン基板上にマイクロ波プラズマ CVD 法で成長させ、作製した。走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)は、プローブにガラス管の先を尖らせ、電解液と参照極を充填したナノピペットを用いた。[4] ナノピペットは先端の直径が約 110 nm のものを使用し、電解液には 0.1 M の KCl 溶液に 4 mM のフェロシアン化カリウム($K_4[Fe(CN)_6]$)と塩化ヘキサアンミンルテニウム($Ru(NH_3)_6Cl_3$)を電気化学メディエータとして溶解させた二種類を使用した。また、参照極には Ag/AgCl 線を使用した。SECCM のイメージングでは、各計測点でサイクリックボルタンメトリー(CV)を計測し、その半波電位をプロットすることで、方位依存的な反応性の違いを評価した。

３．結果および考察

$K_4[Fe(CN)_6]$と $Ru(NH_3)_6Cl_3$ をメディエータに用いた SECCM の形状イメージと半波電位イメージを図 1(a), (b)および図 2(a), (b)に示す。各電気化学メディエータにおいて、半波電位の違いを可視化でき、(111)面が(100)面より反応性が高いことが確認できた。また、内圏型電子移動の $K_4[Fe(CN)_6]$での半波電位の差が外圏型電子移動の $Ru(NH_3)_6Cl_3$ での差より大きいというこれまでの報告とも一致する。このことより、SECCM は、単一の単結晶ダイヤモンドの方位依存的な反応性の評価に有効であることが示された。

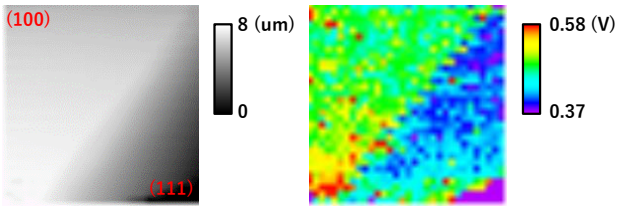


図 1 $K_4[Fe(CN)_6]$で計測した
(a) 形状図(6×6 um) (b) 半波電位分布図

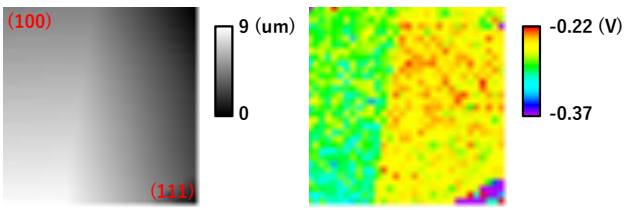


図 2 $Ru(NH_3)_6Cl_3$ で計測した
(a) 形状図(6×6 um) (b)半波電位分布図

(1) Yasuaki Einaga, John S. Foord and Greg M. Swain, *MRS Bulletin*, 525, 535 (2014).
(2) Tekshi Kondo et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (6) E179-E184 (2002)
(3) Hollie V. Patten et al, *Jounal of the American Chemical Society*, 84, 5427-5432 (2012)
(4) Yasufumi Takahashi et al, *Nature Communication*, 5450 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2N02

イリジウム錯体を用いた電気化学発光素子の作製

○村上拓也，青木　純 (名工大院工)

Fabrication of Light Emitting Electrochemical Cells using Iridium Complex

Takuya Murakami, Atsushi Aoki (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

電気化学発光素子(LEC)は、イオン性遷移金属錯体が発光層に用いられ、電荷注入が電気二重層を介して行われ、エネルギー障壁に依存しない低電圧発光が可能な発光デバイスである。発光材料にイリジウム錯体を用いた LEC は、配位子との組み合わせにより青色から赤色まで多彩な発光色が可能である反面、電圧を印加してから発光に至るまでの時間(応答時間)が長いことが課題である。これは錯体の価数が 1 価であるためイオン伝導度が低く、電圧印加から電気二重層の形成までに時間がかかってしまうためである。本研究では黄色のイリジウム錯体である $Ir(ppy)_2(bpy)(TFSI)$を合成し、発光層にイオン液体 $EMIM^+TFSI^-$を添加して LEC を作製することで、応答時間の短縮を図った。

２．実験

パターン化 ITO 基板(陽極)上に、発光層溶液を 1000 rpm で 240 秒スピンコートした。その上に銀(陰極)を真空加熱蒸着により 100 nm 蒸着し、LEC を作製した。発光層溶液は次に示す濃度の $Ir(ppy)_2(bpy)(TFSI)$ +6.25 wt% PMMA を脱水アセトニトリルに溶解し、イオン液体を (1)40 mg/mL+5 wt% $EMIM^+TFSI^-$、(2)50 mg/mL +10 wt% $EMIM^+TFSI^-$添加した 2 種類を用いた。作製した LEC に対して 1 mA の定電流測定(上限電圧 4.5 V)を行い、電圧・輝度・応答時間について評価した。また、表面粗さ計を用いて発光層の膜厚測定も行った。

３．結果および考察

各素子に対する時間－電圧測定、時間－輝度測定の結果をそれぞれ Fig.1,2 に示す。Fig.1 より素子(1)では電流印加から約 10 分で電圧が上限電圧から低下し電気二重層の形成が完了したと考えられ、素子(2)では電流印加から約 2 分で同様の傾向がみられた。また Fig.2 より素子(2)の方が輝度の立ち上がりが早く、イオン液体の添加割合が 2 倍になることで応答時間は 263.2±29.8 秒→93.0±20.0 秒と短縮できた。各素子の発光層の膜厚測定を行った結果、それぞれ(1)69±12 nm、(2)135±12 nm であることが分かった。素子(2)は Ir 錯体の濃度が大きく溶液の粘度が大きいため、スピンコートした際に厚く成膜されたと考える。膜厚が厚いほど膜抵抗は大きくなり応答時間が長くなることも考えられたが、素子(2)の方がイオン液体の添加量が多く応答時間は素子(1)と比較して短くなるという結果になった。このことから、イオン液体の添加量を増加させたことで、発光層のイオン伝導度は向上し電気二重層が早く形成され、応答時間は短縮されたことが分かる。今後イオン液体の添加量をさらに増加させれば、応答時間のさらなる短縮が可能であると考える。

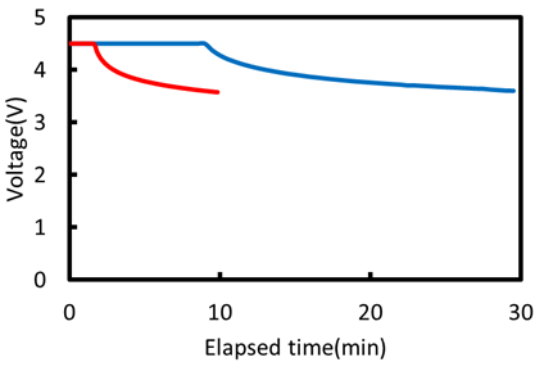


Fig.1.Plots of voltage vs. elapsed time

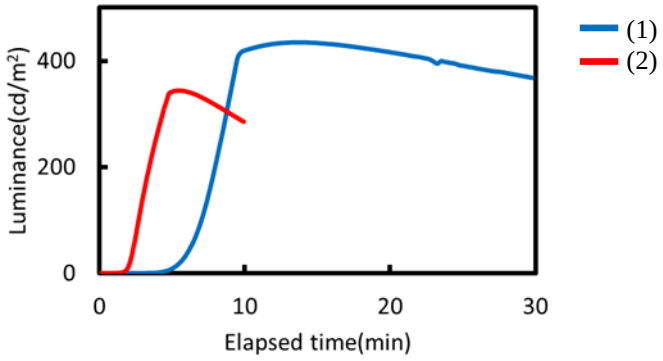


Fig.2.Plots of luminance vs. elapsed time

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション11（一般講演10）

2018年9月26日(水) 10:00 ～ 11:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[2N03] $Li_{10}GeP_2S_{12}$を電解質に用いた $LiCoO_2$のサイクリックボルタモグラム測定

○調 佳祐[1]、北村 房男[1]、山田 悠斗[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、菅野 了次[1] （1. 東京工業大学）

10:00 ～ 10:15

[2N04] ルテニウム錯体を用いた電気化学発光素子の電荷注入バランス改善による電流効率
の向上

○田中 曙[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

10:15 ～ 10:30

[2N05] ITO電極への Ag電解メッキと電解溶出を利用した調光ミラーとデバイス化の検討

○伊藤 暉[1]、青木 純[1]、渡邉 茂樹[2] （1. 名工大院工、2. トヨタ紡織㈱）

10:30 ～ 10:45

[2N06] 走査プローブ顕微鏡用 SICM/白金デュアルプローブの作成

○山田 弘[1]、岩木 崇[1]、片山 海渡[1]、安永 健治[1] （1. 防衛大学校）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2N03

$Li_{10}GeP_2S_{12}$ を電解質に用いた $LiCoO_2$ のサイクリックボルタモグラム測定

○調 佳祐，北村 房男，山田 悠斗，鈴木 耕太，平山 雅章，菅野 了次（東京工業大）

Cyclic voltammetric study of $LiCoO_2$ using $Li_{10}GeP_2S_{12}$ as a solid electrolyte

Keisuke Shirabe, Fusao Kitamura, Yuto Yamada, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, and Ryoji Kanno
(Tokyo Institute of Technology)

１．目的

近年、従来のリチウムイオン電池の有機電解液を固体の電解質に置き換えた全固体リチウムイオン電池が注目を浴びている。この電池は高いエネルギー密度や安全性を持つことから、将来電気自動車への搭載が期待されている。しかし全固体電池には液系とは異なる様々な抵抗が存在し、特に正極と固体電解質界面における電荷移動抵抗は大きく、電池反応のネックになっている。また、界面で反応が起きて新たな層が形成されるとこの抵抗値が更に大きくなってしまう。したがって電池の界面状態を知り、その影響を調べることは電池の性能を高める上で重要である。一方、全固体系は、電解質中でイオン伝導を担うのはリチウムイオン（Li^+）のみであることなど、従来の液系電池とは大きく事情が異なるため、従来の解析法がそのまま適用できるかどうかは不明である。しかしながら今後、全固体系において基礎的な電気化学測定を実施するニーズはますます増えてくるものと思われる。そこで本研究では、超イオン伝導体 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)[1] を固体電解質に用いた全固体電池に対してサイクリックボルタンメトリーを適用し、正極材料に用いられる $LiCoO_2$ の電気化学的挙動をモニターした結果について報告する。

２．実験

正極合材として $LiCoO_2$ と LGPS を 7:3 の割合で混合したものを用い、固体電解質には LGPS、負極にはインジウムリチウム（In-Li）合金を使用した。それらを集電体で挟み、一定の圧力をかけてステンレス製の容器に密閉することでハーフセルを作製した。また正極合材の重量を変えた電池も作製した。これらの電池の電気化学特性を調べるために、定電流定電圧充電法による充放電試験、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリーを実施した。ポテンショスタットを２極モードで使用し、負極に対して正極に電位印加を行った。測定はすべて室温（25±1℃）下で行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、種々の掃引速度で得られたボルタモグラムを示す。3.3 V を中心として一対のメインピーク（$LiCoO_2$ の二相共存反応）が、また不明瞭ではあるが、それよりも正側に order-disorder プロセス、および六方晶と単斜晶間の相転移に基づく電流ピークが認められる。図からもわかるように、反応を明瞭に観察するためには非常に遅い掃引速度を用いることが必要であった。また、充放電を繰り返すとともに、ＣＶの形状が変化していく様子が観察された。本測定では二電極方式を用いているため、観測対象とする正極の反応に対して負極が影響を及ぼす可能性も懸念される。しかし、両極の容量比を適切にコントロールすることで、より信頼性の高い測定を実現できるものと考えている。

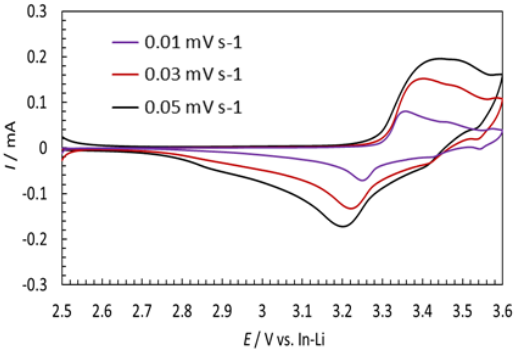


Fig. 1 Cyclic voltammograms of In-Li | LGPS | $LiCoO_2$ cell measured with various sweep rates.

(1) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nat. Energy* **1**, 16030 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2N04

ルテニウム錯体を用いた電気化学発光素子の電荷注入バランス改善による電流効率の向上

○田中　曙，青木　純（名工大院工）

Enhancement of Current Efficiency by Improvement on Balance of Charge Injection on Light Emitting Electrochemical Cells using Ruthenium Complex

Akebono Tanaka, Atsushi Aoki (Nagoya Inst. of Tech)

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、簡素な作成プロセスなどの特長から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 の研究を行ってきた。しかし、1.1 mA 以下の定電流では発光がみられなかった。これは、発光層内の陽イオン $Ru(bpy)_3^{2+}$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、電子注入層 LiF, ホール輸送層 PEDOT:PSS, MoO_3 の追加により電子とホールの注入バランスを制御し、LEC の電流効率の向上を狙った。

２．実験

パターニングした ITO 基板（陽極）上に、発光層溶液（$Ru(bpy)_3^{2+}$ 30 mg+PMMA 1.9 mg/脱水アセトニトリル 0.75 mL）を 1000 rpm, 240 秒でスピンコートした。その上に、銀（陰極）を真空加熱蒸着により 100 nm 成膜し、標準 LEC を作製した。加えて、(1)発光層と銀の間に 0.5 nm の LiF を真空加熱蒸着により成膜した素子、(2) ITO と発光層の間に 1, 10 nm の MoO_3 を真空加熱蒸着により成膜後(1)と同様に LiF を成膜した素子、(3)ITO と発光層の間に 0.35 wt%PEDOT:PSS 水溶液を 3600 rpm, 60 秒スピンコートで成膜し、10^0 Pa オーダーの真空下で 140℃, 2 時間乾燥後、(1)と同様に LiF を成膜した素子、の 3 種類を作製した。その後、各素子について 0.01～3 mA の定電流測定(180 秒間、上限電圧 3.5 V)を行い、電圧・輝度・電流効率について評価した。

３．結果および考察

Fig.1, 2 に(1), (2)の素子の 3 mA における 180 秒間の電圧・輝度の変化をそれぞれ示す。これらの結果から、MoO_3 を成膜した素子は電圧が高く、輝度が低くなり LEC としてほぼ機能していないことがわかる。この結果から、MoO_3 は $Ru(bpy)_3(TFSI)_2$ 錯体 LEC のホール注入材料として機能せず、抵抗になってしまうことが考えられる。また(1), (3)の素子、および標準 LEC の電流ごとの電流効率を Fig.3 に示す。これより、LiF を追加することにより最大 3.2 cd/A まで電流効率が向上すること、PEDOT:PSS を成膜すると逆に電流効率は最大 1.1 cd/A まで低下することがわかる。これは電子注入層の成膜により注入バランスは大幅に改善されるが、さらにホール輸送層を成膜すると、電荷の注入バランスがホール側により大きく偏ってしまうためだと考えられる。この結果から、更なる注入バランスの改善のためには電子注入材料の改善が必要であることがわかった。

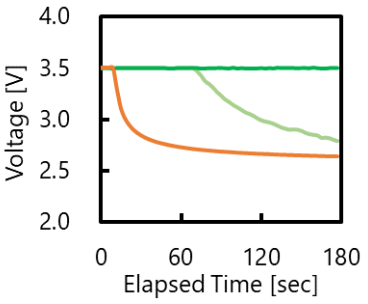


Fig.1. Plots of Voltage as Time on Device (1), (2) (at 3 mA)

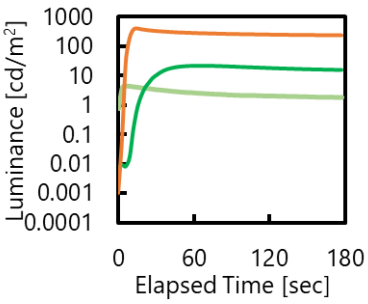


Fig.2. Plots of Luminance as Time on Device (1), (2) (at 3 mA)

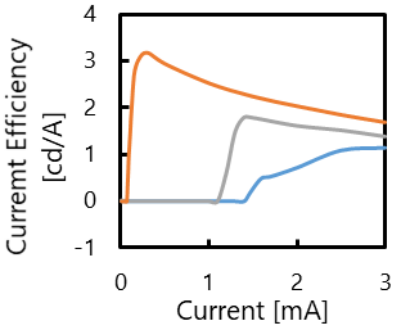
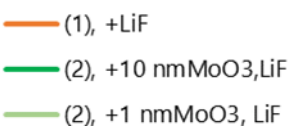
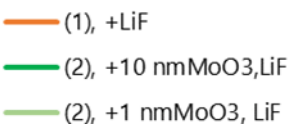
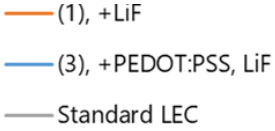


Fig.3. Plots of Current Efficiency as Current on Device (1), (3)







Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2N05

ITO 電極への Ag 電解メッキと電解溶出を利用した調光ミラーとデバイス化の検討

○伊藤　暉[1]，青木　純[1]，渡邉茂樹[2]（名工大院工[1]，トヨタ紡織㈱[2]）

Study of Photochromatic Mirror and its device by Electroplating and Electrodissolution of Ag on the ITO electrode

Akira Ito,[1] Atsushi Aoki,[1] and Shigeki Watanabe[2] (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状態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。これまで 2-ヒドロキシピリジンを 0.4M 添加した浴(2-HP 浴)において 0.2M Ag イオン錯体を用いることで、鏡面と透明ガラスを可逆的に切り替えられるかどうか Pd ナノ微粒子膜を形成した ITO 上で行った。2-HP 浴では電解メッキによる鏡面形成は行えたが、電解溶出による透明化はできなかった。そこで、2-HP の代わりにクエン酸 0.08M を用いた浴[2]を新たに調製し、サイクリックボルタンメトリー、クロノポテンショメトリー、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 にクエン酸の濃度が 0.04M から 0.12M で-4mA/cm^2 の定電流を 5s 印加した場合のクロノポテンショグラムを示す。各電解時間で-0.3V vs Ag/Ag$^+$付近の過電圧において 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 には各濃度のクエン酸浴で電解還元して形成した Ag メッキ膜とその基板の透過率を示す。クエン酸濃度が 0.04M のみ透過率が 30%程度であり、0.06M から 0.12M では透過率がいずれも 20%程度となり、有意な差が見られない。このことから、0.06M から 0.12M では不透過な鏡面 Ag メッキ膜を得るのに必要な電解時間は変わらないということが示唆される。Fig.3 にはクエン酸濃度が 0.08M で-4mA/cm^2 の定電流を 20s 印加して形成した鏡面 Ag メッキ膜と、この鏡面に 1mA/cm^2 の定電流を 80s 印加して電解溶出させて透明なガラス状態に戻したものの光学写真を示す。この電解条件で形成した鏡面の透過率は 1%であった。この鏡面を電解溶出させた透明なガラスの透過率は 70%程度であり、高い透過率を得られることが確認された。これらの結果から、0.08M クエン酸浴は調光ミラーに用いる浴として十分な性能を持っており、現在、この浴を用いたデバイスについて検討中である。

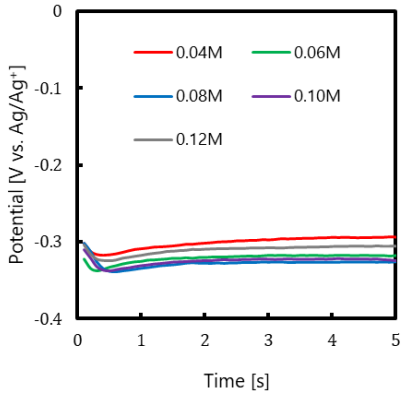


Fig1. Electroplating of Ag films.

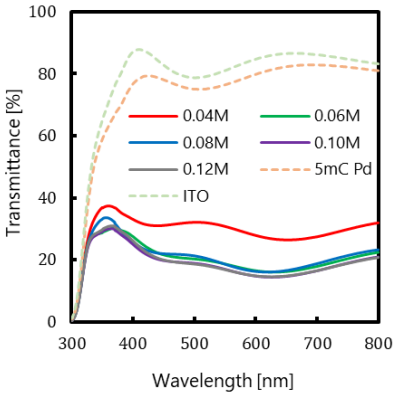


Fig2. Transmittance of Ag films.

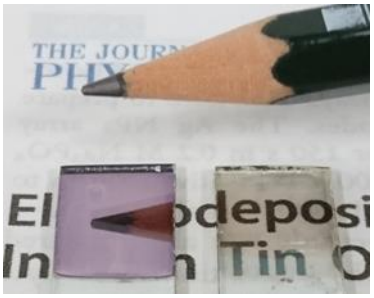


Fig3. Photograph of electroplated Ag film on ITO electrode(left) and ITO electrode after electrodissolution(right).

参考文献
(1) S.Araki, K.Nakamura, K.Kobayashi, A.Tsuboi and N.Kobayashi, *Adv.Mater.*, 24, OP122(2012).
(2) Q.Wu, P.Diao, J.Sun, T.Jin, D. Xu, and M. Xiang, J.*Phys.Chem*. C, 119, 20709(2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2N06

走査プローブ顕微鏡用 SICM/白金デュアルプローブの作成

○山田　弘，岩木 崇，片山 海渡，安永 健治（防衛大）

Fabrication of a SICM/Pt-Dual Probe for constant-distance SECM

Hiroshi Yamada, Takashi Iwaki, Kaito Katayama and Kenji Yasunaga (National Defense Academy)

１．目的

走査電気化学顕微鏡(SECM)において，シアフォースやイオンコンダクタンス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．また，細胞等の呼吸活性を評価する場合には，酸素流束のイメージングが必要である．単一細胞の呼吸活性をイメージングするためには，ナノメートルオーダーの白金電極を作成することが必要である．我々は，θ型ガラス管を用い，一方のバレルをイオンコンダクタンス用，他方を白金微小電極としたデュアルプローブを作成した．

２．実験

外形 1.5 mmの石英管あるいは 1.2 mmの θ 型石英管(QT120-90-7.5, Sutter 社)をプーラー(P-2000, Sutter 社)により先端外径が 0.1~0.5 μm 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 2 mm 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 4×10^3 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両側バレルにポリジメチルシロキンサン(PDMS)熱分解生成物(p-PDMS)が詰まった微小キャピラリを得た．デュアル電極を作成する場合には，片側バレルの後端部を光硬化性接着剤で封止した後，石英管に挿入し，1.5～2×10^5 Pa となるようブタンガスを微小キャピラリに導入した．石英管内を水素で満たしたのち，ガスバーナーで先端部分を加熱し，片側のバレルのみ炭素を析出させた．作成した電極を 5.0 mM H_2PtCl_6/0.1 M HCl 溶液内で白金メッキした．カーボンを析出させていないバレルには 0.14 M NaCl 水溶液を入れた後，Ag/AgCl 電極を挿入し，SICM 用電極とし，1.0 mM フェロセニルメチルトリメチルアンモニウム(FA^+)水溶液中でサイクリックボルタモグラム(CV)を行った．測定後の電極の先端は SEM (JCM-6000, 日本電子社)で観察した．

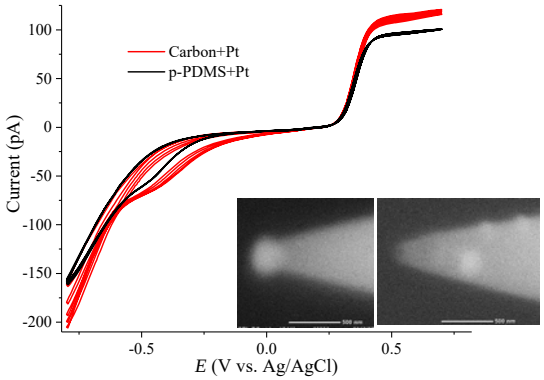


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a Pt-plated carbon(red) and Pt-plated p-PDMS carbon (black) electrodes in a 1.0 mM FA^+/0.14 M NaCl solution. Inset: SEM images of the Pt-plated carbon(left) and the Pt-plated p-PDMS carbon (right) electrodes after the measurement.

３．結果および考察

p-PDMS を先端に詰めずに作成したカーボン電極(赤線)および p-PDMS カーボン電極(黒線)に白金メッキを行った後，1.0 mM FA^+溶液中で測定した CV および電極の SEM 像を Fig. 1 に示す．カーボン電極に白金をメッキすると先端に球状に析出するが(Fig. 1 挿入図左)，p-PDMS にカーボンを析出させた後，白金メッキを行うと先端側面に白金が析出すると考えられる(挿入図右)． θ 型キャピラリを用いて作成した p-PDMS カーボン電極(赤線)，白金メッキ後(黒線)の 1.0 mM FA^+溶液中で測定した CV および電極の SEM 像を Fig. 2 に示す．白金を析出させることにより，FA^+の酸化電流はカーボン電極より増加し，還元側では，酸素還元による電流が観測された．また，NaCl 水溶液を入れたバレル側(SICM 側)での電流電位曲線はほぼ直線を示した．SICM 側の先端にも p-PDMS が詰まっているが，多孔質で十分大きいイオン伝導性を有しているのが確認できた．SEM 像での上側が SICM 側のバレル，下が白金を析出させたバレルである．先端部分に大きい白金結晶は析出していないにもかかわらず，析出前に比べ大きい電流の増加が観測されていることから，側面に析出していると考えられる．

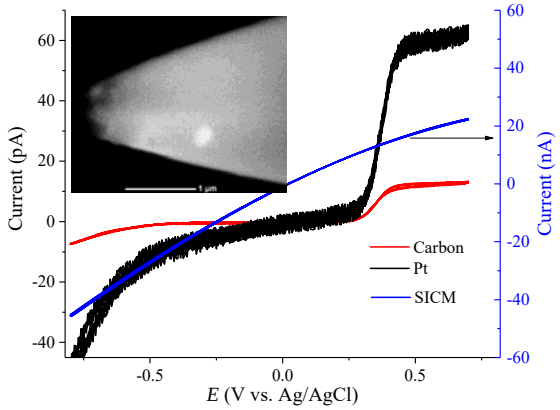


Fig. 2 Cyclic voltammograms of a p-PDMS carbon (red), Pt-plated (red) and SICM barrel electrodes. Inset: SEM image of a SICM/Pt-dual electrode after the measurement.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション12（特別講演2）

2018年9月26日(水) 11:00 ～ 11:30 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[2N07] 陽極酸化処理した Zn電極の CO_2電解還元における生成物選択性

○高辻 義行[1]、森本 将行[1]、春山 哲也[1] （1. 九州工業大学大学院　生命体工学研究科）

11:00 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2N07

陽極酸化処理した Zn 電極の CO_2 電解還元における生成物選択性

○高辻義行[1]，森本将行[1]，春山哲也[1]（九工大院生命体工[1]）

Production selectivity of CO_2 electrochemical reduction on anodized Zn electrode

Yoshiyuki Takatsuji,[1] Masayuki Morimoto,[1] and Tetsuya Haruyama[1]
(Kyutech Graduate School of Life Science and Systems Engineering[1])

１．目的

世界各地で記録的な猛暑が広がっており，世界気象機関は「温暖化ガスの増加による長期的な地球温暖の傾向と関係している」と分析した．地球温暖化は人類にとって無視できない問題となっており，温室効果ガスの排出量抑制および削減を進めなければならない．特に温室効果ガス排出量の大部分を占める二酸化炭素（CO_2）は排出量抑制および削減の最も重要なターゲットである．CO_2 は非常に安定な物質だが，還元することで一酸化炭素やメタンなどの炭化水素類およびアルコール類のような工業的有用物質へ変換することが可能であり，温室効果ガスの削減だけでなく，資源化することができる．再生可能エネルギーや余剰な熱エネルギーおよび電気エネルギーを使って CO_2 を還元するために，様々な研究が行われている．その中で我々は，金属触媒電極を使い，電気化学的に CO_2 を還元することで有用物質へ変換することを試みている．金属種によって，CO_2 電解還元の主生成物が異なることは，多くの研究によって明らかにされてきた．その金属種の中で，本研究では亜鉛に着目した．亜鉛は，埋蔵量も豊富でありながら，金や銀と同様に CO_2 電解還元の主生成物として一酸化炭素（CO）を生成することが知られている．また，水素発生の過電圧も大きいことから選択的に CO を生成することが期待されている．本報告では，亜鉛を陽極酸化することにより，表面改質を行った．陽極酸化の条件を変化させることにより，異なる表面改質を行うことに成功した．また，これらの調整した亜鉛電極は全く異なった CO_2 電解還元の生成物選択性を示し，この生成物選択性の要因を明らかにするため，電極の表面分析や電気化学特性解析により考察した．

２．実験

亜鉛電極の陽極酸化

①亜鉛電極を 0.5 M NaOH 水溶液において 20 mA/cm^2, 7 分間陽極酸化処理を行い，ZnO/Zn 電極を調製した．その後，CO_2 溶存 0.1 M $KHCO_3$ 中で還元処理を行い，陽極酸化亜鉛電極を調整した．

②4M lactic acid, 10%KCl となるように溶液調製し，亜鉛電極を各定電圧で一定時間，陽極酸化を行った．

調製した電極は，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．

CO_2 電解還元の生成物分析

アノード・カソードをイオン交換膜で隔てた三電極系 H 型セルを用いて，作用極・参照極・対極は，それぞれ調製した亜鉛触媒電極・Ag/AgCl・Pt 板により，CO_2 電解還元を行った．0.1M $KHCO_3$ 水溶液に CO_2 を十分に溶存させ，30 分間 CO_2 電解還元を行い，バリア放電ガスクロマトグラフィーにより気相成分を，陰イオンクロマトグラフィーにより液相成分を分析した．各分析結果の生成物量と反応電子数から，CO_2 電解還元反応のファラデー効率を計算した．

３．結果および考察

①の NaOH 陽極酸化により調製した亜鉛電極は，多角形の微細な粒子が積層した構造の多孔質化亜鉛電極であることが SEM 観察から明らかとなった．また，XPS・XRD 分析から ZnO は還元され，多孔質化した亜鉛であることが示された．CO_2 電解還元を行ったところ，低印加電圧で非常に優れた CO_2 電解還元特性を示し，CO のファラデー効率が 80%以上を達成し，未処理の亜鉛電極と比べて 2 倍の CO 選択性を示した．

②に Lactic acid により調製した亜鉛電極は，大きな電圧により陽極酸化するほど，表面のエッジが消え，平滑になることが SEM 観察から明らかとなった．また，XRD 分析により未処理の亜鉛電極とは異なる結晶面を露出していることが明らかとなった．CO_2 電解還元の結果，低印加電圧の領域では水素発生が主反応となり，高印加電圧にしていくと HCOOH の選択性が高くなっていることが明らかとなった．

これらの結果から，露出結晶面及び表面のエッジ効果が CO_2 電解還元の生成物選択性の向上と過電圧低下に寄与していると考察した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション13（一般講演11）

2018年9月26日(水) 11:30 ～ 12:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[2N08] 無電解めっきによる多層カーボンナノチューブへの銅修飾と機能電極への応用（２）

○越部 翔貴[1]、大川 祐輔[1]、柴 史之[1]（1. 千葉大学）

11:30 ～ 11:45

[2N09] めっき調製した Cu電極の表面形状による CO_2還元特性変化

○龍王 仁[1]、森本 将行[1]、高辻 義行[1]、春山 哲也[1]（1. 九州工業大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2N08

無電解めっきによる多層カーボンナノチューブへの銅修飾と機能電極への応用(2)

○越部 翔貴，柴 史之，大川 祐輔（千葉大学大学院）

Modification of copper on multi-walled carbon nanotubes by electroless plating and application to a functional electrode (2)

Shoki Koshibe, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

１．緒言

多層カーボンナノチューブ(MWCNT)は，特異的な電気的・化学的性質を持ち，広い比表面積と合わせて，様々な反応場として利用することが試みられている．本研究ではこのMWCNTにナノスケールの銅(またはその化合物)を，無電解めっきによって修飾し，さらなる機能化を目指している．前報では，修飾条件の基本検討とその電極の電気化学的挙動について報告した．今回は，修飾した銅ナノ粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)とエネルギー分散型X線分光法(TEM-EDX)で分析をし，固定化した電極の機能性についてさらに検討を行った．

２．実験

【MWCNT 分散液の作製と触媒核の付与】MWCNT の凝集を軽減し，その後の修飾反応への利用も考えて，MWCNT を 80℃の濃硝酸中で酸化処理をした．十分に遠心洗浄した後，2-プロパノール中に超音波分散させた後，Pd^{2+}を吸着させ H_2を通じることで Pd 核を付与した．

【MWCNT への銅修飾】 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$とアスコルビン酸，MWCNT 分散液を含む溶液を，80 ℃の湯浴中で 2 時間加熱し，その後遠心分離で回収，洗浄し，蒸留水中に再分散した．

【MWCNT の電極への固定化と電気化学測定】トリメトキシオクチルシランを用いて疎水化処理を行った ITO 電極($1cm^2$)上に作製した分散液を 50 μL 塗布し，200 ℃，2 h 加熱して固定化した．この電極を用い 1 mol L^{-1}の NaOH 溶液中で，CV 測定を行った．

【その他の測定】MWCNT の状態を TEM と，TEM-EDX で観察，分析を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に，Pd 核付与後に銅を修飾した試料(Cu-MWCNT)の TEM 像を示す．MWCNT 上に直径 10~20 nm の MWCNT 上に微粒子状の修飾物が観察された．TEM-EDX を用いて分析すると銅およびパラジウムが観測された．MWCNT は，銅修飾の有無に関わらず水系の溶媒中で剥離することなく電極へ固定化することができた．Fig. 2 に Cu-MWCNT 固定化電極の NaOH 溶液中での CV 測定の結果を示す．MWCNT のみを固定化した電極に対して，Cu-MWCNT 電極では -0.2 V から 0.5 V 付近にかけて銅の酸化と見られる電流と，-0.5 V から-1.2 V 付近にかけて銅酸化物の還元と見られる電流が確認された．これは繰り返し掃引を行っても観測され，導入された銅(化合物)が MWCNT 上において電極触媒サイトとして機能する可能性が示された．

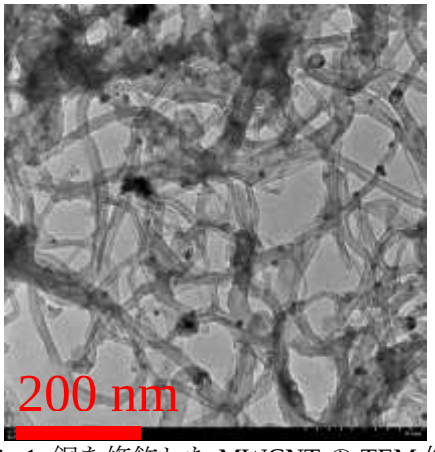


Fig.1 銅を修飾した MWCNT の TEM 像

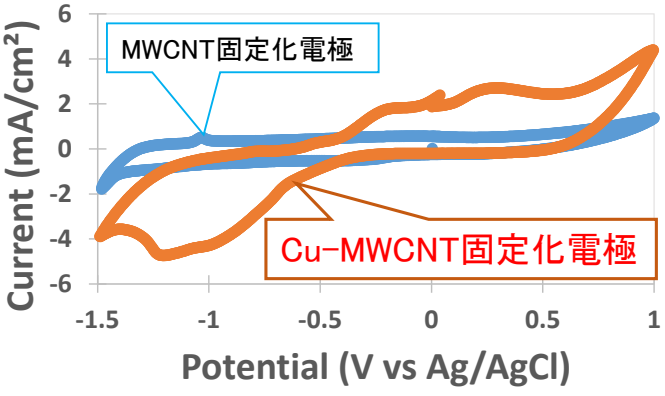


Fig.2 0.1 mol L^{-1} NaOH 溶液中での CV(50 mV/s)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2N09

めっき調製した Cu 電極の表面形状による CO_2 還元特性変化

○龍王　仁[1]，森本将行[1]，高辻義行[1]，春山哲也[1]（九工大[1]）

Changes of CO_2 Reduction Characteristics on the Surface Shapes of the Copper Electrode by Electroplating

Hitoshi Ryuoh,[1] Masayuki Morimoto,[1] Yoshiyuki Takatsuji,[1] and Tetsuya Haruyama[1](Kyusyu Institute of Technology[1])

１．目的

二酸化炭素は酸化還元電位の大きい安定分子であり電気化学的に不活性な物質とされてきた．このことは反応中間種であるアニオンラジカル $CO_2^{\cdot -}$ の還元電位が－1.9 V と大きいことに起因する(1)．本研究では，アルコールや炭化水素が主生成物となる Cu を電極触媒として用いている．Cu 表面ではそれ固有の電子密度から CO_2 反応中間体の吸脱着挙動を示す．他の金属では反応中間体との吸着エネルギーが大きいため CO 被毒によって水素発生が進行する．または，吸着エネルギーが小さいため CO で還元反応がそれ以上進行することなく脱着し CO が主生成物となる(2)．つまり，単金属触媒の中で Cu は唯一，多電子還元（炭化水素生成）が進行し再資源化の触媒電極としても優れている．また，Cu の炭化水素への反応選択性は C_1 生成物である CH_4, C_2 生成物である C_2H_4 の反応選択性が結晶構造または表面形状によって発現することが報告されている．

そこで本研究では，常温・常圧・簡便に金属触媒を調製可能なめっき法で Cu 電極を調製した．加えて，パルスめっきの緩和時間，電流密度を制御し任意の結晶成長させた電極を調製した．Cu の CO_2 還元選択性はミクロな配列である結晶構造，マクロな配列である表面形状の両方を比較し，結晶構造・表面形状と CO_2 還元選択性の発現との関係を考察した．

２．実験

電解めっきによる銅電極触媒は，1.0 M $CuSO_4$，0.6 M H_2SO_4 水溶液をめっき浴とし，二電極系（WE : Cu 電極，CE : Pt 電極）で電解めっきを行い調製した．電流値と緩和時間を変化させることによって，直流めっき：−100 mA/cm^2 で 60 秒間，パルスめっき：2000cycle（1cycle : −100 mA/cm^2 で 150 ミリ秒間，0 mA/cm^2 で X ミリ秒間（X = 100 ~ 1000））の条件でめっきを行った．調製した Cu 電極は SEM, AFM によって表面形状を，XRD で結晶構造の分析を行った．

調製した銅電極触媒による CO_2 電解還元は，ナフィオン膜で分離した 2 室型セルを用いて，CO_2 飽和 0.1 M $KHCO_3$ を電解液とし，三電極系（WE：調製した Cu 電極，CE：Pt 電極，RE：Ag/AgCl（3.3 M KCl）電極）で CO_2 を 5 ml/min でバブリングしながら−1.19 V vs. RHE で定電位電解を行った．本発表ではすべての電位に対して可逆水素電極 (RHE) 基準に変換し表記した．気相成分は電位印加 10 分後から 40 分までガスバックで回収し，ガスクロマトグラフィー（BID）を用いて定量した．液相成分は作用極側セルの溶液を回収し，イオン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

硫酸浴による電解めっきでは，表面形状を有する触媒を調製することができた．調製した銅電極の表面形状を SEM で観察したところ，直流めっきでは樹状成長を，パルスめっき（緩和時間 1000 ms）では沿面析出を確認した．粒状析出を確認した条件では，電析中に電気二重層の銅イオンが減少し，拡散の過電圧が金属析出の過電圧よりも大きくなる．そのため，電気二重層に近い拡散層から銅イオンが優先的に析出し，結晶成長が優先されたと考えられる．一方，沿面析出を確認したパルスめっきの条件では，緩和時間によって電析に消費された電気二重層の銅イオンが拡散層から補充される．このことから核生成が優先され，沿面析出を確認したと考えられる．また，XRD スペクトルから得られた Cu ピーク強度からテクスチャー係数を算出し，メタン・エチレンの生成ファラデー効率との関係性を考察した．この結果から (111)面のテクスチャー係数増加に伴い，メタン選択性が粒状析出では見られたが，表面形状変化に伴うメタン選択性変化の方が大きくファラデー効率が変化した．同様に(200)面のテクスチャー係数増加に伴い，エチレン選択性を沿面性析出で確認したが，表面形状変化に伴うエチレン選択性変化の方が大きくファラデー効率の変化を示した．以上の結果から結晶構造より表面形状がメタン・エチレン選択性に大きく寄与すると考えている．

(1) 井上祥平ら，二酸化炭素－化学・生化学・環境－，p43-44，東京化学同人，1994 年
(2) Kendra P. Kuhl *et al.,* ***J. Am. Chem. Soc.*****, 136**, 14107-14113 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション14（一般講演12）

2018年9月26日(水) 13:00 ～ 14:00 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[2N10] Cu-Co電極を用いた CO_2パルス電解還元

○中田 郁実[1]、高辻 義行[1]、森本 将行[1]、春山 哲也[1] （1. 九州工業大学　）

13:00 ～　13:15

[2N11] ホウ素ドープダイヤモンド電極を用いた CO_2の電解還元における電解質の影響

○冨﨑 真衣[1]、夏井 敬介[1]、池宮 範人[1]、栄長 泰明[1,2] （1. 慶應義塾大学理工学部、2. JST-ACCEL）

13:15 ～　13:30

[2N12] Electrochemical reduction of CO_2 on boron-doped diamond electrodes: boron doping level influence

○徐 静[1]、夏井 敬介[1]、栄長 泰明[1,2] （1. 慶應義塾大学、2. JST-ACCEL）

13:30 ～　13:45

[2N13] 金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析

○岩瀬 和至[1]、神谷 和秀[2]、中西 周次[2]、橋本 和仁[3] （1. 東京大学、2. 大阪大学、3. 物質材料研究機構）

13:45 ～　14:00

©公益社団法人 電気化学会

2N10

Cu-Co 電極を用いた CO_2 パルス電解還元

○中田郁実[1]，高辻義行[1]，森本将行[1]，春山哲也[1]（九工大[1]）

CO_2 pluse electrochemical reduction on Cu-Co electrodes
Ikumi Nakata,[1] Yoshiyuki Takatsuji,[1] , Masayuki Morimoto,[1] and Tetsuya Haruyama[2] (Kyushu Institute of Technology.,[1])

１．目的

CO_2 を電気化学的に還元し、ギ酸、一酸化炭素、炭化水素化合物などの有用資源を得る方法がある。この場合、電解生成物の選択性は金属と CO_2 および、CO_2 還元反応の中間体である CO*などとの結合エネルギーに依存する。Au や Ag 触媒とした場合、CO*との結合エネルギーが小さいため、CO が主生成物となる。一方、Ni や Co では CO*との結合エネルギーが大きいため、被毒が起き H_2 が主反応となる。対して、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 CO_2 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が生成物となる。そのため、Cu 電極での CO_2 還元特性が多く研究されており、Cu は表面形態を変化させ、あるいは他の金属と組み合わせることによって生成物を制御できることが期待できる。本研究では、Cu と水素発生が主反応である Co の合金を作製し、炭化水素類の中でも CH_4 を主生成物とする電極の開発を目指している。本研究では、Cu-Co 電極を作製し、それを用いて CO_2 電解還元を行い、その生成物選択性と構造変化から CH_4 の生成効率との関係を考察した。さらに、電解還元時間を制御した CO_2 パルス電解還元を行うことに着目し、Cu-Co 電極と Cu 電極の反応速度の違いを明らかにした。

２．実験

Cu-Co 電極は、Cu 板上にピロリン酸添加めっき浴を用いて直流電流を制御し作製した。ピロリン酸浴は、$K_4O_7P_2$ 0.5M, $C_4H_{12}N_2O_6$ 0.2M 中に、$CuSO_4$, $CoSO_4$ の金属濃度を合わせて 0.2 M となるよう組成比を走査した。表面分析は X 線回析（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型X線分析（EDS）、X 線光電子分光法（XPS）で行った。

CO_2 電解還元は、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 CO_2 を溶存させた 0.1M $KHCO_3$ を電解質として、CO_2 を 5 ml/min で流し、30 分間反応を行った。CO_2 パルス電解還元は、反応中の還元電位 E :-2.0～-3.2V vs.Ag/AgCl を時間制御（t：10～500ms）しながら、自然電位と交互に印加した。CO_2 電解還元または、CO_2 パルス電解還元で生成した気体はガスバックで回収し、バリア放電ガスクロマトグラフィー(BID-GC)で分析した。溶液は陰イオンクロマトグラフィーで分析し、それぞれの定量結果に基づいて書く電解還元生成物のファラデー効率を計算した。

３．結果および考察

Cu 電極と Cu-Co 電極を SEM、EDS を用いて分析すると、めっき時の金属組成比を変化させることで、電極表面の Cu-Co 比の異なる電極を作製することができた。また、XRD で分析すると Cu 電極と Cu-Co 電極でピークのずれは確認されず、XPS で 0 価の Co が存在することが明らかとなったことから、今回作成した電極は Cu の面心立法構造に Co が少量添加された置換型固溶体を形成していると考えられる。

作製した Cu-Co 電極を用いて-1.19 V vs.RHE の条件で CO_2 電解還元を行うと、CH_4 ファラデー効率は 45.7%に到達した。Cu 触媒電極を用いて同条件で CO_2 電解還元を行うと、CH_4 ファラデー効率は 24.9%であり、Cu-Co 電極は Cu 電極よりも CH_4 生成効率が良いことが明らかとなった。これは、Cu の結晶構造に Co を添加されることで反応中間体である CO との結合エネルギーが強いためであることが示唆された。さらに、還元電位を印加する時間をマイクロ秒単位で制御した CO_2 パルス電解還元を行った。還元時間が 10ms の場合、Cu-Co 電極は Cu 電極を比較して約 2 倍の CO を生成した。これによって、Cu-Co 電極は Cu 電極と比較して CO_2 から CO を生成する速度が速いことが考察された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2N11

ホウ素ドープダイヤモンド電極を用いた CO_2 の電解還元における電解質の影響

○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-ACCEL[2]）

Influence of Electrolytes on the Electrochemical Reduction of CO_2 Using Boron-Doped Diamond Electrodes

Mai Tomisaki,[1] Keisuke Natsui,[1] Norihito Ikemiya,[1] and Yasuaki Einaga[1,2] (Keio Univ.,[1] JST-ACCEL[2])

１．目的

ホウ素ドープダイヤモンド（BDD）電極は、広い電位窓や高い耐久性を有し、CO_2 の電解還元による有用物質生成への利用が期待されている。これまでに、BDD 電極を用いた CO_2 還元により、多くの工業分野で用いられるギ酸や CO が得られることが見出されている[1]。本研究では、電流効率の向上や生成物選択性の向上を目的とし、BDD 電極を用いた CO_2 還元によるギ酸および CO 生成に対する電解質の影響を検討した。

２．実験

マイクロ波プラズマ化学気相合成法により、仕込みホウ素濃度 0.1%, 1%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た。まず、陰極に 0.1% BDD、陰極液に MX (M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4; X = Cl, Br, I) の CO_2 飽和水溶液を用いて、電流密度–2.0 mA/cm^2 で電解した。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。また、陰極液として 0.5 M KNO_3, 0.25 M K_2SO_4, 0.1 M $KClO_4$ 水溶液を用いてアニオンの影響を検討した。次に、電解液に $KClO_4$, KCl 水溶液を用いて、印加電位や陰極、流速依存性を検討した。

３．結果および考察

まず、ハロゲン化アルカリ金属を用いた場合、–2.0 mA/cm^2 の定電流還元により、CO_2 還元生成物として主にギ酸を得た。ギ酸生成の電流効率は、カチオンが K^+, Rb^+, Cs^+のとき高かった。これらの大きなカチオンは水和されにくく、緩衝作用を示す[2]。この緩衝作用により、反応の進行に伴う電極近傍の pH 上昇が抑制され、水和した CO_2 が電極近傍に多く存在するため、ギ酸が高効率で生成したと考えられる。また、NH_4X 水溶液を陰極液としたときには、ギ酸生成の電流効率は著しく低下し、多量の水素発生が観測された。これは、アンモニウムイオンの平衡で生じたアンモニアと CO_2 が反応して、カルバミン酸イオンや炭酸イオンを生成してしまい、電解還元される CO_2 活性種が減少したためと考えられる。さらに、カチオンを K^+にして、アニオンを変えた場合、電極上に特異吸着するアニオン (SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-) を用いたときには高効率でギ酸が生成した。一方、特異吸着しない ClO_4^-を用いたときにはギ酸生成は抑制されたが、他のアニオンを用いた場合に比べて、CO 生成の電流効率が 5 倍以上となった。NO_3^-のときには、NO_3^-の還元に電子が消費され、CO_2 還元も水素発生も抑制された。

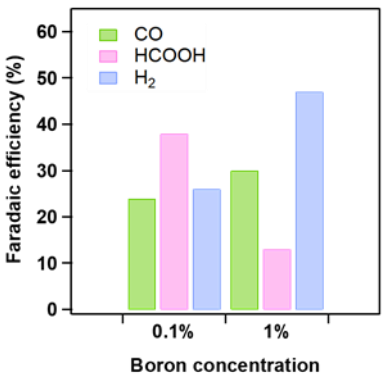


Fig. CO 生成に対するホウ素濃度の影響 (–2.0 V *vs.* Ag/AgCl, Electrolyte: $KClO_4$)

次に、陰極に 0.1%, 1% BDD、電解液に $KClO_4$, KCl 水溶液を用い、種々の電位で CO_2 還元を行った。電解液が $KClO_4$ 水溶液、陰極が 1% BDD のとき、ギ酸よりも CO 生成の電流効率が高い傾向にあった (Fig.)。CO は、CO_2 還元反応の中間体が吸着しやすい電極において生成することから、$KClO_4$ 水溶液を電解液とした方が中間体の電極への吸着を促進すること、1% BDD の方が中間体を吸着しやすいことが考えられる。さらに、流速を上げて CO_2 還元を行ったところ、CO とギ酸生成の電流効率が向上し、水素生成の電流効率は顕著に減少した。これは、CO_2 の電極表面への供給量が増加して CO_2 還元が促進されたためと考えられる[1]。

(1) K. Natsui, H. Iwakawa, N. Ikemiya, K. Nakata, and Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 2639 (2018).
(2) M. R. Singh, Y. Kwon, Y. Lum, J. W. Ager, III, and A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13006 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2N12

Electrochemical reduction of CO_2 on boron-doped diamond electrodes: boron doping level influence

○徐 静[1], 夏井 敬介[1], 栄長 泰明[1, 2] (慶應義塾大学[1], JST-ACCEL[2])

Electrochemical reduction of CO_2 on boron-doped diamond electrodes: boron doping level influence

Jing Xu,[1] Keisuke Natsui,[1] and Yasuaki Einaga[1,2] (Keio Univ.,[1] JST-ACCEL[2])

1. Introduction

As plenty of fossil fuel has been used, large amount of CO_2 as combustion product have been exhausted. Electrochemical reduction of CO_2 into useful chemicals and fuels is a novel strategy for utilizing CO_2 in recent decades. Boron-doped diamond (BDD) has wide potential window, which would suppress hydrogen evolution reaction and improve faradaic efficiency for electrochemical reduction of CO_2 [1]. On the other hand, the properties of BDD are affected by boron doping level, surface termination, and sp^2-carbon impurities [2]. Nevertheless, no systematic study about effect of them on the electrochemical reduction of CO_2 have been made until now. In this work, we prepared BDD electrodes with different boron doping levels and investigated the effect on the electrochemical reduction of CO_2 [3].

2. Experimental

Five BDD electrodes with the boron contents of 0.01%, 0.1%, 0.5%, 1%, and 2% were prepared by microwave plasma-assist CVD method. Structural properties were examined by Raman spectroscopy, scanning electron microscope, and glow discharge optical emission spectrometry. Electrochemical properties were evaluated by CV measurements in H_2SO_4 and $K_3[Fe(CN)_6]$ aqueous solutions.

Electrochemical reduction of CO_2 was performed in 2-compartment cell with electrolyte flow system at -2 mA/cm^2 for 1 hour. Products (formic acid, carbon monoxide and hydrogen) were quantitated by liquid chromatography and gas chromatography.

3. Results and discussion

We obtained formic acid (HCOOH) as main product and carbon monoxide (CO) as side product by the electrochemical reduction of CO_2 using BDD electrodes. The best performance for producing HCOOH from CO_2 was found on the BDD electrode with the boron content of 0.1%, as shown in Fig. 1.

From the structural characterization and the electrochemical measurements of BDD electrodes, we could observe a dependence of boron doping level on the electrochemical properties of BDD. On one hand, with increasing boron content, potential window of BDD electrode became narrower. Therefore, the faradaic efficiency for hydrogen evolution increased and the faradaic efficiency for producing HCOOH decreased. On the other hand, with decreasing boron content, electron transfer rate decreased. Since 0.01%-BDD has lowest electron transfer rate, it showed the lowest faradaic efficiency for HCOOH production.

This research opens new insights for design and control of BDD electrodes for the electrochemical reduction of CO_2.

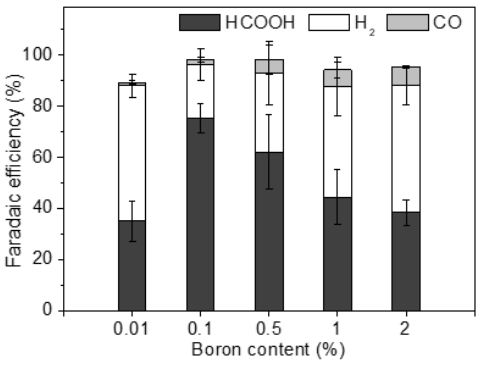


Fig. 1. Faradaic efficiencies for products by the electrochemical reduction of CO_2 at −2 mA cm^{-2} for 1 hour on BDD electrodes

(1) K. Natsui, H. Iwakawa, N. Ikemiya, K. Nakata, and Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 2639 **(**2018).
(2) T. Watanabe, Y. Honda, K. Kanda, and Y. Einaga, *Phys. Status Solidi A*, **211**, 2709 (2014).
(3) J. Xu, K. Natsui, S. Naoi, K. Nakata, and Y. Einaga, *Diamond & Related Materials*, **86**, 167-172 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2N13

金属担持共有結合性有機構造体の二酸化炭素還元能とその反応メカニズム解析

○岩瀬和至(D3)[1]，神谷和秀[2]，中西周次[2]，橋本和仁[3]
（東大[1]，阪大[2]，物質・材料研究機構[3]）

Metal-modified covalent organic frameworks as carbon dioxide reduction electrocatalysts

Kazuyuki Iwase[1], Kazuhide Kamiya[2], Shuji Nakanishi[2] and Kazuhito Hashimoto[3]
(The Univ. of Tokyo[1], Osaka Univ.[2], NIMS[3])

１．目的

電気化学による二酸化炭素還元反応(Carbon dioxide reduction reaction : CO2RR)は、次世代の炭素固定手法として期待されている。CO2RR における CO 生成では、反応中間体である COOH*(*: 吸着サイト)の吸着エネルギーが重要であることが知られている[1]。金属活性中心を有する触媒では、その配位構造が COOH*の吸着エネルギーに影響する[1]ため、高活性 CO2RR 触媒の開発には金属中心の配位構造制御が必要である。これまでに発表者らは、共有結合性トリアジン構造体(covalent triazine frameworks : CTF)に金属を担持した金属担持 CTF(M-CTF)が、種々の電極触媒反応に対して特異な反応活性を示すことを報告してきた[2]。また、M-CTF の金属中心が M-N の 4 配位構造を有する金属テトラフェニルポルフィリン(M-TPP)よりも小さな配位数をとることで、反応中間体を強く吸着することがその特異な活性の起源であると示してきた。そこで本研究では、CTF に 3d 金属(Ni,Co,Cu)を担持した M-CTF と M-TPP の両者の活性を比較し、配位構造の違いが反応中間体の吸着エネルギー及び活性へ与える影響を調べた。

２．実験

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して CTF を CP 上に重合した(以下単に CTF)。金属イオンを CTF に含浸担持することで M-CTF を得た。CO2RR 活性は二酸化炭素を飽和させた 0.1 M $KHCO_3$ 水溶液(pH 6.8)で評価した。生成物は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

CTF の重合は X 線光電子分光法により確認した。広域 X 線吸収微細構造により、M-CTF では金属イオンが単原子状態で CTF に担持されていること、M-TPP と比較して小さな配位数を取ることを確認した(Fig. 1a)。M-CTF では、サイクリックボルタンメトリーにより、二酸化炭素飽和溶液において-0.5V (vs. RHE)以下の負電位側で還元電流の増加が確認された。生成物の電位依存性を調べたところ、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一方、Cu-CTF では顕著な CO 生成は確認されなかった。特に Ni-CTF においては-0.9 V で 90%以上のファラデー効率で CO が生成した(Fig.1b)。M-TPP では、Co-TPP が CO 生成活性を示した一方、Ni-TPP 及び Cu-TPP ではほとんど CO 生成が進行しなかった。第一原理計算の結果から、Ni-TPP と比較して Ni-CTF では COOH*の吸着エネルギーが大きくなることで、COOH*の生成ギブスエネルギーが低下したことが両者の CO 生成能の違いであることが明らかになった(Fig.1c)[3]。当日はこの M-CTF と M-TPP の反応性の違いを反応中間体の吸着エネルギー、基質である CO_2 分子の吸着能の違いから議論する。

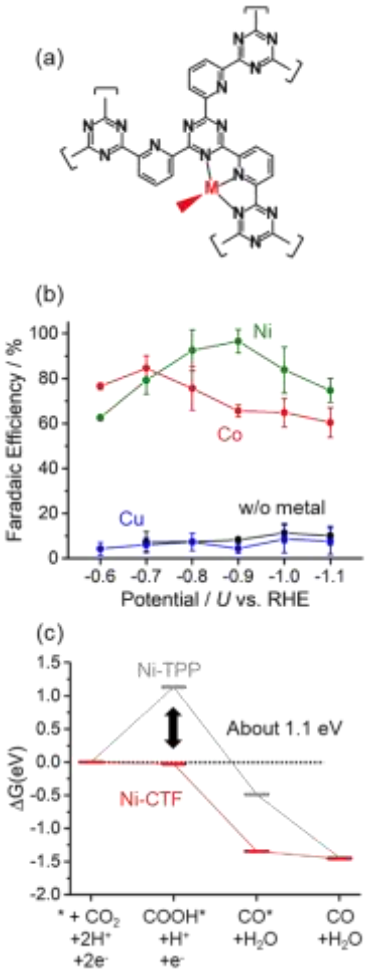


Fig.1 (a) Schematic image of M-CTF (b) Potential dependence of faradaic efficiency for CO generation (c) Free energy diagrams for CO_2 reduction to CO.

(1)例えば、Z. Zhao *et al*., *J. Phys. Chem. C* **120**, 28125 (2016). (2) (a) **K. Iwase** *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed*. **38**, 11068 (2015) (b) T. Yoshioka, **K. Iwase** *et al*., *J. Phys. Chem. C* 120, 15729, (2016) (3) P. Su†, **K. Iwase**† (†: equal contribution) *et al., Chem. Sci*., **9**, 3941, (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1. 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション15（一般講演13）

2018年9月26日(水) 14:00 〜 14:30 N会場 (210教室)

主催：分子機能電極研究会

電極－溶液界面の分子レベルでのデザイン・改質の基礎的評価と応用を探る研究発表を募集。有機化合物、無機化合物、金属錯体による単分子修飾、金属ナノ粒子、コロイド粒子、アドアトム、LB膜修飾、有機・無機・高分子薄膜形成などによる界面制御および電極触媒材料、燃料電池電極材料、リチウム電池・電子ペーパー用活物質の化学修飾、固体活物質粒子薄膜層の相変化の電気化学デバイス・センサへの応用、さらに幅広い関連領域および周辺分野からの発表を歓迎いたします。招待講演および一般講演で企画。

[2N14] 活性化窒素の水相との界面における還元反応

○酒倉 辰弥[1]、村上 直也[2]、高辻 義行[1]、春山 哲也[1] （1. 九州工業大学大学院生命体工学研究科、2. 九州工業大学大学院工学研究院）

14:00 〜 14:15

[2N15] アニオン濃縮のためのフェノチアジン系酸化還元色素膜修飾電極の構築

○鈴木 正人[1]、小森 翔太[1]、前田 友梨[1]、安井 孝志[1]、高田 主岳[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

2N14

活性化窒素の水相との界面における還元反応

○酒倉辰弥[1]，村上直也[1]，高辻義行[1],春山哲也[1]（九工大[1]）

Reduction reaction at the interface of activated nitrogen with the water phase

Tatsuya Sakakura,[1] Naoya Murakami,[1] Yoshiyuki Takatsuji[1] and Tetsuya Haruyama[1] (Kyushu Institute of Technology.[1])

１．目的

エネルギー消費と CO_2 排出の縮減という経済的・環境的な課題の解決へ向けた様々な技術開発が行われており、その一つが現行にアンモニアの工業的製法であるハーバー・ボッシュ法（HB 法）に代わる新たなアンモニア合成技術の研究開発が挙げられる。低エネルギー型のアンモニア合成としては、低温常圧を可能にする触媒技術の開発、プラズマによる技術、電解合成法、酵素などの生化学反応を利用したアンモニア合成技術が挙げられる。これらすべての技術は、純窒素と純水素を原料としており、アンモニア製造とは別に、原料製造のプロセスが必要となってくる。今後のアンモニア需要拡大に向けては、原料もプロセスも従来とは異なるアンモニアの製造技術が必要であり、常温、常圧といった低エネルギー消費、小中規模で発停容易のアンモニア製造技術が必要である。そのことを背景に、我々は、水素を必要とせず、空気（窒素）と水だけを原料とするアンモニア合成反応の研究を進めてきている。我々が見出した相界面反応（P/L reaction, Fig.1）は、水表面（水相）とプラズマ化した窒素（プラズマ気相）の界面反応により、気相中の活性化窒素が水相表面から H を引き抜くことでアンモニアが生成する。この相界面反応を効率よく進行させるためには、活性化窒素種と水分子が迅速に反応できる反応場の形成が重要であり、気相においては、気相中により多くの活性化窒素を生成させることがアンモニア生成量の拡大に直結する。本報告では気相中の活性化窒素種を精密に定量し、相界面反応における窒素還元反応（アンモニア生成反応）機構の解析を行ったので報告する。

２．実験

窒素プラズマは誘電体バリア放電（Dielectric Barrier Discharge, DBD）によって形成した。放電によって生成した原子状窒素は、真空紫外検出法により定量を行った。

３．結果および考察

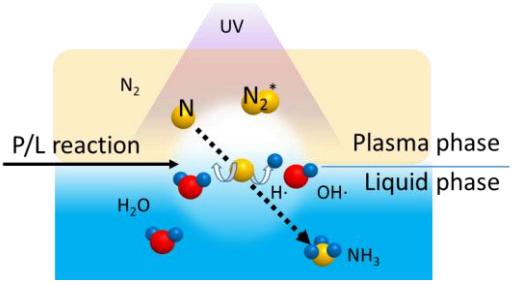


Fig.1 相界面反応によるアンモニア生成機構の模式図(2)

これまでに、水相表面すなわち相界面反応場に紫外光を照射し、水相最表面の水分子を励起して H·及び OH·を生成させることによって、相界面反応速度（アンモニア生成量）が大きく向上することを報告してきた[(1),(2)]。一方で、気相においては、気相中により多くの活性化窒素を生成させることがアンモニア生成量の拡大に直結する。本研究では、誘電体バリア放電による窒素プラズマ（活性化窒素）生成を行なっており、それを行なう放電電極の構成によって、活性種の生成効率や生成種が変化し、アンモニア生成量を大きく増減する。放電により生成される活性化窒素種は、原子状窒素（N）、窒素励起分子（N_2^*）、窒素分子イオン（N_2^+）などの活性種が報告されている。それぞれが非常に短い寿命であり、同時に全ての活性種を定量することは困難であるので、活性種各々に最適な定量手法を用いる必要がある。本研究では、アンモニア生成において最も関与していると考えられる原子状窒素に着目し、定量を試みた。原子状窒素は、120nm に吸収極大を有するので、極紫外光分光源を用いて、プラズマ中に光を照射し、その時の透過光の強度より原子状窒素量を算出した。原子状窒素定量解析において、投入電力やガス流量によって大きく変動する結果を得ることができ、この結果は、アンモニア生成においても同様な傾向を得られた。放電場—検出器の距離変化における原子状窒素の定量結果と放電場—水面の距離変化におけるアンモニアの生成量の変化の比較を行った。原子状窒素の安定性は、放電場—検出器の距離が長くなるほど、安定性が悪く原子状窒素の量が減少したと考察された。アンモニア生成においても、距離が長くなると生成量は減少した。相界面反応におけるアンモニア生成を、放電によって生成された活性化窒素種の定量値と、その時に生成したアンモニア量とのモル量の比較によって解析した。反応距離依存性を精査した結果、原子状窒素の定量値が、アンモニア生成量を下回る相界面反応条件があることが明らかとなった。これらの結果により、原子状窒素以外の活性種も、相界面反応におけるアンモニアの生成原料となっていることが示唆された。

(1) Tetsuya Haruyama, *et al.*, ***Green Chemistry***, **18**, 4536-4541(2016)
(2) Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, *et al.*, ***Green Chemistry***, **20**, 627-633 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2N15

アニオン濃縮のためのフェノチアジン系酸化還元色素修飾電極の構築

○鈴木正人，小森翔太，前田友梨，安井孝志，高田主岳（名工大院工）

Application of phenothiazine-based redox dyes in construction of modified electrodes for anion concentration
Masato Suzuki, Shota Komori, Yuri Maeda, Takashi Yasui, Kazutake Takada (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

近年注目を集めている環境問題において、その原因物質の定量が求められているが、それらは微量で存在するため、前処理として濃縮を必要とすることが多い。本研究ではアニオン濃縮可能な色素修飾電極の作製と性能評価を目的とし、フェノチアジン系酸化還元色素の一つであるメチレンブルー（MB）に着目している。この物質は、電位により電荷（+1 価と 0 価）を制御でき、また、電解重合により電極表面にポリメチレンブルー（PMB）が形成するため、修飾電極によるアニオン濃縮が期待できる。今回は PMB 膜修飾電極の作製条件が PMB 表面濃度に及ぼす影響について報告する。

２．実験

1 mM MB を 0.5 M 電解質（KNO_3, CH_3COOK, or KH_2PO_4）を含む水溶液に加え、NH_3 buffer（KH_2PO_4 の場合は KOH）により pH 9.2 に調整した。WE，RE，CE をそれぞれ金ディスク電極、銀-塩化銀電極、白金巻線とし、電解重合により PMB 膜修飾電極を作製した。重合時の掃引範囲（-0.4 ~ +1.03, ~ +1.13, ~ +1.23 V）と掃引回数（10・30・50・70・90 回）を変化させて得られた PMB 表面濃度は、PMB 膜修飾電極を WE とし、Tris buffer により pH 7.0 に調整した 0.5 M 電解質溶液を用いて、掃引範囲-0.5 ~ +0.5 V vs. Ag/AgCl，100 mV s^{-1} の条件下で得られた CV の酸化ピーク面積から表面濃度を算出した。

３．結果および考察

【掃引回数の影響】　電解質が KNO_3 の場合の MB 重合時の CV を図 1 に示す。1 掃引目の-0.2 V 付近の酸化還元ピークは MB モノマーの酸化還元反応を、+1.0 V 付近の酸化ピークは MB の重合反応を示している。掃引を繰り返すにつれ重合が進み、PMB が形成されるため-0.2 V 付近のピークは減少し、新たに 0 V 付近に PMB の酸化還元ピークが現れた。しかし、掃引を一定回数以上行った際、このピークが減少したため、PMB 表面濃度に対する掃引回数の影響を検討した結果、-0.4 ~ +1.03 V の掃引範囲では 50 掃引の場合に表面濃度が最大となった。電気化学的水晶振動子マイクロバランス法（EQCM）を併用し、同条件で MB の重合を行い周波数変化から PMB 表面濃度を算出したところ、電気量から得られた表面濃度よりもその値が大きかったことから、電極表面上に存在する PMB の一部が電気的活性を失っていることが推察される。

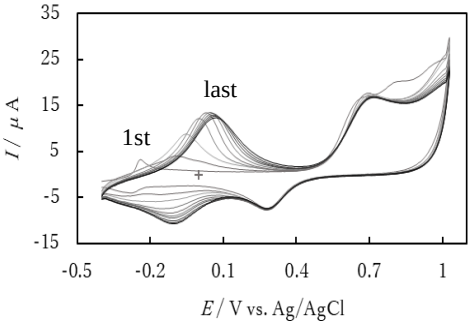


図 1　MB 重合時の CV
(-0.4 ~ +1.03 V, 90 掃引)

【掃引範囲の影響】掃引範囲を-0.4 ~ +1.13 V, -0.4 ~ +1.23 V と広くした場合、表面濃度が最大となる掃引回数は少なくなり（表 1）、高電位の印加により PMB の失活が起こりやすいことが示唆された。

【電解質の影響】同様の検討を CH_3COOK，KH_2PO_4 を電解質として行った結果、これらの電解質でも表面濃度が最大となる掃引回数が存在し（表 1）、同じ掃引範囲では CH_3COOK での掃引回数が最も多かった。-0.4 ~ +1.03 V から-0.4 ~ +1.13 V に掃引範囲を広げたとき、KNO_3 は 50 回から 10 回へと KH_2PO_4 の 30 回よりも著しく掃引回数が減少した。電解質アニオンと、金電極や MB との相互作用の違いが PMB の形成あるいは電気的失活に影響していることが考えられる。

表 1　PMB 最大表面濃度が得られた掃引回数

電解質	掃引範囲/ V		
	-0.4 ~ +1.03	-0.4 ~ +1.13	-0.4 ~ +1.23
CH_3COOK	70	50	30
KNO_3	50	10	10
KH_2PO_4	50	30	−

−：未測定

Copyright © The Electrochemical Society of Japan