

2019年9月5日(木)

A会場

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

【有機電気化学と材料科学のクロスオーバー】

セッション1 (一般講演1)

座長:仙北 久典(北海道大学)

13:00 ~ 13:45 A会場 (Y-31)

[1A01] アンモニウム塩によるハロイミノラクトン化のジアステロ選択性制御

○尾野村 治¹、菊池 直登¹、石丸 景子¹、山本 耕介¹、栗山 正巳¹ (1. 長崎大学)

13:00 ~ 13:15

[1A02] PEM型リアクターを用いる α -フェニル桂皮酸の電気化学的不斉水素化反応○深澤 篤¹、田中 健太¹、橋本 康嗣²、小堀 良浩²、佐藤 康司²、跡部 真人¹ (1. 横浜国立大学大学院、2. JXTGエネルギー株式会社)

13:15 ~ 13:30

[1A03] メタノールの電解酸化によるギ酸メチルの合成

○岸 怜児¹、荻原 仁志¹、柴沼 知哉²、山中 一郎²、黒川 秀樹¹ (1. 埼玉大学、2. 東京工業大学)

13:30 ~ 13:45

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション2 (招待講演1)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

13:45 ~ 14:15 A会場 (Y-31)

[1A04] 光触媒を利用した有価物の生成とバイオ応用

○中田 一弥¹ (1. 東京農工大学大学院)

13:45 ~ 14:15

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション3 (一般講演2)

座長:跡部 真人(横浜国立大学)

14:30 ~ 15:00 A会場 (Y-31)

[1A05] メディエーターによる電子移動制御に基づくアリールラジカルの選択的発生と環化-カルボキシル化

○仙北 久典¹、片山 朝陽¹、道西 准也¹、煥然¹、原 正治¹ (1. 北海道大学)

14:30 ~ 14:45

[1A06] イオン液体中における安定有機ラジカル TEMPOの電気化学的挙動と速度論解析

○丸山 祐樹¹、長峯 邦明¹、岩佐 繁之²、時任 静士¹ (1. 山形大学、2. 日本電気株式会社)

14:45 ~ 15:00

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション4 (特別講演1)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

15:00 ~ 15:45 A会場 (Y-31)

[1A07] 多重分子による協同的励起状態制御と電気化学特性

○羽曾部 卓¹ (1. 慶應義塾大学理工学部)

15:00 ~ 15:45

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション5 (一般講演3)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

15:45 ~ 16:15 A会場 (Y-31)

[1A08] PEM型リアクターを用いる含窒素芳香族化合物の電解水素化反応

○清水 祐太郎¹、深澤 篤¹、田中 健太¹、橋本 康嗣²、小堀 良浩²、佐藤 康司²、跡部 真人¹ (1. 横浜国立大学大学院、2. JXTGエネルギー株式会社)

15:45 ~ 16:00

[1A09] フローマイクロリアクターを用いた電解カルボキシル化をキーステップとする α -アミノ酸合成○田中 健太¹、曲 陽¹、仙北 久典²、跡部 真人¹ (1. 横浜国立大学、2. 北海道大学)

16:00 ~ 16:15

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション6 (特別講演2)

座長:淵上 寿雄(東京工業大学)

16:30 ~ 17:15 A会場 (Y-31)

[1A10] 有機・無機二次元物質「配位ナノシート」の界面合成と機能

○西原 寛¹ (1. 東京大学)

16:30 ~ 17:15

2019年9月5日(木)

B会場

S 2. 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】

光触媒1 (一般講演1)

座長:八木 一三(北海道大学)

13:00 ~ 14:00 B会場 (Y-32)

[1B01] Rh-SrTiO₃複合光触媒による非加熱ドライリフォーミング

○庄司 州作¹、ポン シャオボ²、山口 晃¹、山本 知一⁴、松村 晶⁴、藤田 武志³、阿部 英樹²、宮内 雅浩¹ (1. 東京工業大学、2. 物質材料研究機構、3. 高知工科大学、4. 九州大学)

13:00 ~ 13:15

[1B02] 可視光型光触媒によるメタンのCO₂改質

○張 葉平¹、庄司 州作¹、山口 晃¹、保科 拓也¹、藤田 武志²、阿部 英樹³、宮内 雅浩¹ (1. 東京工業大学、2. 高知工科大学、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

13:15 ~ 13:30

[1B03] ブラシ形状酸化チタンと固体窒素源を用いたLa-Ti酸窒化物の合成と光電気化学特性

○久江 克弥¹、萬関 一広¹、杉浦 隆¹ (1. 岐阜大学大学院)

13:30 ~ 13:45

[1B04] Visible-Light-Active Photocatalysis over Chromium (III)-grafted Strontium Titanate

○チャクラワルダナ アウファンドラ¹、山口 晃¹、庄司 州作¹、一杉 太郎¹、宮内 雅浩¹ (1. 東京工業大学)

13:45 ~ 14:00

S 2. 光電気化学とエネルギー変換

光触媒2 (一般講演2)

座長:宮内 雅浩(東京工業大学)

14:00 ~ 15:00 B会場 (Y-32)

[1B05] Cu電極を形成したプロトン交換膜を用いたCO₂還元反応の光電気化学特性

○里 紗弓¹、渦巻 裕也¹、小野 陽子¹、小松 武志¹ (1. 日本電信電話株式会社 NTT先端集積デバイス研究所)

14:00 ~ 14:15

[1B06] 異なる転位密度のGa₂O₃系薄膜を光電極とした人工光合成システムの劣化抑制の検討

○渦巻 裕也¹、里 紗弓¹、小野 陽子¹、熊倉 一英²、小松 武志¹ (1. 日本電信電話株式会社 NTT先端集積デバイス研究所、2. 日本電信電話株式会社 NTT物性科学基礎研究所)

14:15 ~ 14:30

[1B07] 多層被覆CdSナノロッドによる水の光電気化学的酸

化

○永井 かなえ¹、石原 由貴¹、加藤 優¹、八木 一三¹ (1. 北海道大学)

14:30 ~ 14:45

[1B08] 銅イオン担持共有結合性有機構造体薄膜の合成とその光電気化学特性

○細川 智哉¹、都司 柁貴¹、神谷 和秀¹、原田 隆史¹、中西 周次¹ (1. 大阪大学)

14:45 ~ 15:00

S 2. 光電気化学とエネルギー変換

光触媒と助触媒 (一般講演3)

座長:中西 周次(大阪大学)

15:15 ~ 16:15 B会場 (Y-32)

[1B09] メソポーラス酸化チタン光アノードにおけるギ酸の光電気化学反応

○増田 拓巳¹、藤島 武蔵¹、多田 弘明¹ (1. 近畿大学)

15:15 ~ 15:30

[1B10] 鉄ニッケル硫化物触媒の電気化学的二酸化炭素還元におけるヒスチジンの影響の検討

○風見 知宏¹、山口 晃¹、宮内 雅浩¹ (1. 東京工業大学物質理工学院)

15:30 ~ 15:45

[1B11] Unraveling the electron transfer on Rh/Ga₂O₃ for water reduction studied by transient absorption spectroscopy

○ヴェッキョーゾ ジュニジョン¹、Ishiyama Shouta³、Sakata Yoshihisa³、Yamakata Akira² (1. 信州大学、2. 豊田工業大学、3. 山口大学)

15:45 ~ 16:00

[1B12] 光透過性混合金属酸化物の低過電圧酸素発生

ザフラン ザキ¹、モハマト エマン¹、坪ノ内 優太¹、齊藤 健二¹、由井 樹人¹、八木 政行¹ (1. 新潟大学)

16:00 ~ 16:15

2019年9月5日(木)

C会場

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

【固体化学の新しい指針を探る】

セッション1 (一般講演1)

座長:田港 聡(三重大学)

10:00 ~ 11:00 C会場 (Y-33)

[1C01] 全散乱測定と X 線吸収分光法を用いた不規則岩塩型

 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$ の原子配列モデリング○村上 真輝¹、北村 尚斗¹、石田 直哉¹、井手本 康¹ (1. 東京理科大学)

10:00 ~ 10:15

[1C02] 水系電解液におけるアクセプター型黒鉛層間化合物の挿入脱離挙動解析(2)

○伊藤 優汰¹、宮崎 晃平¹、近藤 靖幸³、横山 悠子⁴、宮原 雄人¹、福塚 友和²、安部 武志¹ (1. 京大院工、2. 名大院工、3. 京大院地環堂、4. 京大産官学)

10:15 ~ 10:30

[1C03] 層状複水酸化物を用いた Mg-M-O系正極材料(M=Fe, Ni)の合成と正極特性及び平均・局所構造

○小西 洋一郎¹、北村 尚斗¹、石田 直哉¹、井手本 康¹ (1. 東理大理工)

10:30 ~ 10:45

[1C04] 高温論理回路開発に向けた酸化物イオン伝導体ヘテロ界面におけるイオン整流現象の解明

○本田 美李¹、中村 崇司¹、木村 勇太¹、八代 圭司¹、雨澤 浩史¹、川田 達也¹、Jürgen Janek² (1. 東北大学、2. Justus Liebig University Giessen)

10:45 ~ 11:00

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション2 (一般講演2)

座長:青木 芳尚(北海道大学)

11:00 ~ 11:45 C会場 (Y-33)

[1C05] K_2NiF_4 型構造を有する H^- 伝導体 $\text{LnCaLiH}_2\text{O}_2$ の結晶構造と電気化学特性○三科 卓也¹、松井 直喜¹、Guangzhong Jiang¹、小林 玄器²、鈴木 耕太¹、平山 雅章¹、菅野 了次¹ (1. 東工大、2. 分子研)

11:00 ~ 11:15

[1C06] 反応性アニオン導入による層状複水酸化物の水酸化物イオン導電性改善

○山口 弦希¹、園山 範之¹ (1. 名古屋工業大学大学院)

11:15 ~ 11:30

[1C07] 複合アニオン化合物 YOF におけるイオン伝導特性

○本橋 宏大¹、中村 崇司¹、木村 勇太¹、桑原 彰秀²、内本 喜晴³、雨澤 浩史¹ (1. 東北大学、2. ファインセラミック スセンター、3. 京都大学)

11:30 ~ 11:45

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション3 (特別講演)

座長:高村 仁(東北大学)

13:00 ~ 13:30 C会場 (Y-33)

[1C08] 不均一系におけるイオン伝導の基本問題

○河村 純一¹ (1. 東北大学)

13:00 ~ 13:30

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション4 (一般講演3)

座長:八代 圭司(東北大学)

13:30 ~ 14:00 C会場 (Y-33)

[1C09] プロトン伝導性リン酸塩ガラスにおけるガラス構造とプロトン溶解状態の高温その場分析

○石山 智大¹、山口 拓哉¹、岸本 治夫¹、バガリナオ カタリン¹、山地 克彦¹、小俣 孝久² (1. 産総研、2. 東北大学)

13:30 ~ 13:45

[1C10] 電極界面におけるプロトン伝導性柔粘性結晶の相転移挙動

○鈴木 慎哉¹、福島 知宏²、村越 敬² (1. 北大院総化、2. 北大院理)

13:45 ~ 14:00

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション5 (一般講演4)

座長:木村 勇太(東北大学)

14:00 ~ 15:00 C会場 (Y-33)

[1C11] 機械学習によるペロブスカイト型酸化物のプロトン溶解量予測

○辻川 皓太¹、志賀 元紀²、兵頭 潤次³、星野 健太⁴、山崎 仁丈^{3,5}、奥山 勇治¹ (1. 宮崎大学、2. 岐阜大学、3. 九州大学 稲盛フロンティア研究センター、4. 九州大学、5. 九州大学 エネルギー研究教育機関)

14:00 ~ 14:15

[1C12] Ba-Sc系酸化物の結晶構造に及ぼす水和量の影響

○川森 弘晶¹、及川 格¹、高村 仁¹ (1. 東北大学)

14:15 ~ 14:30

[1C13] バリウムジルコネート系 PCFC を対象とした、空気極性能評価における漏れ電流の影響の解明

○植野 雄大¹、畑田 直行¹、韓 東麟¹、宇田 哲也¹ (1. 京都大学)

14:30 ~ 14:45

- [1C14] プロトン・酸化物イオン・電子混合導電体における
電極反応の等価回路解析
○奥山 弘太郎¹、Bourdon Arthur¹、八代 圭司¹、川田 達也¹
(1. 東北大学)
14:45 ~ 15:00

16:30 ~ 16:45

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション6 (一般講演5)

座長:奥山 勇治(宮崎大学)

15:00 ~ 16:00 C会場 (Y-33)

- [1C15] 水素膜型セルによる中温水蒸気電解
○西村 真一¹、青木 芳尚¹、朱 春宇¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学)
15:00 ~ 15:15
- [1C16] 熱処理が Sc安定化 ZrO₂の相と局所構造に及ぼす影響
○藤巻 慧大¹、及川 格¹、玉崎 史載²、岡本 博²、高村 仁¹
(1. 東北大学、2. 第一稀元素化学工業株式会社)
15:15 ~ 15:30
- [1C17] 固体酸化物燃料電池を用いたカーボン空気二次電池システムの電解反応メカニズム
○亀田 恵佑¹、飯田 雄太¹、長谷川 馨¹、伊原 学¹ (1. 東京工業大学)
15:30 ~ 15:45
- [1C18] 金属支持型固体酸化物型燃料電池のセル内の応力状態評価
○駒谷 拓己¹、Zaka Ruhma¹、八代 圭司¹、川田 達也¹ (1. 東北大学)
15:45 ~ 16:00

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション7 (一般講演6)

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

16:00 ~ 16:45 C会場 (Y-33)

- [1C19] Li₃NaSiO₄のCO₂吸収速度の評価
○平井 麻菜美¹、神庭 伸吾¹、橋本 拓也¹ (1. 日本大学)
16:00 ~ 16:15
- [1C20] 熱化学サイクル用ペロブスカイト酸化物における異種金属ドーピングの影響
○不破 彰吾¹、菱沼 涼¹、八代 圭司¹、川田 達也¹ (1. 東北大学)
16:15 ~ 16:30
- [1C21] パルスレーザー蒸着法により作製された金属-酸化物系ナノグラニューラ-薄膜の可視光吸収特性
○山口 実奈¹、石井 暁大¹、及川 格¹、山崎 雄亮²、伊村 正明²、金井 敏正²、高村 仁¹ (1. 東北大学、2. 日本電気硝子)

2019年9月5日(木)

D会場

S 1. 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)

座長:高辻 義行(九州工業大学)

13:00 ~ 14:00 D会場 (LC-11)

[1D01] 酵素-金ナノ粒子複合体電極に対する導電性高分子膜の複合化

○土屋 光範¹、柴 史之¹、大川 祐輔¹ (1. 千葉大学)

13:00 ~ 13:15

[1D02] 電子線グラフト重合法を用いた多孔質炭素表面へのアミノフェロセンおよびグルコース脱水素酵素の修飾および電気化学評価

○鈴木 遼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)

13:15 ~ 13:30

[1D03] 調光銀ミラー浴のゲル化に向けた検討

○古川 智貴¹、伊藤 暉¹、青木 純¹、渡邊 茂樹² (1. 名古屋工業大学大学院、2. トヨタ紡織 (株))

13:30 ~ 13:45

[1D04] スクリーン印刷ダイヤモンド電極の高機能化と生体関連物質の高感度検出

○松永 智広¹、近藤 剛史¹、東條 敏史¹、湯浅 真¹ (1. 東京理科大学)

13:45 ~ 14:00

S 1. 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)

座長:大川 祐輔(千葉大学)

14:00 ~ 15:00 D会場 (LC-11)

[1D05] Mg/Co-MnO₂と α -Co(OH)₂からなるバイレイヤーアノードの酸素/塩素発生特性の解析○岡田 拓弥¹、阿部 光³、若林 徹³、曾根 幸宏³、中山 雅晴^{1,2} (1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター、3. 株式会社ナカポーテック)

14:00 ~ 14:15

[1D06] MnO₂層間に構築したシングルイオン触媒のエタノール酸化挙動○中山 雅晴^{1,2}、丸川 竜一¹、藤本 航太郎^{1,3}、片山 祐¹、藤井 健太¹ (1. 山口大学、2. ブルーエナジーセンター、3. 東ソー)

14:15 ~ 14:30

[1D07] CO₂電解還元でのCu-Co電極における反応メカニズム

解明

○高辻 義行¹、森本 将行¹、飯久保 智¹、春山 哲也¹ (1. 九州工業大学)

14:30 ~ 14:45

[1D08] CuxSny金属間化合物コア-Snシェル構造の合成と電気化学的CO₂還元反応 (2)○郡司 貴雄¹、落合 弘也¹、井澤 佑¹、大坂 武男¹、松本 太¹ (1. 神奈川大学)

14:45 ~ 15:00

S 1. 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)

座長:中山 雅晴(山口大学)

15:00 ~ 16:00 D会場 (LC-11)

[1D09] メタロ超分子ポリマー薄膜の電気化学的酸化還元を利用し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、Mondal Sanjoy¹ (1. 物質・材料研究機構)

15:00 ~ 15:15

[1D10] イリジウム錯体電気化学発光素子の電荷注入バランスの改善による輝度の向上

○村上 拓也¹、青木 純¹ (1. 名古屋工業大学大学院)

15:15 ~ 15:30

[1D11] 酸化イリジウム電析反応に対する電析液組成の影響

山上 芳保¹、小島 一輝¹、田中 玲¹、○今林 慎一郎¹ (1. 芝浦工業大学)

15:30 ~ 15:45

[1D12] アントラキノンポリマー修飾ナノカーボン電極の電気化学特性

○西山 勝彦¹、山口 海生¹、新屋 絢太¹、吉本 惣一郎¹ (1. 熊本大学)

15:45 ~ 16:00

S 1. 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)

座長:今林 慎一郎(芝浦工業大学)

16:00 ~ 17:15 D会場 (LC-11)

[1D13] 写真化学反応を用いる白金-銀ナノ複合体の生成と電気化学的性質

○古谷 聡司¹、金澤 あゆみ¹、柴 史之¹、大川 祐輔¹ (1. 千葉大学)

16:00 ~ 16:15

[1D14] 白金ナノ電極の作成とSECM探針としての評価

○山田 弘¹、南 駿¹、安永 健治¹ (1. 防衛大学校)

16:15 ~ 16:30

[1D15] グラファイトへの銀の電気化学的インターカレーション挙動の解析

○坂本 紘一¹、岡島 武義¹、北村 房男¹ (1. 東京工業大学)

16:30 ~ 16:45

[1D16] 写真現像により得られる銀ナノフィラメントの構造
制御と機能電極への応用(2)

○宮下 拓真¹、柴 史之¹、大川 祐輔¹ (1. 千葉大学)

16:45 ~ 17:00

[1D17] 固体電極活物質の電気化学挙動の多電子移動過程に
基づく解釈

○北村 房男¹ (1. 東京工業大学)

17:00 ~ 17:15

2019年9月5日(木)

E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)

座長:中村 将志(千葉大学)

09:00 ~ 10:00 E会場 (LC-17)

[1E01] レドックス活性分子内包ミセル型カプセルの水溶液中における電気化学挙動と安定性の評価

村岡 智子¹、竹田 梨乃¹、織口 咲¹、吉沢 道人²、○吉本 惣一郎¹ (1. 熊本大学、2. 東京工業大学)

09:00 ~ 09:15

[1E02] ツピッターイオン基を持つナノ構造分子膜の表面構造・機能解析

○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)

09:15 ~ 09:30

[1E03] Development of EC-TERS towards spatial spectroscopy of electrochemical interfaces

○HONG M I S U N¹、横田 泰之¹、早澤 紀彦¹、數間 恵弥子¹、金 有洙¹ (1. 理化学研究所)

09:30 ~ 09:45

[1E04] 大気中探針増強ラマン分光測定における増強効果失活過程の実験的検証

○横田 泰之¹、早澤 紀彦¹、楊 波¹、數間 恵美子¹、F rancesca Catalan¹、金 有洙¹ (1. 理化学研究所)

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

セッション2 (一般講演 2)

座長:澤口 隆博(産業技術総合研究所)

10:00 ~ 11:00 E会場 (LC-17)

[1E05] ドデシル硫酸イオン共存下におけるAu電極上へキサデカン微小滴の電位応答挙動: ATR-SEIRAS測定

○諸岡 哲朗¹、相樂 隆正¹ (1. 長崎大院工)

10:00 ~ 10:15

[1E06] 電極界面近傍における溶媒和イオン液体からのLi⁺脱離挙動の観測○松本 晃輔¹、池田 勝佳¹、本林 健太¹ (1. 名古屋工業大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[1E07] 長距離離位搬型表面プラズモンモードを用いた白金表面の増強ラマン観察

○池ヶ谷 颯馬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

[1E08] 多結晶ホウ素ドーパダイヤモンド電極上におけるドーパミン酸化還元反応中の*in situ* IR○細田 凌¹、鴨志田 尚輝²、星 永宏¹、栄長 泰明²、中村 将志¹ (1. 千葉大学、2. 慶應義塾大学)

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

セッション3 (一般講演 3)

座長:池田 勝佳(名古屋工業大学)

11:00 ~ 12:00 E会場 (LC-17)

[1E09] 電気化学 SPRを用いたイオン液体 | 金電極界面における銅の電析過程の解析

○江澤 健太¹、西 直哉¹、山澤 隆史¹、天野 健一²、作花 哲夫¹ (1. 京都大学、2. 名城大学)

11:00 ~ 11:15

[1E10] 電解液/電極界面におけるイオン吸着脱離に要する過電圧の検討

○岩橋 崇¹、周 尉²、Kim Doseok³、大内 幸雄¹ (1. 東京工業大学、2. 上海大学、3. Sogang大学)

11:15 ~ 11:30

[1E11] 電気化学的に作成したLi-Si合金の有機溶媒における構造と組成

○野口 秀典^{1,2}、Huiwen Lin²、魚崎 浩平¹ (1. 物質・材料研究機構、2. 北大総合化学院)

11:30 ~ 11:45

[1E12] ルテニウム三核クラスターとピピリジン配位子オリゴマーのレドックス特性とナノ構造解析

○福田 龍之介¹、杉本 庄¹、大長 継大²、高村 一輝²、阿部 正明²、吉本 惣一郎¹ (1. 熊本大学大学院、2. 兵庫県立大学)

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

セッション4 (一般講演 4)

座長:南本 大穂(北海道大学)

13:00 ~ 14:00 E会場 (LC-17)

[1E13] 膜電極接合体を用いたグラフェンのプロトン透過能評価

○保田 諭¹、寺澤 知潮¹、矢野 雅大¹、加藤 優²、八木 一三²、朝岡 秀人¹ (1. 日本原子力研究開発機構、2. 北海道大学)

13:00 ~ 13:15

[1E14] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いた三次元ナノ多孔質グラフェンの電気化学イメージング

○熊井 光¹、Makarova Marina⁴、安藤 智洋²、伊藤 良一³、福間 剛士^{2,4}、高橋 康史^{2,4,5} (1. 金沢大学理工学域電子

情報学類、2. 金沢大学理工研究域電子情報学系、3. 筑波大学数理物質系、4. 金沢大学ナノ生命科学研究所、5.

JSTさきがけ)

13:15 ~ 13:30

[1E15] 酸素発生反応を活性化する Pt電極表面構造の解明

○飯塚 一輝¹、星 永宏¹、中村 将志¹ (1. 千葉大院工)

13:30 ~ 13:45

[1E16] アルカリ溶液中における Pd高指数面の水素吸蔵・酸化物生成の面依存性

○木口 史也¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大学大学院)

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

セッション5 (一般講演 5)

座長:神谷 和秀(大阪大学)

14:00 ~ 15:00 E会場 (LC-17)

[1E17] 金属-水素分子の相互作用を活用したプロトン伝導体の光制御

○福島 知宏¹、崔 元碩²、村越 敬¹ (1. 北大院理、2. 北大理)

14:00 ~ 14:15

[1E18] 水素発生反応における同位体選択性の金属ナノ構造による制御

○南本 大穂¹、逢坂 凌¹、本間 瑞穂¹、村越 敬¹ (1. 北大院理)

14:15 ~ 14:30

[1E19] Electronic Structures of Modal Strong Coupling Electrode for Plasmonic Water Oxidation Reactions

○王 禹淳¹、張 晋江¹、南本 大穂¹、石 旭²、上野 生¹、三澤 弘明²、村越 敬¹ (1. 北海道大学理学部、2. 北海道大学電子研)

14:30 ~ 14:45

[1E20] 構造規整色素増感光触媒による水分解水素発生反応の高活性化

○中川 菜優¹、上路 なつ美¹、赤荻 隆斗¹、小島 隆¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大院工)

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

セッション6 (特別講演/一般講演6)

座長:星 永宏(千葉大学)

15:00 ~ 16:00 E会場 (LC-17)

[1E21] PEFC用電極触媒の高活性・高耐久化

○内田 裕之¹ (1. 山梨大学)

15:00 ~ 15:45

[1E22] 白金合金ナノワイヤー触媒における酸素還元反応活性の向上

○李 天馳¹、小倉 和也¹、加藤 優¹、八木 一三¹ (1. 北海道大学)

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

セッション7 (一般講演7)

座長:八木 一三(北海道大学)

16:00 ~ 17:15 E会場 (LC-17)

[1E23] 疎水性カチオンによる Pt電極上のアニオン吸着および酸素還元反応への影響

○久米田 友明¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大学)

16:00 ~ 16:15

[1E24] 酸素還元反応の活性に対する Pt_xPd_yCo₂合金単結晶電極の表面構造と組成の効果

○鳥畑 真周¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大学大学院)

16:15 ~ 16:30

[1E25] 原子レベルで構造規整した Nbドーピング TiO₂単結晶電極上での酸素還元反応

○亀田 菜摘¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大学大学院)

16:30 ~ 16:45

[1E26] Synthesis of Pd (ns) @ Pt / C Nanosheet Catalyst for Oxygen Reduction Reaction with High Activity and Durability

○イムラン ムハンマド¹、滝本 大裕¹、秀島 翔¹、杉本 涉¹ (1. 信州大学)

16:45 ~ 17:00

[1E27] 配位不飽和金属中心が示す電極触媒能の第一原理計算を用いた理論的解析

○神谷 和秀^{1,2}、岩瀬 和至¹、中西 周次¹ (1. 大阪大学、2. JSTさきがけ)

17:00 ~ 17:15

2019年9月5日(木)

F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】

ナノマイクロファブリケーション1 (一般講演1)

座長:北本 仁孝(東京工業大学)

13:30 ~ 14:30 F会場 (LC-27)

[1F01] (Ag,Li)(In,Ga)S₂からなる多元量子ドットの発光特性制御○森 優貴¹、亀山 達矢¹、上松 太郎²、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)

13:30 ~ 13:45

[1F02] 蒸着 Alの陽極酸化によるナノインプリント用モールドの作製と曲面への微細パターン形成

○柳下 崇¹、小俣 愛美¹、益田 秀樹¹ (1. 首都大都市環境)

13:45 ~ 14:00

[1F03] モノカルボン酸層状鉄酸化物ナノシートの作製

○渡邊 萌¹、鯉沼 陸央¹、伊田 進太郎¹ (1. 熊本大学)

14:00 ~ 14:15

[1F04] 細孔形状を制御したポラスアルミナ口金を用いたポリマーナノファイバーの形成と直径制御

○古賀 あかね¹、柳下 崇¹、益田 秀樹¹ (1. 首都大都市環境)

14:15 ~ 14:30

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

ナノマイクロファブリケーション2 (一般講演2)

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

14:30 ~ 15:30 F会場 (LC-27)

[1F05] 電子線還元法による円柱状ナノ空間内への貴金属ナノ粒子形成

○山本 春也¹、田口 富嗣¹、越川 博¹、岡崎 宏之¹、出崎亮¹、八巻 徹也¹ (1. 量子科学技術研究開発機構)

14:30 ~ 14:45

[1F06] イオン液体への同時スパッタ蒸着により作製したPtRu合金ナノ粒子の電極触媒活性

○中島 光俊¹、亀山 達也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)

14:45 ~ 15:00

[1F07] イオン穿孔膜を用いた金属酸化物ナノコーンの形成

○越川 博¹、山本 春也¹、八巻 徹也¹、白井 博明² (1. 量子

科学技術研究開発機構、2. 東京農工大学)

15:00 ~ 15:15

[1F08] 次世代 LSI微細配線に向けた無電解 Coめっき膜の形

成と評価

○森田 康生¹、深堂 秀亮¹、清水 智弘²、伊藤 健²、新宮原 正三² (1. 関西大学大学院、2. 関西大学)

15:15 ~ 15:30

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

ナノマイクロファブリケーション3 (一般講演3)

座長:柳下 崇(首都大学東京)

15:45 ~ 16:45 F会場 (LC-27)

[1F09] 銀析出型 EC素子における良好な光学状態発現のための銀析出条件設計

○杉田 隆紀¹、小林 範久¹、中村 一希¹ (1. 千葉大学大学院)

15:45 ~ 16:00

[1F10] 交流電気化学発光によるアセン系青色発光と銀電解析出型 ECによるマルチカラー発色のディスプレイ融合

○榎本 光臣¹、小林 範久¹、中村 一希¹ (1. 千葉大学大学院)

16:00 ~ 16:15

[1F11] 酸化グラフェン膜を介した金属イオン透過における pHの効果

○溝口 拓哉¹、鯉沼 陸央¹、伊田 進太郎¹ (1. 熊本大学)

16:15 ~ 16:30

[1F12] パルス電析法を用いた TES型マイクロカロリメータ用 Fe吸収体作製の検討

○佐藤 瑠美¹、齋藤 美紀子¹、紺野 良平^{2,3}、林 佑²、山崎典子²、満田 和久²、本間 敬之¹ (1. 早稲田大学、2. 宇宙科学研究所、3. 北里大学)

16:30 ~ 16:45

2019年9月5日(木)

G会場

S 8. 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)

座長:齊藤 丈靖(大阪府立大学)

13:15 ~ 14:00 G会場 (M-11)

[1G01] 粘土材料の液晶化による電気配向現象におけるエネルギーデバイスとしての可能性

○田邊 悠¹、西 成実¹、石山 祐真¹、伊藤 智博¹、立花 和宏¹、仁科 辰夫¹ (1. 山形大学)

13:15 ~ 13:30

[1G02] ポリスチレンスルホン酸の分子配向とアルミ固体電解コンデンサにおける耐電圧の向上性

○大沼 宏臣¹、山内 啓資¹、伊藤 智博¹、立花 和宏¹、仁科 辰夫¹ (1. 山形大学)

13:30 ~ 13:45

[1G03] パナジウムイオンレドックスフローキャパシタの開発

○半澤 侑弥¹、吉原 佐知雄¹ (1. 宇都宮大学)

13:45 ~ 14:00

S 8. キャパシタ技術の新しい展開

セッション2 (一般講演2)

座長:白石 壮志(群馬大学)

14:00 ~ 15:00 G会場 (M-11)

[1G04] 垂直配向カーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタ用電極の作製

○原 正則¹、池田 義仁¹、吉村 雅満¹ (1. 豊田工業大)

14:00 ~ 14:15

[1G05] 酸素官能基を制御した酸化グラフェンを用いた電気化学キャパシタの研究

○本田 実佐希¹、鯉沼 陸央¹、伊田 進太郎¹、重田 航¹ (1. 熊本大学)

14:15 ~ 14:30

[1G06] コバルトナノワイヤーを用いたキャパシタ電極の特性

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

14:30 ~ 14:45

[1G07] 銅繊維シート電極の電気化学挙動の検討

○長谷川 雅人¹、村松 大輔²、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学、2. 巴川製紙所)

14:45 ~ 15:00

S 8. キャパシタ技術の新しい展開

セッション3 (一般講演3)

座長:吉原 佐知雄(宇都宮大学)

15:00 ~ 16:00 G会場 (M-11)

[1G08] ステンレス繊維シート電極の電気化学挙動の検討

○清村 雄也¹、村松 大輔²、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学大学院、2. (株)巴川製紙所)

15:00 ~ 15:15

[1G09] フラン樹脂由来活性炭の表面構造と電気二重層キャパシタ特性

○帆苅 奏¹、鈴木 伸一郎¹、岡本 尚樹¹、齊藤 丈靖¹、井出 勇²、西川 昌信²、大西 慶和² (1. 大阪府立大学大学院、2. リグナイト株式会社)

15:15 ~ 15:30

[1G10] 骨格の異なる熱硬化性樹脂由来活性炭の構造解析に基づく電気二重層キャパシタ特性の改善

○帆苅 奏¹、鈴木 伸一郎¹、岡本 尚樹¹、齊藤 丈靖¹、井出 勇²、西川 昌信²、大西 慶和² (1. 大阪府立大学大学院、2. リグナイト株式会社)

15:30 ~ 15:45

[1G11] 飽和過塩素酸ナトリウム水溶液中におけるシームレス活性炭電極のキャパシタ特性

○白石 壮志¹、青鹿 義人¹、畠山 義清¹、塚田 豪彦² (1. 群馬大学、2. アイオン株式会社)

15:45 ~ 16:00

2019年9月5日(木)

H会場

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

【水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望】

Special Session 1-1 (特別講演1)

座長:古山 通久(物質・材料研究機構)

09:00 ~ 10:30 H会場 (M-12)

[1H01] SOFC and PEMFC Development for Automotive Use

○Yosuke Fukuyama¹, Atsushi Ohma¹ (1. Nissan Motor Co., Ltd.)

09:00 ~ 09:45

[1H02] Renewable Energy Conversion and Storage Using Reversible Solid Oxide Cells

○Mogens Bjerg Mogensen¹ (1. Technical University of Denmark)

09:45 ~ 10:30

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 1-2 (招待講演1)

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

10:30 ~ 11:30 H会場 (M-12)

[1H03] Development Status of Solid Oxide Electrolysis Cells at TOSHIBA

○Norikazu Osada¹, Tsuneji Kameda¹ (1. Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation)

10:30 ~ 11:00

[1H04] Development of MW class PEM water electrolysis

○Hitoshi oshiro¹ (1. HITACHI ZOSEN CORPORATION)

11:00 ~ 11:30

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 1-3 (特別講演2)

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

11:30 ~ 12:00 H会場 (M-12)

[1H05] Solid Oxide Fuel Cell Energy Conversion Networks (ECN)

○Mark C Williams¹ (1. Fuel Cell Seminar)

11:30 ~ 12:00

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 2-1 (特別講演3)

座長:雨澤 浩史(東北大学)

13:00 ~ 14:30 H会場 (M-12)

[1H06] Status of Stack & System Development at Sunfire and Industrial Outlook

Robert Blumentritt¹, Oliver Posdziech¹, OChristianWalter¹ (1. Sunfire GmbH)

13:00 ~ 13:45

[1H07] Advanced Solid Oxide Cell Technology for Power Generation and Storage at KIST

○Jong-Ho Lee¹, Sungeun Yang¹, Ho-Il Ji¹, HyoungchulKim¹, Kyung Joong Yoon¹, Ji-Won Son¹, Byung-KookKim¹, Hae-Weon Lee¹ (1. Korea Institute of Science and

Technology)

13:45 ~ 14:30

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 2-2 (招待講演2)

座長:福山 陽介(日産自動車)

14:30 ~ 15:30 H会場 (M-12)

[1H08] Reaction mechanisms of SOFC and PCFC

cathodes investigated by using patterned thin film model electrodes

○Koji Amezawa¹ (1. Tohoku University)

14:30 ~ 15:00

[1H09] Catalyst degradation imaging in PEFCs using

nano-XAFS and STEM-EDS same-view

measurement method

○Shinobu Takao¹, Kotaro Higashi¹, Takashi Yamamoto²,Yasuhiro Iwasawa¹ (1. The University of Electro-

Communications, 2. Tokushima University)

15:00 ~ 15:30

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 2-3 (招待講演3)

座長:鷹尾 忍(電気通信大学)

15:30 ~ 16:30 H会場 (M-12)

[1H10] Progress of analytical methods in PEFCs:

Combined measurement and quantification for function visualization

○Hideto Imai¹ (1. NISSAN ARC LTD.)

15:30 ~ 16:00

[1H11] Computational Chemistry Study on Fuel Cell

Catalysts

○Michihisa Koyama^{2,1} (1. National Institute for

Materials Science, 2. Shinshu University)

16:00 ~ 16:30

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 2-4 (特別講演4)

座長:今井 英人((株)日産アーク)

16:30 ~ 17:15 H会場 (M-12)

[1H12] Interface Engineering for Durable and Efficient
SOCs

○John Irvine¹ (1. University of St Andrews)

16:30 ~ 17:15

2019年9月5日(木)

I会場

S 6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

正極 (一般講演1)

座長: 柴部 比夏里(産業技術総合研究所)

10:00 ~ 11:00 I会場 (N-11)

[1101] 硬 X線発光分光法を用いたリチウムイオン電池電極の酸化状態解析

○西村 友作¹、野中 敬正¹、岡 秀亮¹、牧村 嘉也¹、川浦 宏之¹、堂前 和彦¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)

10:00 ~ 10:15

[1102] 中性子反射率法による LiCoO₂正極/有機電解液界面の電解液側構造解析○和泉 潤¹、平山 雅章¹、中山 潤平¹、鈴木 耕太¹、根本 文也²、山田 悟史²、菅野 了次¹ (1. 東京工業大学、2. 高エネルギー加速器研究機構)

10:15 ~ 10:30

[1103] イオン交換体 Li_x(Mn,Ni,Ti)_{1-δ}O₂の結晶構造解析による金属欠損の検討と正極特性○淵 智洸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. 国立開発研究法人産業総合研究所)

10:30 ~ 10:45

[1104] Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (x = 0.12) におけるリチウム脱離後の緩和解析○亢 健¹、高井 茂臣¹、藪塚 武史¹、八尾 健² (1. 京都大学エネルギー科学研究科、2. 京都大学)

10:45 ~ 11:00

S 6. 電池の新しい展開

正極 (一般講演2)

座長: 平山 雅章(東京工業大学)

11:00 ~ 12:00 I会場 (N-11)

[1105] 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 (4)

○山本 孝博¹、岡崎 健一¹ (1. 京都大学)

11:00 ~ 11:15

[1106] 第一原理計算に基づく Li過剰不規則岩塩型

Li_{2.4}Mn_{0.8}Ti_{0.8}O₄正極の X線吸収スペクトル解析○濱口 基之¹、初田 浩義^{1,2}、小口 多美夫^{1,2} (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 京都大学 ESICB)

11:15 ~ 11:30

[1107] 異なる負極と組み合わせた高電圧正極

LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄の電気化学特性○中村 龍哉¹、紺谷 貴之¹、田淵 光春³、小林 陽² (1. 兵庫

県立大学、2. 電力中央研究所、3. 産総研関西センター)

11:30 ~ 11:45

[1108] Liイオン電池正極材料0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O₂の電極特性、結晶構造に及ぼすセパレータの影響井手本 康¹、○藤島 亮太¹、笠井 誉子¹、石田 直哉¹、北村 尚斗¹ (1. 東理大理工)

11:45 ~ 12:00

S 6. 電池の新しい展開

正極 (一般講演3)

座長: 駒場 慎一(東京理科大学)

13:00 ~ 14:00 I会場 (N-11)

[1109] メカノケミカル法による VS₄正極材料への典型元素添加の影響調査○梅村 勇輝¹、柴部 比夏里¹、竹内 友成¹ (1. 産業技術総合研究所)

13:00 ~ 13:15

[1110] 高圧力下における LiMn₂O₄の電池電極特性○亀岡 真祐子¹、吉谷 駿¹、川崎 晋司¹、石井 陽祐¹ (1. 名古屋工業大学大学院 工学研究科)

13:15 ~ 13:30

[1111] リチウムイオン電池用のクロム(III)添加バナジン酸塩ガラス正極活物質の開発

○増田 彩花¹、松迫 駿介²、杉本 亮弥¹、稲田 穂波³、早川 光³、西田 哲明²、岡 伸人² (1. 近畿大学大学院、2. 近畿大学、3. 株式会社MORESCO)

13:30 ~ 13:45

[1112] 固体電解質リアクターにより合成した酸素欠損 Li過剰系正極の電極特性

○中村 崇司¹、太田 健斗¹、木村 勇太¹、鶴田 一樹²、為則 雄祐²、雨澤 浩史¹ (1. 東北大学、2. JASRI)

13:45 ~ 14:00

S 6. 電池の新しい展開

正極 (一般講演4)

座長: 北村 尚斗(東京理科大学)

14:00 ~ 15:00 I会場 (N-11)

[1113] 遷移金属を固溶したリチウム過剰系材料 Li₂TiO₃の Liイオン電池正極特性○立木 菜月¹、園山 範之¹ (1. 名古屋工業大学)

14:00 ~ 14:15

[1114] Water-Assisted Solid-State Reaction法により合成したナノ正極材料の特性評価

○戸田 健司¹ (1. 新潟大学)

14:15 ~ 14:30

[1115] Oxygen Release Behavior of Li(Ni,Co,Mn)O₂

○侯 雪妍¹、太田 健斗¹、中村 崇司¹、木村 勇太¹、為則 雄祐²、鶴田 一樹²、雨澤 浩史¹ (1. 東北大学、2. 公益財団法人高輝度光科学研究センター)

14:30 ~ 14:45

[1116] タングステン酸リチウム被覆による

LiNi_xCo_yMn_zO₂多孔活物質の開発

○黄 嵩凱¹、林 徹太郎¹、菅沼 慎介¹、加藤 敏弘¹ (1. 住友金属鉱山株式会社)

14:45 ~ 15:00

S 6. 電池の新しい展開

正極 (一般講演5)

座長:久保田 圭(東京理科大学)

15:00 ~ 16:00 I会場 (N-11)

[1117] Mg二次電池正極材料 MgCo_{2-x-y}Ni_xMn_yO₄の合成と電池特性、結晶・電子・局所構造

○平田 悠貴¹、石田 直哉¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹ (1. 東理大理工)

15:00 ~ 15:15

[1118] Mg二次電池正極材料 α -MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O₄-(1- α)Mg(Mg_{0.33}V_{1.57}Ni_{0.1})O₄の電池特性と充放電後の結晶・電子構造

○岡田 隼¹、石田 直哉¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹ (1. 東理大理工)

15:15 ~ 15:30

[1119] 核生成・成長モデルによる MgMn₂O₄のインサージョン反応速度の解析

○増田 俊平¹、有吉 欽吾¹ (1. 大阪市立大学大学院)

15:30 ~ 15:45

[1120] ソルボサーマル法により作製した MgMn₂O₄ナノ粒子のマグネシウム電池正極特性

○横崎 理花¹、小林 弘明¹、本間 格¹ (1. 東北大学)

15:45 ~ 16:00

S 6. 電池の新しい展開

正極 (一般講演6)

座長:井手本 康(東京理科大学)

16:00 ~ 16:45 I会場 (N-11)

[1121] 2D-ultrathin nanosheet-assembled spinel MgIn₂S₄ cathode for high-temperature Mg batteries

○張 永¹、沓間 礼華¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹ (1. 首都大学東京)

16:00 ~ 16:15

[1122] カリウムイオン二次電池用正極材料の合成、構造解析と電気化学特性

○マセセ タイタス¹、吉井 一記¹、加藤 南¹、内田 悟史¹、妹尾 博¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

16:15 ~ 16:30

[1123] KFePO₄Fの合成とカリウム電池特性

○高橋 哲也¹、保坂 知宙¹、久保田 圭^{1,2}、駒場 慎一^{1,2} (1. 東京理科大学、2. 京都大学, ESICB)

16:30 ~ 16:45

2019年9月5日(木)

J会場

S 6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

電解液 (一般講演7)

座長:関 志朗(工学院大学)

10:00 ~ 11:00 J会場 (N-12)

[1J01] リチウム塩/スルホン系溶媒濃厚電解液の基礎物性と
リチウム硫黄電池への応用○岸田 夏輝¹、宇賀田 洋介¹、渡辺 大樹¹、仲西 梓¹、上野
和英¹、獨古 薫¹、渡邊 正義¹ (1. 横浜国立大学大学院)

10:00 ~ 10:15

[1J02] 硫黄種難溶性電解液の設計とリチウム硫黄電池への適
用○芳賀 翔平¹、柳 逸人¹、清田 大勝¹、仲西 梓¹、上野 和英¹、
獨古 薫¹、渡邊 正義¹ (1. 横浜国立大学)

10:15 ~ 10:30

[1J03] ポリエーテル系電解質におけるリチウムイオン輸送特
性への側鎖アルキル鎖長の影響○崔 亮秀¹、片山 祐¹、堤 宏守¹ (1. 山口大学大学院)

10:30 ~ 10:45

[1J04] ポリエーテル系電解質における複数の極性基による側
鎖間相互作用への影響とその電解質特性への寄与○山田 耕輝¹、片山 祐¹、崔 亮秀¹、堤 宏守¹ (1. 山口大学
大学院)

10:45 ~ 11:00

S 6. 電池の新しい展開

電解液 (一般講演8)

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

11:00 ~ 12:00 J会場 (N-12)

[1J05] 高性能リチウム電池の実現に向けた電解液中のスルホ
ラン溶媒/塩組成の影響○稲葉 航平¹、高橋 圭太郎¹、石野 優貴¹、潮田 祐丞¹、関
志朗¹ (1. 工学院大学大学院)

11:00 ~ 11:15

[1J06] 非水二元系溶媒を含む $\text{LiCoO}_2/\text{LiClO}_4$ 溶液共存系に
おける溶媒和の濃度依存性○鈴木 良将¹、牧 秀志¹、松井 雅樹¹、水畑 穰¹ (1. 神戸大
学)

11:15 ~ 11:30

[1J07] フッ素化リン酸エステル系超濃厚電解液中の溶媒和
Liイオンの構造操作と充放電特性の制御○澤山 沙希¹、三村 英之²、森田 昌行¹、藤井 健太¹ (1.
山口大学、2. 東ソー・ファインケム(株))

11:30 ~ 11:45

[1J08] 濃厚電解液を用いたリチウムイオン電池の充放電特性
と電解液の反応生成物の相関評価○青木 靖仁¹、織田 真美¹、辻 洋悦¹、石濱 泰平²、土井 貴之²、
稲葉 稔² (1. 東レリサーチセンター、2. 同志社大学)

11:45 ~ 12:00

S 6. 電池の新しい展開

電解液 (一般講演9)

座長:藤井 健太(山口大学)

13:00 ~ 14:00 J会場 (N-12)

[1J09] γ -ブチロラク톤を溶媒に用いた Na系高濃度電解液
の溶液構造と電気化学特性○西村 笙¹、岡本 幸紘¹、上野 和英¹、獨古 薫^{1,2}、渡邊 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)

13:00 ~ 13:15

[1J10] ポロキシ骨格を有する超分子電解質の合成と評価
(VI) -電気化学特性に及ぼす塩濃度の効果-○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)

13:15 ~ 13:30

[1J11] 有機イオン性柔軟性結晶を用いた蓄電デバイスの開発
(I) -リチウム電池の作製-○山口 将平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)

13:30 ~ 13:45

[1J12] NMC-Graphite二次電池特性向上のための FSI系イオ
ン液体電解液組成の検討○松井 由紀子¹、石川 正司¹ (1. 関西大学)

13:45 ~ 14:00

S 6. 電池の新しい展開

固体電解質 全固体電池 (一般講演10)

座長:山田 博俊(長崎大学)

14:00 ~ 15:00 J会場 (N-12)

[1J13] 多分岐高分子を用いた Li電池用イオンゲルのゲル化メ
カニズムと電気化学特性○松浦 沙樹¹、韓 智海¹、藤井 健太¹ (1. 山口大学大学院)

14:00 ~ 14:15

[1J14] 水系リチウム-空気電池用 NASICON型固体電解質
 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.8-x}(\text{PO}_4)_3$ の電氣的機械的特性Fan Bai¹、森 大輔¹、田港 総¹、武田 保雄¹、○山本 治¹、南
浩成²、今西 誠之¹ (1. 三重大学、2. スズキ自動車)

14:15 ~ 14:30

[1J15] NaIをベースとしたゲスト Li+伝導の合成とイオン伝
導特性

○宮崎 怜雄¹、野田 泰斗²、日原 岳彦¹ (1. 名古屋工業大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院理学研究科)

14:30 ~ 14:45

[1J16] Flexible Composite Sheet Electrolyte for Li-metal Anode

○程 建鋒¹、木村 豪志¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹ (1. 首都大学東京)

14:45 ~ 15:00

S 6. 電池の新しい展開

固体電解質 全固体電池 (一般講演11)

座長: 入山 恭寿(名古屋大学)

15:00 ~ 16:00 J会場 (N-12)

[1J17] Li-Sr-Ta-Zr系ペロブスカイト型固体電解質の高導電率化

○高野 俊¹、鈴木 渉平²、岡本 直之¹ (1. 日立金属株式会社、2. 株式会社日立製作所)

15:00 ~ 15:15

[1J18] 水溶液系イオン交換法による Li_4SnS_4 固体電解質の合成と全固体電池への応用

○小久保 拓実¹、松田 麗子¹、Nguyen Huu Huy Phuc¹、引間 和浩¹、武藤 浩行¹、松田 厚範¹ (1. 豊橋技術科学大学)

15:15 ~ 15:30

[1J19] リチウムイオン伝導性硫化物系固体電解質を用いたシリコン溶射膜の負極材料特性評価

○中川 十志¹、町田 信也¹ (1. 甲南大学)

15:30 ~ 15:45

[1J20] X線 CT計測に基づく全固体電池内応力分布解析

○兒玉 学¹、植村 豪¹、幸 琢寛²、平井 秀一郎¹ (1. 東京工業大学、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

15:45 ~ 16:00

S 6. 電池の新しい展開

固体電解質 全固体電池 (一般講演12)

座長: 森 大輔(三重大学)

16:00 ~ 17:00 J会場 (N-12)

[1J21] ガーネット型固体電解質の表面と金属リチウムの濡れ性向上

○山田 博俊¹、伊藤 知子¹、Amardeep Amardeep¹ (1. 長崎大学)

16:00 ~ 16:15

[1J22] $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ の短絡に及ぼす温度と圧力の影響

○本山 宗主¹、北川 瑞貴¹、山本 貴之¹、入山 恭寿¹ (1. 名古屋大学)

16:15 ~ 16:30

[1J23] エアロゾルデポジション法を用いた” Li-free”全固体電池の作製とその充放電特性

○藤井 智紀¹、坂倉 美雪¹、鈴木 康広¹、藤井 泰久²、山本 貴之¹、本山 宗主¹、入山 恭寿¹ (1. 名古屋大学、2. KRI (株))

16:30 ~ 16:45

[1J24] 電極/固体電解質界面におけるリチウム濃度のその場測定

○山本 貴之¹、土屋 文²、平田 泰章¹、大西 純慈¹、森田 健治³、本山 宗主¹、入山 恭寿¹ (1. 名古屋大学、2. 名城大学、3. 名古屋産業科学研究所)

16:45 ~ 17:00

2019年9月5日(木)

K会場

一般学術講演分類

【一般学術講演分類】

電気化学基礎 1 (一般講演1)

座長:山本 雅博(甲南大学)

10:00 ~ 11:00 K会場 (N-32)

[1K01] MHD電極を用いたイオン空孔反応熱測定法

○青柿 良^{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、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. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、11. キーンズランド大学)

10:00 ~ 10:15

[1K02] MHD電極による銅の酸化還元反応中の正負二価イオン空孔の反応熱測定

○三浦 誠¹、押切 剛伸²、杉山 敦史^{3,4,5}、高木 智士⁶、森本 良⁷、茂木 巖⁸、三浦 美紀⁹、山内 悠輔^{10,5}、青柿 良^{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、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. 福島大学大学院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. キーンズランド大学、11. 職業能力開発総合大学校)

10:15 ~ 10:30

[1K03] MHD電極によるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応中の正負1価イオン空孔の反応熱測定

○杉山 敦史^{1,2,3}、三浦 誠⁴、押切 剛伸⁵、森本 良⁶、三浦 美紀⁷、逢坂 哲彌²、茂木 巖⁸、山内 悠輔^{3,9}、青柿 良^{3,10}

(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. キーンズランド大学、10. 職業能力開発総合大学校)

10:30 ~ 10:45

[1K04] 高磁場中の銅のピット形成における磁気ドリル効果

○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}、三浦 美紀⁶、森本 良⁷、茂木 巖⁸、山内 悠輔^{9,10}、青柿 良^{10,11} (1. 山形県立産業技術短期大学校、2.

福島大学大学院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、5. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、6. ポリテクセンター君津、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. キーンズランド大学、10. 物質・材料研究機構、11. 職業能力開発総合大学校)

10:45 ~ 11:00

一般学術講演分類

電気化学基礎 2 (一般講演2)

座長:青柿 良一(職業能力開発総合大学校)

11:00 ~ 12:00 K会場 (N-32)

[1K05] 半導体 | 電解質溶液界面の電気二重層

○山本 雅博¹ (1. 甲南大)

11:00 ~ 11:15

[1K06] 水の酸化による過酸化水素生成における BiVO₄電極への異種元素添加効果○奥田 創太^{1,2}、宮瀬 雄太^{1,2}、奥中 さゆり²、三石 雄悟²、郡司 天博^{1,2}、佐山 和弘^{1,2} (1. 東京理科大学、2. 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

[1K07] 白金電極上での過酸化水素の還元反応に対するアルカリ金属イオンと pHの影響

○岡田 知樹¹、久下 晃雅¹、菊池 光延¹、水落 隆介¹、中西 周次²、向山 義治¹ (1. 東京電機大学、2. 大阪大学)

11:30 ~ 11:45

[1K08] イオン液体|油界面における電気化学の開拓と電気化学反応場としての応用

○黒山 遥平¹、張¹、西 直哉¹、作花 哲夫¹ (1. 京都大学)

11:45 ~ 12:00

一般学術講演分類

電気化学基礎 3 (一般講演3)

座長:向山 義治(東京電機大学)

13:15 ~ 14:15 K会場 (N-32)

[1K09] 電極界面におけるイオン液体構造の電位依存性：電気化学 SPRによる解析

○張 詩偉¹、西 直哉¹、江澤 健太¹、作花 哲夫¹ (1. 京都大学)

13:15 ~ 13:30

[1K10] 粘度応答性蛍光分子プローブを用いるイオン液体界面の粘性評価

○山澤 隆史¹、高橋 浩三²、天野 健一³、作花 哲夫¹、堀田 弘樹⁴、花岡 健二郎⁵、西 直哉¹ (1. 京都大学院、2. システム・インスツルメンツ(株)、3. 名城大学、4. 神戸大学院、5. 東京大学院)

13:30 ~ 13:45

[1K11] 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溶解度および拡散係数の解析

○山田 裕久¹、東 敏和¹、阪口 祐紀¹、酒井 智香子¹、野水 大輝²、綱島 克彦²、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)

13:45 ~ 14:00

[1K12] イオン液体ースパッタリング法を用いて作製した酸素還元触媒の導電性材料の導入による高活性化

○井上 聖都¹、泉 礼子¹、津田 哲哉¹、桑畑 進¹ (1. 大阪大学大学院)

14:00 ~ 14:15

一般学術講演分類

電気化学基礎 4 (一般講演4)

座長:西 直哉(京都大学)

14:15 ~ 15:15 K会場 (N-32)

[1K13] イオン液体中における Sn合金化反応を用いた Na, Rbおよび Csの分離・回収

○芹澤 信幸¹、佐野 真於子¹、立川 直樹¹、片山 靖¹ (1. 慶應義塾大学)

14:15 ~ 14:30

[1K14] Na塩-スルホン系溶媒高濃度電解液の物性と電気化学特性

○岡本 幸紘¹、上野 和英¹、獨古 薫^{1,2}、渡邊 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)

14:30 ~ 14:45

[1K15] ジニトリルを溶媒に用いた Li塩高濃度電解液の基礎物性と電気化学特性

○宇賀田 洋介¹、上野 和英¹、獨古 薫¹、渡邊 正義¹ (1. 横浜国立大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[1K16] 高濃度アルカリ金属塩水溶液の¹H qNMRの信号強度に対する水和構造の影響

○牧 秀志¹、松田 玲依¹、松井 雅樹¹、水畑 穰¹ (1. 神戸大学)

15:00 ~ 15:15

一般学術講演分類

電気化学基礎 5 (一般講演5)

座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)

15:15 ~ 16:30 K会場 (N-32)

[1K17] リチウムイオン電池電解液中の拡散係数と輸率を決定する新たな解析手法の開発

○岡垣 淳¹、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)

15:15 ~ 15:30

[1K18] A study of Nitrogen doping mechanism on

MWCNTs for fuel cell application

○LIAN YUAN¹、陳 九廷¹、脇 慶子¹ (1. 東京工業大学)

15:30 ~ 15:45

[1K19] 硫黄-炭素コンポジット正極を用いたアルミニウム二次電池の開発

○佐々木 淳也¹、上村 祐也¹、津田 哲哉¹、小島 敏勝²、安藤 尚功²、妹尾 博²、桑畑 進¹ (1. 大阪大学、2. 産業技術総合研究所)

15:45 ~ 16:00

[1K20] 高温高圧環境用水質センサの開発

○平山 祐太¹、岡崎 慎司¹、砂場 敏行²、平野 奨² (1. 横浜国立大学、2. 国際石油開発帝石株式会社)

16:00 ~ 16:15

[1K21] 水道メーター用全固体型残留塩素センサの開発

○岡村 昂汰¹、氏家 俊太郎¹、吉田 和之¹、岡崎 慎司¹、田中 善人²、五明 智夫² (1. 横浜国立大学大学院、2. 愛知時計電機株式会社)

16:15 ~ 16:30

一般学術講演分類

材料・デバイス (一般講演)

座長:三浦 誠(北海道職業能力開発大学校)

16:30 ~ 17:00 K会場 (N-32)

[1K22] 電気化学発光における高位励起状態形成の可能性

○石松 亮一¹、中野 幸二¹ (1. 九大院工)

16:30 ~ 16:45

[1K23] 酸化電位の異なるトリフェニルアミン誘導体と Au 電極界面におけるホール注入障壁

○伊藤 真理¹、中曾根 康明¹、片桐 光彦¹、松田 翔風¹、梅田 実¹ (1. 長岡技術科学大学)

16:45 ~ 17:00

2019年9月5日(木)

L会場

S14. 電極構造・デバイス

【電極構造・デバイス】

触媒反応（一般講演1）

座長:千坂 光陽(弘前大学)

10:00 ~ 11:00 L会場 (N-41)

[1L01] Au基単結晶電極表面上における二酸化炭素電解還元反応

○轟 直人¹、程 宏輝¹、宮川 拓¹、鶴巻 碩人¹、和田山 智正¹
(1. 東北大学)

10:00 ~ 10:15

[1L02] 単分子層モデル電極における結晶構造と酸素還元能の関係

○増山 美優¹、丹羽 悦子¹、丸山 隆弘¹、才田 隆広¹ (1. 名城大学)

10:15 ~ 10:30

[1L03] 酸素還元活性を示す白金合金ナノ構造体への担体効果

○加藤 優¹、中干場 亮太¹、小倉 和也¹、李 天馳¹、庄 宇¹、八木 一三¹ (1. 北海道大学)

10:30 ~ 10:45

[1L04] 積層数を制御した酸化ルテニウムナノシート電極における電気化学インピーダンス測定

○田地 諒子¹、丸山 隆弘¹、才田 隆広¹ (1. 名城大学)

10:45 ~ 11:00

S14. 電極構造・デバイス

電極構造 I（一般講演2）

座長:加藤 優(北海道大学)

11:00 ~ 12:00 L会場 (N-41)

[1L05] nanostructured NiCo₂O₄@MnO₂ hybrid positive electrode for supercapacitor○PATIL AMAR¹、Sirisomboonchai Suchada^{1,2}、岳 喜岩¹、吉田 曉弘^{1,2}、阿布里提 阿布都拉¹、官 国清^{1,2} (1. Hirosaki University、2. Institute of Regional Innovation)

11:00 ~ 11:15

[1L06] ナノシートを骨格とする三次元構造体の創製と酸素発生反応

○滝本 大裕¹、秀島 翔^{2,1}、杉本 渉^{1,2} (1. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、2. 信州大学繊維学部)

11:15 ~ 11:30

[1L07] 酸化チタン系酸素還元触媒の高活性化に関する研究

○千坂 光陽¹ (1. 弘前大学)

11:30 ~ 11:45

[1L08] TiRuO_x/CBにおける Ti/Ru比と酸素還元活性の関係○丹羽 悦子¹、増山 美優¹、丸山 隆浩¹、才田 隆広¹ (1. 名城大学)

11:45 ~ 12:00

S14. 電極構造・デバイス

招待講演1

座長:才田 隆広(名城大学)

13:30 ~ 14:00 L会場 (N-41)

[1L09] 脱炭素社会に向けた電気化学の役割

○山田 興一¹ (1. 国立研究開発法人科学技術振興機構)

13:30 ~ 14:00

S14. 電極構造・デバイス

電極構造 II（一般講演3）

座長:望月 大(信州大学)

14:00 ~ 15:00 L会場 (N-41)

[1L10] アルカリ溶液中でのチタン酸化物系材料の酸素極反応

○鈴木 隆¹、石原 顕光²、太田 健一郎¹、松澤 幸一¹ (1. 横浜国立大学 グリーン水素研究センター、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院)

14:00 ~ 14:15

[1L11] アルカリ水電解用自己修復アノード触媒の構造

○黒田 義之¹、西本 武史¹、光島 重徳^{1,2} (1. 横浜国立大学 グリーン水素研究センター、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院)

14:15 ~ 14:30

[1L12] 球形担体からなる白金担持触媒の合成と触媒活性評価

○榎原 鑑¹、野原 裕人¹、丸山 隆浩¹、才田 隆広¹ (1. 名城大学)

14:30 ~ 14:45

[1L13] 球形の RuO₂ を触媒担体とする Pt担持触媒の合成と耐 CO被毒性○伊神 遼平¹、榎原 鑑¹、野原 裕人¹、丸山 隆弘¹、才田 隆広¹ (1. 名城大学)

14:45 ~ 15:00

S14. 電極構造・デバイス

招待講演2

座長:長澤 兼作(横浜国立大学)

15:00 ~ 15:30 L会場 (N-41)

[1L14] 小型電解装置の開発と技術動向

○錦 善則¹ (1. デノラ・ペルメレック株式会社)

15:00 ~ 15:30

S14. 電極構造・デバイス

デバイス応用（一般講演4）

座長:滝本 大裕(信州大学)

15:30 ~ 16:30 L会場 (N-41)

[1L15] トルエン水素化電解槽におけるカソード多孔質流路の細孔構造の影響

○小池 純平¹、長澤 兼作²、黒田 義之¹、光島 重徳^{1,2} (1. 横浜国大グリーン水素研究センター、2. 横浜国大IAS)

15:30 ~ 15:45

[1L16] トルエン直接電解水素化電解槽の大型化による電気化学的影響と特性解析

○長澤 兼作¹、小池 純平¹、光島 重徳¹ (1. 横浜国立大学)

15:45 ~ 16:00

[1L17] 有機ハイドライドから加圧水素を取り出すための電気化学水素ポンプ

○石飛 宏和¹、柿沼 政貴^{1,2}、長島 健¹、山本 春也²、岡崎 宏之²、越川 博²、中川 紳好¹ (1. 群馬大学、2. 量子科学技術研究開発機構)

16:00 ~ 16:15

[1L18] バイポーラ型アルカリ水電解槽におけるセルスタック数と逆電流の関係

○日野 壮貴¹、長澤 兼作²、黒田 義之¹、加藤 昭博³、錦 善則³、真鍋 明義³、光島 重徳^{1,2} (1. 横浜国大グリーン水素研究センター、2. 横浜国大IAS、3. デノラ・ベルメレック株式会社)

16:15 ~ 16:30

2019年9月5日(木)

M会場

S13. 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)

座長:岩田 達哉(富山県立大学)

09:30 ~ 10:30 M会場 (S1-11)

[1M01] SnO₂へのPdナノ粒子担持法の検討○内山 瑛人¹、末松 昂一¹、渡邊 賢¹、島ノ江 憲剛¹ (1. 九州大学)

09:30 ~ 09:45

[1M02] Auを担持した多孔質 In₂O₃系半導体ガスセンサの NO₂検知特性○上田 太郎¹、石田 圭司郎¹、鎌田 海¹、兵頭 健生¹、清水 康博¹ (1. 長崎大学)

09:45 ~ 10:00

[1M03] ランタノイドを添加した MgFe₂O₄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)

10:00 ~ 10:15

[1M04] CaFe₂O₄厚膜型センサにおける CO₂ ガス検知特性○小畑 賢次¹、浦野 幸一²、井口 憲一²、松井 貴弘²、松嶋 茂憲¹ (1. 北九州工業高等専門学校、2. KOA (株))

10:15 ~ 10:30

S13. 化学センサの新展開

セッション2 (一般講演2)

座長:板垣 吉晃(愛媛大学)

10:30 ~ 11:15 M会場 (S1-11)

[1M05] WO₃ガスセンサへのシロキサン表面修飾によるメチルメルカプタン検知特性の改善○園田 絢野¹、石本 竜也¹、上田 太郎¹、井澤 邦之²、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、2. フィガロ技術株式会社)

10:30 ~ 10:45

[1M06] (La, Y)₂O₃/SnO₂積層型 CO₂センサの湿潤雰囲気下での CO₂応答と(La, Y)₂O₃膜の表面微細構造の関係○大野 賢¹、岩田 達哉²、高橋 一浩¹、澤田 和明¹ (1. 豊橋技術科学大学、2. 富山県立大学)

10:45 ~ 11:00

[1M07] 湿式化学法による硫化タングステンの合成とそのガス検知特性の評価

○中島 かれん¹、前田 佳也¹、バルサン ニコライ²、末松 昂一³、木田 徹也¹ (1. 熊本大学、2. テュービンゲン大学、3. 九州大学)

11:00 ~ 11:15

S13. 化学センサの新展開

セッション3 (一般講演3)

座長:小畑 賢次(北九州工業高等専門学校)

11:15 ~ 12:00 M会場 (S1-11)

[1M08] ホウ化チタンを用いた半導体式ガスセンサの評価

○笠原 颯一郎¹、板垣 吉晃¹、青野 宏通¹ (1. 愛媛大学)

11:15 ~ 11:30

[1M09] SnO₂系半導体 MEMSガスセンサのパルス駆動による高感度化○廣山 祐紀¹、末松 昂一¹、渡邊 賢¹、島ノ江 憲剛¹ (1. 九州大学)

11:30 ~ 11:45

[1M10] においセンシングへ向けた金属酸化物メモリスタのセンサ過渡特性取得素子としての提案とこれによるガス識別の実証

○岩田 達哉¹、大野 賢²、吉河 武文¹、澤田 和明² (1. 富山県立大学、2. 豊橋技術科学大学)

11:45 ~ 12:00

S13. 化学センサの新展開

セッション4 (特別講演)

座長:島ノ江 憲剛(九州大学)

13:00 ~ 13:45 M会場 (S1-11)

[1M11] 二次元化学センサによる匂いの計測と可視化

○林 健司¹ (1. 九州大学)

13:00 ~ 13:45

S13. 化学センサの新展開

セッション5 (清山賞受賞講演1)

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

13:45 ~ 14:15 M会場 (S1-11)

[1M12] 膜型表面応力センサおよび関連技術体系の開発

○吉川 元起¹ (1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS))

13:45 ~ 14:15

S13. 化学センサの新展開

セッション6 (清山賞受賞講演2)

座長:清水 康博(長崎大学)

14:15 ~ 14:45 M会場 (S1-11)

[1M13] 触媒燃焼熱を精密に計測するガスセンサ技術開発とヘルスケアへの応用

○申 ウソク¹ (1. 産業技術総合研究所)

14:15 ~ 14:45

S13. 化学センサの新展開

セッション7 (一般講演4)

座長:末松 昂一(九州大学大学院 総合理工学研究院)

14:45 ~ 15:45 M会場 (S1-11)

[1M14] 氷点下での作動が可能な固体電解質型 COセンサの開発

○麻生 裕樹¹、上田 太郎¹、井澤 邦之²、鎌田 海¹、兵頭 健生¹、清水 康博¹ (1. 長崎大学、2. フィガロ技研株式会社)

14:45 ~ 15:00

[1M15] h-BNを検知補助層に用いた水素センサの応答特性に及ぼすミリング効果

○猿丸 英理¹、板垣 吉晃¹、青野 宏道¹ (1. 愛媛大学)

15:00 ~ 15:15

[1M17] Development of Breath Gas Monitoring System for Cow

○Begum Parvin¹、川口 俊一¹、ゴンザレス ルシアーノ²
(1. 北海道大学、2. シドニー大学)

15:30 ~ 15:45

S13. 化学センサの新展開

セッション8 (一般講演5)

座長:上田 太郎(長崎大学)

15:45 ~ 16:45 M会場 (S1-11)

[1M18] 蓄積型 NO検出素子を用いた呼気 NO測定法の検討

○浅沼 光吾¹、丸尾 容子¹ (1. 東北工業大学大学院)

15:45 ~ 16:00

[1M19] 多孔質ガラスとニトロフェニルヒドラジン化合物を用いたアセトン検出チップの研究

○丸尾 容子¹、伊藤 幸大¹、河村 直人¹、鈴木 義史¹ (1. 東北工業大学)

16:00 ~ 16:15

[1M20] ポリアニリンで被覆したコアシェル型球状微粒子膜のアンモニアガス検知特性

○中前 智稀¹、芝 駿介¹、松口 正信¹ (1. 愛媛大学)

16:15 ~ 16:30

[1M21] Co(II)テトラフェニルポルフィリン複合膜を用いた光検出型 NOガスセンサ

○山田 晃平¹、芝 駿介¹、松口 正信¹ (1. 愛媛大学)

16:30 ~ 16:45

2019年9月5日(木)

N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)

座長:坂元 博昭(福井大学)

09:30 ~ 10:30 N会場 (S1-14)

[1N01] DNAアプタマーを用いた bevacizumabの検出法の開発

○清水 裕¹、齊藤 太郎¹、塚越 かおり¹、山田 朋宏²、轟木 堅一郎²、池袋 一典¹ (1. 東京農工大学、2. 静岡県立大学)

09:30 ~ 09:45

[1N02] 新規電気化学イムノセンサーへの展開を目指した、メディアーター修飾ペプチドの応用

○平野 眸¹、津川 若子¹、小嶋 勝博¹、早出 広司² (1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

09:45 ~ 10:00

[1N03] ミオグロビン結合アプタマーによる、ミオグロビンのペルオキシダーゼ活性の増強

○中間 健太¹、山岸 恭子¹、金指 真菜²、久野 齊²、塚越 かおり¹、池袋 一典¹ (1. 東京農工大学、2. 株式会社デンソー)

10:00 ~ 10:15

[1N04] 補因子 F430を電極触媒とした電気化学的メタン生成

○原川 翔太¹、辻村 清也¹、金子 雅紀² (1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所)

10:15 ~ 10:30

S4. 生命科学と電気化学

セッション2 (一般講演2)

座長:中西 周次(大阪大学)

10:30 ~ 11:30 N会場 (S1-14)

[1N05] 立体障害基を有するポルフィリン錯体を用いたスーパーオキシドアニオンラジカル選択性向上型活性酸素センサーの創製

○鈴木 美咲¹、黒澤 覚久¹、松岡 涼¹、東條 敏史¹、近藤 剛史²、湯浅 真² (1. 東理大理工、2. 東理大理工、東理大総研)

10:30 ~ 10:45

[1N06] 活性酸素センサーの開発を目指した重合性基を持つ新規ピケットフェンスポルフィリンの合成とその電気化学的評価

○中山 映里¹、黒澤 覚久¹、松岡 涼¹、東條 敏史¹、近藤

剛史^{1,2}、湯浅 真^{1,2} (1. 東理大理工、2. 東理大総研)

10:45 ~ 11:00

[1N07] 唾液ストレスマーカーを計測する化学/バイオセンサ

○大崎 脩仁^{1,2}、荒木 晃子²、金時 卓哉^{1,3}、脇田 慎一^{1,2}、民谷 栄一² (1. 産業技術総合研究所、2. 大阪大学、3. 大阪工業大学)

11:00 ~ 11:15

[1N08] フローインジェクション分析法による改良型フルクトシルペプチド酸化酵素を用いた HbA1cセンサーの構築

○齋藤 智美¹、畑田 実香¹、早出 広司²、津川 若子¹ (1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

11:15 ~ 11:30

S4. 生命科学と電気化学

セッション3 (一般講演3)

座長:辻村 清也(筑波大学)

11:30 ~ 12:00 N会場 (S1-14)

[1N09] 画像解析によるナノ粒子拡散を指標とした DNA センサの開発

○坂元 博昭¹、一木 啓志¹、松島 雛子¹、童 静²、莊 漢聲²、高村 映一郎¹、末 信一郎¹ (1. 福井大学、2. 台湾国立成功大学)

11:30 ~ 11:45

[1N10] Evaluation of bitterness of drugs by 2D-SPR observation of C6 glioma cell response

○Muhsin Siti Aishah¹、篠原 寛明¹、実 須賀¹ (1. 富山大学五福キャンパス)

11:45 ~ 12:00

S4. 生命科学と電気化学

セッション4 (一般講演4)

座長:齊藤 美佳子(東京農工大学)

13:00 ~ 14:00 N会場 (S1-14)

[1N11] グルタミン酸イオン放出電気化学デバイスの特性

○中村 文哉¹、渡邊 俊幸¹、加藤 亮¹、服部 敏明¹ (1. 豊橋技術科学大学)

13:00 ~ 13:15

[1N12] カレントクランプ法による神経伝導測定における振動現象の再現

加地 麻衣子¹、北隅 優希¹、加納 健司¹、○白井 理¹ (1. 京都大学大学院)

13:15 ~ 13:30

[1N13] ナノ秒高電界パルス印加によるグリオーマ細胞への Ca²⁺流入と神経突起誘導因子の分泌促進

○森 千彩音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)

13:30 ~ 13:45

[1N14] 細胞膜透過性レドックスリン脂質ポリマーを介した細胞内レドックス状態の変調による乳がん細胞の選択的増殖抑制

○金子 真大¹、石川 聖人^{2,3}、石原 一彦¹、中西 周次³ (1. 東京大学、2. 名古屋大学、3. 大阪大学)

13:45 ~ 14:00

S 4. 生命科学と電気化学

セッション5 (一般講演5)

座長:服部 敏明(豊橋技術科学大学)

14:00 ~ 15:00 N会場 (S1-14)

[1N15] 正と負の誘電泳動を組み合わせた選択的な捕捉と解放が可能な細胞アレイデバイスの開発

○鈴木 雅登¹、波多 美咲¹、安川 智之¹ (1. 兵庫県立大学)

14:00 ~ 14:15

[1N16] 酸化ストレス条件下におけるシアノバクテリアの細胞内レドックス状態

○田畑 裕¹、田中 謙也¹、中西 周次^{1,2} (1. 大阪大学・大学院基礎工学研究科、2. 大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター)

14:15 ~ 14:30

[1N17] アドレナリン受容体アゴニスト刺激応答の2 D-SPR観察による心筋分化過程の評価

○清水 憩¹、篠原 寛明¹、須賀 実¹ (1. 富山大学)

14:30 ~ 14:45

[1N18] フェムトインジェクションによる標的単一細胞へのエクソソーム定量導入

○斉藤 美佳子¹、深谷 美優¹、徳永 成和¹ (1. 東京農工大学)

14:45 ~ 15:00

S 4. 生命科学と電気化学

特別企画1 (一般講演6)

座長:小池 あゆみ(神奈川工科大学)

15:00 ~ 15:15 N会場 (S1-14)

[1N19] 「バイオエレクトロニクスの新展開～測ると使う～」企画趣旨説明

○津川 若子¹ (1. 東京農工大学)

15:00 ~ 15:15

S 4. 生命科学と電気化学

特別企画2 (招待講演1)

座長:小池 あゆみ(神奈川工科大学)

15:15 ~ 15:45 N会場 (S1-14)

[1N20] 電気活性細菌の電極電位認識機構とその応用

○高妻 篤史¹ (1. 東京薬科大学)

15:15 ~ 15:45

S 4. 生命科学と電気化学

特別企画3 (招待講演2)

座長:津川 若子(東京農工大学)

15:45 ~ 16:45 N会場 (S1-14)

[1N21] グラフェンデバイスを用いたバイオセンシング

○前橋 兼三¹ (1. 東京農工大学)

15:45 ~ 16:15

[1N22] 機能性界面の創製とバイオトランジスタへの応用

○宮原 裕二¹ (1. 東京医科歯科大学)

16:15 ~ 16:45

S 4. 生命科学と電気化学

特別企画4 (一般講演7)

座長:津川 若子(東京農工大学)

16:45 ~ 17:00 N会場 (S1-14)

[1N23] 特別企画「バイオエレクトロニクスの新展開～測ると使う～」総合討論

○小池 あゆみ¹ (1. 神奈川工科大学)

16:45 ~ 17:00

2019年9月6日(金)

A会場

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

【有機電気化学と材料科学のクロスオーバー】

セッション7 (一般講演4)

座長: 館野 拓之(産業技術総合研究所)

09:30 ~ 10:15 A会場 (Y-31)

[2A01] ゲル電解質を有する2電極式白色エレクトロクロ

ミックススマートウインドウの作製と物性

○ 畠山 真啓¹、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学大学院)

09:30 ~ 09:45

[2A02] 金属フリー金属調光沢ポリマーブレンド塗料・塗膜

の作製と物性

○ 田村 理人¹、宮本 克真、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学)

09:45 ~ 10:00

[2A03] 酸化チタン/導電性ポリマー接合を用いた光化学的空中

窒素固定反応の機構論的検討

○ 加藤 雄大¹、鮎田 喜介、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学大学院)

10:00 ~ 10:15

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション8 (招待講演2)

座長: 山本 崇史(慶應義塾大学)

10:15 ~ 10:45 A会場 (Y-31)

[2A04] バイポーラ電解重合による導電性高分子材料の異方

成長

○ 稲木 信介^{1,2} (1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ)

10:15 ~ 10:45

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション9 (一般講演5)

座長: 星野 勝義(千葉大学)

11:00 ~ 11:30 A会場 (Y-31)

[2A05] 白金酸化物アノードによるプロピレン部分酸化反応

○ 星野 良輔¹、片岡 賢志¹、井口 翔之¹、山中 一郎¹ (1. 東京工業大学)

11:00 ~ 11:15

[2A06] 金属酸化物触媒を用いたシクロヘキサンの電解酸化

○ 館野 拓之¹、三石 雄悟¹、佐山 和弘¹ (1. 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

S3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション10 (特別講演3)

座長: 山本 崇史(慶應義塾大学)

11:30 ~ 12:15 A会場 (Y-31)

[2A07] 金属クラスターの精密合成と構造・物性

○ 根岸 雄一¹ (1. 東京理科大学)

11:30 ~ 12:15

2019年9月6日(金)

B会場

S 2. 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】

プラズモン (一般講演4)

座長: 亀山 達矢(名古屋大学)

09:45 ~ 10:30 B会場 (Y-32)

[2B01] 透明電極上に担持した金属ナノ粒子における局所光電気化学反応

○西 弘泰¹、立間 徹¹ (1. 東京大学)

09:45 ~ 10:00

[2B02] 可視光励起プラズモニック水素発生系における同位体選択性の検証

○佐藤 大樹¹、南本 大穂²、村越 敬² (1. 北大院総化、2. 北大院理)

10:00 ~ 10:15

[2B03] 円偏光により作製したキラル金ナノロッドのキラリティスイッチング

○森澤 風仁¹、石田 拓也¹、立間 徹¹ (1. 東京大学生産技術研究所)

10:15 ~ 10:30

S 2. 光電気化学とエネルギー変換

プラズモン、量子ドット、発光素子 (一般講演5)

座長: 南本 大穂(北海道大学)

10:30 ~ 11:15 B会場 (Y-32)

[2B04] 広帯域制御可能な Au-Ag ナノリングのプラズモン特性とその電極触媒活性

○笹本 康介¹、亀山 達矢^{1,2}、鳥本 司¹ (1. 名大院工、2. JST-さきがけ)

10:30 ~ 10:45

[2B05] 単色光照射による多元量子ドットのサイズ選択的分離

○山口 奈緒子¹、亀山 達矢¹、坪井 泰之²、桑畑 進³、石原 一⁴、鳥本 司¹ (1. 名大院工、2. 阪市大理、3. 阪大院工、4. 阪大院基礎工)

10:45 ~ 11:00

[2B06] 多環芳香族分子間の電子移動に基づく白色電気化学発光とその制御

○松本 祥吾¹、中村 一希¹、小林 範久¹ (1. 千葉大学)

11:00 ~ 11:15

S 2. 光電気化学とエネルギー変換

光電変換、熱電変換 (一般講演6)

座長: 西 弘泰(東京大学)

11:15 ~ 12:00 B会場 (Y-32)

[2B07] ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層としてス

パッタで作製した酸化ニッケル薄膜の特性

○柳田 真利^{1,2}、Pant Namrata²、白井 康裕¹、宮野 健次郎¹

(1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)、2. 国立大学法人 山梨大学)

11:15 ~ 11:30

[2B08] Sputtered Nickel Oxide Hole transporting layer for Perovskite Solar cells

○Pant Namrata¹、Yanagida Masatoshi^{2,1}、ShiraiYasuhiro²、Miyano Kenjiro² (1. University of Yamanashi、2. National Institute for Material Science)

11:30 ~ 11:45

[2B09] PEDOT/PSS electrodes in electrochemical cells for waste heat harvesting

○衛 慶碩¹、向田 雅一¹、桐原 和大¹、堀家 匠平¹ (1. 産業技術総合研究所)

11:45 ~ 12:00

2019年9月6日(金)

E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)

座長:上松 太郎(大阪大学)

09:30 ~ 10:00 E会場 (LC-17)

[2E01] 酸性条件下で長期安定性を示す酸化マンガン酸素発生触媒の開発

○李 愛龍¹、大岡 英史¹、洪¹、中村 龍平^{1,2} (1. 国立研究開発法人理化学研究所、2. 東京工業大学 地球生命研究所)

09:30 ~ 09:45

[2E02] 結合エネルギーから見た電極触媒の開発

○大岡 英史¹、中村 龍平^{1,2} (1. 理研CSRS、2. 東工大 ELSI)

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

セッション9 (一般講演9)

座長:本林 健太(名古屋工業大学)

10:00 ~ 11:00 E会場 (LC-17)

[2E03] 硫化ガリウムシェルを有する Cu-Ag-In-S 量子ドットの合成と赤色発光

○神畑 知輝¹、Hoisang Wacharaporn¹、上松 太郎¹、鳥本 司²、桑畑 進¹ (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

10:00 ~ 10:15

[2E04] 金属有機構造体(MOFs)で包埋した量子ドットの合成と発光特性

○神野 賢人¹、熊谷 康平¹、上松 太郎¹、鳥本 司²、桑畑 進¹ (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

10:15 ~ 10:30

[2E05] フォトクロミック分子を用いた CsPbX₃量子ドットの ON/OFF蛍光コントロール○明石 優志¹、Azzah Dyah Pramata¹、下吉 真実¹、兒玉 尚紘¹、川島 慎平¹、富永 周平¹、深港 豪¹、木田 徹也¹ (1. 熊本大学)

10:30 ~ 10:45

[2E06] レドックスクラスターを用いたペロブスカイト型量子ドットの ON / OFF蛍光スイッチング

○プラマタ アザーディア¹、明石 優志¹、木田 徹也¹ (1. 熊本大学)

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

セッション10 (一般講演10)

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

11:00 ~ 12:00 E会場 (LC-17)

[2E07] メソポーラス有機シリカ細孔内に作製した ZnS-AgInS₂固溶体ナノ粒子の光電気化学特性○平根 達也¹、亀山 達矢^{1,2}、桑畑 進³、前川 佳史⁴、稲垣 伸二⁴、鳥本 司¹ (1. 名古屋大学、2. JST-さきがけ、3. 大阪大学、4. 豊田中央研究所)

11:00 ~ 11:15

[2E08] Selective CO₂ reduction in acidic electrolytes by gas diffusion electrodes carrying 3d-metal modified COFs○呉 雨欣¹、神谷 和秀¹、原田 隆史¹、藤井 克司²、中西 周次¹ (1. 大阪大学、2. 理化学研究所光量子工学研究センター)

11:15 ~ 11:30

[2E10] 白金電極上での低級アルコールの酸化反応における水の役割 -アルコール酸化に水が必要か?-

○飯田 圭祐¹、向山 義治¹ (1. 東京電機大学)

11:45 ~ 12:00

2019年9月6日(金)

F会場

S 9. 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】

腐食挙動（一般講演1）

座長:柳下 崇(首都大学東京)

09:00 ~ 09:45 F会場 (LC-27)

[2F01] チタン基板の熱処理が陽極酸化被膜形成に及ぼす影響

○上村 悠華¹、土谷 博昭¹、藤本 慎司¹ (1. 大阪大学大学院)

09:00 ~ 09:15

[2F02] 電位サイクル下での Pt/C触媒の溶解挙動

○松田 洋明¹、大井 梓¹、多田 英司¹、西方 篤¹ (1. 東京工業大学物質理工学院)

09:15 ~ 09:30

[2F03] 濃厚リチウム塩水溶液中におけるステンレス鋼の電気化学挙動

○土谷 博昭¹、徳岡 聡¹、藤本 慎司¹ (1. 大阪大学)

09:30 ~ 09:45

S 9. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

腐食制御・電析（一般講演2）

座長:菊地 竜也(北海道大学)

09:45 ~ 10:45 F会場 (LC-27)

[2F04] 3Dプリンタにより作製したマルチセル Sf-MDCを用いる局部陽極酸化

○坂入 正敏¹、Muhammad Bilal¹ (1. 北海道大学)

09:45 ~ 10:00

[2F05] Al-Zn-Zr複合対極と薄層セルを用いた EMIC-AICl₃浴からの Al-Zn-Zr電析物の組成制御○安住 和久¹、金子 直樹² (1. 北海道大学工学研究院、2. 北海道大学総合化学院)

10:00 ~ 10:15

[2F06] 中性水溶液中での Alの陽極酸化により形成される微細孔の成長

○大杉 尊斗¹、西尾 和之¹ (1. 東京工科大学)

10:15 ~ 10:30

[2F07] アルミニウムアノード酸化皮膜の孔発生過程に関する一考察

○小野 幸子¹、阿相 英孝¹ (1. 工学院大学)

10:30 ~ 10:45

S 9. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

微細構造制御（一般講演3）

座長:坂入 正敏(北海道大学)

11:00 ~ 12:00 F会場 (LC-27)

[2F08] 有機電解液中でのステンレス鋼のアノード酸化を利用した表面超撥水化

○池浦 惇平¹、春日 敦史¹、Kowalski Damian¹、朱 春宇¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学)

11:00 ~ 11:15

[2F09] The influence of crystal orientation on the forms of anodic nanopores films on iron single crystals

○Fadillah Laras¹、Kowalski Damian¹、朱 春宇¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学)

11:15 ~ 11:30

[2F10] 大周期高規則性ポーラスアルミナ形成条件の検討

○森安 亮介¹、柳下 崇¹、益田 秀樹¹ (1. 首都大都市環境)

11:30 ~ 11:45

[2F11] 四ホウ酸ナトリウムを用いた定電流アノード酸化により生成するポーラスアルミナのナノ構造

○菊地 竜也¹、國本 海斗¹、池田 大樹¹、中島 大希¹、鈴木 亮輔¹、夏井 俊悟² (1. 北海道大学、2. 東北大学)

11:45 ~ 12:00

S 9. 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（招待講演）

座長:多田 英司(東京工業大学)

13:00 ~ 13:45 F会場 (LC-27)

[2F12] 計算科学手法を用いた金属腐食研究

○五十嵐 誉廣¹、大谷 恭平¹、小松 篤史¹、入澤 恵理子¹、上野 文義¹、山本 正弘¹、加藤 千明¹ (1. 日本原子力研究開発機構)

13:00 ~ 13:45

S 9. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

腐食機構・解析（一般講演4）

座長:多田 英司(東京工業大学)

13:45 ~ 14:30 F会場 (LC-27)

[2F13] 複素電位分布関数を用いた不均一な金属表面の電流線分布の解析

○古川 敬之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)

13:45 ~ 14:00

[2F14] ナノスケール液中電位分布計測技術を用いたアルミニウム合金材料の粒界腐食機構の解明

○山本 伸之介¹、谷口 大騎¹、平田 海斗¹、近江 純一¹、水島 大地¹、小澤 敬祐³、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、3. (株) 神戸製鋼所)

14:00 ~ 14:15

[2F15] 水電解におけるグラファイトアノードの腐食崩壊メ

カニズム

○辻 流輝¹、春山 雄一²、新部 正人²、伊藤 省吾¹ (1. 兵庫県立大学 大学院工学研究科 材料・放射光工学専攻、2. 兵庫県立大学 高度産業術研究所)

14:15 ~ 14:30

S9. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

腐食環境・防食 (一般講演5)

座長:大井 梓(東京工業大学)

14:45 ~ 15:15 F会場 (LC-27)

[2F16] 土壌の電気化学特性が鋼上での電極反応に及ぼす影響

○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

[2F17] コンクリート細孔内模擬環境中における鉄筋表面に形成した不働態皮膜の複素キャパシタンス解析

○星 芳直¹、猪平 かな穂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

2019年9月6日(金)

G会場

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

【水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望】

Electrocatalysts for Electrolyzers (一般講演1)

座長:内田 誠(山梨大学)

09:45 ~ 10:45 G会場 (M-11)

[2G01] Oxygen evolution activity of oxide-based material for anode of water electrolysis

○Koichi Matsuzawa¹, Ryu Suzuki¹, Souma Hirayama¹,
Kyogo Sumi¹, Yoshiyuki Kuroda¹, Shigenori Mitsushima¹,
Ken-ichiro Ota¹, Akimitsu Ishihara¹ (1. Yokohama
National Univ.)

09:45 ~ 10:00

[2G02] Fundamental studies on development of water electrolyzer - fuel cell hybrid electrocatalysts

○Ken Yoshinaga¹, Kensuke Ayato¹, Marika Muto¹,
Mayumi Nagayama⁵, Kazunari Sasaki^{1,2,3,5}, Akari
Hayashi^{1,2,3,4,5} (1. Kyushu Univ. Faculty of Engineering,
2. International Research Center for Hydrogen Energy, 3.
NEXT-FC, 4. WPI-I2CNER, 5. C2RSC)

10:00 ~ 10:15

[2G03] Enhance the Electrocatalytic Activity of IrO₂ via Boron-doping of Carbon Support

○Perna Joshi¹, Hsin-Hui Huang¹, Masanori Hara¹,
Masamichi Yoshimura¹ (1. Toyota Technological
Institute)

10:15 ~ 10:30

[2G04] CO₂ electroreduction using membrane electrode assembly having Pt/C catalyst: Frequency dependence of superimposed AC voltage

○Shofu Matsuda¹, Yuuki Niitsuma¹, Shota Yamanaka¹,
Yuuta Yoshida¹, Minoru Umeda¹ (1. Nagaoka Univ. of
Technol.)

10:30 ~ 10:45

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

SOFCs and PCFCs (一般講演2)

座長:長田 憲和((株)東芝)

10:45 ~ 11:45 G会場 (M-11)

[2G05] Incorporation of inorganic solid acid to the electrolyte and interface for medium-temperature anhydrous fuel cells

○Keiichiro Maegawa¹, Zay Ya Kyaw¹, Naohiro
Matsubara¹, Kian Tan Wai¹, Go Kawamura¹, Hiroyuki

Muto¹, Atsunori Matsuda¹ (1. Toyohashi University of Technology)

10:45 ~ 11:00

[2G06] Effect of atomic substitution in (Ba,Sr)₆RE₂Co₄O₁₅ for cathodes of proton-conducting ceramic fuel cells

○Naoki Kunimoto¹, Koichi Eguchi¹, Toshiaki Matsui¹,
Hiroki Muroyama¹, Kohei Manriki¹ (1. Kyoto Univ.)

11:00 ~ 11:15

[2G07] Performances of protonic ceramic fuel cells with cubic-La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_{3-δ} cathodes

○Ning Wang¹, Yoshitaka Aoki¹, Chunyu Zhu¹, Hiroki
Habazaki¹ (1. Hokkaido Univ.)

11:15 ~ 11:30

[2G08] Evaluation of Fe-Co based perovskite materials as the symmetric electrode for SOFC

○XIAOKAITI PAIRUZHAI¹, YU tao¹, YOSHIDA akihiro^{1,2},
GUAN guoqing^{1,2}, ABULITI abudula¹ (1. Hirosaki Univ.,
2. IRI)

11:30 ~ 11:45

2019年9月6日(金)

H会場

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

【水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望】

Special Session 3 (招待講演4)

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

09:00 ~ 09:30 H会場 (M-12)

[2H01] Effect of microstructure in cathode catalyst layer

on cell performance and durability for PEFCs

○Makoto Uchida¹, Katsuyoshi Kakinuma¹ (1. University of Yamanashi)

09:00 ~ 09:30

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

PEFC-1 (一般講演3)

座長:藤ヶ谷 剛彦(九州大学)

09:30 ~ 10:30 H会場 (M-12)

[2H02] In-situ detection of superoxide anions in Pt/acid

electrolyte solution interface using SEIRAS

○SURESH KUKUNURI¹, Hidenori Noguchi¹ (1. NIMS)

09:30 ~ 09:45

[2H03] Enhancement of Oxygen Reduction Activity by

Modification of Platinum Nanoparticles by Melamine Derivatives

○Masafumi Asahi¹, Shin-ichi Yamazaki¹, Tsutomu Iroi¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

09:45 ~ 10:00

[2H04] Oxygen Reduction Reaction Activity of

Pt/Zr/Pt(111) model catalysts

Daisuke Kudo¹, Soma Kaneko¹, Rikiya Myochi¹, Yoshihiro Chida¹, ○Naoto Todoroki¹, Tadao Tanabe², Toshimasa Wadayama¹ (1. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University)

10:00 ~ 10:15

[2H05] Development of low Pt-loading PEFC -Reducing concentration overvoltage-

○Shota Takei¹, Keisuke Uda¹, Zhiyun Noda², Mayumi Nagayama³, Kazunari Sasaki^{1,2,3,4}, Akari Hayashi^{1,2,3,4,5} (1. Kyushu Univ. Department of Hydrogen Energy System, 2. International Research Center for Hydrogen Energy, 3. COI-CESS, 4. NEXT-FC, 5. Q-PIT)

10:15 ~ 10:30

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

PEFC-2 (一般講演4)

座長:轟 直人(東北大学)

10:30 ~ 11:30 H会場 (M-12)

[2H06] Durability analysis of the carbon nanotube-based polymer electrolyte fuel cell catalysts

○Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,3}, Ryo Yoshihara¹, Dhammika Weerathunga¹, Jayawickrama Samindi¹ (1. Kyushu Univ., 2. WPI-I2CNER, 3. CMS, Kyushu Univ.)

10:30 ~ 10:45

[2H07] Challenges of PGM- and Carbon-Free Cathodes Based on Metal Oxides for Future Advanced PEFCs

○Akimitsu Ishihara¹, Satoshi Tominaka², Takaaki Nagai¹, Yoshiyuki Kuroda¹, Koichi Matsuzawa¹, Shigenori Mitsushima¹, Hideto Imai³, Osamu Sugino⁴, Ken-ichiro Ota¹ (1. Yokohama National University, 2. National Institute for Materials Science, 3. Nissan Arc, 4.

University of Tokyo)

10:45 ~ 11:00

[2H08] Enhanced CO tolerance from graphene oxide modified Pt/C and Pt₂Ru₃/C electrocatalysts for fuel cell anode○Md saidul Islam¹, Daisuke Takimoto¹, Dai Mochizuki¹, Sho Hideshima^{1,2}, Wataru Sugimoto^{1,2} (1. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 2. Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University)

11:00 ~ 11:15

[2H09] Effect of Metal-Oxide on Impurity Tolerance of Pt Catalyst in PEFC Anode: First-Principles Study

○Nobuki Ozawa¹, Momoji Kubo¹ (1. Tohoku Univ.)

11:15 ~ 11:30

S7. 水素-燃料電池研究開発の現状と将来展望

PEFC-3 (一般講演5)

座長:尾澤 伸樹(東北大学)

11:30 ~ 12:00 H会場 (M-12)

[2H10] Evaluation of corrosion resistance at Cr-N prepared by reactive sputtering

○MING LI¹, Sakurako Yamada¹, Taichi Hoshino¹, Sayoko Shironita¹, Kenichi Souma¹, Minoru Umeda¹ (1. Nagaoka Univ.)

11:30 ~ 11:45

[2H11] Development and Analysis of an Innovative Flat-Metal Separator

Integrating the GDL with Gas-Flow Channels as

PEFC

○Hiroshi Yanai¹, Mitsunori Nasu¹, Masahiro Watanabe²

(1. ENOMOTO Co.,Ltd, 2. University of Yamanashi)

11:45 ~ 12:00

2019年9月6日(金)

I会場

S 6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

負極 (一般講演13)

座長:安部 武志(京都大学)

09:00 ~ 10:00 I会場 (N-11)

[2I01] Enabling reliable lithium metal batteries by an organic electrolyte additive

○謝 正坤¹、武志俊^{1,2}、岳喜岩¹、于涛¹、吉田 暁弘^{1,2}、阿布里提¹、官国清^{1,2} (1. 弘前大学、2. 弘前大学地域戦略研究所)

09:00 ~ 09:15

[2I02] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた負極材料の形状とイオン濃度プロファイルの可視化

○高橋 康史^{1,3}、高松 大効²、周 縁殊¹、福間 剛士¹ (1. 金沢大学、2. 日立製作所、3. JSTさきがけ)

09:15 ~ 09:30

[2I03] 電解液の違いがリチウム二次電池用 Si負極の体積膨張におよぼす影響

○道見 康弘^{1,3}、薄井 洋行^{1,3}、山口 和輝^{1,3}、淀谷 周平^{2,3}、安藤 明寛^{2,3}、坂口 裕樹^{1,3} (1. 鳥取大院工、2. 鳥取大院持続性科学、3. 鳥取大GSC研究センター)

09:30 ~ 09:45

[2I04] Cu/MWCNT複合集電体の創製とリチウムイオン電池用 Si負極への適用

○清水 雅裕¹、大貫 友也¹、伴野 嵩敏¹、新井 進¹ (1. 信州大学)

09:45 ~ 10:00

S 6. 電池の新しい展開

負極 (一般講演14)

座長:雨澤 浩史(東北大学)

10:00 ~ 11:00 I会場 (N-11)

[2I05] Si合金-Gr混合負極の operando ⁷Li NMR解析

○上口 憲陽¹、後藤 習志¹、越谷 直樹¹、細井 慎¹、中村 泰弘¹、古池 陽祐¹、下田 景士²、村上 美和² (1. 株式会社村田製作所、2. 京都大学)

10:00 ~ 10:15

[2I06] 中性子回折データを用いた機械学習による Si合金-Gr混合負極の容量分離

○越谷 直樹¹、増田 泰之¹、上口 憲陽¹、古池 陽祐¹、細井 慎¹、米村 雅雄² (1. 株式会社村田製作所、2. 高エネルギー加速器研究機構)

10:15 ~ 10:30

[2I07] 中性子回折によるグラファイト極のオペランド構造解析

○高木 繁治¹、下田 景士¹、藤本 宏之¹、中 貴弘¹、岡崎 健一¹、福永 俊晴¹、松原 英一郎¹、小久見 善八¹、安部 武志¹ (1. 京都大学)

10:30 ~ 10:45

[2I08] Electrochemical evaluation of carbon coated lithium vanadium oxide anode by single particle measurement

○リム ソンヒョン¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹ (1. 首都大学東京)

10:45 ~ 11:00

S 6. 電池の新しい展開

特別講演

座長:岡田 重人(九州大学)

11:00 ~ 12:00 I会場 (N-11)

[2I09] リチウムイオン電池用電極の律速段階

○安部 武志¹ (1. 京都大学大学院)

11:00 ~ 11:30

[2I10] ナノ結晶粒子の溶液プロセッシングとマグネシウム電池電極材料への応用

○本間 格¹ (1. 東北大学)

11:30 ~ 12:00

S 6. 電池の新しい展開

負極 (一般講演15)

座長:今西 誠之(三重大学)

13:00 ~ 14:00 I会場 (N-11)

[2I11] 次世代電池構成へ向けた厚膜 Si負極への均一 Liプレドープ法の検討

○齋藤 守弘¹、加藤 清美²、廣澤 航矢²、石井 駿也²、吉井 一記³、鹿野 昌弘³、栄部 比夏里³ (1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 産業技術総合研究所)

13:00 ~ 13:15

[2I12] One step hydrothermal synthesis MoS₂ as high performance anode material for sodium ion batteries

○岳喜岩¹、謝 正坤¹、武志俊^{1,2}、パティル アマル²、于涛¹、吉田 暁弘^{1,2}、阿布里提 阿都都拉¹、官国清^{1,2} (1. 弘前大学、2. 弘前大学地域戦略研究所)

13:15 ~ 13:30

[2I13] 表面改質を施した600, 700, 800°C焼成 LFSCの Na吸蔵・放出時の EIS測定

○藤井 勇生¹、加納 達也¹、菅田 桂輔¹、小村 五和¹、久保田 成海¹、鈴木 純二¹ (1. 松江工業高等専門学校)

13:30 ~ 13:45

[2114] 種々のアンチモン合金からなる電極の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性

○高田 奈緒人^{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G

SC研究センター)

13:45 ~ 14:00

S 6. 電池の新しい展開

負極 解析 (一般講演16)

座長:道見 康弘(鳥取大学)

14:00 ~ 15:00 I会場 (N-11)

[2115] 内部反射法の FT-IR測定を用いたマグネシウム析出溶解反応のその場観察

○中林 志達^{1,3}、宗 健也^{1,3}、万代 俊彦^{2,3}、袖山 慶太郎^{2,3}、館山 佳尚^{2,3}、金村 聖志^{1,3} (1. 首都大学東京、2.

物質・材料研究機構、3. ALCA-SPRING)

14:00 ~ 14:15

[2116] *In-situ*インピーダンス法によるリチウムイオン二次電池正極の電極構造がインピーダンスに及ぼす影響の解析○小島 史也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)

14:15 ~ 14:30

[2117] *In-situ*インピーダンス法を用いたリチウムイオン二次電池の電気化学特性に対する正極活物質粒径の影響○大本 慎也¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、板垣 昌幸^{2,1} (1.

東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院)

14:30 ~ 14:45

[2118] 異種活物質混合電極を利用した局部電池反応の可視化

○鈴木 陸矢¹、有吉 欽吾¹ (1. 大阪市立大学大学院)

14:45 ~ 15:00

S 6. 電池の新しい展開

解析 鉛蓄電池 (一般講演17)

座長:知久 昌信(大阪府立大学)

15:00 ~ 16:00 I会場 (N-11)

[2119] 蓄電池等-平行平板電極間の非破壊リアルタイム電流密度分布イメージング

○松田 聖樹¹、鈴木 章吾¹、薮本 海¹、田口 龍一¹、坂倉 涼太¹、美馬 勇輝^{3,4}、木村 憲明^{3,4}、木村 建次郎^{2,4} (1. 神戸大学

理学研究科、2. 神戸大学数理データサイエンスセンター、3.

Integral Geometry Science、4. NEDO)

15:00 ~ 15:15

[2120] Impact of Calendar Degradation on the Performance of Li-ion Cells during charge-discharge cycling at -5 °C

○メンドサ オマール¹、細野 英司²、朝倉 大輔²、松田 弘文²、白仁田 沙代子³、梅田 実³、曾根 理嗣¹ (1. 宇宙航空研究開発機構、2. 産業技術総合研究所、3. 長岡技術科学大学)

15:15 ~ 15:30

[2121] 80°C保管した Ni系18650型リチウムイオン二次電池の dQ/dV-V曲線解析

○杜 雅婷¹、藤田 耕補¹、白仁田 沙代子¹、曾根 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)

15:30 ~ 15:45

[2122] 正極集電体に樹脂分散黒鉛シートを利用した鉛蓄電池の内部インピーダンス評価

○羽野 祐太¹、岡野 寛¹、井上 崇²、細川 敏弘²、武田 章義²、岩井 太一³、藪塚 武史³、高井 茂臣³、八尾 健³ (1. 香川

高等専門学校、2. 東洋炭素(株)、3. 京都大学)

15:45 ~ 16:00

2019年9月6日(金)

J会場

S 6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

空気極 電極触媒 (一般講演18)

座長:湯浅 雅賀(近畿大学)

09:00 ~ 10:00 J会場 (N-12)

[2J01] レドックスメディエーター含有空気極を用いたリチウム空気電池の過電圧抑制機構の解析

○宗宮 稜¹、林 義哉²、大塚 裕美³、伊藤 仁彦³、久保 佳実³、齋藤 守弘¹ (1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 物質材料研究機構)

09:00 ~ 09:15

[2J02] 二酸化マンガン/窒素ドーパカーボンを空気極触媒として用いたマグネシウム空気電池の開発

○立花 直樹¹、金井 稔² (1. 東京都立産業技術研究センター、2. 東京電業株式会社)

09:15 ~ 09:30

[2J03] Fe/rGO複合材料の作製と鉄/空気二次電池への応用

○浅見 健太¹、タン ワイキアン¹、クマール ラジェッシュ¹、河村 剛¹、武藤 浩行¹、松田 厚範¹ (1. 豊橋技術科学大学)

09:30 ~ 09:45

[2J04] ナノカーボンを素材とした貴金属を用いない高性能電池触媒の合成

○中嶋 直敏¹、西田 仁¹、内村 駿介¹、松田 潤子¹ (1. 九州大学)

09:45 ~ 10:00

S 6. 電池の新しい展開

空気極 電極触媒 (一般講演19)

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)

10:00 ~ 11:00 J会場 (N-12)

[2J05] 金属-空気二次電池用のNi含有バナジン酸塩ガラス空気極触媒の開発

○杉本 亮弥¹、宮本 孟¹、櫻木 貴久²、増田 彩花¹、湯浅 雅賀²、西田 哲明²、岡 伸人² (1. 近畿大学 大学院、2. 近畿大学)

10:00 ~ 10:15

[2J06] メカノケミカル法により合成したナノカーボンの酸素還元発生特性

田中 未有¹、清水 雅代¹、○湯浅 雅賀¹ (1. 近畿大学)

10:15 ~ 10:30

[2J07] 高アルカリ電解液中における酸素発生・酸素還元用炭素導電材料の酸化消耗に対するナノ構造依存性

○佐藤 優樹¹、Kowalski Damian¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学)

10:30 ~ 10:45

[2J08] 修飾電解二酸化マンガンのOER/ORRバイファンクショナル特性

○藤本 航太郎^{1,3}、上田 祐司¹、中山 雅晴^{1,2}、藤井 康浩³ (1. 山口大学大学院、2. ブルーエナジーセンター、3. 東ソー株式会社)

10:45 ~ 11:00

S 6. 電池の新しい展開

空気極 電極触媒 (一般講演20)

座長:荒井 創(東京工業大学)

11:00 ~ 12:00 J会場 (N-12)

[2J09] リン添加カーボンナノ材料を用いた空気極触媒の開発

○今村 涼太¹、岡村 智也¹、伊與久 唯¹、増田 彩花²、杉本 亮弥²、湯浅 雅賀¹、西田 哲明¹、岡 伸人¹ (1. 近畿大学、2. 近畿大学院)

11:00 ~ 11:15

[2J10] キトサンの熱処理により合成した窒素ドーパカーボン-LaMnO₃複合体の酸素還元活性

○古賀 優希¹、上田 葉月¹、湯浅 雅賀¹ (1. 近畿大学)

11:15 ~ 11:30

[2J11] 電解法を用いた金属空気二次電池用LaMn系酸化物触媒の作製

○西村 崇¹、斉藤 誠¹、中出 卓男¹ (1. (地独) 大阪産業技術研究所)

11:30 ~ 11:45

[2J12] 鉄フタロシアニン/酸化グラフェンハイブリッド電極触媒の酸素還元反応

○入佐 謙一郎¹、鯉沼 陸央¹、伊田 進太郎¹ (1. 熊本大学)

11:45 ~ 12:00

S 6. 電池の新しい展開

空気極 電極触媒 (一般講演21)

座長:湯浅 雅賀(近畿大学)

13:00 ~ 14:00 J会場 (N-12)

[2J13] La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃エピタキシャル膜の空気極活性と表面構造変化

○平山 雅章¹、松崎 陽¹、池澤 篤憲¹、鈴木 耕太¹、荒井 創¹、菅野 了次¹、田村 和久² (1. 東京工業大学、2. 原子力機構)

13:00 ~ 13:15

[2J14] アルカリ溶液中におけるZn-Mn系スピネル型酸化物の電気化学特性

○高島 裕二¹、宮崎 晃平¹、宮原 雄人¹、近藤 靖幸¹、横山 悠子¹、松岡 孝司²、佐藤 康司²、安部 武志¹ (1. 京都大学大)

学院工学研究科、2. JXTGエネルギー株式会社)

13:15 ~ 13:30

[2J15] アルカリ水溶液における空気極作動状況に関する考察

○池澤 篤憲¹、関 滉太郎¹、荒井 創¹ (1. 東京工業大学)

13:30 ~ 13:45

[2J16] Nickel phosphate **nanorod-enhanced polyethylene oxide-based polymer electrolytes for solid-state batteries**

○武 志俊^{1,2}、XIE ZHENGKUN²、岳 喜岩²、于 涛²、吉田 曉弘^{1,2}、阿布 里提²、官 国清^{1,2} (1. 弘前大学 地域戦略研究所、2. 弘前大学 理工学研究科)

13:45 ~ 14:00

S 6. 電池の新しい展開

亜鉛 フッ化物 (一般講演22)

座長: 本山 宗主(名古屋大学)

14:00 ~ 15:00 J会場 (N-12)

[2J17] アルカリ電解液中への四級アンモニウム塩添加が Znの析出形態にあたる影響

○石田 有希¹、清水 雅裕¹、新井 進¹ (1. 信州大学)

14:00 ~ 14:15

[2J18] 層状二酸化マンガン薄膜被覆窒素ドーパカーボンクロスを正極に用いた水系亜鉛イオン二次電池の製作とその性能向上

○片岡 風凱¹、名木田 賢治¹、石田 智也¹、山吹 一大¹、中山 雅晴^{1,2} (1. 山口大学大学院創成科学研究科、2. 山口大学ブルーエナジーセンター)

14:15 ~ 14:30

[2J19] フッ化物含有有機電解液中におけるフッ化ビスマス合剤電極の電気化学的挙動

○吉岡 陸¹、福塚 友和²、宮崎 晃平¹、宮原 雄人¹、近藤 靖幸³、横山 悠子⁴、安部 武志¹ (1. 京大院工、2. 名大院工、3. 京大地環堂、4. 京大産官学)

14:30 ~ 14:45

[2J20] 第一原理計算を用いたフッ化物シャトル電池の電極内フッ化/脱フッ化反応の解析

○春山 潤¹、岡崎 健一²、森田 善幸³、中本 博文²、松原 英一郎²、池庄司 民夫⁴、大谷 実⁴ (1. 東京大学物性研究所、2. 京都大学、3. 本田技術研究所、4. 産業技術総合研究所)

14:45 ~ 15:00

2019年9月6日(金)

K会場

一般学術講演分類

【一般学術講演分類】

電気化学応用 1 (一般講演1)

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

10:00 ~ 11:00 K会場 (N-32)

[2K01] アルミニウム陽極酸化における電極表面温度上昇と気泡攪拌の数値解析

○藤中 恵都子^{1,2}、鳥居 健次郎¹、兒玉 学¹、平井 秀一郎¹
(1. 東京工業大学、2. 株式会社LIXIL)

10:00 ~ 10:15

[2K02] 磁場印加型アルカリ水電解の電気化学電磁流体連成解析

○木内 豪士¹、鳥居 健次郎¹、兒玉 学¹、平井 秀一郎¹ (1. 東京工業大学)

10:15 ~ 10:30

[2K03] Co-N₄-C触媒を用いた SPE型 CO₂電解還元○井口 翔之¹、仙波 雄毅¹、荻島 裕司¹、山中 一郎¹ (1. 東京工業大学)

10:30 ~ 10:45

[2K04] Co-N-C電極による純 H₂O₂水電解合成における H⁺水和水拡散の影響○山下 拓也¹、大月 隆司¹、大神田 貴治²、平方 聡樹²、井口 翔之¹、山中 一郎¹ (1. 東京工業大学、2. 富士電機(株))

10:45 ~ 11:00

一般学術講演分類

電気化学応用 2 (一般講演2)

座長:兒玉 学(東京工業大学)

11:00 ~ 12:15 K会場 (N-32)

[2K05] PEFC用非貴金属カソードのための TiO_xベース触媒の開発○足立 吉徳¹、永井 崇昭¹、大城 善郎³、黒田 義之¹、松澤 幸一¹、光島 重徳^{1,2}、太田 健一郎¹、石原 顕光² (1. 横浜国立大学 グリーン水素研究センター、2. 横浜国立大学 IAS、3. 熊本産業技術センター)

11:00 ~ 11:15

[2K06] 固体高分子形燃料電池用ジルコニア系酸素還元粉末触媒の開発

○島袋 航¹、富中 悟史²、永井 崇昭¹、荒尾 正純³、松本 匡史³、黒田 義之¹、松澤 幸一¹、今井 英人³、光島 重徳^{1,4}、太田 健一郎¹、石原 顕光⁴ (1. 横浜国立大学 グリーン水素研究センター、2. 物質・材料研究機構、3. 日産

アーク、4. 横浜国立大学 先端科学高等研究院)

11:15 ~ 11:30

[2K07] 複合金属フタロシアニンの炭酸ガス還元触媒活性

○高瀬 聡子¹、有津 拓¹、清水 陽一¹ (1. 九州工業大学大学院)

11:30 ~ 11:45

[2K08] In-situ morphological transformation of bismuth-based catalysts for the electroreduction of carbon dioxide

○安 小偉^{1,2}、シリソブンチャイ スチャダ^{1,2}、楊 言言¹、ショケイティ パイルザ²、吉田 暁弘^{1,2}、于 涛²、阿布里提²、官 国清^{1,2} (1. 弘前大学地域戦略研究所・新エネルギー研究部門、2. 弘前大学大学院理工学研究科)

11:45 ~ 12:00

[2K09] Pt/Cを用いた水素発生反応における Nafion添加量の影響

○島 朋助¹、荻原 仁志¹、黒川 秀樹¹ (1. 埼玉大学)

12:00 ~ 12:15

一般学術講演分類

電気化学応用 3 (一般講演3)

座長:原 正則(豊田工業大学)

13:30 ~ 14:15 K会場 (N-32)

[2K10] プーゼライト型二酸化マンガン薄膜を被覆した電気防食アノードのバックフィル環境における酸素/塩素発生挙動

○阿部 光¹、岡田 拓弥²、中山 雅晴^{2,3}、若林 徹¹、曾根 幸宏¹ (1. ナカボーテック、2. 山口大院創成科学、3. ブルーエナジーセンター)

13:30 ~ 13:45

[2K11] Fe-Pt/Al₂O₃系球状ペレットの VOC分解触媒性能○綱島 麻由子¹、北折 典之¹、秋 康生²、齋藤 竜太郎² (1. 東京工業高等専門学校、2. ニッカ株式会社)

13:45 ~ 14:00

[2K12] 銅酸化被膜の形成方法による殺菌効果の変化

○山田 千帆¹、綱島 麻由子¹、北折 典之¹ (1. 東京工業高等専門学校)

14:00 ~ 14:15

一般学術講演分類

電気化学応用 3 (一般講演)

座長:原 正則(豊田工業大学)

14:15 ~ 14:30 K会場 (N-32)

[2K13] 高耐久性銀めっき圧延フープ材スーパーシルコート
の結晶配向制御○都丸 幸一¹、横堀 高志¹、木内 寛¹、野崎 博文¹、平野 輝美² (1. 信越理研シルコート工場株式会社、2. 平野技術

士事務所)

14:15 ~ 14:30

2019年9月6日(金)

L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 I】

一般講演1

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

09:45 ~ 10:45 L会場 (N-41)

[2L01] 安価な汎用 ADコンバータ/任意波形発生器を用いる
電気化学計測 (3) ポテンショスタット拡張基板の試作
○大川 祐輔¹ (1. 千葉大学)
09:45 ~ 10:00

[2L02] 大学入学試験に見るリチウムイオン電池正極電位決定反応について
○神崎 愷¹、佐藤 生男¹、竹本 稔¹、松田 英二²、鈴木 憲子³
(1. 神奈川工科大学、2. 愛媛県立伊予農業高校、3. 昭和薬科大学)
10:00 ~ 10:15

[2L03] 鉛電極のサイクリックポルタンメトリーに与える走査範囲の影響
○田邊 壮¹、平井 信充¹ (1. 鈴鹿工業高等専門学校)
10:15 ~ 10:30

[2L04] イオン液体ドープ型ポリチオフェン誘導体の色素増感型太陽電池への応用
八杉 憲彰¹、山崎 百恵¹、○綱島 克彦¹、山口 利幸¹、山田 裕久²、松宮 正彦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. 横浜国立大学)
10:30 ~ 10:45

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 II】

招待講演1

座長:田村 健治(東京都立産業技術高等専門学校)

10:45 ~ 11:30 L会場 (N-41)

[2L05] フリーの電気化学測定・分析ソフトウェア
ECHANの開発と応用
○城石 英伸¹ (1. 東京工業高等専門学校)
10:45 ~ 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 III】

招待講演2

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

13:00 ~ 13:45 L会場 (N-41)

[2L06] 電極反応の運動方程式についてーイオン空孔の生成
○青柿 良一^{1,2} (1. 職業能力開発総合大学校、2. 物質・材料研究機構)

13:00 ~ 13:45

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 IV】

一般講演2

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)

13:45 ~ 14:45 L会場 (N-41)

[2L07] 製造業関連企業との連携を基盤とする集中講義形式での課題研究の展開

○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)
13:45 ~ 14:00

[2L08] 貴金属担持 TiO_{2-x}N_x ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元(1)
○今野 龍刀¹、城石 英伸¹、白石 美佳²、蒲生西谷 美香²
(1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)
14:00 ~ 14:15

[2L09] 赤土と廃石膏ボードの混合による赤土流出の抑制
○櫻沢 裕平¹、庄司 良¹、盛岡 秀一²、川満 洋²、照井 教文³、二階堂 満³、福村 卓也⁴、佐野 博文⁵ (1. 東京工業高等専門学校、2. 株式会社 森岡産業、3. 一関工業高等専門学校、4. 沖縄工業高等専門学校、5. 大分工業高等専門学校)
14:15 ~ 14:30

[2L10] 金属内包多層グラフェン微粒子の表面改質と電極特性(II)
○齋藤 史恵¹、佐藤 舜¹、吉田 生未^{1,2}、宮越 昭彦¹、梅田 実³、小寺 史浩¹ (1. 旭川工業高等専門学校、2. 北大院環境科学、3. 長岡技術科学大学)
14:30 ~ 14:45

2019年9月6日(金)

M会場

S13. 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6)

座長:脇田 慎一(産業技術総合研究所)

09:00 ~ 10:00 M会場 (S1-11)

[2M01] 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おける共存するイオンの影響

○篠原 そのこ¹、松永 真理子¹ (1. 中央大学)

09:00 ~ 09:15

[2M02] グラフェン FRETアプタセンサにおける蛍光強度の層数依存性

○上野 祐子¹、宮廻 裕樹¹、古川 一暁² (1. NTT物性科学基礎研究所、2. 明星大学)

09:15 ~ 09:30

[2M03] 液絡の代替としての pH応答性金属接続とその応用

○佐藤 優成¹、馬 成睿¹、鈴木 博章¹ (1. 筑波大学)

09:30 ~ 09:45

[2M04] バイオセンサ用電極に向けた窒素化カーボン膜の開発

○丹羽 修¹、太田 早紀¹、芝 駿介²、矢嶋 龍彦¹、鎌田 智之³、加藤 大³ (1. 埼玉工業大学、2. 愛媛大学、3. 産業技術総合研究所)

09:45 ~ 10:00

S13. 化学センサの新展開

セッション10 (一般講演7)

座長:上野 祐子(NTT)

10:00 ~ 11:00 M会場 (S1-11)

[2M05] 分子インプリント固定カーボンペーストを用いた薬剤センシング用センサチップの開発

○吉見 靖男¹、武田 悠利¹、金井 百恵¹、餌取 里紗¹ (1. 芝浦工業大学)

10:00 ~ 10:15

[2M06] 溶存酸素濃度測定用マイクロデバイスによる細胞の呼吸活性測定

○薛 安汝¹、佐藤 達哉¹、朴 善浩¹、木下 学²、鈴木 博章¹ (1. 筑波大学、2. 防衛医科大学)

10:15 ~ 10:30

[2M07] 汗成分計測を目指した印刷有機トランジスタ型酵素センサの開発

○長峯 邦明¹、市村 祐介¹、井澤 良太¹、野村 綾子¹、松井 弘之¹、時任 静士¹ (1. 山形大学)

10:30 ~ 10:45

[2M08] 転写印刷によって繊維基板上へ形成したウェアラブルマルチイオンセンサの応答評価

○高橋 七海¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2,3}、松井 弘之³、時任 静士³、板垣 昌幸^{1,2} (1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究機構、3. 山形大学)

10:45 ~ 11:00

S13. 化学センサの新展開

セッション11 (一般講演8)

座長:吉見 靖男(芝浦工業大学)

11:00 ~ 12:00 M会場 (S1-11)

[2M09] 電子線グラフト重合を用いた MgO鑄型炭素表面への乳酸オキシダーゼの固定化による乳酸バイオセンサの作製と評価

○三本 将也¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也³、美川 務⁴、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、3. 筑波大学、4. 国立研究開発法人理化学研究所 生命機能科学研究センター)

11:00 ~ 11:15

[2M10] 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 (IX) 唾液硝酸 ISFET用新規膜材料の探索

○脇田 慎一^{1,2,3}、大崎 脩仁^{1,3}、金時 卓哉^{4,1}、北村 健一^{5,1}、森内 隆代⁴ (1. 産総研・阪大 先端フォトバイオ、2. 神戸大学大学院、3. 大阪大学大学院、4. 大阪工業大学、5. 鳥羽商船高等専門学校)

11:15 ~ 11:30

[2M11] 全固体型残留塩素センサの補償極の開発

○氏家 俊太郎¹、吉田 和之¹、岡村 昂汰¹、岡崎 慎司¹、田中 善人²、五明 智夫² (1. 横浜国立大学院、2. 愛知時計電機株式会社)

11:30 ~ 11:45

[2M12] 電力を消費しないポテンショメトリック型残留塩素センサの開発

○田中 善人¹、五明 智夫¹、岡崎 慎司²、岡村 昂太²、氏家 俊太郎²、吉田 和之² (1. 愛知時計電機株式会社、2. 横浜国立大学)

11:45 ~ 12:00

S13. 化学センサの新展開

セッション12 (一般講演9)

座長:長峯 邦明(山形大学)

13:00 ~ 14:00 M会場 (S1-11)

[2M13] FETバイオセンサによる非荷電分子検出の感度向上を目的としたターゲット-アプタマー複合体を用いた認識界面の構築

○遠山 良¹、黒岩 繁樹¹、林 宏樹¹、大橋 啓之¹、門間 聰之¹、逢坂 哲彌¹ (1. 早稲田大学)

13:00 ~ 13:15

[2M14] 大面積化学イメージセンサシステムの構築と植物根圏 pHの観察

○宮本 浩一郎¹、佐藤 大介¹、Werner Frederik¹、吉信 達夫¹ (1. 東北大学)

13:15 ~ 13:30

[2M15] マイクロ流路デバイスを連結した延長ゲート有機トランジスタ型化学センサの開発

○南 豪¹、Didier Pierre¹ (1. 東京大学)

13:30 ~ 13:45

[2M16] 分子インプリント高分子固定グラファイト電極の血中バンコマイシンセンシングの安定化

○武田 悠利¹、幡野 明彦¹、吉見 靖男¹ (1. 芝浦工業大学)

13:45 ~ 14:00

S13. 化学センサの新展開

セッション13 (一般講演10)

座長:南 豪(東京大学)

14:00 ~ 15:00 M会場 (S1-11)

[2M17] 分子インプリント高分子固定酸化インジウムスズ電極を用いたバンコマイシンセンシングに与える血中成分の影響

○江口 晴登¹、幡野 明彦¹、吉見 靖男¹ (1. 芝浦工業大学)

14:00 ~ 14:15

[2M18] ラインイメージングセンサを用いたコロニーフィンガープリンティングによる真正細菌判別のハイスループット化

○瀬藤 宏也¹、前田 義昌¹、林 泰圭²、原田 学²、吉野 知子¹、松永 是¹、田中 剛¹ (1. 東京農工大院工、2. 株式会社マールコム)

14:15 ~ 14:30

[2M19] MCA/GCM法を用いた簡易・迅速な血中循環腫瘍細胞の単一細胞遺伝子発現解析システムの構築

○根岸 諒¹、下山 達²、小泉 史明²、山川 ひとみ¹、堀川 万優子¹、松永 是¹、田中 剛¹、吉野 知子¹ (1. 東京農工大院工、2. がん・感染症センター都立駒込病院)

14:30 ~ 14:45

[2M20] 細胞の一括電気回転計測で同定した膜容量に基づく細胞種の識別

○河合 志希保^{1,2}、有本 聡²、是永 継博²、鈴木 雅登¹、安川 智之¹ (1. 兵庫県大院物質理、2. パナソニック株式会社)

14:45 ~ 15:00

2019年9月6日(金)

N会場

S 4. 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)

座長:舟橋 久景(広島大学)

09:00 ~ 10:00 N会場 (S1-14)

[2N01] SWCNT電極上におけるアーキア由来マルチ銅酵素の
酸素触媒還元反応の pHと温度依存性○中尾 紫乃¹、鷹取 拓弥¹、里村 武範²、末 信一郎²、富永
昌人¹ (1. 佐賀大学、2. 福井大学)

09:00 ~ 09:15

[2N02] Employing a stable electron mediator for
disposable enzyme sensor○フィトリアナ マヤ¹、レーヴ ノヤ²、平賀 健太郎¹、早出
広司²、池袋 一典¹、津川 若子¹ (1. 東京農工大学、2.
ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

09:15 ~ 09:30

[2N03] 多点共有結合によるビリルビンオキシターゼ修飾
MgO鋳型炭素電極の作製と電気化学評価○加藤 貴尚¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、板垣 昌幸^{1,2}、辻村
清也^{2,3} (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院、3. 筑波大学大学院数理物
質科学研究科物性・分子工学専攻)

09:30 ~ 09:45

[2N04] 改良型フラボントクロム b_2 を用いた直接電子移動型
乳酸センサーの開発○平賀 健太郎¹、本橋 早紀¹、津川 若子¹、浅野 竜太郎¹、
小嶋 勝博¹、池袋 一典¹、早出 広司² (1. 東京農工大
学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

09:45 ~ 10:00

S 4. 生命科学と電気化学

セッション11 (一般講演9)

座長:西澤 松彦(東北大学)

10:00 ~ 11:00 N会場 (S1-14)

[2N05] MgO鋳型炭素を用いたバイオカソード用インクの組
成検討による乳酸バイオ燃料電池の出力向上○後藤 媛香¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也^{2,3}、美川
務⁴、板垣 昌幸^{1,2} (1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合
研究機構、3. 筑波大学、4. 理化学研究所)

10:00 ~ 10:15

[2N06] キトサンを用いたバイオ燃料電池用スクリーンイン
キの調製と評価○織田 夏菜子¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、ZebdaAbdelkader⁴、辻村 清也^{3,2}、美川 務⁵、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、3. 筑波大学
、4. グルノーブル・アルプス大学、5. 国立研究開発法人理
化学研究所 生命機能科学研究センター)

10:15 ~ 10:30

[2N07] バイオ電池への応用を目指したガス拡散酸素還元電
極○辻村 清也¹ (1. 筑波大)

10:30 ~ 10:45

[2N08] デンプンを燃料とする多酵素型バイオアノードの作
製と電気化学特性○戸田 瑠璃花¹、堀場 達雄¹、安島 怜甫¹、駒場 慎一¹ (1.
東京理科大学)

10:45 ~ 11:00

S 4. 生命科学と電気化学

セッション12 (一般講演10)

座長:富永 昌人(佐賀大学)

11:00 ~ 12:00 N会場 (S1-14)

[2N09] MgO鋳型炭素修飾カーボンを基板とする
3種類の酵素を利用した4電子反応型乳酸バイオ燃料
電池○津永 幹¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也³、美川
務⁴、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院、3. 筑波大学
大学院数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻、4.国立研究開発法人 理化学研究所 生命機能科学研究セン
ター)

11:00 ~ 11:15

[2N10] MgO鋳型炭素修飾カーボンを基板としたバイオ燃
料カソードの電気化学インピーダンス評価○井上 裕迪¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也^{2,3}、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、3.
筑波大学)

11:15 ~ 11:30

[2N11] 皮膚イオントロンクスデバイスの研究と開発-4

水野 貴也¹、草間 慎也¹、吉田 昭太郎¹、○西澤 松彦¹ (1.
東北大)

11:30 ~ 11:45

[2N12] 紙基板グルコースバイオ燃料電池の人工尿に対する
応答性評価ならびに無線伝送デバイスを利用した自
己駆動型バイオセンサへの応用○藤村 優輝¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也^{2,3}、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院、3. 筑波大学大学院 数
理物質科学研究科 物性・分子工学専攻)

11:45 ~ 12:00

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

【有機電気化学と材料科学のクロスオーバー】

セッション1 (一般講演1)

座長:仙北 久典(北海道大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 13:45 A会場 (Y-31)

主催:有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー(接点)を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A01] アンモニウム塩によるハロイミノラクトン化のジアステロ選択性制御

○尾野村 治¹、菊池 直登¹、石丸 景子¹、山本 耕介¹、栗山 正巳¹ (1.長崎大学)

13:00 ~ 13:15

[1A02] PEM型リアクターを用いる α -フェニル桂皮酸の電気化学的不斉水素化反応○深澤 篤¹、田中 健太¹、橋本 康嗣²、小堀 良浩²、佐藤 康司²、跡部 真人¹ (1.横浜国立大学大学院、2. JXTGエネルギー株式会社)

13:15 ~ 13:30

[1A03] メタノールの電解酸化によるギ酸メチルの合成

○岸 怜児¹、荻原 仁志¹、柴沼 知哉²、山中 一郎²、黒川 秀樹¹ (1. 埼玉大学、2. 東京工業大学)

13:30 ~ 13:45

1A01

アンモニウム塩によるハロイミノラクトン化のジアステロ選択性制御

○尾野村 治¹, 菊池直登¹, 石丸景子¹, 山本耕介¹, 栗山正巳¹ (長崎大¹)

Diastereodivergent Synthesis of Haloiminolactones by Ammonium Salts

Osamu Onomura,¹ Naoto Kikuchi,¹ Keiko Ishimaru,¹ Kosuke Yamamoto,¹ and Masami Kuriyama¹ (Nagasaki Univ.¹)

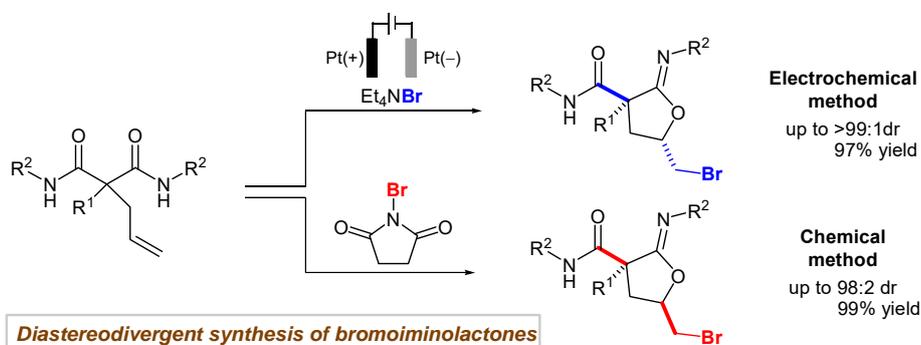
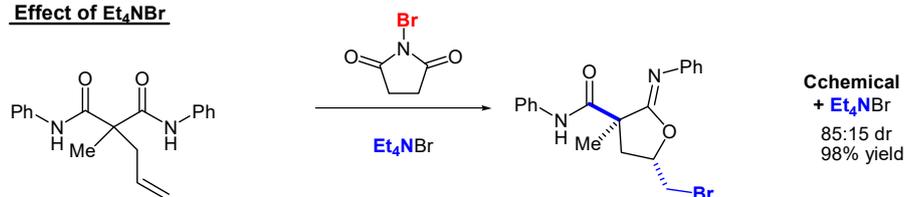
1. 目的

ハロイミノラクトン化は、天然物や医薬品中に数多く存在する複素環骨格を効率的に構築できる有用な反応である。これら反応は炭素-炭素二重結合を酸化的に官能基化できるため、立体選択的な反応が数多く開発されてきた。

本研究では、 α -アリルマロノアミドのプロモイミノラクトン化反応において、臭素カチオンソースの種類が環化生成物のジアステレオ選択性に及ぼす影響を精査した。

2. 実験, 結果および考察

ジクロロメタン中、 α -アリルマロノアミドのプロモイミノラクトン化反応をテトラエチルアンモニウムブロミドから電極酸化法によって発生させた臭素カチオンで行うとプロモメチル基とカルバモイル基がトランスに位置する生成物が得られた。一方、*N*-ブロモスクシンイミド(NBS)を用いて行うとプロモメチル基とカルバモイル基がシスに位置する生成物が得られた。次に、この選択性逆転の要因を突き止めるため、NBSと四級アンモニウム塩(Et_4NBr)を共存させ反応を行ったところ、プロモメチル基とカルバモイル基がトランスに配置する生成物が得られた¹。*N*-ハロスクシンイミド(NXS)と四級アンモニウム塩(R_4NX)を共存させると、複合体を形成するということが報告されているが²、NBS単独で反応を行った場合、NBSと Et_4NBr を共存させた場合、あるいは電極酸化法とでハロニウムイオンの嵩高さや形状が異なり選択性が逆転したものであると考えられる。

Effect of Et_4NBr (1) K. Yamamoto, K. Ishimaru, S. Mizuta, D. Minato, M. Kuriyama, and O. Onomura, *Synlett* **30**, 1204 (2019).(2) M. Finkelstein, S. A. Hart, M. Moore, S. D. Ross, L. Ebersson, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3548.

1A02

PEM 型リアクターを用いる α -フェニル桂皮酸の電気化学的不斉水素化反応

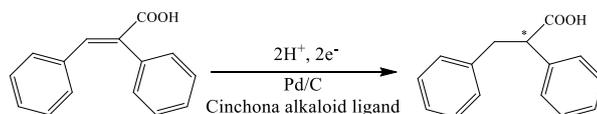
○深澤 篤¹, 跡部 真人¹, 橋本 康嗣², 小堀 良浩², 佐藤 康司²
(横浜国大¹, JXTG エネルギー(株)²)

Asymmetric Electrochemical Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acid in a PEM Reactor
Atsushi Fukazawa¹, Mahito Atobe¹, Yasushi Hashimoto², Yoshihiro Kobori², and Yasuhsi Sato²
(Yokohama National University¹, JXTG Nippon Oil & Energy Corporation²)

1. 目的

不斉水素化反応は、医薬品や農薬などの有用化合物の基本骨格を形成する上で重要な反応である。しかしながら、多くの触媒的不斉水素化反応では高価な貴金属元素を含む均一系触媒が必要である上、回収が困難であったり、生成物の精製が煩雑であったりといった問題点が残されている。これに対し、不均一系での触媒的不斉水素化反応は上記の課題点を解決できる。

我々は固体高分子型の電解セル、特にプロトン交換膜 (Proton Exchange Membrane: PEM) を搭載した PEM 型リアクターを用いた電気化学的不斉水素化反応の検討を実施した。PEM 型リアクターでは支持電解質が不要であるため溶媒の種類制限がなく、基質適用範囲が大幅に拡充される。さらに、原理的には水素源に水電解由来のプロトンを用いることができるため、従来の接触水素化の装置よりもコンパクトで安全なものが実現できる。本一連の研究では α -フェニル桂皮酸(α -phenylcinnamic acid: PCA)の不斉水素化をモデル反応としており、シンコニジン(CD)を不斉配位子とした場合に 52% ee の不斉収率がこれまでに得られている。本検討では、さらに種々の不斉配位子について検討を行い、不斉収率に与える影響を調査した。



Scheme 1. Asymmetric electrochemical hydrogenation of α -phenylcinnamic acid with cinchona alkaloid ligand.

2. 実験

プロトン交換膜型 (PEM) 型の燃料電池セルを転用して PCA の電解不斉水素化を行った。電極には膜接合体を、固体電解質には Nafion®膜を用いた。アノード側は燃料電池用触媒である Pt/C, カソード側は Pd/C を用い、それらの金属担持量を 0.5 mg cm^{-2} とした。カソード側には 1,4-ジオキサンに基質並びに種々の不斉配位子を溶解させたものをポンプにより循環させた。通電量は全て 2 F mol^{-1} とした。Fig. 1 に装置の概略図を示す。対極反応は水素の酸化とし、擬似参照極としての機能を持たせた。

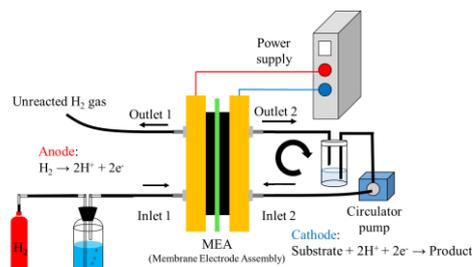


Fig. 1 Schematic image of a PEM reactor system.

3. 結果および考察

本検討では不斉源であるシンコナルカロイドによって、不斉認識の状態が変化するのではないかと考え、不斉配位子の検討を系統的に実施した。右図に示すアルカロイドを用いて検討を実施したところ、シンコニン(CN)では CD と逆の光学異性体を与えた。また、検討した不斉配位子の中では CD が最も高い不斉収率を与えることが明らかとなった。本発表では不斉収率に対する不斉配位子の構造相関性に関する考察並びに、電解条件の最適化を行ったので報告する。

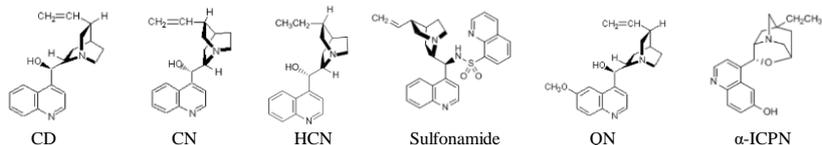


Fig. 2 Structure of cinchona alkaloid ligands.

アルカロイドを用いて検討を実施したところ、シンコニン(CN)では CD と逆の光学異性体を与えた。また、検討した不斉配位子の中では CD が最も高い不斉収率を与えることが明らかとなった。本発表では不斉収率に対する不斉配位子の構造相関性に関する考察並びに、電解条件の最適化を行ったので報告する。

4. 謝辞

本研究は、JST, CREST, JP65R1204400 の支援を受けたものである。関係各位に感謝する。

1A03

メタノールの電解酸化によるギ酸メチルの合成

○岸 怜児¹, 荻原仁志¹, 柴沼知哉², 山中一郎², 黒川秀樹¹ (埼玉大¹, 東京工業大²)

Synthesis of Methyl Formate via Electro-oxidation of Methanol

Ryoji Kishi,¹ Hitoshi Ogihara,¹ Kazuya Shibamura,² Ichiro Yamanaka,² and Hideki Kurokawa¹ (Saitama Univ.,¹ Tokyo Tech.²)

1. 目的

ギ酸メチルは、N,N-ジメチルホルムアミド、ギ酸など有用化合物の合成原料として重要である。現行法では、高压のCOによるメタノールのカルボニル化によって合成されているが、触媒に金属アルコキシドを使用しているため、原料からCO₂や水を完全に除去する必要がある。代替法の一つとして気相でのメタノールの脱水素反応が研究されているが、ギ酸メチルの収率に課題がある。

直接メタノール燃料電池への関心を背景に、メタノールの電気化学的な酸化反応が精力的に研究されている。メタノール電解酸化では酸化生成物としてCO₂やギ酸メチルが生成することが知られているが、ギ酸メチルの選択的合成に注目した電解系はほとんど報告されていない¹。

本研究では膜電極接合体(MEA)とPt/C触媒を用いてメタノール水溶液を電解酸化し、高選択的なギ酸メチルの合成を試みた。

2. 実験

Fig. 1に、作製したMEAの模式図を示した。カソード、アノード電極の作製に使用する触媒インクは、バイアル瓶に50 wt% Pt/C触媒2 mg, エタノール500 μL, 水525 μL, 10 wt% Nafion溶液25 μLを加え、沈殿物がなくなるまで超音波処理して調製した。触媒インクを2枚の円形のカーボンペーパー(幾何面積: 1.7 cm²)に半量ずつ塗布し、130 °C, 10 min乾燥させ、カソード、アノード電極を作製した。その後、2枚の電極でNafion膜を挟み、140 °C, 10 min, 20 MPaでホットプレスし、MEAを作製した。MEAを1~20 Mメタノール水溶液に浸漬し、金メッシュで集電して1 h電解した。電解中はHeでバブリングして、出口ガスをGC-TCDで分析した。さらに電解後の溶液もGC-TCDで分析した。

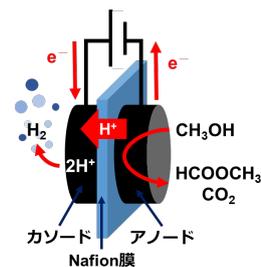


Fig. 1 MEAの模式図

3. 結果および考察

メタノール水溶液電解のアノード生成物としてギ酸メチルとCO₂が観測された。ギ酸メチルは水が関与しない(1)式で、CO₂は水が関与する(2)式で生成すると考えられる。



Fig. 2に、1~20 Mのメタノール水溶液を電解酸化した際のCO₂とギ酸メチルのファラデー効率(FE), および電流密度を示した。メタノール濃度が高いほどギ酸メチルのFEは高くなり、20 Mで最大値を示した。高いメタノール濃度では水が関与する(2)式が抑制され、(1)式が支配的に進行してギ酸メチルが高選択的に生成したと考えられる。

アノード触媒をPt-Ru/CにするとPt/CよりCO₂のFEが増加し、ギ酸メチルのFEが減少する傾向を示した。RuはPtより水の解離を促進しやすく、その表面にヒドロキシ基を形成することが知られている。つまり、ギ酸メチルを選択的に電解合成するためには水の活性化能が弱い触媒が有効であることがわかる。また、電解電圧を大きくしても(> 0.85 V), CO₂のFEが高くなった。これも高電圧ほど水の解離が促進されやすく、(2)式が進行しやすくなったためだと考えられる。以上より、MEAを用いたメタノール水溶液電解は高選択的なギ酸メチル合成に有効であり、新たなギ酸メチル合成法の一つになりうると考えている。

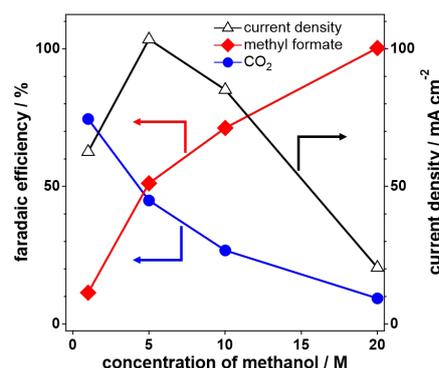


Fig. 2 メタノール水溶液電解における生成物のファラデー効率と電流密度。触媒: 50 wt% Pt/C, 電解電圧: 0.85 V.

(1) K. Otsuka, T. Ina, and I. Yamanaka, *Appl. Catal. A: Gen.*, **247**, 219 (2003).

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション2 (招待講演1)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

2019年9月5日(木) 13:45 ~ 14:15 A会場 (Y-31)

主催: 有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー (接点) を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A04] 光触媒を利用した有価物の生成とバイオ応用

○中田 一弥¹ (1. 東京農工大学大学院)

13:45 ~ 14:15

1A04

光触媒を利用した有価物の生成とバイオ応用

○中田一弥（農工大）

Production of Valuable Chemicals Using Photocatalysis and Applications in Biology
Kazuya Nakata (Tokyo University of Agriculture and Technology)

光触媒は光照射下で酸化・還元反応を誘導するため、たとえば光触媒に接触した有機物は分解されることから消臭や防汚などに応用されてきた。光触媒が引き起こす化学反応は光をエネルギー源とすることから環境にやさしい技術として利用することができ、持続可能社会を実現する環境資源技術の一つとして期待される。本研究では、光触媒反応を利用した有価物生成およびバイオ分野への応用に関する検討を行った。

1. 光触媒反応を用いた希少糖生成

希少糖は天然に存在量の少ない単糖およびその誘導体と定義されており、50種類以上が存在する。近年、希少糖は様々な生物活性が報告されており、医薬品や食品への応用が期待されている。本研究では、光触媒反応を利用し、アルドース単糖類を変換して希少糖などの有用な糖を生成することを検討した。はじめに単糖であるグルコースを TiO_2 を用いて紫外光照射下で処理した。その結果、アラビノースが生成したことがわかった。グルコース分解によるアラビノース生成について考察した結果、脱炭酸により炭素が一つ減じる反応が起きていることが推察された。そこで、他の単糖についても同様の反応が起こるかを確認するために、ガラクトース、マンノース、グルコース、アロースについても同様の条件で検討を行った。その結果、同様にそれぞれの単糖から炭素が一つ減じたリキソース、アラビノース、キシロース、リボースの生成を確認した。以上の結果からアルドヘキソースを光触媒で処理することにより炭素が一つ減じたアルドペントースが規則的に生成されることを見出した。また、天然に豊富なガラクトースから希少糖であるリキソースが生成でき、希少糖の新規生成法を見出した。

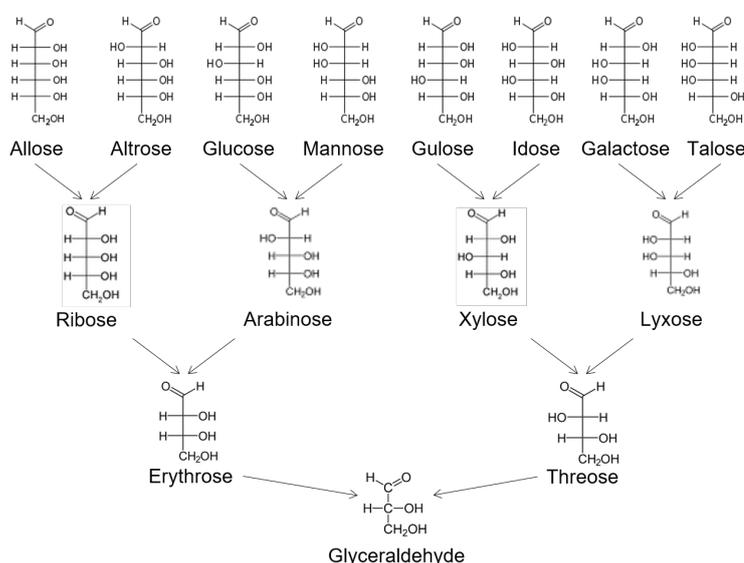


図 光触媒反応を用いた糖変換スキーム

2. 可視光応答型光触媒を利用した過酸化水素生成による芽胞の不活化

芽胞形成菌（以下、芽胞と略す）は栄養源や水分の枯渇といった劣悪な環境下に置かれると厚いタンパク質の殻をもつ芽胞を形成し、アルコール消毒や 100°C の煮沸でも死滅しない強力な耐性をもつようになる。これまで TiO_2 が有する高い酸化力をもってしても芽胞を不活化することは困難であった。そこで本研究では、汎用的な殺菌剤であるアルコールを光触媒によって、より幅広い抗菌スペクトルを有する殺菌剤である過酸化水素へと変換し、芽胞の不活化を目指した。可視光応答型光触媒である WO_3 を用いた際の各アルコール濃度下における芽胞の生存率を検討した。その結果、可視光照射下で EtOH 水溶液の濃度が 80% (v/v) の場合に最も効率よく芽胞を不活化させることがわかった。また光触媒反応後の溶液を HPLC を用いて過酸化水素の検出を試みたところ、その生成を確認した。一方、比較として TiO_2 を用いた際は芽胞の不活化は見られず、過酸化水素も検出されなかった。 WO_3 を用いた場合には光触媒が誘導する酸化反応により EtOH が酸化して酢酸やギ酸へと変換されること、また光触媒が誘導する還元反応により酸素が過酸化水素へと変換し、その結果、酢酸やギ酸と過酸化水素が更に反応して、過酢酸や過ギ酸のような過酸化水素の生成へとつながったと考えられる。また最近では EtOH の代わりに CH_4 を用いることでも過酸化水素が生成することを確認した。

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション3 (一般講演2)

座長: 跡部 真人(横浜国立大学)

2019年9月5日(木) 14:30 ~ 15:00 A会場 (Y-31)

主催: 有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー(接点)を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A05] メディエーターによる電子移動制御に基づくアリールラジカルの選択的発生と環化-カルボキシル化

○仙北 久典¹、片山 朝陽¹、道西 准也¹、煥然¹、原 正治¹ (1. 北海道大学)

14:30 ~ 14:45

[1A06] イオン液体中における安定有機ラジカル TEMPOの電気化学的挙動と速度論解析

○丸山 祐樹¹、長峯 邦明¹、岩佐 繁之²、時任 静士¹ (1. 山形大学、2. 日本電気株式会社)

14:45 ~ 15:00

1A05

メディエーターによる電子移動制御に基づく アリールラジカルの選択的発生と環化-カルボキシル化

○仙北 久典^{1,2,3}、片山 朝陽²、道西 准也²、刘 煥然³、原 正治^{1,2,3}
(北大院工¹、北大院総合化学²、北大工³)

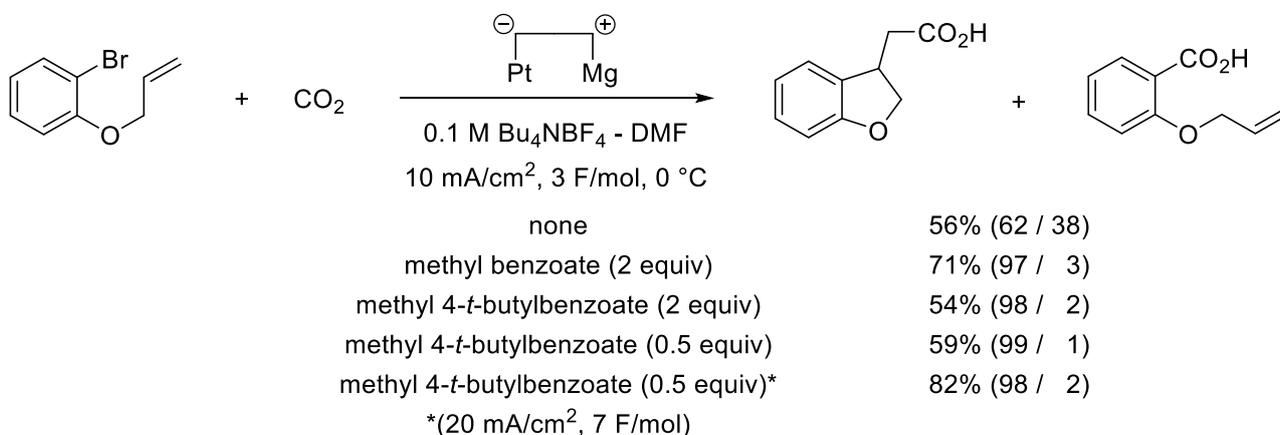
Selective generation and cyclization-carboxylation sequence of aryl radical
based on control of electron transfer by using electron transfer mediator

Hisanori Senboku,^{1,2,3} Asahi Katayama,² Junya Michinishi,² Huanrun Liu,³ and Shoji Hara^{1,2,3}
(Faculty of Eng.,¹ Graduate School of Chem. Sci. and Eng.,² School of Eng.,³ Hokkaido University)

1. 有機電解合成は環境に調和した分子変換反応として近年再び注目されている。電子移動反応場である有機電解法では、反応活性種であるアニオン、ラジカル、カチオンの発生ならびに相互変換が可能である。しかしながら、酸化もしくは還元反応によりラジカル種を選択的に発生させる場合あるいはラジカル-アニオン、ラジカル-カチオンの連続反応をワンポットで行う場合には、目的の反応を達成した後に後続の活性種を発生させることが必要不可欠である。そのため、電解還元/酸化における精密な電子移動の制御が必要となる。例えば、2位に不飽和結合炭素鎖を有する臭化アリールを二酸化炭素存在下に電解還元すると、臭素原子の位置で発生したアニオンが二酸化炭素を捕捉した安息香酸と臭素原子の位置で発生したアリールラジカルのラジカル環化反応を経由して二酸化炭素を捕捉したカルボン酸の混合物が得られる。しかしながら、適切な芳香族化合物を電子移動メディエーターとして反応系内に添加することにより電子移動の制御が可能となり、選択的にラジカル環化-カルボキシル化を進行させることに成功した。

2. 白金陰極 (2×2 cm²) ならびにマグネシウム陽極 (6 mmφ) を備えた一室型セルに Bu₄nBF₄ (0.1 M) を含む DMF (10 mL) と基質 (1 mmol) および適量の電子移動メディエーターを加え、二酸化炭素をバブリングしながら 0 °C にて定電流電解を行った。電解終了後の溶液に 1 M 塩酸を注ぎ酸性としたのち、酢酸エチルで抽出した。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後、カルボン酸を抽出した水層に 3 M 塩酸を加えて酸性とした。その後、酢酸エチルで抽出し、水および飽和食塩水で洗浄後、無水 MgSO₄ で乾燥、溶媒を留去してカルボン酸を得た。一方、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液でカルボン酸を抽出したあとの有機層は、同様の処理を行った後に ¹H NMR による分析を行い、*p*-ジニトロベンゼンを内部標準として定量した。

3. 電子移動メディエーターを用いない場合は環化カルボン酸と安息香酸の混合物を与えたが、4-*t*-ブチル安息香酸メチルを添加すると環化カルボン酸の生成比が大きく改善された。最終的には 20 mA/cm² の電流密度において添加量を 0.5 当量とすると単離収率 82%、生成比 98/2 で環化カルボン酸を得ることに成功した。



本反応系は、ラジカルアクセプターとしてアルキンやアレンを用いた場合にも有効である。また、臭化ビニルからビニルラジカルの発生にも応用可能である。それらの結果についても併せて報告する。

1A06

イオン液体中における安定有機ラジカル TEMPO の電気化学的挙動と速度論解析

○丸山祐樹¹, 長峯邦明¹, 岩佐茂之², 時任静士¹ (山形大学¹, NEC²)

Electrochemical characterization of TEMPO radical in ionic liquids

Yuki Maruyama¹, Kuniaki Nagamine¹, Shigeyuki Iwasa², Shizuo Tokito¹ (Yamagata Univ.¹, NEC corp.²)

1. 目的

有機ラジカル二次電池 (Organic Radical Battery, ORB) は、安定有機ラジカル化合物の酸化還元反応を利用した二次電池システムの総称である。有機ラジカル化合物を側鎖に有するポリマーを活性物質として用いた場合、ポリマーが電解質溶液中で膨潤しソフトゲルになるため、電池全体がより柔軟になる。一方で、従来の ORB の電解液には有機溶媒を用いており、液漏れによる発火の危険性、及び揮発による短寿命化が懸念されてきた。それらの課題を解決するべく、不揮発性、不燃性を有するイオン液体(常温で液状を示す塩)を電解液に応用した研究が報告されている^{1,2}。しかしながら、イオン液体中での安定有機ラジカルの電気化学的挙動を調べた研究はこれまでにほとんどなく、その解析を本研究の目的とした。

2. 実験

安定有機ラジカルには、2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO)を用いた。イオン液体には、電池利用可能な、電位窓が十分広いものを選択した。具体的には、カチオン種として EMI, DEME, MEMP、アニオン種として BF₄⁻と TFSI⁻ を選択し、これらの組み合わせからなる 6 種類のイオン液体を用いた(図 1)。比較のために従来の有機系電解液として、tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEA-BF₄) の propylene carbonate (PC) 溶液を用いた。3 電極式の電気化学測定系を構築し、サイクリックボルタメトリ法 (CV 法) によりその酸化還元挙動を観測し、電極反応速度定数を Nicholson 法により算出した。

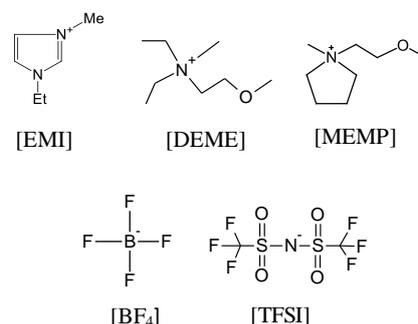


図 1. 調査したイオン液体の構造

3. 結果および考察

イオン液体中の TEMPO のサイクリックボルタモグラムを図 2 に示す。有機溶媒電解液 1 M-TEA-BF₄/PC およびイオン液体電解液ではいずれも +0.25V vs. Ag/Ag⁺ で準可逆的酸化還元電流が得られた。この電流は、TEMPO のオキソアンモニウムカチオンへの可逆的酸化反応 (p 型反応) に由来し、ORB 正極に使われている反応である。他方、EMI-TFSI を除く 5 種のイオン液体では、-1.4 V vs. Ag/Ag⁺ に準可逆的酸化還元電流が得られた。これは、TEMPO の N-オキシリアニオンへの還元反応 (n 型反応) に由来し、従来の有機溶媒系電解質では得られていない反応である。この結果は、電解質をイオン液体とするだけで、TEMPO という 1 つの活性物質だけで正極反応 (p 型反応) と負極反応 (n 型反応) の両方を実現できる、構造的にシンプルかつ印刷容易な「対称型電池」の可能性を示唆するものである。

CV 法により算出した p 型反応の速度定数は、同一アニオン種であればイオン液体の粘度と反比例の関係にあった。これはマーカス理論に適合する挙動であった。n 型反応を含めたラジカル種の詳細な考察は当日の発表にて報告する。

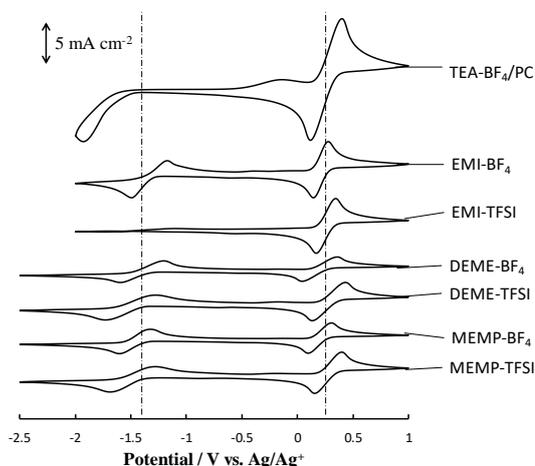


図 2. イオン液体中のニトロキシルラジカル TEMPO のサイクリックボルタモグラム

(1) Y. Dai, Y. Zhang, L. Gao, G. Xu, J. Xie, J. Electrochem. Soc. 2011, 158, A291-A295.

(2) Y. Y. Cheng, C. C. Li, J. T. Lee, Electrochimica Acta, 2012, 66, 332-329.

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション4 (特別講演1)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

2019年9月5日(木) 15:00 ~ 15:45 A会場 (Y-31)

主催: 有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー (接点) を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A07] 多重分子による協同的励起状態制御と電気化学特性

○羽曾部 卓¹ (1. 慶應義塾大学理工学部)

15:00 ~ 15:45

1A07

多重分子による協同的励起状態制御と電気化学特性

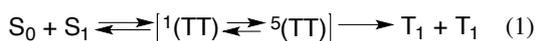
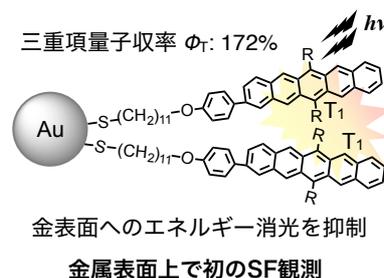
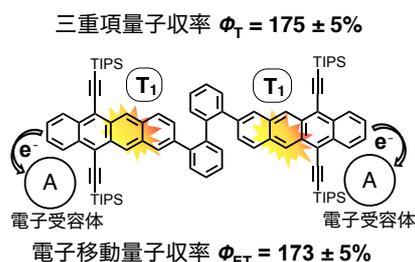
○羽曾部 卓¹ (慶應大¹)Cooperative Control of Excited-State Dynamics of Multiple Molecules and their Electrochemical Properties
Taku Hasobe¹ (Keio Univ.¹)

1. 目的

近年の分子材料における励起ダイナミクス評価は低分子の単量体から複雑な超分子集合体・薄膜まで多彩なサイズの集合体構造に対してフェムト秒～秒オーダーまでの幅広い時間スケールでの観測が必要不可欠である。有機薄膜を含むこれら分子集合体における重大な問題点として集合体内部での迅速な励起子消滅に伴う励起エネルギーの損失が挙げられる。一方、近年では光エネルギー変換やデバイス特性の改善の観点から励起一重項および三重項の双方の状態をまぐるしく遷移する光物理過程（一重項分裂・三重項-三重項消滅・熱活性化遅延蛍光）について大きな注目を集めている。特に、一光子の吸収過程から二励起子の生成が可能な一重項分裂(Singlet Fission: SF)では、集合体内での分子間相互作用を巧みに利用することで励起子の分裂を大幅に促進でき、量子収率100%を遥かに超える反応展開が可能となる。本講演では光エネルギー変換への展開を中心に、SFのみならず多重分子の協同的相互作用に関連する光化学および電気化学の最新の研究成果について紹介する。

2. 実験結果および考察

SFを発現するには、近接する二分子の会合体形成だけでなく、エネルギー保存の観点から最低励起一重項状態(S_1)のエネルギー $E(S_1)$ が三重項状態(T_1)のエネルギー $E(T_1)$ の2倍程度もしくはそれ以上であるエネルギー適合条件 $E(S_1) \geq 2E(T_1)$ を満たす必要がある。



SFを発現すると、相関のある三重項励起子対[(TT)]を経由して、最終的に独立した2つの三重項励起子 ($T_1 + T_1$)を生成する (式 1)。本研究では、上記のエネルギー適合条件を満たすテトラセンやペンタセンの二量体で量論的なSFのみならず^{1,2}、SFを介した高効率電子移動 (173%)を達成した³ (左上図)。さらに、分子集合体系では、約50個のペンタセンをチオール単分子膜で被覆した金ナノナノクラスターを新規に合成し、金属表面上でのSFの観測 ($\Phi_T = 172\%$)に初めて成功した (右上図)⁴。また、ペンタセン修飾量子ドット(QD)ではQDからペンタセンへのエネルギー移動とSFの逐次反応の観測にも成功した⁵。本発表ではSF以外にも太陽電池や光触媒など多重分子の関与する反応系についても紹介する⁶⁻⁸。

- (1) Kuroda, K.; Akita, M.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Yoshizawa, M. et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1115-1119.
- (2) Sakai, H.; Kobori, Y.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T. et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3354-3360.
- (3) Nakamura, S.; Kobori, Y.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T. et al, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 26-31.
- (4) Kato, D.; Sakai, H.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5230-5234.
- (5) Sakai, H.; Inaya, R.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17062-17071.
- (6) Ito, H.; Yuasa, J.; Mori, T.; Hasobe, T. et al, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16889-16894.
- (7) Yamamoto, Y.; Takenobu, T.; Kawai, T.; Hasobe, T. et al, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4263-4273.
- (8) Aoki, T.; Sakai, H.; Hasobe, T. et al, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1498-1509.

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション5 (一般講演3)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

2019年9月5日(木) 15:45 ~ 16:15 A会場 (Y-31)

主催: 有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー (接点) を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A08] PEM型リアクターを用いる含窒素芳香族化合物の電解水素化反応

○清水 祐太郎¹、深澤 篤¹、田中 健太¹、橋本 康嗣²、小堀 良浩²、佐藤 康司²、跡部 真人¹ (1. 横浜国立大学大学院、2. JXTGエネルギー株式会社)

15:45 ~ 16:00

[1A09] フローマイクロリアクターを用いた電解カルボキシル化をキーステップとする α -アミノ酸合成

○田中 健太¹、曲 陽¹、仙北 久典²、跡部 真人¹ (1. 横浜国立大学、2. 北海道大学)

16:00 ~ 16:15

1A08

PEM 型リアクターを用いる含窒素芳香族化合物の電解水素化反応

○清水祐太郎¹, 深澤篤¹, 田中健太¹, 橋本康嗣², 小堀良浩², 佐藤康司², 跡部真人¹
(横浜国大¹, JXTG エネルギー株式会社²)

Electrocatalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds Containing Nitrogen Using a PEM Reactor
Yutaro Shimizu,¹ Atsushi Fukazawa,¹ Kenta Tanaka,¹ Yasushi Hashimoto,² Yoshihiro Kobori,² Yasushi Sato,²
and Mahito Atobe¹ (Yokohama National Univ.,¹ JXTG Nippon Oil & Energy Co.)²)

1. 目的

芳香族化合物の水素化反応は医薬品中間体や天然物合成過程などに用いられる重要な反応である。この反応は一般的に化学的な接触水素化により達成されているが、適当な触媒を用いた場合にも高温高压という過酷な条件を必要としている。そこで、常温常圧といった温和な条件下で反応が可能な電解水素化法を用いることで、熱消費を大幅に低減させた水素化プロセスの構築を目指した。

反応場には既に商用化されている、固体高分子型燃料電池セルを転用した PEM (Proton Exchange Membrane) 型リアクターを採用した。このリアクターを用いた電解水素化反応では支持電解質が不要であるため、反応物の適用範囲が大幅に拡充される。さらに、理論上はプロトン源として水を用いることができ、従来の接触水素化の装置よりもコンパクトで安全なものが実現できる。しかしながら、Nafion®の存在により系内は強酸性雰囲気となっているため、含窒素芳香族化合物などの塩基性基質を用いる場合には Nafion®と塩を形成するため、反応が阻害され、系外への生成物の排出が困難となる。そのため、本研究では塩基性基質を予め塩酸などの強酸で中和した状態で系内に導入することで、反応の進行および生成物の回収を試みた。

2. 実験

PEM 型リアクターを用いて、*p*-トルイジンの電解水素化反応を実施した。Figure 1 に反応装置の概略図を示す。リアクター内の膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly: MEA)は、触媒を塗布した拡散層で固体高分子膜である Nafion®を挟み込んだ構造となっている。電極触媒としては両極ともに燃料電池用の Pt/C (Pt 担持量: 0.5 mg cm⁻², I/C : 0.8)を用い、反応面積は 1×4 cm²とした。カソード側には *p*-トルイジンを HCl aq. に溶解させたものを流通させ、定電流下(3~100 mA cm⁻²)で反応させた。本研究ではカソード電位を測定するために、アノード側にプロトン源として水素ガスを流通させ、対極兼擬似参照極とした。

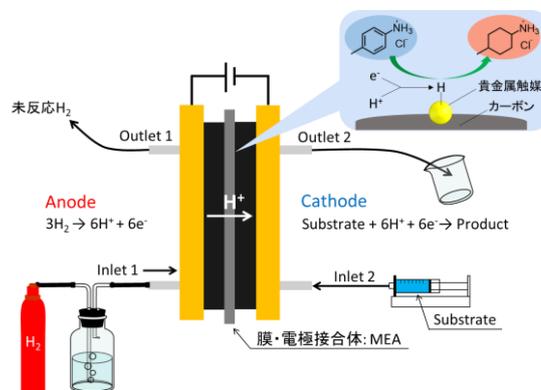


Figure 1. Schematic image of a PEM reactor.

3. 結果および考察

基質溶液に HCl を添加しない場合には、電位に対して引ける電流値が非常に小さく、水素化体は検出されなかった。基質が Nafion®と塩を形成することで電極へ吸着し、抵抗を増大させていることが予想された。一方で、HCl を添加した場合には、吸着を抑えることができ、前者と比較してより大きな電流値を引くことができた。また、GC で定量を行うことができ、最大 80% の電流効率で反応を進行させることに成功した。生成物の立体選択性に改善の余地はあるものの、塩基性物質を PEM 型リアクターに適用させる方法の確立に成功した。

4. 謝辞

本研究は、JST, CREST, JP65R1204400 の支援を受けたものである。関係各位に感謝する。

Table 1. Influence of current density on the current efficiency and *trans/cis* ratio of 4-methylcyclohexylamine in the electrocatalytic hydrogenation of *p*-toluidine in a PEM reactor with Pt/C^a.

Entry	Current density / mA cm ⁻²	Electricity / C	Current efficiency ^b (%)		<i>trans/cis</i> ^b
			<i>trans</i>	<i>cis</i>	
1	3.0	0.3	40	40	50/50
2	12.5	1.2	12	13	49/51
3	100	9.6	1.3	2.1	39/61

^a Experimental condition: concentration of *p*-toluidine, 1.5 M; catalyst loading amount is 0.5 mg cm⁻² (anode and cathode); cell temperature, r.t.; flow rate of *p*-toluidine, 0.25 mL min⁻¹; flow rate of hydrogen, 100 mL min⁻¹. ^b Determined by GC.

1A09

フローマイクロリアクターを用いた電解カルボキシル化を キーステップとする α -アミノ酸合成

○田中健太¹, 曲陽¹, 仙北久典², 跡部真人¹ (横国大院工¹, 北大院工²)

A Flow Microreactor Approached to Synthesis of α -Aminoacid by Electrochemical Carboxylation
Kenta Tanaka, Yang Qu, Hisanori Senboku, Mahito Atobe (Yokohama National University)

1. 目的

アミノ酸は医薬品や化粧品など幅広く利用される有用な化合物である。このような有用性から様々な合成手法が報告されてきたが、その多くが有毒なシアノ化物や有機金属試薬を用いる必要があった。一方、最近では有機電解合成において二酸化炭素を炭素源とする電解カルボキシル化による α -アミノ酸合成が報告された¹。これは有毒な反応試薬を使用しない点において有用であるが、反応中間体であるカルボキシラートイオンを安定化するためにMgやAl等の犠牲陽極を用いなければならないという問題点がある。

そこで本研究では、フローマイクロリアクターを用いることでカルボキシラートイオンを即座に後続の酸処理に導くことにより、犠牲陽極を使用しない α -アミノ酸合成が達成できるのではないかと考え種々検討を行った。

2. 実験

フローマイクロリアクターを用いたイミンの電解カルボキシル化反応を行った (Figure 1)。電極として Platinum (Pt) をアノード, Glassy carbon (GC) をカソードに使用し, これらを 20 μ m 隔てた両極間に電解液を送液した。0.06 M の反応基質および 0.07 M の支持塩を含む THF 溶液 (20 mL) に CO₂ を飽和溶解させた電解液をリアクター内に流速 15 mL h⁻¹ で送液しながら室温下で定電流電解を実施した。その後, リアクターから排出した電解液を即座に 1 M の HCl 水溶液で酸処理をした後に HPLC により収率を決定した。

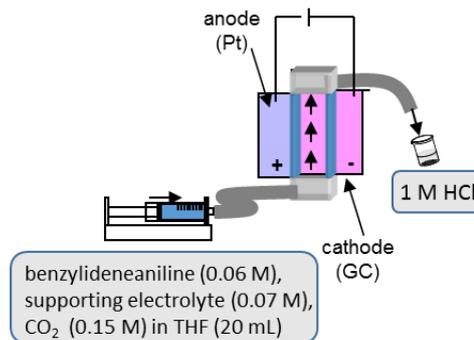
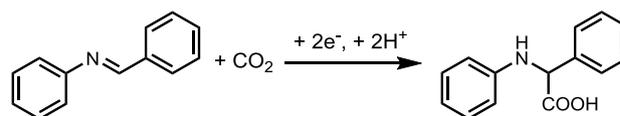


Figure 1. Schematic image of a flow microreactor

Table 1. The effect of current density on the yield^d



Entry	Current density /mA cm ²	Electricity /F mol ⁻¹	Yield (%) ^b
1	5.0	0.5	11
2	15.0	2.0	59
3	25.0	3.0	76
4	30.0	4.0	66
5	50.0	6.0	50

^aExperimental conditions: cathode, glassy carbon plate; anode, Pt plate; solution, THF saturated with CO₂; substrate, 0.06 M benzylideneaniline; supporting electrolyte, 0.07 M Bu₄NClO₄; electrode distance, 20 μ m; flow rate, 15 mL h⁻¹. ^bDetermined by HPLC.

3. 結果および考察

一定の流速において電流密度の検討を行ったところ, 理論通電量に達していない 5.0 mA cm⁻² では 11% と低収率となったが, 25.0 mA cm⁻² に上げると 76% まで向上したことからイミンの還元が促進され, CO₂ と効率よく反応したことが考えられる (entry 3)。一方で, 更に電流密度を上げた検討を行ったところ収率の低下が見られたことから, 溶媒や CO₂ の還元が併発したものと考えられる (entries 4 and 5)。

次に安価に得られるアルデヒドとアミンから脱水剤を用いて系中でイミンを発生させ, 続く電解カルボキシル化を行う連続反応により α -アミノ酸を合成することを試みた (Figure 2)。本発表ではより詳細な反応条件の検討について述べる予定である。

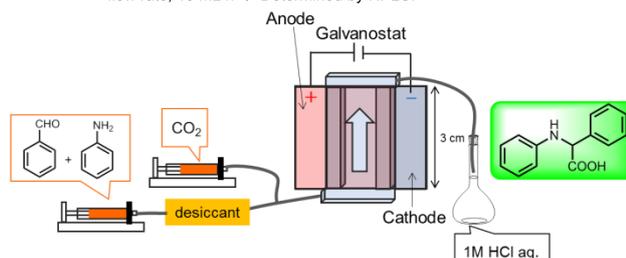


Figure 2. Electrochemical carboxylation of benzaldehyde with aniline using a flow microreactor

(1) V. G. Koshechko, V. E. Titov, V. N. Bondarenko, and V. D. Pokhodenko, *J. Fluorine Chem.* **129**, 701 (2008).

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション6 (特別講演2)

座長: 淵上 寿雄(東京工業大学)

2019年9月5日(木) 16:30 ~ 17:15 A会場 (Y-31)

主催: 有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー (接点) を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[1A10] 有機・無機二次元物質「配位ナノシート」の界面合成と機能

○西原 寛¹ (1. 東京大学)

16:30 ~ 17:15

1A10

有機・無機二次元物質「配位ナノシート」の界面合成と機能

○西原 寛

Interfacial Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid 2D Materials, Coordination Nanosheets and Their Functions
Hiroshi Nishihara (Univ. Tokyo)

1. はじめに

近年、グラフェンや二硫化モリブデンなど、単原子層に達する極限の薄さをもつ二次元物質「ナノシート」が、そのユニークな形状やトポロジーに基づく特異な性質や機能を有することから、新規ナノ材料として注目されている。本講演では、金属錯体モチーフから構成される配位ナノシート (coordination nanosheet), “CONASH” に焦点を当てる。二次元物質に金属錯体を用いる優位性として、1) 錯体を構成する金属原子・イオンと配位子の組合せが豊富で、ナノシートの化学構造、幾何構造が自在に設計できること、2) 温和な条件下で進行する錯形成反応を用いてナノシートが容易に合成できること、3) 錯体の持つユニークな電子・磁気・光学物性やレドックス特性や触媒活性などの機能を組み込んだナノシートが構築できることが挙げられる。実際に、液液界面や気液界面のような二相界面における温和な条件下での錯形成反応を用いることによって、サブミクロン厚の多層からナノメートル厚の単層・数層までのナノシートを合成できる^{1,2}。

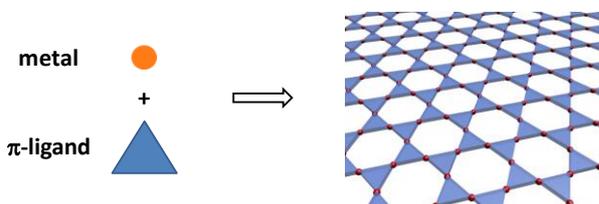


Fig. 1. Bottom-up synthesis of coordination nanosheet.

2. 結果および考察

二相界面錯形成法の具体例として、ヘキサベンゼンチオール (BHT) のジクロロメタン溶液の上に、酢酸ニッケルの水溶液をのせて静置すると二つの層の界面に徐々に金属光沢をもつ黒色のフィルムが成長し、界面全体を覆う。それを基板に移しとることによって、カゴメ格子構造をもつニッケラジチオレン (NiDT) をシート状物質として取り扱うことができる。このシートは多層膜であるが、酢酸ニッケルの水溶液上に極微量の BHT の酢酸エチル溶液をのせ、気液界面での錯形成を進行させることによって、単層の NiDT ナノシートが得られる。NiDT ナノシートは、初のレドックス活性かつ金属的電子物性を示す CONASH であり、単層ナノシートは、二次元トポロジカル絶縁体となることが理論予測されている。同様な形状の強相関電子系のパラジナジチオレン (PdDT), プラチナジチオレン (PtDT), ビス (アミノチオラト) ニッケル (NiAT), ビス (イミノチオラト) ニッケル (NiIT), ビス (ジイミノ) ニッケル (NiDI) ナノシートも適切な界面反応条件を用いることにより合成でき、NiDT, PdDT, PtDT, NiAT, NiIT は水素発生反応 (HER) の良好な電気化学触媒能を示し、NiDI は多電子レドックス特性に基づいて二次電池の正極材料として機能する。

さらに、二相界面反応を用いて合成したビス (テルピリジン) 鉄およびコバルト (FeTPY, CoTPY) ナノシートは良好なエレクトロクロミック特性、ビス (テルピリジン) 亜鉛 (ZnTPY) ナノシートは発光特性を示す。またビス (ジピリナト) 錯体 (ZnDP) ナノシートは光電変換機能を示す。

3. おわりに

配位ナノシートは電子物性のみならず、金属錯体ユニットの物理的、化学的特徴を活かすことによって、光学材料、磁性材料、エネルギー貯蔵材料や触媒としての能力を持つ新しい二次元物質である。

- (1) R. Sakamoto, K. Takada, X. Sun, T. Pal, T. Tsukamoto, E. J. H. Phua, A. Rapakousiou, K. Hoshiko, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **320-321**, 118 (2016); H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Langmuir* **32**, 2527 (2016) (Feature Article); H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **346**, 139-149 (2017), R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **53**, 5781-5801 (2017), and the references therein.
- (2) 機能性を示す金属錯体ナノシート (CONASH). 坂本良太, 前田啓明, 西原 寛, CSJ カレントレビュー 25 「二次元物質の科学」(日本化学会編, 化学同人, 2017), Chap.19, pp.180-187.

S 2. 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】

光触媒1（一般講演1）

座長:八木 一三(北海道大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 14:00 B会場 (Y-32)

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議論します。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。

[1B01] Rh-SrTiO₃複合光触媒による非加熱ドライリフォーミング

○庄司 州作¹、ポン シャオポ²、山口 晃¹、山本 知一⁴、松村 晶⁴、藤田 武志³、阿部 英樹²、宮内 雅浩¹
(1. 東京工業大学、2. 物質材料研究機構、3. 高知工科大学、4. 九州大学)

13:00 ~ 13:15

[1B02] 可視光型光触媒によるメタンのCO₂改質

○張 葉平¹、庄司 州作¹、山口 晃¹、保科 拓也¹、藤田 武志²、阿部 英樹³、宮内 雅浩¹ (1. 東京工業大学、2. 高知工科大学、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

13:15 ~ 13:30

[1B03] ブラシ形状酸化チタンと固体窒素源を用いた La-Ti酸窒化物の合成と光電気化学特性

○久江 克弥¹、萬関 一広¹、杉浦 隆¹ (1. 岐阜大学大学院)

13:30 ~ 13:45

[1B04] Visible-Light-Active Photocatalysis over Chromium (III)-grafted Strontium Titanate

○チャクラワルダナ アウファンドラ¹、山口 晃¹、庄司 州作¹、一杉 太郎¹、宮内 雅浩¹ (1. 東京工業大学)

13:45 ~ 14:00

1B01

Rh-SrTiO₃ 複合光触媒による非加熱ドライリフォーミング

○庄司 州作¹(D3.shoji.s.aa@m.titech.ac.jp)、ポン シャオボ²、山口 晃¹、山本 知一³、松村 晶³、
渡部 綾⁴、福原 長寿⁴、張 葉平¹、藤田 武志⁵、阿部 英樹²、宮内 雅浩¹

(1. 東京工業大学、2. 物質・材料研究機、3. 九州大学、4. 静岡大学、5. 高知工科大学)

1. 目的

天然ガスやシェールガスの主成分であるメタンと二酸化炭素を変換し、水素と一酸化炭素からなる合成ガスを製造するドライリフォーミング(DRM)は、メタンの有効利用及び温室効果ガス削減の観点から注目を集めている⁽¹⁾。しかし、従来の DRM は 800°C以上の高温で駆動されてきたため、触媒の熱凝集による失活と多大な燃料消費が課題となり実用化には至っていない。これに対し、DRM の低温化のため、異種エネルギーである光を系に投入する研究が行われてきた。しかし、光照射下 400°C以下の低温域ではメタン・二酸化炭素転換は 5%にも満たない^(2, 3)。また、光を投入した系での DRM のメカニズムは不明な点が多く、特に電荷移動や反応中間体の特定が求められている。これに対し、我々の研究グループではチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)とロジウムナノ粒子を高分散かつ強固に複合化させた光触媒を作製した。本複合光触媒へ光を照射することにより、加熱を行わない条件で高活性な DRM の実現を目指した。また、オペランド ESR、同位体実験、KPFM 測定を行い、反応にかかわる電荷及び反応中間体の特定を行った。

2. 実験

ナノサイズ SrTiO₃ 粉末に対し酢酸ロジウム水溶液中で水熱処理を行うことにより、ロジウムが SrTiO₃ 表面へ高分散かつ強固に担持された複合光触媒を作製した。本複合光触媒を石英窓のついたフローリアクターへ導入し、光照射を行うことによりメタンと二酸化炭素の混合ガス(Ar:CH₄:CO₂=98:1:1)の変換効率をマイクロ GC により測定した。電荷移動過程を明らかにするため、メタン、二酸化炭素、窒素、メタン-二酸化炭素混合ガス雰囲気下で ESR 測定を行った。また、AFM 及び KPFM 測定により光照射による表面電位変動を測定した。さらに、酸化サイトおよび還元サイトにおける反応中間体の特定のため、H₂¹⁸O 雰囲気中で加熱処理を行い、SrTiO₃ の格子酸素を ¹⁸O に置換したサンプルを作製した。本サンプルにて光照射下で DRM を行い、反応生成物を Q-mass にて検出することにより反応中間体の特定を行った。

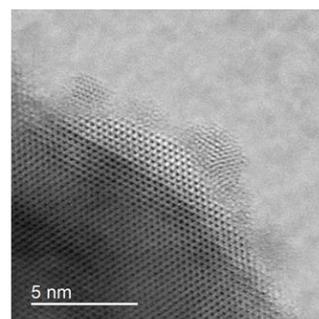


図1 Rh-SrTiO₃複合光触媒のSTEM像

3. 結果および考察

透過電子顕微鏡にて複合光触媒を観察した結果、2nm 以下のロジウム粒子が SrTiO₃ 上へ高分散で複合している様子が確認された(図 1)。本複合光触媒へ光照射を行うことにより、非加熱の条件下にてメタン-二酸化炭素が 50%を超える転換率を示した。従来の熱触媒では、同じ活性を得るためには 500°Cを超える加熱を必要とすることから活性の高さがわかる。また、各種ガス雰囲気下でのオペランド ESR 測定を行うことにより、SrTiO₃ への光照射で励起した電子はロジウムへ注入され、正孔はメタンと反応していることがわかった。同様に、KPFM の結果からも SrTiO₃ の励起電子がロジウムへ注入されていることが示唆された。

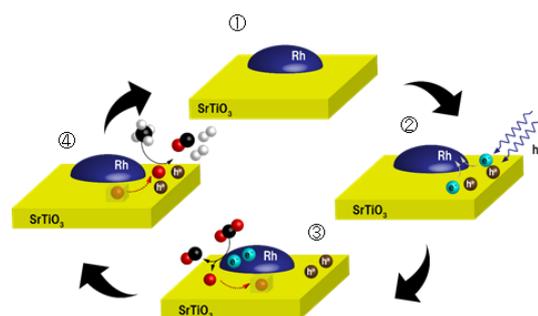


図2 Rh-SrTiO₃上でのDRMの反応スキーム

さらに、SrTiO₃ の格子酸素を ¹⁸O に置換したのち DRM を行ったところ、C¹⁸O の生成が確認された。この結果は、格子酸素がメディエーターとして、CO₂ と CH₄ の酸化還元反応を駆動していることを示している。これらの結果より推定される反応スキームを図 2 に示す。

4. 文献

1. A. Ashcroft, A. Cheetham, M. Green, *Nature* **352**, 225-226 (1991).
2. S. Wibowo *et al.*, *Chemistry Letters* **47**, 935-937 (2018).
3. L. Yulianti, H. Itoh, H. Yoshida, *Chemical Physics Letters* **452**, 178-182 (2008).

1B02

可視光型光触媒によるメタンのCO₂改質

○張 葉平¹、庄司 州作¹、山口 晃¹、保科 拓也¹、藤田 武志²、阿部 英樹³、宮内 雅浩¹
(1.東工大、2 高知工科大学、3. NIMS)

Visible-light-driven Dry Reforming of Methane Using Semiconductor Supported Catalyst
Yohei Cho¹, Shusaku Shoji¹, Akira Yamaguchi¹, Takuya Hoshina¹, Takeshi Fujita², Hideki Abe³ and Masahiro Miyauchi¹ (Tokyo Institute of Technology¹, Kochi University of Technology², National Institute for Materials Science³)

1. 背景・目的

ドライリフォーミング反応 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) は、主な温室効果ガスである二酸化炭素 (CO_2) とメタン (CH_4) を工業的に有用である合成ガス (水素と一酸化炭素の混合ガス) に変換できるため、大変有用な反応である。しかし、安定な分子である CH_4 と CO_2 の変換は非常に難しく、これまでは 700°C 以上での報告がほとんどであった。また、反応過程における炭素の析出から、触媒の長期的耐久性に欠けることも問題であった。本研究グループでは、低温かつ高効率を目指す戦略として光エネルギーに着目し、既に Rh/SrTiO_3 において紫外光照射のみで水素生成率約 50% を達成した。¹⁾ 本研究では、さらに太陽光利用を目指し、可視光で反応を起こすことを目的とした。ドライリフォーミング反応は CO_2 還元を含むので、伝導帯の準位が高く、バンドギャップの狭い TaON に着目し、Rh を担持した触媒の可視光活性を調べた。²⁾

2. 実験

Ta_2O_5 をアンモニア気流中で $850^\circ\text{C} \times 15$ 時間焼成することで TaON を得た。さらに、TaON と塩化ロジウム三水和物を TaON:Rh=100:5 になるように混合し、 200°C で 12 時間水熱処理することで Rh/TaON を作製した。 $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:98$ の混合ガスを、 $10\text{mL}/\text{min}$ の流量で照射窓付きフローリアクターに導入し、触媒の表面に光照射を行いながら、出口側のガス濃度をマイクロガスクロマトグラフで測定した。また、可視光は Xe 光源に 400nm のカットオフフィルターを介して照射した。

3. 結果および考察

作製した粉末を TEM により観察したところ、TaON 粒子の表面に 5nm 程度の Rh が担持されていることが確認された。また、UV-vis の結果から TaON はバンドギャップが 2.4 eV 程度で可視光を吸収することがわかった。

図 1 に各温度における水素生成率を示す。黒の実線は化学平衡から算出される熱力学的限界 (Thermodynamical Limit) である。Rh/TaON に可視光を照射したところ、暗所に比べて活性が大きく上昇し、熱力学的限界を超える活性を示した。この反応のメカニズムについて分析するために、さまざまな波長のカットオフフィルターを用いて、アクションスペクトルを評価した。その結果、活性は TaON のバンドギャップ励起に依存した。比較として、窒素を導入しないワイドギャップの酸化タンタルを用いた触媒 ($\text{Rh}/\text{Ta}_2\text{O}_5$) も同様のアクションスペクトルを評価したところ、バンドギャップに依存して紫外線にしか活性を示さなかった。これらの結果から、反応を誘起するためには光照射による半導体のバンド間遷移が必要で、生成した電子正孔対が酸化還元反応を起こしているものと考えられる。耐久性試験を行ったところ、18 時間後でも反応初期の 94% の活性を保っていた。これは、光触媒として反応が進む上で、電荷バランスを取るためにカーボンが消費され、析出が抑えられたためだと考えられる。

4. 参考

- 1) 特願 2019-095821, 庄司、張、阿部、藤田、宮内「触媒材料およびその製造方法、並びに合成ガスの製造方法」
- 2) Hitoki, G.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K., An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda \leq 500\text{ nm}$). *Chemical Communications* **2002**, (16), 1698-1699.

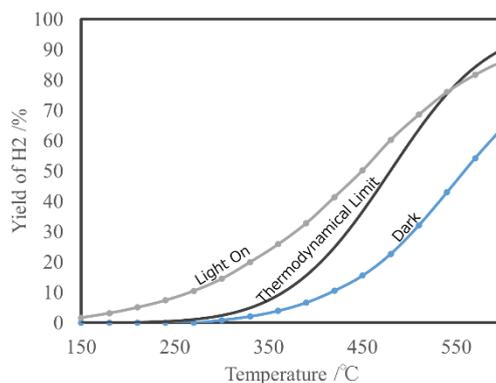


図 1 Rh/TaON の暗所および可視光照射時の活性

1B03

ブラシ形状酸化チタンと固体窒素源を用いた La-Ti 酸窒化物光触媒の合成と光電気化学特性

○久江 克弥¹、萬関 一広¹、杉浦 隆¹ (1. 岐阜大学)

Katsuya Hisae¹, Kazuhiro Manseki¹, Takashi Sugiura¹

(1. The Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University)

1. 目的

可視光応答型の水分解光触媒のひとつとして、ペロブスカイト型 LaTiO_2N の研究が盛んに行われている。我々は以前固体窒素源として Li_3N を使い、 Ga_2O_3 や ZnGa_2O_4 と反応させ、 550°C の窒素雰囲気下という温和な条件下でそれぞれ GaN 、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ [1] が形成することを報告した。さらに先行研究ではブラシ型酸化チタン、酢酸ランタンを用いて La-Ti 複合酸化物を合成し、 Li_3N との反応を試みました。本研究ではブラシ形状を有するルチル型酸化チタン[2]、酸化ランタンを原料とし熔融塩法を用いて La-Ti 酸窒化物を合成し、さらに La-Ti 酸窒化物から作製した電極の光電気化学特性評価を目的とした。

2. 実験

体積比 1:1 のメタノール、水混合溶媒に対し TiCl_4 、 NaOH をそれぞれ溶解させ、室温で 1 週間攪拌後、遠心分離、乾燥を経てブラシ型酸化チタンを合成した。

ブラシ形状を有するルチル型酸化チタン微粒子(サイズ: 100 nm 程度、比表面積: $201\text{ m}^2/\text{g}$) と酸化ランタンを熔融塩に加え、さらに Li_3N を加え、窒素気流下で La-Ti 酸窒化物を合成した。また比較として市販品の AMT-100 酸化チタンを用いて同様の合成を試みた。XRD 測定、拡散反射スペクトル測定、SEM-EDX 測定及び TEM 観察により得られた試料を評価した。

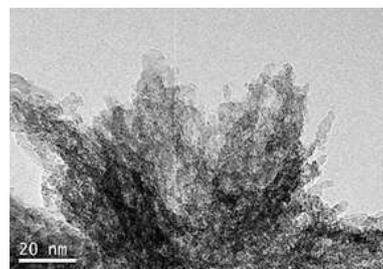


Fig.1 TEM 像(ブラシ型酸化チタン)

3. 結果および考察

Fig. 2 に熔融塩法を用いて 550°C 、2 時間の窒化で得られた LaTiO_2N 微粒子の XRD パターンを示す(合成時の仕込みの mol 比 $\rightarrow \text{La} : \text{Ti} : \text{N} = 1 : 1 : 2$)。 LaTiO_2N が単相で形成していることがわかった。 Fig. 3 に熔融塩法により合成した LaTiO_2N の粉末と先行研究において熔融塩法を用いない混合法によって合成した粉末の SEM 像を示す。 50 nm~150 nm 程度の微粒子が形成することを確認した。 熔融塩法により合成した粒子は混合法によって合成した粒子よりも均一性が増していることがわかる。 均一結晶形態の違いや結晶成長メカニズム、 LaTiO_2N を用いて作製した電極の光電気化学特性について合わせて報告する。

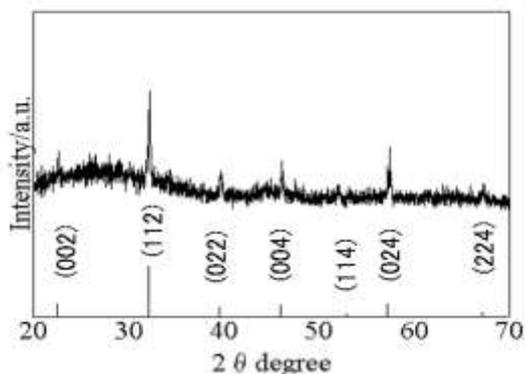


Fig. 2 合成した LaTiO_2N の XRD パターン
データベース: PDF 00-048-1230 (LaTiO_2N)

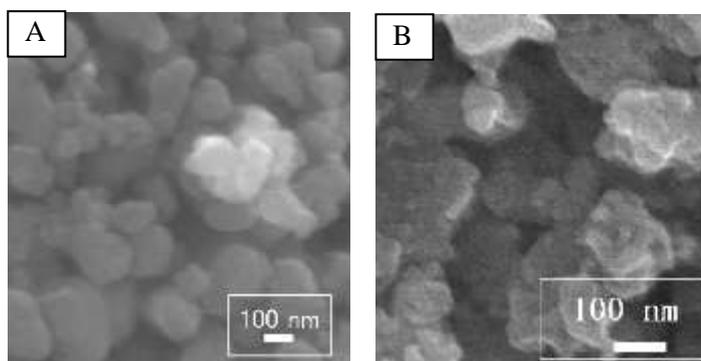


Fig. 3 合成した LaTiO_2N の SEM 像
A: 熔融塩法による合成
B: 先行研究

[1] Amir, A.; Manseki, K.; Sugiura, T., *Trans. Mat. Res. Japan*, 2017, 42, 89-92.

[2] Manseki, K.; Saka, K.; Matsui, M.; Vafaei, S.; Sugiura, T. *CrystEngComm*, 2017, 19, 5844-5848.

1B04

Visible-light-active Photocatalysis over Chromium (III)-grafted Strontium Titanate

○チャクラワルダナ アウファンドラ¹, 山口 晃¹, 庄司 州作, 一杉 太郎, 宮内 雅浩 (東京工業大学¹)

Aufandra Cakra Wardhana,¹ Akira Yamaguchi,¹ Shusaku Shoji,¹ Taro Hitosugi,¹ Masahiro Miyauchi¹ (Tokyo Institute of Technology¹)

1. 目的

Reductant-to-band charge transfer (RBCT) is one of the interfacial charge transfer (IFCT) processes, in which electrons transferred from metal ions to a conduction band of the semiconductor under light irradiation.¹ It offers us to control the conduction band position by choosing an appropriate semiconductor. Therefore, it is feasible to drive the desired photocatalytic reduction reactions. Herein, we extend the RBCT concept developed by Irie et al.² to strontium titanate (SrTiO₃), which has a higher conduction band position than that of TiO₂. Furthermore, we clarified the involved mechanism by electron spin resonance (ESR) spectroscopy, electrochemical, and photoelectrochemical evaluation.

2. 実験

Cr(III)-grafted SrTiO₃ prepared by an impregnation method was characterized by XRD, STEM-EDS, and UV-vis spectroscopy. The photocatalytic activity was evaluated by monitoring gaseous 2-propanol decomposition under visible light irradiation (>420 nm). The action spectrum was examined by using band-pass filters (430 nm, 470 nm, 520 nm, and 650 nm). ESR spectroscopy, electrochemical, and photo-electrochemical evaluation were conducted for further analysis of RBCT.

3. 結果および考察

Cr(III) ions were successfully grafted onto SrTiO₃ with their size smaller than 5 nm. The XRD result indicates that Cr(III) species was amorphous. Cr(III)-grafted SrTiO₃ exhibited photocatalytic 2-propanol decomposition to CO₂ under visible light irradiation, whereas bare SrTiO₃ did not (Fig. 1). The combination of Cr(III) ions and SrTiO₃ is very important to drive the reaction, and it was found that the 0.1 wt% of Cr(III) was the optimum amount to be grafted onto SrTiO₃. Moreover, the action spectrum revealed that RBCT greatly contributed to the activity.

ESR spectroscopy suggested that electrons transfer from Cr(III) ions to the conduction band of SrTiO₃ was the origin of visible light activity. The electrochemical evaluation revealed that Cr(III) worked as an oxidation catalyst. Therefore, it can be concluded that Cr(III) on the surface of SrTiO₃ has two roles: an electron donor to initiate RBCT, and an active catalytic site to drive efficient oxidation reaction. Indeed, our photo-electrochemical analysis revealed that the Cr(III)-grafted SrTiO₃ worked as a visible-light-sensitive photoanode.

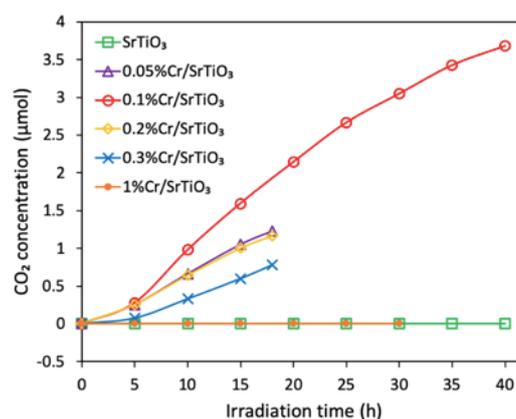


Fig. 1. Photocatalytic performance of Cr(III)-grafted SrTiO₃.

References

- (1) Creutz, C.; Brunschwig, B. S.; Sutin, N. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (50), 25181–25190.
- (2) Irie, H.; Shibamura, T.; Kamiya, K.; Miura, S.; Yokoyama, T.; Hashimoto, K. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *96*, 142–147.

S 2. 光電気化学とエネルギー変換

光触媒2 (一般講演2)

座長:宮内 雅浩(東京工業大学)

2019年9月5日(木) 14:00 ~ 15:00 B会場 (Y-32)

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議論します。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。

[1B05] Cu電極を形成したプロトン交換膜を用いた CO₂還元反応の光電気化学特性○里 紗弓¹、渦巻 裕也¹、小野 陽子¹、小松 武志¹ (1. 日本電信電話株式会社 NTT先端集積デバイス研究所)

14:00 ~ 14:15

[1B06] 異なる転位密度の GaN系薄膜を光電極とした人工光合成システムの劣化抑制の検討

○渦巻 裕也¹、里 紗弓¹、小野 陽子¹、熊倉 一英²、小松 武志¹ (1. 日本電信電話株式会社 NTT先端集積デバイス研究所、2. 日本電信電話株式会社 NTT物性科学基礎研究所)

14:15 ~ 14:30

[1B07] 多層被覆 CdSナノロッドによる水の光電気化学的酸化

○永井 かなえ¹、石原 由貴¹、加藤 優¹、八木 一三¹ (1. 北海道大学)

14:30 ~ 14:45

[1B08] 銅イオン担持共有結合性有機構造体薄膜の合成とその光電気化学特性

○細川 智哉¹、都司 柁貴¹、神谷 和秀¹、原田 隆史¹、中西 周次¹ (1. 大阪大学)

14:45 ~ 15:00

1B05

Cu 電極を形成したプロトン交換膜を用いた CO₂ 還元反応の光電気化学特性

○里紗弓, 渦巻裕也, 小野陽子, 小松武志
(日本電信電話株式会社 NTT 先端集積デバイス研究所)

Photoelectrochemical Properties of CO₂ Reduction Reaction with Cu electrode formed on Proton Exchange Membrane
Sayumi Sato, Yuya Uzumaki, Yoko Ono, and Takeshi Komatsu
(NTT Device Technology Labs, NTT Corporation)

1. 目的

光電気化学的 CO₂ 還元反応では、光電極を含む酸化槽と還元電極を含む還元槽をプロトン交換膜で隔て、電解液に溶解させた CO₂ を還元する系(従来系)が多く用いられている。光電極に窒化ガリウム(GaN)系半導体薄膜を、還元電極に Cu を用いた際、H₂O を電子源とした CO₂ の還元反応(CO、HCOOH、CH₄ 生成)が進行すると報告されている¹。我々は、CO₂ の拡散抵抗を低減し Cu 電極に対する CO₂ 供給量を増加させることを目的として、Cu 電極に対して直接的に気相の CO₂ を供給する反応系を検討している。還元槽内の電解液をなくし、プロトン交換膜上に Cu 電極を形成することで、本系を実現した。今回、本系を用いて光電気化学的 CO₂ 還元反応が進行することを確認するため、光電気化学特性の評価や、H₂ および CO₂ 還元生成物の同定を行った。

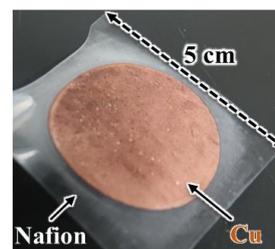


Fig. 1. Appearance of Cu electrode formed on Proton Exchange Membrane.

2. 実験

プロトン交換膜 Nafion®117(デュポン)への Cu 電極形成は、CuSO₄・5H₂O を含むめっき浴および NaBH₄ 還元剤を用いた無電解めっき法により行った²(Fig. 1)。この試料を両槽の間に設置して、還元槽には CO₂(純度 99.9%以上)を 5 sccm 流し、Cu 電極に気相の CO₂ を供給した(Fig. 2)。酸化槽には電解液として 1.0 mol/L KOH 水溶液を満した。光電極には、NiO を触媒層、AlGaIn を光吸収層とした NiO/AlGaIn/n-GaN/Sapphire を用いた³。波長 365 nm 以下の照度を 2.2 mW/cm² に調整した Xe 光源(朝日分光 MAX-303、λ ≤ 450 nm)からの光を、光電極の 3.8 cm² に対して照射した。光電気化学特性として、ポテンショガルバナスタット(Solartron 1287A)を用いて光電極-Cu 電極間の光電流を測定した。また、還元生成物として、ガスクロマトグラフ(GL Science Agilent 490 Micro-GC)で H₂、CO、CH₄、C₂H₄ について、液体クロマトグラフ(島津製作所 HPLC、Prominence)で HCOOH について同定を行った。本検討に対する比較として、還元槽を電解液(0.5 mol/L KHCO₃)で満たし、還元電極に Cu 線(Nilaco)を用いた系を従来系とし、同様の評価を行った。

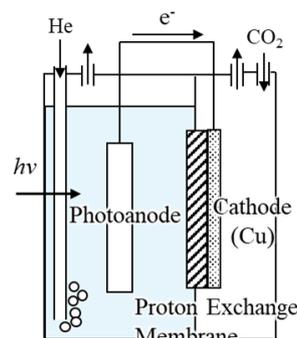


Fig. 2. A schematic illustration of the photoelectrochemical cell.

3. 結果および考察

光照射から 10 分後、光電流密度(光照射面積で規格化)が安定したことを確認し、光電気化学特性の評価を行った。本系と従来系の光電流密度は 0.14 mA/cm² と 0.15 mA/cm² であった。本系と従来系では光電流密度に大きな差異がないことから、同程度の電子数が酸化還元反応に消費されていると考える。また、本系では光照射から 1 時間後の還元生成物として H₂、CO、HCOOH がそれぞれ 6.91 μmol、0.643 μmol、1.10 μmol 検出され、ファラデー効率はそれぞれ 72.1%、6.71%、11.4% であった(Fig. 3)。一方、従来系では H₂ のみが 7.35 μmol 検出され、ファラデー効率は 95.1% であった。CO、CH₄、C₂H₄、HCOOH は同定できていない。この結果から、本系は従来系と比較し、CO₂ 還元反応のファラデー効率向上に有効であることを示唆していると考えられる。

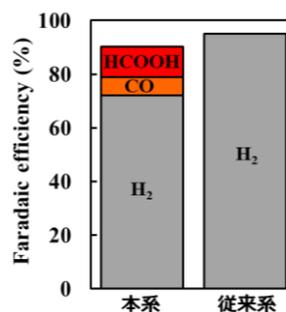


Fig. 3. Faradaic efficiency of CO₂ and H⁺ reduction reaction

- (1) S. Yotsuhashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 02BP07 (2012).
- (2) S. Komatsu et al., ElectroChem. Acta., **40** (6), 745-753 (1994).
- (3) 小野ら, 2018年 電気化学会第85大会, 1Q21.

1B06

異なる転位密度の GaN 系薄膜を光電極とした人工光合成システムの劣化抑制の検討

○渦巻裕也¹, 里紗弓¹, 小野陽子¹, 熊倉一英², 小松武志¹(日本電信電話株式会社 NTT 先端集積デバイス研究所¹, NTT 物性科学基礎研究所²)

Suppression of Degradation of Artificial Photosynthesis System using GaN-based Thin Film with Different Dislocation Densities as Photoanodes

Yuya Uzumaki,¹ Sayumi Sato¹, Yoko Ono,¹ Kazuhide Kumakura², and Takeshi Komatsu¹
(NTT Device Technology Labs, NTT Corporation¹, NTT Basic Research Labs, NTT Corporation²)

1. 目的

窒化ガリウム(GaN)は、バンドギャップが約 3.4 eV であり、その伝導帯下端はプロトンの還元準位より高く、価電子帯上端は水の酸化準位より低いことから水分解反応の光電極として用いられる。また、サファイア基板上に AlGaIn を光吸収層とした AlGaIn/n-GaN ヘテロ構造を成長した光電極は、AlGaIn 中に発生する電界によって電子-正孔対の分離が促進され、水分解反応効率が向上すると報告されている¹。しかし、GaN 系薄膜を光電極とした場合、水の酸化反応だけでなく GaN の自己酸化によるエッチング反応が進行し、光電極-還元電極間の光電流が照射時間の経過に従い低下する問題がある。一般的に GaN のエッチング反応速度は、転位部分が周囲に比べ速いことから、本研究では人工光合成の劣化抑制を目的に、異なる転位密度の AlGaIn/n-GaN 光電極を作製し、GaN 系薄膜の転位密度が光電気化学特性に与える影響を評価した。

2. 実験

有機金属気相成長法により異なる転位密度を有する GaN 系薄膜($\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{n-GaN}$ ($n = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$))を4試料作製した。各試料の転位密度は、結晶成長方向に対して垂直な(002)面、傾斜した(102)面に対応したロックン グカーブ測定から得られた半値幅より算出した²。各試料のらせん転位および刃状転位密度はそれぞれ、Sample A: $5.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, $2.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, Sample B: $1.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, $8.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, Sample C: $2.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, Sample D: $3.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, $5.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。得られた GaN 系薄膜を光電極、Pt 線を還元電極として 1 mol/L NaOH 水溶液に浸した。光照射時に各電極で生成するガスを分離して評価するためにプロトン交換膜 Nafion®117 を酸化槽-還元槽間に設けた。キセノンランプ(朝日分光社製 MAX-303、450 nm 以上カットフィルタ使用)を用いて、 2.2 mW/cm^2 ($\lambda \leq 365 \text{ nm}$)に調整した光を光電極(光照射面積 1 cm^2)に照射した。ポテンシヨ-ガルバノスタット(Solartron 社製 1287A)を用いて GaN 系光電極-Pt 線間の光電流を測定した。

3. 結果および考察

各試料の光照射から 1 分後の光電流密度は、どれも $0.20\text{-}0.21 \text{ mA/cm}^2$ の範囲であることから、光照射初期の光電流密度は、転位密度に依存しないことが確認できた。一方、光照射の時間経過とともに、すべての試料において光電流密度の低下を確認しているが、転位密度が低い試料順に従い、光電流密度の低下を抑制できていることがわかった(Fig. 1)。この結果から、GaN 系薄膜の転位密度を低減することによって、エッチング反応による薄膜の劣化が抑制され、光電流密度の低下抑制に効果があったと考えている。

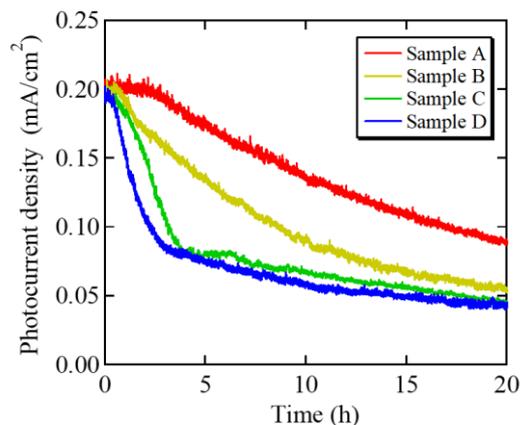


Fig. 1. Photocurrent density with irradiation time.

- (1) S. Yotsuhashi et al., Appl. Phys. Lett. **100**, 243904 (2012).
 (2) X. He et al., J. Vac. Sci. Technol. B. **32**, 051207 (2014).

1B07

多層被覆 CdS ナノロッドによる水の光電気化学的酸化

○永井かなえ, 石原由貴, 加藤優, 八木一三 (北海道大学)

Photoelectrochemical oxidation of water by multilayer-coated CdS nanorods
Kanae Nagai, Yuki Ishihara, Masaru Kato and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

現在, 固体高分子形燃料電池等が普及していることから, 燃料としての水素の需要が高まっている. しかし, 水素燃料の多くは化石燃料の改質により生成されているため, 将来的にはこれらに依存しない方法, 例えば太陽エネルギーを用いた水の光電気化学的分解などが望ましい. そこで, 半導体に触媒を被覆した半導体金属触媒電極による水の光電気化学的分解が期待される. 本研究では, 可視光を吸収する半導体と被覆触媒の間に電荷分離を促進させる¹⁾ために中間層を導入し, その有無による水の光電気化学的酸化を光電流応答から調査した.

2. 実験

10 mM 硝酸カドミウム, 10 mM チオ尿素, 6 mM グルタチオンの混合水溶液中にフッ素ドープ酸化スズ (FTO) を浸漬し, 水熱合成することで, 可視光に応答する CdS ナノロッドを FTO 上に直接成長させた²⁾. 調製した試料を 0.1 M 酢酸亜鉛水溶液および 0.1 M 硫化ナトリウム水溶液に交互浸漬を繰り返すことで³⁾ ZnS 層を形成させたのち, 2 nm Pt, 4 nm Ni をそれぞれスパッタすることで¹⁾ Ni/Pt/ZnS/CdS 電極を調製した. 調製後の各試料のナノロッド形態を調査するため, 電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により表面観察を行った. 光電気化学測定は, Ni/Pt/CdS, および Ni/Pt/ZnS/CdS を作用極とし, 電解質溶液には 1 M KOH 水溶液を用い, 電位 0.9 V vs. RHE, Ar 雰囲気下の条件で, 測定中に可視光 ($\lambda = 470$ nm, 強度 0.13 mW cm⁻²) を on/off することで ZnS の有無による光電流応答を比較した.

3. 結果および考察

Fig.1 は調製した Ni/Pt/CdS (a) および Ni/Pt/ZnS/CdS (b) の表面 FE-SEM 像である. これより, いずれの試料においてもナノロッドの形成が観察されたが, その形態にあまり大きな差は見られなかった. これは, CdS ナノロッド表面に析出させた ZnS 層が極薄であるからと考えられる. これらの試料における水の光電気化学的酸化を光電流応答から調査したものが Fig. 2 である. これより, Ni/Pt/CdS と比較して Ni/Pt/ZnS/CdS の方が優れた光電流応答密度が観測された. これより, 半導体/金属触媒界面に ZnS 層を導入することで, 電荷分離が促進されたことが示唆される.

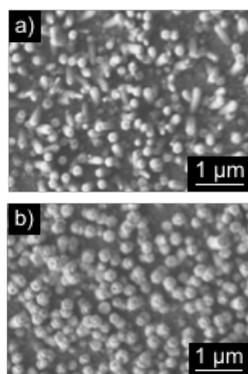


Fig. 1 (a) Ni/Pt/CdS, (b) Ni/Pt/ZnS/CdS の表面 FE-SEM 像

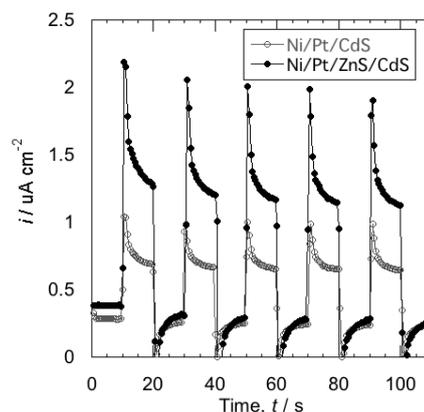


Fig. 2 Ni/Pt/CdS, Ni/Pt/ZnS/CdS の光電流応答 (電解質溶液: 1 M KOH 水溶液, $\lambda = 470$ nm, 強度: 0.13 mW cm⁻², Ar 雰囲気下)

参考文献

- 1) I. A. Digdaya *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 15968 (2017).
- 2) C. Yang *et al.*, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **393**, 58-65 (2013).
- 3) R. Zhao *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **122**, 13995-14003 (2018).

1B08

銅イオン担持共有結合性有機構造体薄膜の合成とその光電気化学特性

○細川智哉¹, 都司柁貴¹, 神谷和秀¹, 原田隆史¹, 中西周次¹(大阪大学¹)Synthesis and photoelectrochemical property of Cu-doped bipyridine linked covalent organic framework films
Tomoya Hosokawa,¹ Masaki Tsuji,¹ Kazuhide Kamiya,¹ Takashi Harada,¹ and Shuji Nakanishi¹ (OsakaUniv¹)

1. 目的

太陽エネルギーの有効利用によって、エネルギー・環境といった人類が直面する諸問題を恒久的に解決するためには、高効率な光-化学物質変換系の構築が必要である。しかし、酸化チタン等に代表される無機半導体材料は構造設計の自由度の低さから、吸収波長の制御や電子移動触媒能を付与することが難しいという欠点がある。そのような背景のもと本研究では、新規光-化学エネルギー変換材料として共有結合性有機構造体(COF)に着目した。COFは規則だった架橋構造を有する結晶性高分子であり、大きな π 共役系に由来する長波長までの可視光吸収特性から次世代の光機能性材料として大きな注目を集めている。さらに発表者らは窒素や酸素といったCOFのフレームワークの構成元素に対して、錯体材料と同様に金属イオンを配位結合により担持することで、その金属中心由来の電子移動触媒能を発現することを見出している¹⁻³。本研究では銅イオンを担持したCOF薄膜を合成し、そのCu-COF薄膜中での光誘起電子移動を電気化学により評価することで、金属担持COFが光-化学物質変換系の基盤材料となることを実証する。

2. 実験

COF薄膜は既報に従って合成した⁴。得られた膜厚200nmの薄膜を5mMの塩化銅(II)水溶液に12時間含浸担持することでCu-COF薄膜を得た(Figure 1)。この薄膜を透明導電性酸化物上に担持したものを作用極とし、酸素で飽和させたpH7のリン酸緩衝溶液を電解液とした三極系での光電気化学特性を評価した。

3. 結果および考察

得られたCu-COF薄膜は800nmまでの広い領域で可視光吸収をもつことが紫外可視吸収スペクトルから明らかとなっている。-0.2Vの電位を印加し、400~730nmまでの単色光照射によって生じた還元光電流の外部量子効率の作用スペクトルをFigure 2に示す。銅を担持することにより、外部量子効率が5倍程度増加することが確認された。また吸収スペクトルに対応した光電流が生じていることから、この光電流はCu-COFの光吸収由来であることが明らかとなった。また、銅を担持することで蛍光が消光することも確認している。これらの結果から、光励起されたCOF中の電子は即座に銅イオンへ移動し、それに続く銅イオン上での酸素還元反応により、消費されたと考えられる。その後COFに残った正孔が電極に移動することで還元光電流が観測されたと推察される。今回の結果は金属担持COF薄膜に由来する光電流を初めて観測した報告である。当日はCu-COF薄膜の詳細な構造解析についても発表する。

- (1) K. Kamiya *et al.*, *Nat. Commun.* **5**, 5040 (2014)
- (2) K. Iwase *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11068 (2015)
- (3) P. Su *et al.*, *Chem. Sci.*, **9**, 3941 (2018)
- (4) Kaushik Dey *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 13083 (2017)

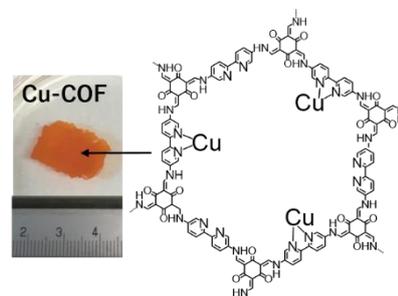


Figure 1 Photograph and chemical structure of Cu-COF film

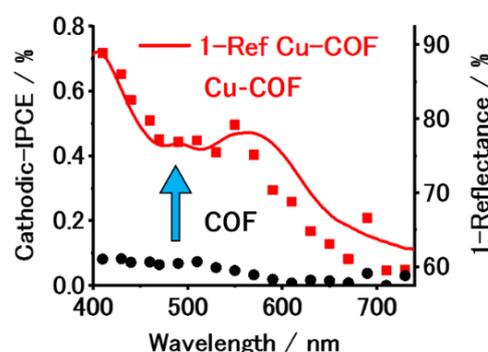


Figure 2 Action spectra for the cathodic photocurrent of Cu-COF (red dots) and COF (black dots), and the absorption spectrum of Cu-COF (red solid line).

S 2. 光電気化学とエネルギー変換

光触媒と助触媒（一般講演3）

座長:中西 周次(大阪大学)

2019年9月5日(木) 15:15 ~ 16:15 B会場 (Y-32)

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議論します。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。

[1B09] メソポーラス酸化チタン光アノードにおけるギ酸の光電気化学反応

○増田 拓巳¹、藤島 武蔵¹、多田 弘明¹ (1. 近畿大学)

15:15 ~ 15:30

[1B10] 鉄ニッケル硫化物触媒の電気化学的二酸化炭素還元におけるヒスチジンの影響の検討

○風見 知宏¹、山口 晃¹、宮内 雅浩¹ (1. 東京工業大学物質理工学院)

15:30 ~ 15:45

[1B11] Unraveling the electron transfer on Rh/Ga₂O₃ for water reduction studied by transient absorption spectroscopy○ヴェッキージョ ジュニジョン¹、Ishiyama Shouta³、Sakata Yoshihisa³、Yamakata Akira² (1. 信州大学、2. 豊田工業大学、3. 山口大学)

15:45 ~ 16:00

[1B12] 光透過性混合金属酸化物の低過電圧酸素発生

ザフラン ザキ¹、モハマド エマン¹、坪ノ内 優太¹、齊藤 健二¹、由井 樹人¹、○八木 政行¹ (1. 新潟大学)

16:00 ~ 16:15

1B09

メソポーラス酸化チタン光アノードにおけるギ酸の光電気化学反応

○増田拓巳¹, 藤島武蔵¹, 多田弘明¹, (近畿大学¹)Photochemical Reaction of Formic Acid at Mesoporous TiO₂ Photoanode
Takumi Masuda,¹ Musashi Fujishima,¹ and Hiroaki Tada¹ (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, 燃料である水素の貯蔵・運搬には高圧ボンベや低温高圧下の液化が必要であり, 経済性と安全性に問題があることから, 常温常圧下で取り扱い可能な液体燃料に関する研究が現在, 進められている. Morrisonらは, メタノールを添加した 0.1 M 過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム(TBAP)/アセトニトリル溶液中で酸化チタン電極に紫外光を照射すると, メタノール無添加の場合と比べて約 2 倍, 光電流が増大することを報告している.¹⁾最近, 我々は, 過酸化水素を燃料とした 2 区画光燃料電池(PFC)について報告した.^{2, 3)}この光燃料電池は, 多孔質酸化チタン薄膜(mp-TiO₂)光アノードで水が酸化され, 対極のプルシアンブルー表面修飾電極で過酸化水素が還元される. この PFC の起電力 934 mV は, 水および過酸化水素の酸化還元電位から求められる理論起電力 0.534 V の約 2 倍であり, PFC が従来の燃料電池より優れたエネルギーデバイスであることが実証された. 本研究では, PFC の新規燃料としてギ酸に着目し, mp-TiO₂ 光アノードにおけるギ酸の光電気化学反応および PFC のセル性能について検討した.

2. 実験

フッ素ドープ酸化スズ(FTO)薄膜上に平均粒子サイズ 20 nm の TiO₂ 微粒子ペーストを塗布し(スキージ法), 空気雰囲気下での焼成(500°C, 1 時間)により, 多孔質酸化チタン薄膜(mp-TiO₂/FTO)を調製した. 3 電極光電気化学(PEC)セルは, 作用電極に mp-TiO₂, 参照電極に Ag/AgCl, 対極に glassy carbon 電極, 0.1 M NaClO₄ 電解質溶液(pH 3)を用いて作製した. 電解質溶液に 0.1 M HCOOH を添加したセルをギ酸添加セル, 添加していないセルを無添加セルとする. これらのセルに対して, Ar 雰囲気下で紫外光(300 nm < λ < 400 nm, 31.2 mW cm⁻², λ = 365 nm, 298 K)を照射し電流-電位曲線を測定した.

3. 結果および考察

Fig. 1 は, 作用電極に mp-TiO₂ 電極を用いたギ酸添加セルと無添加セルの電流-電位曲線である. 無添加セルでは, -0.18 V に光電流の立ち上がりが見られた. この電位は, pH 3 における TiO₂ の伝導帯エッジ準位に相当する. 興味深いことに, ギ酸添加セルでは電流密度が約 9 倍増大した. これは, mp-TiO₂ 上の励起電子と共に, TiO₂ 薄膜上でのギ酸の光酸化により生じた電子が TiO₂ の伝導帯に注入され, 光電流が生じることを示している. また, ギ酸添加セルにおいて, 光電流の立ち上がり電位が-0.53 V へとカソード方向にシフトした. これは, TiO₂ の伝導帯への電子注入により, そのフェルミレベルが上昇したためと考えられる.

- (1) N. Hykaway, W. M. Sears, H. Morisaki, and S. R. Morrison, *J. Phys. Chem.* **90**, 6663, (1986).
- (2) K. Fujiwara, A. Akita, S. Kawano, M. Fujishima, H. Tada, *Electrochem. Commun.* **84**, 71, (2017).
- (3) T. Masuda, M. Fujishima, H. Tada, *Electrochem. Commun.* **93**, 31, (2018).

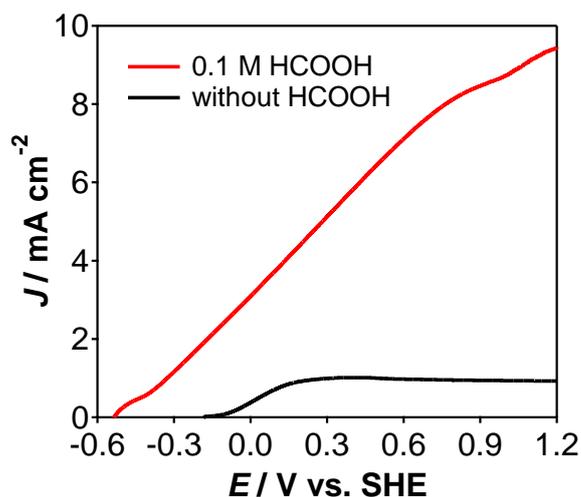


Fig. 1 J-E curves for three electrode PEC cells using mp-TiO₂ photoanode.

1B10

鉄ニッケル硫化物触媒の電気化学的二酸化炭素還元におけるヒスチジンの影響の検討

○風見知宏¹, 山口晃¹, 宮内雅浩¹ (東京工業大学物質理工学院¹)Examination on the influence of histidine on electrochemical CO₂ reduction with iron-nickel sulfide catalystTomohiro Kazami,¹ Akira Yamaguchi,¹ and Masahiro Miyauchi¹ (Tokyo Institute of Technology School of Materials and Chemical Technology¹)

1. 目的

電気化学的二酸化炭素還元における触媒の候補の1つとして、CO・CO₂相互変換を触媒する酵素である一酸化炭素脱水素酵素 CODH と似た構造を持つ鉄ニッケル硫化物 violarite(FeNi₂S₄)が挙げられる¹。しかし、これを含む鉄ニッケル硫化物で行われた二酸化炭素還元の活性は酵素のものとは程遠く、このことは構造のみならず酵素が生体内でどのように高活性を実現しているのか、その物理化学的機構を踏まえた触媒開発が必要であることを示唆している²。本研究では反応サイクル中におけるプロトン移動に着目し、CODHによる二酸化炭素還元において二酸化炭素に対するプロトン付加に関与しているヒスチジンを電解液に加えた場合、鉄ニッケル硫化物を用いた電気化学的二酸化炭素還元において生成物にどのような影響があるのかを検討した。

2. 実験

先行研究³に基づいて、塩化鉄(III)、塩化ニッケル(II)、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、テトラエチルチウラムジスルフィドから鉄ニッケル硫化物を作製した。作製した硫化物に対してX線回折(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM)観察をして、キャラクタリゼーションを行った。またこの硫化物をカーボンクロス上に担持したガス拡散電極を作用極として二酸化炭素還元を行った。印加電圧は-1.5 V vsAg/AgCl sat KCl aq.、電解液は0.5 M Na₂SO₄ 水溶液またはこれに25 mM となるようヒスチジンを加え、硫酸または水酸化ナトリウムを適量加え pH を調整したものを使用した。生成物は電気伝導度検出器を搭載した液体クロマトグラフィー(LC)、バリア放電イオン化検出器(BID)を搭載したガスクロマトグラフィー(GC)を用いて定量評価した。

3. 結果および考察

XRD による測定から単相の violarite が得られていることが確認できた。また電解液にヒスチジンを加え、定電圧で二酸化炭素還元を行った結果、ギ酸の生成速度はヒスチジンを加えない場合と比較して大きく上昇した。その一方で、一酸化炭素の生成速度はヒスチジンの電解液への添加によって減少することが確認された。異なる pH での測定においてはヒスチジンを電解液に添加する場合としない場合のギ酸、一酸化炭素の生成速度の変化が小さくなったことから、このヒスチジンの電解液への添加による生成物の変化はヒスチジンのプロトン化状態が影響していることが予想される。

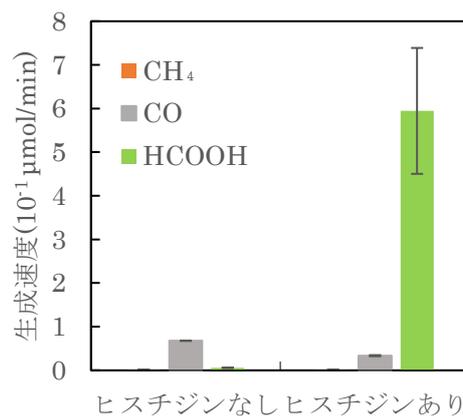


図 1 ヒスチジンによる生成速度の変化

(1) W. Nitschke, S. E. McGlynn, et al, Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg., vol. 1827, no. 8–9, pp. 871–881(2013).

(2) A. Yamaguchi, M. Yamamoto, et al, Electrochim. Acta, vol. 141, pp. 311–318 (2014).

(3) A. Roldan, N. Hollingsworth, et al., Chem. Commun., vol. 51, no. 35, pp. 7501–7504 (2015).

1B11

Unraveling the electron transfer on Rh/Ga₂O₃ for water reduction studied by transient absorption spectroscopy

Junie Jhon M. Vequizo,¹ Shouta Ishiyama³, Yoshihisa Sakata³, and Akira Yamakata²
(Shinshu University¹, Toyota Technological Institute², Yamaguchi University³)

1. Introduction

Modifying the surface of photocatalysts by loading cocatalysts (for efficient capture of either electron or hole) has been regarded as an effective strategy to improve the photocatalytic performance. Sakata et al, for example, reported the highly efficient photocatalysts based on Ga₂O₃ doped with Ca and Zn (cocatalyst: Rh_xCr_yO₃), demonstrating a remarkable quantum efficiency of 71%.¹ However, the mechanism involving charge transfer on cocatalyst/Ga₂O₃ remains unclear. In this work, we unravel the photodynamical mechanism on Rh/Ga₂O₃ and Rh/(Ca,Zn)-doped Ga₂O₃, particularly on the electron transfer to Rh cocatalyst, by using transient absorption spectroscopy.²⁻³ Fundamental understanding of the dynamics of charge carriers is indispensable to evaluate why the photocatalytic activity is enhanced after surface modifications via doping and cocatalyst loading.

2. Experimental

Ga₂O₃ powders were synthesized by precipitation method using Ga(NO₃)₃·nH₂O and ammonia as starting precursors.² Ca and Zn ions were then doped on Ga₂O₃ by impregnation method using Zn(NO₃)₂ and CaCl₂ solution. The resulting powders were calcined at 950°C. Rh cocatalyst (0.5 wt%) was then loaded on undoped and (Ca, Zn)-doped Ga₂O₃ by photo-assisted impregnation method using suitable amount of RhCl₃. For the transient absorption spectroscopy measurements, Rh loaded and bare Ga₂O₃ and (Ca, Zn)-doped Ga₂O₃ powders were excited by 266 nm laser pulses (0.04 mJ per pulse). Reactivity measurement was performed in the presence of 20 Torr H₂O vapor.

3. Results and Discussion

The transient absorption (TA) of photocarriers for bare undoped and (Ca, Zn)-doped Ga₂O₃ were first investigated after excitation using 266 nm laser pulses. Figure 1 shows the measured TA spectra of undoped and (Ca, Zn)-doped Ga₂O₃. As evidenced in the spectra, the undoped Ga₂O₃ shows structureless and monotonic increase of absorbance towards lower wavenumber, a distinct characteristic of free or shallowly trapped electrons.² This result indicates that the undoped Ga₂O₃ has mainly free electrons. On the contrary, the shallow trapped electrons dominate in (Ca, Zn)-doped Ga₂O₃, which is reflected by the emerging absorption peak at 1600 cm⁻¹ (0.2 eV). Notably, the population of surviving electrons in (Ca, Zn)-doped Ga₂O₃ largely increased, suggesting that electron lifetime is prolonged upon Ca and Zn doping. The crucial impact of Rh cocatalyst is then examined by measuring the transient profile of electrons at 2000 cm⁻¹. In the case of undoped Ga₂O₃ (Figure 2, upper), the intensity drastically decreased by loading Rh, attributed to electron transfer from Ga₂O₃ to Rh cocatalyst. Similar effect has been observed for Rh/(Ca, Zn)-doped Ga₂O₃, wherein a large number of electrons transfer to Rh (Figure 2, lower). From these results, it is conclusive that Rh efficiently captures electrons. Exposure to H₂O vapor resulted to a slight decrease of the absorption intensity in Rh/Ga₂O₃, suggesting that the electrons in Ga₂O₃ are not so reactive for H₂O reduction even after cocatalyst loading. On the contrary, the intensity largely decreased in Rh/(Ca, Zn)-doped Ga₂O₃, indicating that electrons are highly reactive to reduce H₂O. The detailed results will be presented at the conference.

Acknowledgment: J. J. M. Vequizo would like to gratefully acknowledge the support of JSPS Research Fellowship 2019 (Standard) to attend this conference.

1. Y. Sakata et al, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 12935.
2. Y. Yamakata et al, *Phys. Chem. C*, 2015, 119, 1880.
3. J. J. M. Vequizo et al, *ACS Catal.*, 2017, 7, 2644.

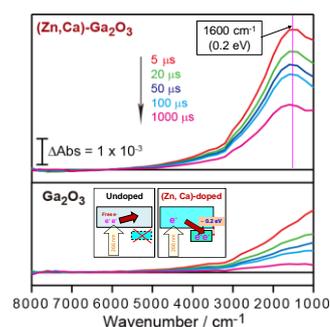


Figure 1. Mid-IR transient absorption spectra of undoped and (Ca, Zn)-doped Ga₂O₃ measured after 266 nm excitation.

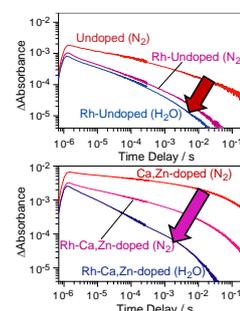


Figure 2. Reactivity of electrons in H₂O vapor for undoped Ga₂O₃ (upper) and (Ca, Zn)-doped Ga₂O₃ (lower) loaded with Rh cocatalyst. The Ga₂O₃ powders were excited by 266 nm laser pulses (0.04 mJ/pulse).

1B12

光透過性混合金属酸化物の低過電圧酸素発生

ザフラン ザキ, モハマド エマン, 坪ノ内優太, 齊藤健二, 由井 樹人, ○八木政行 (新潟大工)

Low over potential oxygen evolution from water by transparent mixed metal oxide catalysts
Zaki. N. Zahran, Eman A. Mohamed, Yuta Tsubonouchi, Kenji Saito, Tatsuto Yui and Masayuki Yagi (Niigata Univ.).

The future energy and environmental concerns demand sustainable and eco-friendly fuels to replace the current fossil ones. One of the promising approaches for generating the new fuels is artificial photosynthesis i.e. converting the solar energy into fuels such as H₂ or CO₂ reduction products (CO, HCOOH, CH₃OH, ...etc.) using H₂O as an electron source via its oxidation.¹ Water oxidation, however, is a kinetically sluggish process because of the complexity of the reaction mechanism that involves the removal of four protons and four electrons from two water molecules to form O=O double bond. It consequently requires a potential substantially higher than the thermodynamic value [$E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 1.23 \text{ V}$, pH = 0], that is overpotential η , likely due to the generation of energetic intermediates in the multiple electron and proton coupling steps. The high η value complicates the design of efficient artificial photosynthetic device for fuel production. Consequently, it is crucial to develop highly efficient water oxidation catalysts (WOCs) to decrease η and thus realize efficient artificial photosynthetic device. Additionally, the catalysts should have high durability, high O₂ FE, high turnover frequency (TOF), low Tafel slope, and most importantly based on earth abundant materials for large-scale applications.

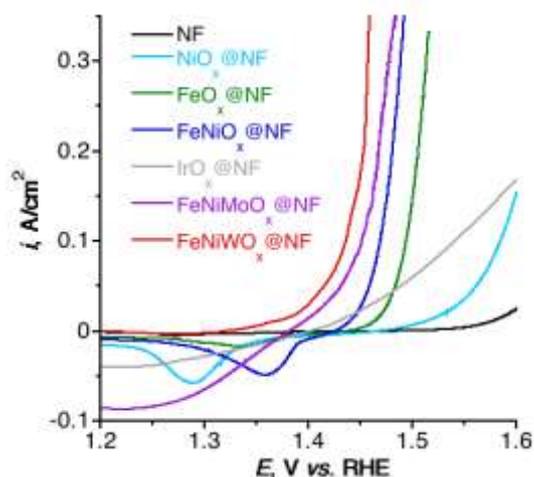


Fig. 1. LSVs at 5 mV/s scan rate of metal and mixed metal oxides on nickel foam (NF) in 1 M KOH (pH 14).

Here, we report a simple, novel, and general method² for the preparation of the metal oxides and mixed metal oxides water oxidation catalysts on various electrodes including FTO, glassy carbon, and nickel foams (NF). The method allowed us for the rational design of mixed metal oxides of Fe, Ni, W or Mo that showed a highly efficient water oxidation activity (Fig. 1) and stability, generating a current density of 10 mA/cm² at a very low overpotential of only 183 mV with high durability (tested for 100 hrs). Most importantly, the method provided a transparent metal oxides and mixed metal oxides catalysts on FTO which is essential for developing photoelectrochemical artificial devices for the solar-driven fuel production.

1. Zaki N. Zahran, Yuta Tsubonouchi, Eman A. Mohamed, and Masayuki Yagi, *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 1775-1793.
2. Preparation methods of catalysts, preparation methods of metal oxides and their catalysts, Masayuki Yagi, Zaki N. Zahran, Niigata University, Japanese patent application number: 2019-95465, May, 21, 2019.

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

【固体化学の新しい指針を探る】

セッション1 (一般講演1)

座長:田港 聡(三重大学)

2019年9月5日(木) 10:00 ~ 11:00 C会場 (Y-33)

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。3. 固体化学の若手研究者ネットワーキングセッション

[1C01] 全散乱測定と X 線吸収分光法を用いた不規則岩塩型 $\text{Li}_{1+x}(\text{M},\text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$ の原子配列モデリング

○村上 真輝¹、北村 尚斗¹、石田 直哉¹、井手本 康¹ (1. 東京理科大学)

10:00 ~ 10:15

[1C02] 水系電解液におけるアクセプター型黒鉛層間化合物の挿入脱離挙動解析(2)

○伊藤 優汰¹、宮崎 晃平¹、近藤 靖幸³、横山 悠子⁴、宮原 雄人¹、福塚 友和²、安部 武志¹ (1. 京大院工、2. 名大院工、3. 京大院地環堂、4. 京大産官学)

10:15 ~ 10:30

[1C03] 層状複水酸化物を用いた Mg-M-O系正極材料(M=Fe, Ni)の合成と正極特性及び平均・局所構造

○小西 洋一朗¹、北村 尚斗¹、石田 直哉¹、井手本 康¹ (1. 東理大理工)

10:30 ~ 10:45

[1C04] 高温論理回路開発に向けた酸化物イオン伝導体ヘテロ界面におけるイオン整流現象の解明

○本田 美李¹、中村 崇司¹、木村 勇太¹、八代 圭司¹、雨澤 浩史¹、川田 達也¹、Jürgen Janek² (1. 東北大学、2. Justus Liebig University Giessen)

10:45 ~ 11:00

1C01

全散乱測定と X 線吸収分光法を用いた不規則岩塩型 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$ の原子配列モデリング

○村上 真輝、北村 尚斗、石田 直哉、井手本 康 (東理大理工)

Atomic configuration modeling of disordered rock salt type $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$
using total scattering measurement and X-ray absorption spectroscopy

Masaki MURAKAMI, Naoto KITAMURA, Naoya ISHIDA, Yasushi IDEMOTO (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

現在リチウムイオン二次電池はスマートフォン等をはじめとする多くのモバイル機器に使用されている。しかし電気自動車等への用途の拡大に伴い容量不足が問題となっている。そこで本研究では新規正極材料として不規則岩塩型構造を持つ材料の中でも特に高い放電容量 (300 mAh/g) が報告されている $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ に着目したり。しかし、問題点としてこの系は Li の挿入・脱離過程が未解明であり、またサイクル特性の低下及び低レート特性がみられる。このメカニズムを明らかにするためにカチオンの分布を解明し、Li の挿入・脱離過程を検討する必要がある。本研究では Rietveld 解析から平均構造を求めた上、その構造モデルを基に放射光 X 線全散乱データ及び放射光 X 線回折データを用いた逆モンテカルロ (RMC) シミュレーションを行うことで局所構造及びカチオン分布を求めた。また求めたカチオン分布より電極特性への影響を考察した。

2. 実験

$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ を固相法にて合成した。炭酸リチウム、酸化チタン(IV)、酸化マンガン(III)に無水エタノールを加えて各出発原料を別々に湿式ボールミル(Milling:300 rpm, Ar, 8 h)をし、これを攪拌乾燥 (150 rpm, 90°C, 24 h) し無水エタノールを揮発させた。その後、各原料を秤量し、再び湿式ボールミル(Milling: 300 rpm, Ar, 3 h)にて混合し、攪拌乾燥(150 rpm, 90°C, 24 h)後、粉末をペレット状 (40 MPa, 2min) にしてチューブ炉で (950°C, Ar, 12 h) 焼成を行った。粉末X線回折による相の同定、ICPによる金属成分の組成分析、SEMによる粒子形態観察と粒径測定を行った。電気化学測定では、HSセルを用いて充放電作動試験を行い、電極特性を検討した。結晶構造解析として、放射光X線回折測定(BL19B2, SPring-8)及び粉末中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC) より得られた結果からRietveld法(RIETAN-FP, Z-Rietveld)を用いた平均構造解析を行った。さらに、放射光X線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)及び放射光X線回折測定(BL19B2, SPring-8)より得られた結果を用いて逆モンテカルロシミュレーション(RMC Profile)を行い、局所構造について検討した。また、X線吸収微細構造(XAFS)の測定(BL14B2, SPring-8)を行い、電子状態について検討した。

3. 結果および考察

XRD 及び ICP の結果より単一相の岩塩型構造 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (立方晶 $Fm-3m$) の合成を確認した。さらに XANES の結果より Ti の価数は 4 価、Mn の価数は 3 価であった。充放電試験を行った結果、得られた粉末をボールミル粉砕することにより、初回放電容量として約 200 mAh/g を示した。構造解析においては、中性子・放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析の結果より得た結晶情報を用いて各単位格子を 5 倍拡張した原子数 1000 のスーパーセルを作成し、放射光 X 線回折と全散乱の測定データより RMC 解析を行った。Fig.1 に $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の $F(Q)$ に対するフィッティングパターン結果を示す。求めた原子配列から得られた M-O 部分二体分布関数については Li-O の結合長が最大となり、これはイオン半径の文献値と M-O 間距離の大小関係が一致した。また RMC 後のモデルを用いた EXAFS フィッティングの結果からも同様な大小関係を示した。原子の配列においては Mn 同士が密集する傾向が観察された (Fig. 2)。これにより構造の局所的な電荷補償を維持していると考えられる。

参考文献

- 1) N. Yabuuchi, *et al.*, *Nature Commun.*, **7**, 13814 (2016).

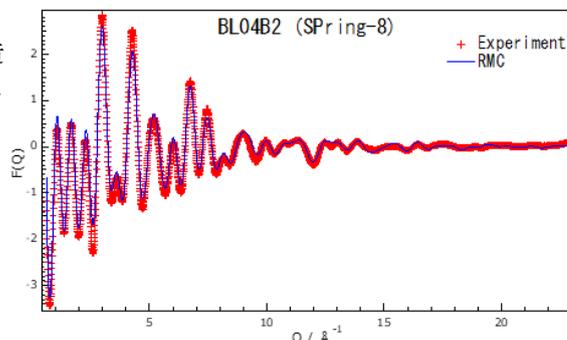


Fig. 1 $F(Q)$ に対するフィッティングパターン

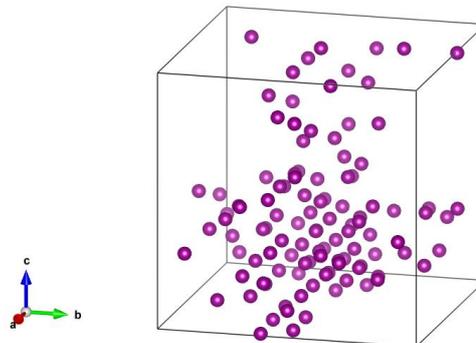


Fig. 2 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ の原子配列における Mn の分布

1C02

水系電解液におけるアクセプター型黒鉛層間化合物の挿入脱離挙動解析(2)

○伊藤 優汰¹、宮崎 晃平^{1,3}、近藤 靖幸³、横山 悠子⁴、宮原 雄人¹、福塚 友和²、安部 武志^{1,3}
 (1.京大院工、2.名大院工、3.京大院地環堂、4.京大産官学)

Intercalation and de-intercalation behaviors of acceptor-type graphite intercalation compounds in aqueous solutions (2)
 Yuta Ito,¹ Kohei Miyazaki,¹ Yasuyuki Kondo³, Yuko Yokoyama⁴, Yuto Miyahara,¹ Tomokazu Fukutsuka,² and Takeshi Abe¹(Kyoto Univ.¹, Nagoya Univ.², Kyoto Univ. Graduate School of Global Environmental Studies³, Kyoto Univ. SACI⁴)

1. 目的

黒鉛は六角網目平面構造が、*c* 軸方向に弱いファンデルワールス力で積層した構造を有するため、黒鉛層間に様々な原子、分子、イオンなどを挿入させた黒鉛層間化合物 (GIC) を生成することが出来る。生成方法として広く知られる電気化学的方法では、用いる電解質は可燃性のある有機溶媒や腐食性の高い強酸に限られていた。一方、安全性、環境負荷の低い中性水系電解液中での GIC 生成についてはほとんど報告例がない。我々は過去にビストリフルオロメタンスルフォニルアミドイオン (TFSA⁻) 含有高濃度中性水系電解液において stage 3 の TFSA⁻-GIC を得た^[1]。本研究では TFSA⁻よりもイオンサイズが小さいトリフルオロメタンスルホン酸イオン (CF₃SO₃⁻) を挿入種として検討し、GIC 面内のアニオン密度増加による脱離時の通電量の増加を目指した。また、挿入脱離に伴う構造変化を *in-situ* X 線回折測定 (XRD) により解析する事を目的とした。

2. 実験

電気化学測定には三極式の電気化学測定セルを用い、天然黒鉛 (SNO-15、SEC カーボン製) とポリフッ化ビニリデン (PVdF) を重量比 9:1 で作製した合剤電極を作用極とした。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。電解液に 20 mol kg⁻¹ LiCF₃SO₃ 水溶液を用いた。定電流測定を酸化 (300 mA g⁻¹)、還元 (-300 mA g⁻¹) のカットオフ電位をそれぞれ 2.0 V および -0.5 V (vs. Ag/AgCl) に設定し、行った。酸化と還元のために 5 分の休止時間をとった。また、GIC の構造解析として、定電流試験中に *in-situ* XRD 測定を行った。X 線源として CuK α 線を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 は定電流試験によって得られた電位プロファイルを示し、Fig. 2 は定電流測定中に測定した XRD パターンを示す。GIC は挿入種の間にある黒鉛層の層数が *n* の場合、stage *n* というステージ構造をとることが知られている。Fig. 1 中の緑で示した時点 (1.83 V、27 mAh g⁻¹) で得られた XRD パターンから stage 4、青で示した時点 (1.94 V、52 mAh g⁻¹) では stage 3 の CF₃SO₃⁻-GIC の生成が示され、CF₃SO₃⁻が挿入された黒鉛層間距離が 0.801 nm であることが明らかとなった。これは過去の HCF₃SO₃ 酸で合成された GIC^[2]と概ね一致した。また、赤で示した還元のカットオフ電位付近では、XRD パターンが黒鉛の 002 面の回折ピークと位置が一致し、CF₃SO₃⁻は可逆的に挿入脱離を行うことが示唆された。以前に報告した TFSA⁻-GIC では、還元後も 002 面のピーク以外に残留化合物のピークが得られたが、CF₃SO₃⁻-GIC では残留化合物のピークはほとんど認められなかった。また、還元時の通電量は TFSA⁻-GIC の場合、30 mAh g⁻¹ 程度であったのに対し、CF₃SO₃⁻-GIC は 40 mAh g⁻¹ を示し、より多くのアニオン脱離反応が進行することがわかった。このことは、還元脱離後の残留化合物の生成挙動がアニオンの種類によって異なることに起因していると考えられる。

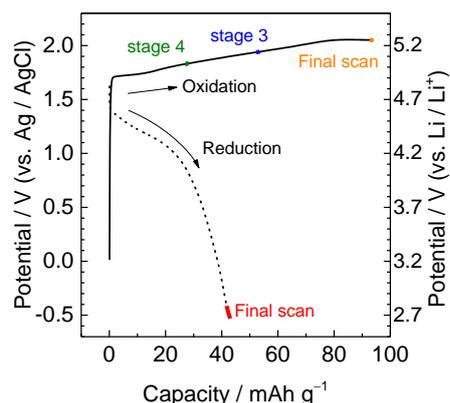


Fig. 1. Potential profile of SNO-15 composite electrode in 20 mol kg⁻¹ LiCF₃SO₃ aq.

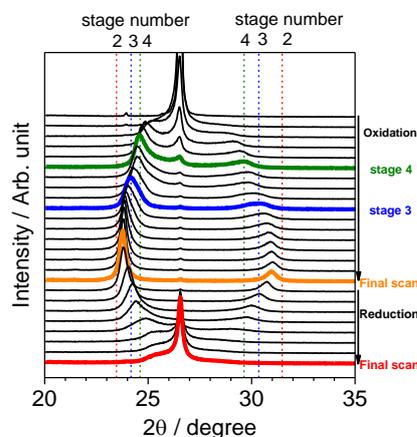


Fig. 2. In-situ XRD patterns of SNO-15 composite electrode during galvanostatic tests in 20 mol kg⁻¹ LiCF₃SO₃ aq.

[1] 伊藤ら、電気化学会第 86 回大会、2H05 (2019).

[2] D. Horn *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, **31**, (1977) 87.

1C03

層状複水酸化物を用いた Mg-M-O 系正極材料 (M=Fe, Ni) の合成と
正極特性及び平均・局所構造

○小西 洋一郎、北村 尚斗、石田 直哉、井手本 康 (東理大理工)

Synthesis of Mg-M-O (M = Fe, Ni) using layered double hydroxide and examination of positive electrode
characteristics and average and local structure

Yoichiro Konishi, Naoto Kitamura, Naoya Ishida and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

次世代型二次電池として期待されている Mg 二次電池は、Mg イオンが二価であるため高体積エネルギー密度が期待されること、資源が豊富そして安全性が高いといった点から非常に魅力的である。しかし Mg イオンの固体内拡散は Li イオンより遅いため、優れた正極材料の報告例はなく、実用化に至っていない。これまで当研究では逆共沈法を用いて Mg 二次電池用不規則岩塩型正極材料の合成を行ってきたが、このようにして得られるものは Mg 含有量が少ないものであった¹⁾。そこで本研究では新たな合成プロセスとして前駆体に層状複水酸化物 (LDH) を用い、それを熱分解することにより Mg 過剰新規正極材料 Mg-M-O (M=Fe, Ni) の合成を行った。このようにして得られた正極材料は電極特性、結晶構造が未解明であるため本研究ではこれらについて検討していく。

2. 実験

前駆体である層状複水酸化物は共沈法により合成し、試料は前駆体を熱分解することにより合成した²⁾。原料は $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M=Fe, Ni) を Mg:M=2:1 となるようにイオン交換水に溶解させた。熱分解をするにあたり示唆熱分析を行い、熱分解温度を決定した。得られた試料について粉末 X 線回折測定により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、宝泉製) で作動温度 90 °C 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、その結果と放射光 X 線全散乱測定 (BL04B2, SPring-8) を用いて逆モンテカルロ解析 (RMC Profile) により局所構造を検討した。

3. 結果および考察

示唆熱分析の結果、Fe 系、Ni 系ともに 450 °C 以下で質量変化が起り、熱分解することが確認できた。熱分解後の試料について X 線回折測定を行った結果、主要なピークは Fe 系ではスピネル型構造 ($Fd-3m$)、Ni 系では岩塩型構造 ($Fm-3m$) に帰属できた。ICP-AES による組成分析ではどちらの系においても Mg が仕込み組成よりも多く入っていることがわかった。充放電試験を行った結果、Ni 系では初回放電容量は 4.5 mAh/g であり、容量は極めて小さかった。一方、Fe 系における放電試験では 450 °C で合成したものは 55 mAh/g を示し、550 °C では 150 mAh/g、650 °C では 30 mAh/g を示した (Fig. 1)。Ni 系の試料について放電容量が小さかった要因を明らかにするため、逆モンテカルロ解析を行った。その結果、Ni 同士が集まりやすく、充放電に関与できないドメインが存在することがわかった。

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) Y. Idemoto, T. Takahashi, N. Ishida, M. Nakayama, N. Kitamura, *Inorg. Chem.*, **58** (2019) 5664-5670.
- 2) B. Hudcova et al., *J. Cleaner Production*, **171** (2008) 944-953.

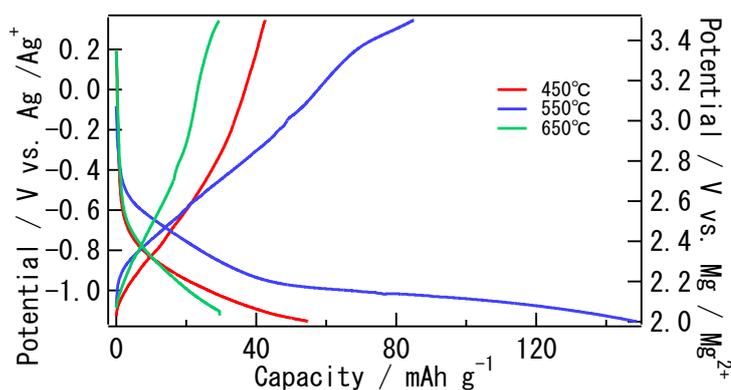


Fig. 1 1st discharge & charge profiles of Mg-Fe-O prepared by different heat-treatment temperature.

1C04

高温論理回路開発に向けた酸化物イオン伝導体ヘテロ界面におけるイオン整流現象の解明

○本田美季¹, 中村崇司¹, 木村勇太¹, 八代圭司¹, 雨澤浩史¹, 川田達也¹, Jürgen Janek²
(東北大学¹, Justus Liebig University Giessen²)

Investigation of ionic rectification at hetero junctions of oxide ion conductors for high temperature logic circuits
Miri Honda,¹ Takashi Nakamura,¹ Yuta Kimura,¹ Keiji Yashiro,¹ Koji Amezawa,¹ Tatsuya Kawada,¹ and Jürgen Janek²
(Tohoku Univ.,¹ Justus Liebig Univ. Giessen²)

1. 目的

高温で安定に動作する情報デバイスが実現すればタービンや溶鉱炉などの高温極限環境から各種データの直接収集が可能となり、得られたビックデータを活用することで、産業プロセスのさらなる高効率化・安定化が期待できる。既存の半導体デバイスは原理的に超高温環境での動作が困難であるのに対し、発表者らは、酸化物イオン伝導体のヘテロ界面において 900 °C でも安定的にイオン整流現象が発現することを発見した¹。このイオン整流性を活用することで、高温でも安定的に動作する情報デバイスが構築できると考えられる。これまでの研究により、このイオン整流現象は、界面に形成されるイオン空乏層の寄与、あるいは気相を介した界面での電気化学反応(酸素発生/還元反応)の寄与により発現したと考えられる。固体電解質界面におけるイオン整流性発現機構を明らかにするためには、両者の寄与を分離してそれぞれの反応メカニズムを理解する必要がある。固体電解質界面での電気化学反応は、電解質間の部分イオンブロッキング効果により発現するため、輸率差およびバイアス方向を制御することで、これを推定できる。この点に着目し、本研究では、輸率差の大きい材料の組合せとして、酸素空孔・ホールをキャリアとする酸化物イオン・電子混合導電性 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{3-x}$ (LSC)、および酸素空孔をキャリアとする酸化物イオン伝導性 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) を選択した。LSC の電子輸率が GDC の電子輸率よりも高いことから、LSC 側に正、GDC 側に負の電場をかけると酸素の発生が起これ、逆向きに電場をかけると酸素の還元が起これと考えられる。本研究では、気相を介した反応を促進するため、LSC と GDC の間に両者の多孔質コンポジット層を導入した。加えて、酸素発生/還元反応が雰囲気酸素分圧(PO_2)の影響を受けることを考慮し、雰囲気 PO_2 も制御しながら電流-電圧特性を評価した。これらの結果より、界面電気化学反応がイオン整流現象に与える影響について議論する。

2. 実験

市販の GDC および LSC 粉末を一軸成型し、GDC は 1550 °C で 5 時間、LSC は 1200 °C で 6 時間焼成することにより、ペレット状の焼結体を作製した。混合した GDC および LSC 粉末に有機溶媒を加えてスラリー状にしたものを、GDC ペレット上に塗布し、1000 °C で 6 時間の焼き付けを行うことで、GDC-LSC 多孔質コンポジット層を作製した。セルは、Pt 電極/GDC/GDC-LSC 多孔質コンポジット層/LSC/Pt 電極のサンドイッチ構造とし、両側から加圧することで界面を形成した。このセルの電流-電圧特性を、100 ppm O_2 、1 % O_2 、100 % O_2 の雰囲気中で、4 端子直流分極測定により評価した。

3. 結果および考察

1073 K における、GDC/LSC 界面の電流-電圧特性を Fig. 1 に示す。図中、順バイアスは LSC 側の電場を正とした場合であり、界面で酸素発生が起これ、逆バイアスでは界面で酸素還元が起これと考えられる。100% O_2 下ではほぼ整流性は見られなかったが、低酸素分圧雰囲気において整流現象の発現が確認された。最大整流比は、4.0 (雰囲気 100 ppm O_2 、電圧 ±1 V) であった。低 PO_2 下では気相に酸素が少ないため、界面での酸素還元反応が抑制されるが、酸素発生反応は促進されと考えられる。この差がイオン整流作用の発現に寄与したと考えられる。

(1) 中村他, 第 44 回固体イオニクス討論会, 2B09 (2018).

謝辞 本研究は旭硝子財団および「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の CORE ラボ共同研究プログラムの助成を受けて実施された。

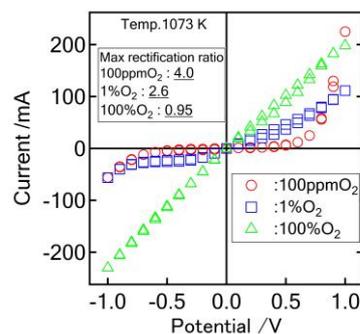


Fig.1 I-V curves of LSC-GDC hetero junctions at 1073K.

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション2 (一般講演2)

座長:青木 芳尚(北海道大学)

2019年9月5日(木) 11:00 ~ 11:45 C会場 (Y-33)

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。3. 固体化学の若手研究者ネットワーキングセッション

[1C05] K_2NiF_4 型構造を有する H 導電体 $LnCaLiH_2O_2$ の結晶構造と電気化学特性

○三科 卓也¹、松井 直喜¹、Guangzhong Jiang¹、小林 玄器²、鈴木 耕太¹、平山 雅章¹、菅野 了次¹ (1. 東工大、2. 分子研)

11:00 ~ 11:15

[1C06] 反応性アニオン導入による層状複水酸化物の水酸化物イオン導電性改善

○山口 弦希¹、園山 範之¹ (1. 名古屋工業大学大学院)

11:15 ~ 11:30

[1C07] 複合アニオン化合物 YOF におけるイオン伝導特性

○本橋 宏大¹、中村 崇司¹、木村 勇太¹、桑原 彰秀²、内本 喜晴³、雨澤 浩史¹ (1. 東北大学、2. ファインセラミックスセンター、3. 京都大学)

11:30 ~ 11:45

1C05

K₂NiF₄型構造を有するH⁻導電体 LnCaLiH₂O₂の結晶構造と電気化学特性

○三科卓也¹, 松井直喜¹, Guangzhong Jiang¹, 小林玄器², 鈴木耕太¹, 平山雅章¹, 菅野了次¹
(東工大¹, 分子研²)

Crystal Structure and Ionic Conductivity of Hydride Ion Conductor LnCaLiH₂O₂ with K₂NiF₄-type Structure
Takuya Mishina¹, Naoki Matsui¹, Guangzhong Jiang¹, Genki Kobayashi², Kota Suzuki¹, Masaaki Hirayama¹, and Ryoji Kanno¹ (Tokyo Institute of Technology¹, Institute for Molecular Science²)

1. 目的

ヒドリドイオン(H⁻)は、Mgと同程度の卑な酸化還元電位(-2.25 V vs. SHE)を持つことから、H⁻を電荷担体とするイオン導電体を蓄電/発電反応に利用することができれば、高エネルギー密度のエネルギーデバイスを実現できる可能性がある。近年多くのH⁻導電体が報告されており、特にK₂NiF₄型構造を有するLa_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}は幅広い陰イオン/陽イオン組成の固溶体を形成することから、自由度の高い材料設計が可能なH⁻導電体として特徴づけられる。^[1]しかし、K₂NiF₄型構造における構成元素種とH⁻導電率の相関は未だ不明な点が多い。本研究ではLaSrLiH₂O₂ (x=0, y=1)のAサイトのLa³⁺(r=1.216 Å)とSr²⁺(r=1.31 Å)をイオン半径の小さいランタノイドイオンLn³⁺ (Ln=La, Nd, Gd; r=1.216, 1.163, 1.107 Å)とCa²⁺(r=1.18 Å)で置換した新規H⁻導電体LnCaLiH₂O₂の合成及び、陽イオンサイズとイオン導電率の相関を検討した。

2. 実験

LnCaLiH₂O₂ (Ln=La, Nd, Gd)の合成は高压合成法で行った。原料にはLn₂O₃, LiH, CaO, CaH₂を用い、遊星ボールミルで300 rpmで3時間混合した。混合後、NaClカプセルに封入し、キュービックアンビル型高压合成装置を用いて3 GPa, 650-700 °Cで合成を行なった。結晶構造は放射光X線回折データのリートベルト解析により決定した。また、イオン導電率は水素雰囲気下で交流インピーダンス測定により評価した。

3. 結果および考察

Fig.1にLnCaLiH₂O₂のX線回折図形を示す。正方晶系I4/mmmで指数付け可能な反射を観測し、Ln=La-Gdの範囲においてK₂NiF₄型構造相の生成を確認した。LaSrLiH₂O₂(V=175.971 Å³)へのCa置換試料LaCaLiH₂O₂は格子体積V=167.941 Å³(-4.6%)の値を示し、Ln置換試料NdCaLiH₂O₂及びGdCaLiH₂O₂は更に小さい格子体積(V=158.025 Å³, V=150.777 Å³)を示した。K₂NiF₄型構造におけるAサイト陽イオンのイオン半径減少に伴う格子収縮が確認された。Fig.2にLnCaLiH₂O₂のイオン導電率のアレニウスプロットを示す。LaCaLiH₂O₂は200 °Cにおいてイオン導電率1.21×10⁻⁷ S·cm⁻¹を示し、LaSrLiH₂O₂(2.19×10⁻⁷ S·cm⁻¹)より僅かに低い値であった。LnSrLiH₂O₂においてAサイトのLn³⁺のイオン半径の減少に伴い導電率が向上、GdSrLiH₂O₂において最も高いイオン導電率が報告されている。^[2]一方、LnCaLiH₂O₂のイオン導電率はNdCaLiH₂O₂において5.41×10⁻⁸ S·cm⁻¹, GdCaLiH₂O₂において5.38×10⁻⁹ S·cm⁻¹の値を示し、LnCaLiH₂O₂においてAサイトのイオン半径減少に伴いイオン導電率が減少することがわかった。以上の結果より、H⁻導電に適したAサイト陽イオンサイズが存在することを明らかにした。

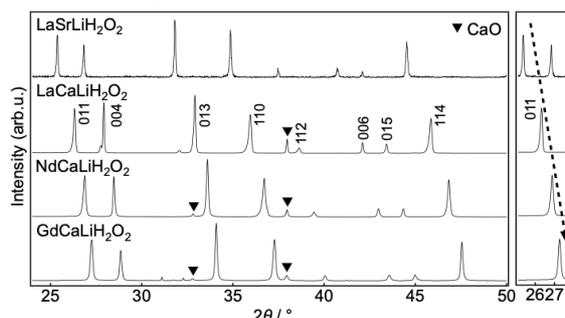


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LnCaLiH₂O₂ (Ln = La, Nd, Gd).

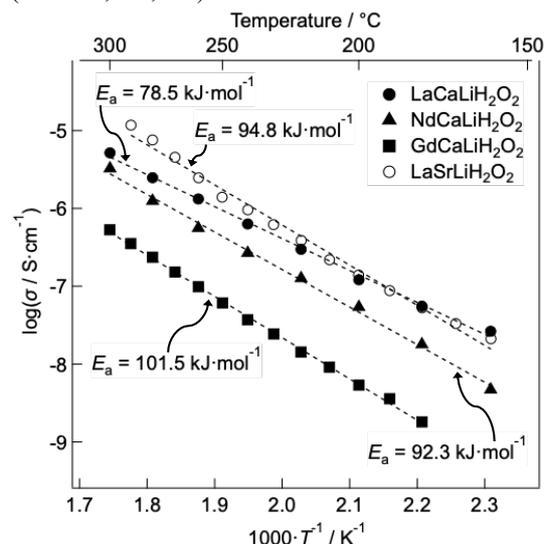


Fig. 2. Temperature dependence of the ionic conductivities of LnCaLiH₂O₂ (Ln = La, Nd, Gd) and LaSrLiH₂O₂.

- (1) G. Kobayashi and R. Kanno, *et al.*, *Science*, **351**, 1314 (2016).
(2) 松井直喜ら, 第44回固体イオニクス討論会, 2018.

1C06

反応性アニオン導入による層状複水酸化物の水酸化物イオン導電性改善

○山口弦希, 園山範之 (名工大)

Hydroxide ion conductivity improvement for layered double hydroxide by reactive anion introduction
Genki Yamaguchi Noriyuki Sonoyama (Nagoya Institute of Technology)

1. 目的

全固体電池は安全性の高さと高エネルギー密度を兼ね備える貯蓄デバイスとして、様々な方面への応用が期待されている。ニッケル亜鉛電池を始めとする水酸化物イオンを伝導する電池で用いられている KOH などのアルカリ電解液と比較すると、固体水酸化物イオン導電体の導電率は低く、水酸化物イオン導電体を用いた全固体デバイスの実現には高いイオン伝導性を示す固体電解質の開発が必要である。本研究では水酸化物イオン導電性を示す MgAl 系層状複水酸化物 (LDH) の導電率の改善と導電機構の解明を試みた。LDH の層間のアニオンを自由に交換できる特徴を利用して、LDH の層間に炭酸水素イオンを挿入し、一部の水酸基を酸塩基反応により分解することにより構造中への水酸化物イオン欠陥の導入を試み、構造解析とイオン導電性の評価を行った。

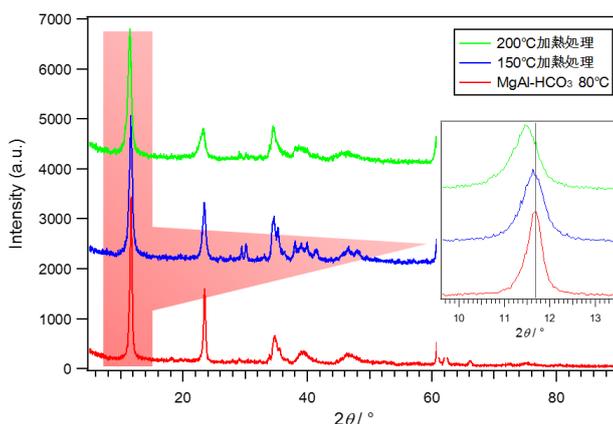
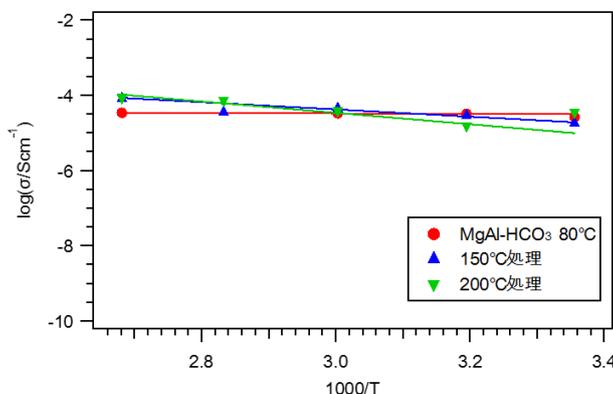
2. 実験

Mg(NO₃)₂・6H₂O と Al(NO₃)₃・9H₂O を蒸留水に溶解させた溶液と、NaOH と NaNO₃ の混合溶液を、pH 10 を保ちながら混合し、80℃にて一晩攪拌することで Mg₂Al-NO₃-LDH を結晶化させた。その後、アルゴン雰囲気下で 1 M の炭酸水素ナトリウム水溶液と混合することでイオン交換を行い、Mg₂Al-HCO₃-LDH を作製した。TG-DTA 測定により、炭酸水素イオンの分解温度を調べ、適度な温度で、試料を加熱することで、炭酸水素イオンと水酸基を反応させることにより、構造内に水酸化物イオン欠陥を導入した LDH を合成した。得られた試料は厚さ 1 mm、半径 6.7 mm のペレットに形成し、両面を金スパッタリングした後に、交流インピーダンス測定法により導電率の評価を行った。

また、イオン導電性の高い LDH を形成するために、様々な条件下で LDH から脱離した層間水の再導入を試みた。得られた LDH は XRD、TG-DTA、ラマン分光、固体 ¹H-NMR で同定・物性評価を行った。

3. 結果および考察

得られた LDH を 80℃、150℃、200℃で熱処理を行った。Fig. 1 に合成した Mg₂Al-HCO₃-LDH の X 線回折図形を示す。熱処理により、003 回折のピークが低角側にシフトしていることが確認できる。これは、ホスト層に水酸化物イオン欠陥が導入されたことに起因し、水酸化物イオンが脱離することにより、ホスト層の正電荷が増加し、ホスト層間の反発の増大により、層間が拡大したものと考えられる。Fig. 2 に導電率のアレニウスプロットを示す。150℃以上の温度で熱処理することにより、炭酸水素イオンの分解反応により生じたプロトンによる脱水反応のため水酸化物イオン欠陥が生成し、導電率が増加すると期待されたが、導電率に大きな変化が生じることはなく、傾きの変化のみが確認された。これは加熱することにより、層間水が脱水してしまうことが原因と考えられる。発表では、結晶水脱離の導電率に与える影響についても考察する。

Fig. 1 Mg₂Al-HCO₃-LDH の熱処理前後の X 線回折図形Fig. 2 Mg₂Al-HCO₃-LDH の導電率のアレニウスプロット

1C07

複合アニオン化合物 YOF におけるイオン伝導特性

○本橋 宏大¹, 中村 崇司¹, 木村 勇太¹, 桑原 彰秀², 内本 喜晴³, 雨澤 浩史¹
 (東北大学¹, ファインセラミックスセンター², 京都大学³)

Ionic Conduction in YOF-Based Mixed Anion Compounds

Kota Motohashi¹, Takashi Nakamura¹, Yuta Kimura¹, Akihide Kuwabara², Yoshiharu Uchimoto³, and Koji Amezawa¹
 (Tohoku Univ.,¹ JFCC,² Kyoto Univ.,³)

1. 目的

複数種のアニオンを含む化合物が、近年、特異な結晶構造や配位状態を有する新たな機能性材料として注目を集めており、イオン伝導体としても、酸フッ化ランタンにおいてイオン伝導性が報告されている^{1,2}。複合アニオン化合物は、単一アニオン化合物と異なり多様な欠陥構造を取り得るため、同じ母構造であっても導入される欠陥種に応じてイオン伝導性が大きく異なることが期待される。そこで本研究では、酸フッ化リットリウム (YOF) をモデル材料に用いた。本研究では、YOF に様々なアニオン欠陥の導入を試みると共に、それらのイオン伝導特性を調べた。これにより、YOF の結晶構造や欠陥構造がイオン伝導特性に及ぼす影響を明らかにする。

2. 実験

固相反応法により、YOF、 $(Y_{1-x}M_x)O_{1\pm y}F$ 、 $(Y_{1-x}M_x)OF_{1\pm z}$ 、 $(Y_{1-x}M_x)O_{1\pm y}F_{1\pm z}$ (M=Li, Mg, Ca, Zr) の組成を持つ試料を合成し、XRD 測定により相同定を行った。得られた粉末を放電プラズマ焼結法により圧力 100 MPa、温度 600~1200°C で焼結した。これら焼結体試料の導電率を、Pt を電極に用いた交流二端子インピーダンス測定 (周波数 1 MHz~1 Hz) により、室温~650°C、Ar 雰囲気下で評価した。

3. 結果および考察

Figure 1 に、固相反応法により得られた単相試料の XRD 回折パターンを示す。この結果より、得られた試料は、いずれも菱面体晶であることがわかった。いくつかの試料では、合成に用いた原料粉に起因するピークがみられたが、YOF、 $Y_{0.98}Li_{0.02}O_{0.98}F_{1.0}$ 、 $Y_{0.97}Mg_{0.03}O_{0.99}F_{0.99}$ 、 $Y_{0.98}Ca_{0.02}O_{0.98}F_{1.02}$ 、 $Y_{0.98}Zr_{0.02}O_{1.01}F_{1.0}$ では不純物は確認されなかった。Figure 2 に、酸化物イオン空孔、フッ化物イオン空孔を導入した $Y_{0.97}Mg_{0.03}O_{0.99}F_{0.99}$ 焼結体の導電率の温度依存性を示す。図中の点線は、YOF の相転移温度 (T_c) を示している。相転移前後において、活性化エネルギーに変化がみられた。これは、高温の立方晶では、酸化物イオンとフッ化物イオンが不規則化するため³、アニオンの伝導が容易になったためと考えられる。

発表では、結晶構造及び欠陥構造がイオン伝導特性に及ぼす影響、さらに伝導種の同定についても議論する。

謝辞：本研究の一部は、JST 未来社会創造事業 (JPMJM18E2) の支援を受けたものである。

(1) H. Kageyama, *et al.*, *Nat. Commun.*, **9**, 772 (2018).

(2) M. Ando, *et al.*, *Chem. Mater.*, **16**, 4109 (2004).

(3) I. Levin, *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1**, 87 (2005).

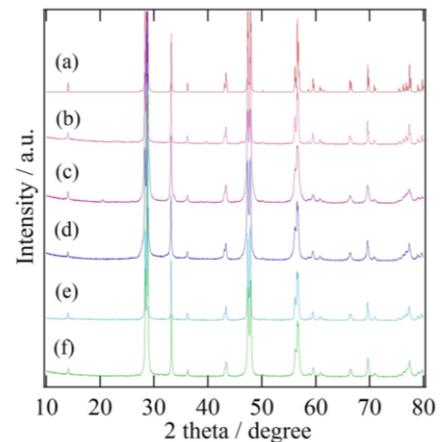


Figure 1. XRD patterns of (a) YOF reference *R3-mh*, (b) YOF, (c) $Y_{0.98}Li_{0.02}O_{0.98}F_{1.0}$, (d) $Y_{0.97}Mg_{0.03}O_{0.99}F_{0.99}$, (e) $Y_{0.98}Ca_{0.02}O_{0.98}F_{1.02}$, and (f) $Y_{0.98}Zr_{0.02}O_{1.01}F_{1.0}$.

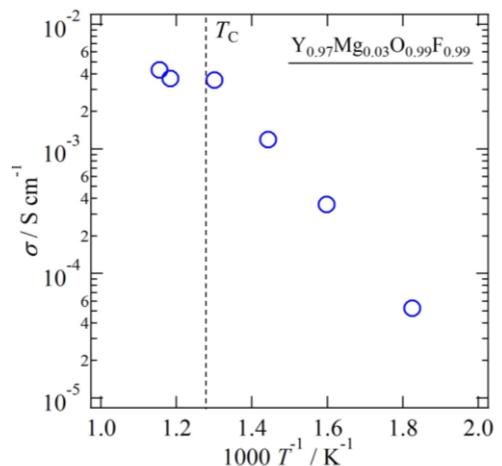


Figure 2. Temperature dependence of electrical conductivities of $Y_{0.97}Mg_{0.03}O_{0.99}F_{0.99}$.

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション3 (特別講演)

座長:高村 仁(東北大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 13:30 C会場 (Y-33)

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。3. 固体化学の若手研究者ネットワーキングセッション

[1C08] 不均一系におけるイオン伝導の基本問題

○河村 純一¹ (1. 東北大学)

13:00 ~ 13:30

1C08

不均一系におけるイオン伝導の基本問題

○河村純一（東北大学）

Fundamental Problems on Ionic Conduction in Inhomogeneous Materials
Junichi Kawamura (Tohoku Univ.)

1. 目的

溶液や固体中でのイオン移動は、電気化学の基本であり、その原理的な課題と取扱い方は多くの教科書にも記されている。しかし、リチウムイオン電池や燃料電池などで使われる「電解質」の多くは、均一な固体や液体ではなく、固体と液体の複合体や、高分子ゲル、結晶化ガラスなどの複雑系である。また、均一と思っていた系でも調べるとナノスケールで不均一だったりする。このような「不均一系」に対する理論的扱いは未完成であり、様々な手法を組み合わせる解析されるのが実情である。本発表では、演者のこれまでの研究例を元に、不均一構造がイオン伝導に及ぼす影響を実験的・理論的に整理して紹介する。

2. 均一液体・結晶の場合

溶液中では、イオンは溶媒和分子を伴ってブラウン運動により拡散する。濃厚電解液から熔融塩(イオン液体)の状態では、イオンは対イオンと強く相互作用しながらも局所構造のゆらぎを介してブラウン運動的に拡散する(ブラウン運動モデル)。一方で、結晶においては、イオンは結晶格子中のサイトに固定して振動し、熱揺らぎにより十分な運動エネルギーを得た時にポテンシャル障壁を越えて隣のサイトに移動する。但し、隣のサイトが既に埋まっていれば移動は起こらない(格子欠陥理論・ジャンプモデル)。多くのセラミックスの場合も、結晶格子欠陥理論と粒界拡散理論の組合せで理解できる。しかし、 α -AgI や Na β アルミナに代表される超イオン導電体は、液体モデルと固体モデルの狭間にあり(格子間液体:メソフェーズ)、見方によっては下記の不均一相(?)とも言える。

3. 過冷却液体・ガラス・結晶化ガラス

一方、液体を冷却・加圧したり、溶媒を減らしてゆくと、通常の液体的なブラウン運動は遅くなり、イオンは局所的なケージに閉じ込められ、最後には結晶に相転移するかガラス化する。この過程で、系内のイオンや分子の配置に局所的な動的不均一性(dynamic heterogeneity)が生じ、イオンダイナミクスに複雑な影響をもたらす。時には絶縁体・超イオン導電体転移なども現れる。結晶化や相分離などが起こり見た目にも不均一な状態になるが、多くの場合はその空間スケールはナノからマイクロオーダーのままガラスマトリックス中に凍結され、小角散乱や電顕を駆使して初めてその存在に気づく事が多い。講演では、超イオン導電体ガラスの例とカルコゲナイドガラスの例を紹介する。

5. 高分子複合系・有機無機複合系

ナフィオンや、ポリマーブレンド系のイオン伝導体は、ナノからマイクロスケールでの相分離構造を持ち、イオンはそのなかの柔らかい部分を介して伝導する。この場合も、絶縁体転移(パーコレーション転移)が見られる。

6. 不均一系のイオン伝導度の理論

これらの不均一系のイオン伝導度を扱う理論には、大きく分けて① 不均一性を屈曲度(tortuosity)のようなパラメータに押し込む、② “ゆらぎ”として分布関数で扱う、③ 複数相のランダム混合問題として数理的に扱う、③ 不均一性を外的束縛条件として与え、その中で運動方程式を解く・・・などがある。発表では、それぞれの具体例の中で紹介する。

References

- (1) 河村純一, 神嶋修, 前川英己, "ナノ複合体のイオン伝導—伝導度増加とパーコレーション問題—", (山口周 編集) "ナノイオニクス—最新技術とその展望—",シーエムシー出版, 80-95 (2008).
- (2) J. Kawamura, R. Asayama, N. Kuwata, O. Kamishima, "Ionic Transport in Glass and Polymer: Hierarchical Structure and Dynamics", Physics of Solid State Ionics (ed. T.Sakuma and H.Takahashi), Research Signpost, India, (2006)193-246.

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション4 (一般講演3)

座長:八代 圭司(東北大学)

2019年9月5日(木) 13:30 ~ 14:00 C会場 (Y-33)

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。3. 固体化学の若手研究者ネットワーキングセッション

[1C09] プロトン伝導性リン酸塩ガラスにおけるガラス構造とプロトン溶解状態の高温その場分析

○石山 智大¹、山口 拓哉¹、岸本 治夫¹、バガリナオ カテリン¹、山地 克彦¹、小俣 孝久² (1. 産総研、2. 東北大学)

13:30 ~ 13:45

[1C10] 電極界面におけるプロトン伝導性柔粘性結晶の相転移挙動

○鈴木 慎哉¹、福島 知宏²、村越 敬² (1. 北大院総化、2. 北大院理)

13:45 ~ 14:00

1C09

プロトン伝導性リン酸塩ガラスにおけるガラス構造とプロトン溶解状態の高温その場分析

○石山智大¹, 山口拓哉¹, 岸本治夫¹, バガリナオ カテリン¹, 山地克彦¹, 小俣孝久²,
(産総研¹, 東北大多元研²)

In-situ analysis of the glass structure and proton dissolution state in the proton conducting phosphate glass.

○Tomohiro Ishiyama¹, Takuya Yamaguchi¹, Haruo Kishimoto¹, Katherine Develos Bagarinao¹, Katsuhiko Yamaji¹,
Takahisa Omata² (1.AIST, 2.Tohoku University)

1. 目的

36NaO_{1/2} - 4NbO_{5/2} - 2BaO - 4LaO_{3/2} - 4GeO₂ - 1BO_{3/2} - 49PO_{5/2} 組成のリン酸塩ガラスにアルカリ-プロトン置換 (APS)法によってプロトン注入して作製した 36HO_{1/2} - 4NbO_{5/2} - 2BaO - 4LaO_{3/2} - 4GeO₂ - 1BO_{3/2} - 49PO_{5/2} (36H ガラス) が 300°C程度の中温域で $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 以上の高いプロトン伝導度を示すことを近年報告した^[1,2]。さらに、36H ガラスのプロトン伝導特性の詳細な分析により、空気中や無加湿の水素雰囲気においてもプロトン輸率が常に1であることを明らかにした^[3]。上記のような特性から、中温作動型の燃料電池や電解セルなどへの応用に非常に有望な材料であるといえる。本研究では、APS法で作製するプロトン伝導性ガラスの伝導度向上に資する知見を得ることを目的に、in-situ分析法で36Hガラスのガラス構造とプロトン溶解状態の関係を調べ、プロトン伝導特性の温度依存性について研究した。

2. 実験

APS処理などは既報の条件で行い36Hガラスを得た^[1]。プロトン伝導度測定と in-situでのラマン分光および透過FTIR測定を行い、ガラス構造を形成するP-O結合と溶解プロトンのO-H結合の温度変化を分析した。

3. 結果および考察

Fig.1 にプロトン伝導度の温度依存性を示す。室温から250°C付近までアレニウスプロットにおける傾きが緩やかに増加していることがわかる。この温度域に対応する、FTIR測定結果をFig.2に示す。O-H振動スペクトルは、昇温に伴い、低波数側のピーク(2900cm⁻¹, 2400cm⁻¹, 1600cm⁻¹)が減少し、高波数側のピーク(3300cm⁻¹)が増大した。低波数のピークは強い水素結合を形成するプロトンに帰属されるため、昇温に伴って水素結合が弱められたプロトンが増加することが明らかとなった。水素結合が弱くなるとプロトン伝導における活性化エネルギーが増加するため、伝導度変化と矛盾ない状態変化を観察できた。発表では、ラマン分析から得られたガラス構造変化との相関を含め議論する。

[1] T. Yamaguchi et. al., *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 23628.

[2] T. Omata et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** (2019) 10744.

[3] T. Ishiyama et. al., *Int. J. Hydrogen Energy* (2019) under review.

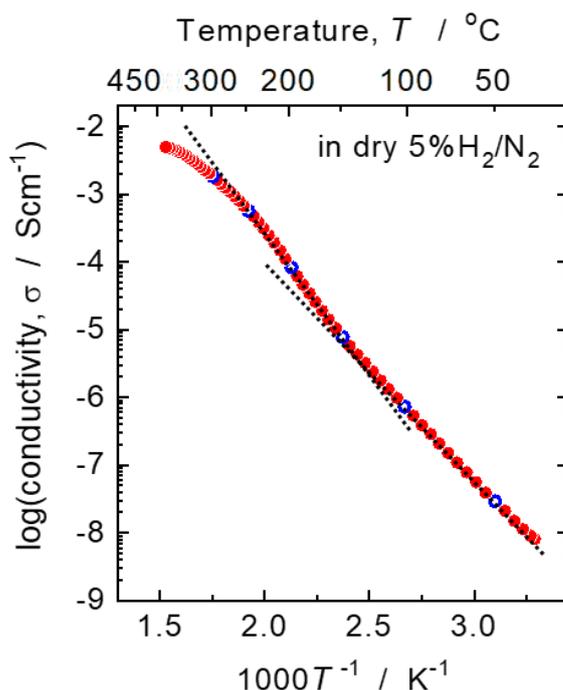


Fig.1 Temperature dependence of proton conductivity of 36H glass.

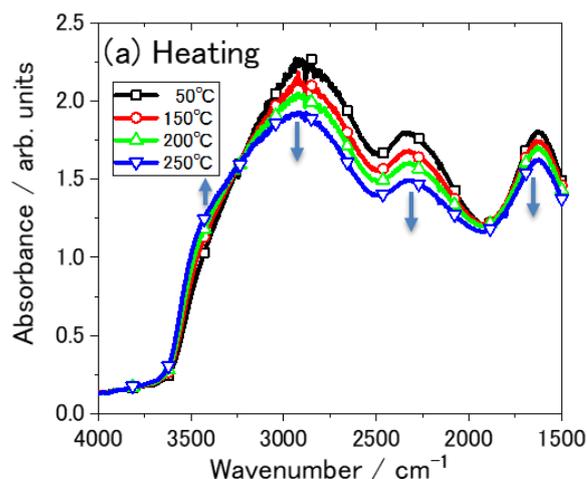


Fig.2 In-situ FTIR spectra of 36H glass during heating from 50 to 250 °C.

1C10

電極界面におけるプロトン伝導性柔粘性結晶の相転移挙動

○鈴木慎哉¹, 福島知宏², 村越 敬² (北大院総化¹, 北大院理²)

Phase transition behavior of proton conducting plastic crystals at the electrode interface

Shinya Suzuki,¹ Tomohiro Fukushima,² and Kei Murakoshi²

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering,¹ Faculty of science,² Hokkaido University.)

1. 目的

固体電解質は、燃料電池などのセパレータとして期待されている。代表的なプロトン伝導性柔粘性結晶である CsH₂PO₄ は低温相では秩序状態、高温相では配向秩序を失った回転相へと転移することが知られており、相転移により固体状態を保ちながら高い伝導度を示すことが知られている。しかしながら、CsH₂PO₄ の電極に依存したガラス化や融解挙動などが知られており、界面での固体電解質の設計指針が求められている¹。本研究では、固体電解質の電極界面におけるプロトンの動的挙動ならびに相転移挙動の制御を目的とし、プラズモン金属ナノ構造を利用した分光計測により検証を行い、界面特有の相転移挙動の発現を観測した。この特異的相転移挙動の界面構造依存性の詳細な解明を目指した。

2. 実験

トリクロロエチレンにて洗浄を行った ITO ガラスに 200 nm ポリスチレンビーズ(PS)を最密重点構造で載せ、Au 電子線蒸着を行った。蒸着が行われた基板をテトラヒドロフランに浸漬させることで PS ビーズを溶解させ Au ダイマー構造の作製を行った。ダイマー基板へ飽和 CsH₂PO₄ 溶液を滴下し乾燥させることで、目的の基板を作製した(CsH₂PO₄/ Au dimer/ ITO)。基板を温度制御しながらラマン散乱測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1. に ITO ガラス上に作製した Au ダイマー構造の AFM 画像を示す。PS ビーズに基づいた形状を持った Au ダイマー構造が作成されていることが確認できた。金属構造の光学特性に依存した表面増強 Raman 散乱が観測され、CsH₂PO₄ の相状態の高感度計測が可能となった。

Fig. 2. には Au ダイマー構造上に CsH₂PO₄ 結晶を生成した基板の温度ごとのラマン散乱測定結果を示した。図より、1,000 cm⁻¹ 付近のピークが温度上昇に伴い、急激に高波数へとシフトしたことが確認された。このことは POH の変角運動²の状態が温度に依存して変化していることを示唆している。また、CsH₂PO₄ の相転移温度は 140℃ 付近であることが知られているが¹、この結果から基板表面において空気界面における相転移温度がバルク構造の有する物とは異なった温度において観測できた。従って、界面において相転移挙動が局所的に変化する現象の観測に成功したと考えられる。今回の結果は、同一基板を利用し、レーザー照射条件に依存せず、温度変化を可逆に繰り返すことで相状態の可逆性を確認した。一方これらの変化は他の金属基板では相転移温度が変化していることが確認され、固体電解質における総挙動が界面の状態に依存していることが明らかとなった。以上の結果から界面におけるバルクの相転移挙動との違いに関して詳細な知見を得ることができた。

(1) D, Boysen. T, Uda. C, Chisholm. S, Haile. *Science*. 303, 5654 (2004)

(2) W, Rudolph. *Dalt. Trans.* 39, 9642 (2010).

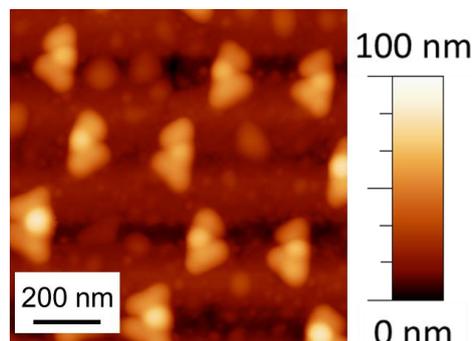


Fig. 1. AFM image of Au dimer structure. Deposition angle, $\pm 10^\circ$. Deposition films thickness, 30 nm, at each angles. Deposition rate, 0.2 nm sec⁻¹.

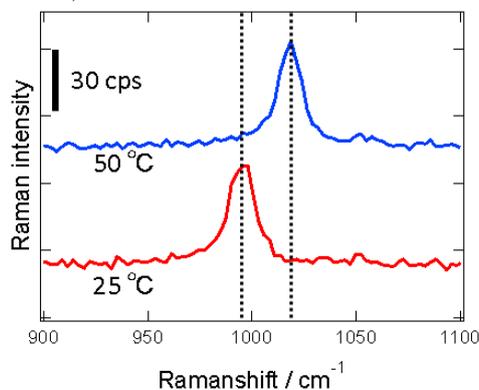


Fig. 2. Raman scattering measurement of CsH₂PO₄/ Au dimer/ ITO glass. Wavelength, 785 nm. Exposure time, 30 sec. Laser intensity, 0.3 mW.

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション5 (一般講演4)

座長:木村 勇太(東北大学)

2019年9月5日(木) 14:00 ~ 15:00 C会場 (Y-33)

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。3. 固体化学の若手研究者ネットワーキングセッション

[1C11] 機械学習によるペロブスカイト型酸化物のプロトン溶解量予測

○辻川 皓太¹、志賀 元紀²、兵頭 潤次³、星野 健太⁴、山崎 仁丈^{3,5}、奥山 勇治¹ (1. 宮崎大学、2. 岐阜大学、3. 九州大学 稲盛フロンティア研究センター、4. 九州大学、5. 九州大学 エネルギー研究教育機関)

14:00 ~ 14:15

[1C12] Ba-Sc系酸化物の結晶構造に及ぼす水和量の影響

○川森 弘晶¹、及川 格¹、高村 仁¹ (1. 東北大学)

14:15 ~ 14:30

[1C13] バリウムジルコネート系 PCFCを対象とした、空気極性能評価における漏れ電流の影響の解明

○植野 雄大¹、畑田 直行¹、韓 東麟¹、宇田 哲也¹ (1. 京都大学)

14:30 ~ 14:45

[1C14] プロトン・酸化物イオン・電子混合導電体における電極反応の等価回路解析

○奥山 弘太郎¹、Bourdon Arthur¹、八代 圭司¹、川田 達也¹ (1. 東北大学)

14:45 ~ 15:00

1C11

機械学習によるペロブスカイト型酸化物のプロトン溶解量予測

○辻川皓太¹, 志賀元紀², 兵頭潤次³, 星野健太³, 山崎仁丈³, 奥山勇治¹
(宮崎大¹, 岐阜大², 九州大³)

Prediction of proton concentration in Perovskite-type oxides by machine learning.
TsujiKawa Kota,¹ Shiga Motoki,² Hyodo Junji,³ Kenta Hoshino,³ Yoshihiro Yamazaki,³ and Yuji Okuyama¹
(University of Miyazaki,¹ Gifu Univ.,² Kyushu Univ.³)

1. 目的

プロトン伝導性酸化物は中温度域で高いプロトン伝導性を示すことから、燃料電池や水蒸気電解セルへの応用が期待されている^{1,2}。酸化物中のプロトン伝導性は低原子価カチオンを添加することで生ずる負の相対電荷を補償するためプロトンが溶解し、結晶内を移動することで発現する。プロトン溶解量は添加する元素やホストとなる酸化物の種類により大きく変化するため、これまで様々な酸化物に添加元素を置換した組成が検討されてきた。しかし構成元素の組み合わせは多様であり、全ての組み合わせの中から最もプロトンが溶解する酸化物を見つけ出すことは極めて難しい。

本研究では仮想組成のプロトン溶解量および水和反応の標準生成エンタルピーとエンタルピーを機械学習により予測を行った。予測した組成のプロトン溶解量を熱重量分析により測定することで予測精度の検討を行った。

2. 実験

ペロブスカイト型酸化物のプロトン溶解量を予測するため、プロトン溶解量のデータベースを構築し、機械学習によりプロトン溶解量の予測を行った。実験データベースには熱重量分析より得られたプロトン溶解量の実験値 776 データを入力した。予測を行う際に必要な記述子には、組成の構成元素のみから算出できるイオン半径や許容係数などのパラメータおよび測定時の温度や水蒸気分圧などの実験条件からなる計 80 種類の値を用いた。予測精度は交差検証法により評価を行うとともに、仮想組成のペロブスカイト型酸化物の一部を実際に作製し、熱重量分析測定を行うことで予測値との比較を行った。

3. 結果および考察

実験データベース内の組成において交差検証法によりプロトン溶解量の予測精度を検討した結果、類似する組成がデータベースに入力されている $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ などの組成については図1に示すように高い精度でプロトン溶解量が予測可能であることが確認できた。一方でデータベース内に入力されていない Ti 系の組成を実際に作製し熱重量分析を行った結果、 BaTiO_3 を母相とした $\text{BaTi}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ は 700°C で予測精度に約 5 倍の誤差が生じていることがわかった。このことから、実験データベースを構成する組成が予測精度に大きく影響しており、網羅的な組成の実験データからデータベースを構築することによって高い精度でプロトン溶解量が予測できることがわかった。

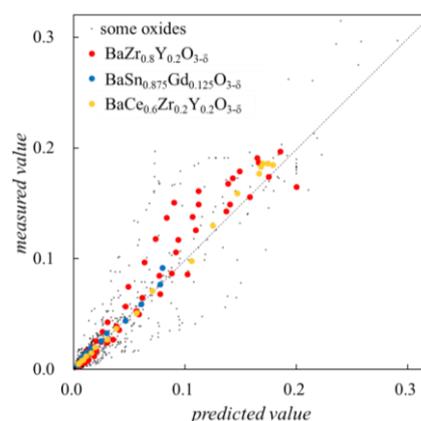


Fig. 1. Correlation of the measured value and predicted value.

(1) C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori and R. O' Hayre, *Science* 349, 1321-1326, 2015.

(2) Kwati Leonard, Yuji Okuyama, Yasuhiro Takamura, Young-sung Lee, Kuninori Miyazaki, Mariya E. Ivanova, Wilhelm A. Meulenber and Hiroshige Matsumoto, *J. Mater. Chem. A*, 6(39), 2018.

1C12

Ba-Sc 系酸化物の結晶構造に及ぼす水和量の影響

○川森弘晶, 及川格, 高村仁 (東北大)

The effect of hydration amount on crystal structure of Ba-Sc based oxide
Hiroaki Kawamori, Itaru Oikawa, and Hitoshi Takamura (Tohoku univ.)

1. 目的

ペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物は600°C以下の中温域において高いイオン伝導度を示すことから、中温作動固体酸化物型燃料電池への利用が期待されている。Ba₂Sc₂O₅ は酸素欠損ペロブスカイト構造であるブラウンミレライト型構造をとり、酸素空孔に OH 基としてプロトン性の欠陥を取り込むことによりプロトン伝導性を示す。しかし、酸素空孔は規則配列しており、水和は容易ではない。そこでゾルゲル法による加湿雰囲気下での低温焼成¹や、複合水酸化物からの熱分解²により、合成時に水和することで酸素空孔が OH で占められたペロブスカイト型構造が得られている。ただし、これらの方法は水和量の調整が難しく、また、両者でカチオン比も異なる。本研究では、Ba₂Sc₂O₅ の水和量による結晶構造変化をより詳細に調査するため、高压合成法に着目した。高压合成法では密閉高压環境下で高温での水和物の合成が可能であり、水源の調整により水和量も可変である。本研究の目的は、Ba-Sc 系酸化物を高圧力下で水和し、水和量に着目して結晶構造変化を調査することにある。

2. 実験

原料には Ba₂Sc₂O₅、Ba(OH)₂、Ba(OH)₂・H₂O、Sc₂O₃、蒸留水を用い、原料中の水源量を調整することで水和量の異なる5つの試料を高圧合成により作製した。高压合成は8 GPa、1000~1200°C、8時間の条件で行われた。水分の揮発を抑制するため、試料は金箔で覆われた。より水分量の多い試料を作製するため Ba₂Sc₂O₅ の水熱処理も行われ、オートクレーブ中で3M NaClを溶媒として140°C、20時間の条件で処理された。試料はX線回折法(XRD)、走査電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線分析(EDS)、熱重量分析によって評価された。

3. 結果および考察

水源を加えて高压合成された試料の水和量は、1.2, 2.6, 4.5, 7.1 mass%であった。水源を加えていない試料をBS1として、水和量の少ない順にBS2-BS5と表記する。図1にそれぞれのXRDパターンを示す。水源を加えないBS1は常圧合成時と同様にブラウンミレライト型構造であるが、BS2-5はペロブスカイト型構造に変化した。さらに、立方晶のBS2,3と比較してBS4は正方晶由来のピークが観察され、BS5ではピーク分裂も観測された。EDSによる組成分析からは、BS1,2は常圧合成時と組成に変化がないが、BS3-5はBa:Scが3:2に変化したことが示された。水和量の多さからもカチオン欠陥の補償でプロトンが増加したことが示唆される。BS2とBS3の比較からペロブスカイト型構造でも、水和量によりカチオン比が異なることがわかる。一方、水熱処理された試料はハイドロガーネット型のBa₃Sc₂(OH)₁₂が得られた。この構造は、ガーネット型における四面体位置カチオンサイトを4H⁺が占めた構造であり、Ba:Scは3:2の組成である。高温XRDによる解析から、Ba₃Sc₂(OH)₁₂は熱分解によりペロブスカイト構造に変化することが示され、Ba:Scが3:2のペロブスカイト型構造はハイドロガーネットとブラウンミレライト型の間相であることが示唆された。BS3-5はハイドロガーネット同様にH⁺によりペロブスカイト型構造のScサイトが占められている可能性がある。

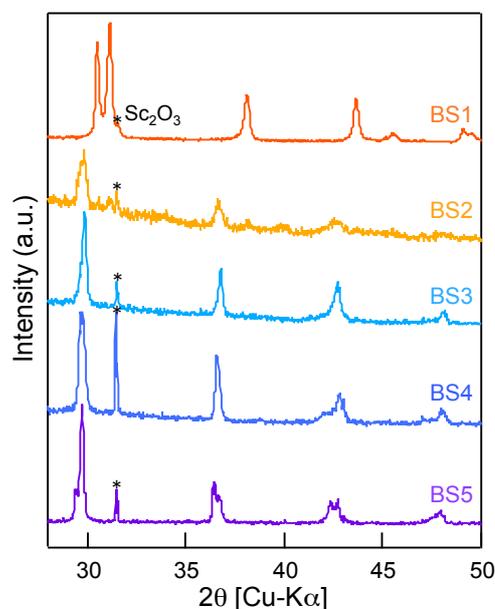
(1) R. B. Cervera *et al.*, *Chem. Mater.*, **25** (2013) 1483–1489.(2) T. Omata *et al.*, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2447–2451.

図1 高压合成されたBa-Sc-OのXRDパターン

1C13

バリウムジルコネート系 PCFC を対象とした、 空気極性能評価における漏れ電流の影響の解明

○植野 雄大¹, 畑田 直行¹, 韓 東麟¹, 宇田 哲也¹ (京大院工¹)

The influence of current leakage on performance evaluation of PCFC cathodes with barium zirconate electrolytes
Katsuhiko Ueno,¹ Naoyuki Hatada,¹ Donglin Han,¹ and Tetsuya Uda¹ (Kyoto Univ.¹)

1. 目的

20 % Y-doped BaZrO₃ (BZY20) は 600 °C 以上の加湿酸素雰囲気下においてプロトン (H⁺) 伝導に加えてホール (h⁺) 伝導を発現し、電解質中に漏れ電流が発生する。そのため、外部電流は電極反応に関わる H⁺の電流量と一致せず、空気極の分極抵抗の正確な評価は簡単でない^{1,2}。しかし PCFC 空気極の分極抵抗は多くの文献で漏れ電流が発生しうる開回路下での交流インピーダンス測定 (EIS) によって評価され、見かけのインピーダンス値が補正なしで報告されている。本研究では空気極性能評価における漏れ電流の影響を正當に評価し、正確な分極抵抗の解析手法を確立することを目的とした。

2. 実験

電解質には厚さ ~500 μm の BZY20 ペレットを使用した。空気極には La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) を使用し、スプレーコートにより付与した後、1000 °C で焼付を行った。水素極には Pd を使用し、H₃PO₄ でエッチングした電解質表面に無電解めっきにより付与した³。評価は 500-700 °C で行い、分極および EIS により電解質抵抗と分極抵抗を分離した。

3. 結果および考察

600 °C での Pd | BZY20 | LSCF セルの IV 特性およびセル抵抗の電流密度依存性を図 1 に示す。(i) における電流密度増大に伴うセル抵抗の増大は h⁺ の減少による電解質抵抗の増大に由来し、漏れ電流も減少すると考えられる。一方、セル抵抗の減少する (iii) は分極曲線が Tafel 的な挙動を示す領域に相当すると考えられる。ゆえに (ii) は漏れ電流が小さく分極曲線が線形に近い、すなわち分極抵抗が低電流密度の (i) と近い領域だと推察される。以上より (ii) と (iii) の領域を用いることで、漏れ電流の影響の小さい分極特性の評価が可能だと考えられる。

(i) と (ii) において EIS から評価されたカソード抵抗を図 2 に示す。ここで、EIS では両電極の抵抗の分離ができないため、アノード抵抗は Pd | BZY20 | Pd セルで得られた分極抵抗を二分した値と等しいとし、それを差し引くことでカソード抵抗を評価した。(i) で評価されたカソード抵抗は、測定温度の上昇に伴って (ii) で評価された値よりも小さくなり、700 °C では 50 % 近くまで低下した。加湿酸素雰囲気における BZY20 の h⁺ 輸率は 500-700 °C にかけて増加することから、これは (i) における電解質中の漏れ電流が影響していると考えられる⁴。以上より、BZY 系 PCFC において、開回路での分極抵抗の評価が漏れ電流による過小評価に繋がるということが実験的に確認された。また、LSCF | BZY20 | LSCF セルにより評価されたカソード抵抗は 600-700 °C において、より小さい値となった。これは、両極とも加湿酸素雰囲気となる空気極対称セルにおいて、漏れ電流の影響がより顕著であるためだと考えられる。このような、正當に評価したとは言えない手法を用いた論文は多く発表されており、注意が必要である。

謝辞 本研究は住友電気工業株式会社、株式会社 IHI、三井金属鉱業株式会社、東京瓦斯株式会社から助言をいただきました。関係各位に深く感謝いたします。

(1) D. Pötzsch et al., *J. Power Sources*, **242**, 784 (2013). (2) T. Onishi and T. Uda, *Electrochemistry*, **87** (3), 162 (2019).

(3) Y. Okumura et al., *J. Electrochem. Soc.*, **158** (9), B1067 (2011). (4) D. Han and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18571 (2018).

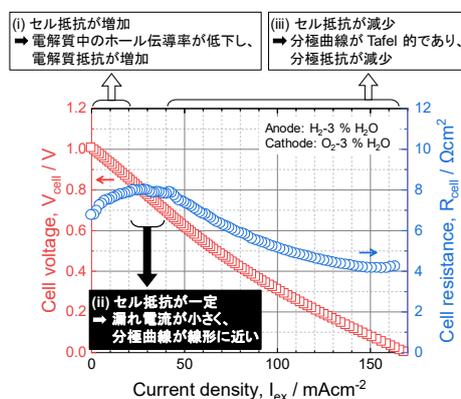


図 1 Pd | BZY20 | LSCF セルの IV 特性とセル抵抗の電流密度依存性 (600 °C)

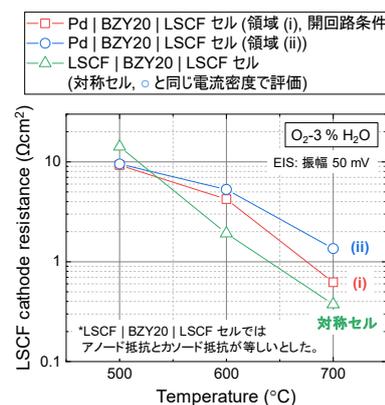


図 2 Pd | BZY20 | LSCF セルおよび LSCF | BZY20 | LSCF セルにおける LSCF カソード抵抗

1C14

プロトン・酸化物イオン・電子混合導電体における電極反応の等価回路解析

○奥山 弘太郎¹, Arthur Bourdon¹, 八代 圭司¹, 川田 達也¹ (東北大¹)Equivalent circuit analysis of electrode on proton - oxide ion - electron mixed conductor
Kotaro Okuyama,¹ Arthur Bourdon,¹ Keiji Yashiro,¹ and Tatsuya Kawada¹ (Tohoku Univ.,¹)

1. 目的

プロトン伝導性セラミック型燃料電池(PCFC)は中温域で作動可能な高効率な発電デバイスとして注目されている。PCFC では空気極が律速になっているため空気極の性能向上が課題であり、多くの研究がなされている。一般的な SOFC では交流インピーダンス法により電解質と電極を分けて評価することができるが、PCFC での評価結果^{1,2}では導電種や容量の要因が多く実験的に区別することが難しいことが分かる。このためシミュレーションによって PCFC での交流インピーダンス実験を模擬し評価することは、分極要因を同定する上で有用と考えられる。そこで本研究では汎用回路シミュレーターを用いて、PCFC でのセルの交流インピーダンス応答を模擬し評価する手法を確立することを目指した。

2. 実験

酸素のモル分率がほぼ一定で欠陥濃度に対する活量係数が 1 の時、プロトン、酸素空孔、ホールを輸送する系では局所平衡と電荷中性条件から下記の輸送方程式が成立する³。

$$C_H \left(\frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{H_i}}{\partial t} - \frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{h^+}}{\partial t} \right) + C_W \left(\frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{H_i}}{\partial t} - \frac{1}{2F} \frac{\partial \eta_{V_O^{\cdot-}}}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\sigma_{H_i}^+}{F} \nabla \eta_{H_i} \right) + J_{exch, H_i} \quad (1)$$

$$C_W \left(\frac{1}{2F} \frac{\partial \eta_{V_O^{\cdot-}}}{\partial t} - \frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{H_i}}{\partial t} \right) + C_O \left(\frac{1}{2F} \frac{\partial \eta_{V_O^{\cdot-}}}{\partial t} - \frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{h^+}}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\sigma_{V_O^{\cdot-}}}{2F} \nabla \eta_{V_O^{\cdot-}} \right) + J_{exch, V_O^{\cdot-}} \quad (2)$$

$$C_H \left(\frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{h^+}}{\partial t} - \frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{H_i}}{\partial t} \right) + C_O \left(\frac{1}{F} \frac{\partial \eta_{h^+}}{\partial t} - \frac{1}{2F} \frac{\partial \eta_{V_O^{\cdot-}}}{\partial t} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\sigma_{h^+}}{F} \nabla \eta_{h^+} \right) + J_{exch, h^+} \quad (3)$$

これらの式を利用して表される PCFC の等価回路は Fig.1 のようになる。これは各キャリアの電気化学ポテンシャルを表すラインをそれぞれの化学容量で結んだもので、各化学容量にかかる電圧はそれぞれ O_2 , H_2O , H_2 の化学ポテンシャルである。回路の端では気相の化学ポテンシャルを電源を用いて表し、電源に直列の抵抗は表面反応抵抗を示している。計算には汎用回路シミュレータの LTspice®⁴ を用いた。回路要素の化学ポテンシャル依存性は、抵抗は可変電圧要素を用いることで、容量は電荷を電圧の関数とすることで、それぞれ表した。インピーダンス解析時は定常状態時の各電位を読み取り、抵抗と容量を計算しそれぞれ定数として与え計算した。

3. 結果および考察

上記の等価回路を用いて $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ を 873K の燃料電池雰囲気(100-1% O_2 -2% H_2O / 1% H_2 -2% H_2O)におき、表面反応抵抗が 0 のとき(プロトン導電性電解質のみ)のインピーダンス応答を計算した結果を一例として Fig.2 に示す。50mHz 付近には頂点周波数とする潰れた円弧が存在し、電解質応答が電極応答とオーバーラップする可能性があることが分かる。当日は、電解質上に様々な電極を付けたものについて議論する。

- (1) K. Bae, et al., *Nat. Comm.*, **8**, 14553 (2017)
- (2) D. Han, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 14897-14908 (2016)
- (3) T. Kawada, et al., 固体イオニクス討論会講演要旨, 2018
- (4) <https://www.analog.com/jp/design-center/design-tools-and-calculators.html>

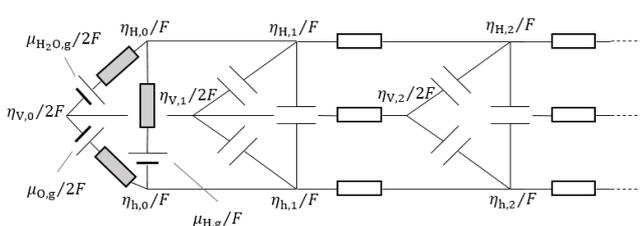


Fig.1 Equivalent circuit for a 3-carrier conductor

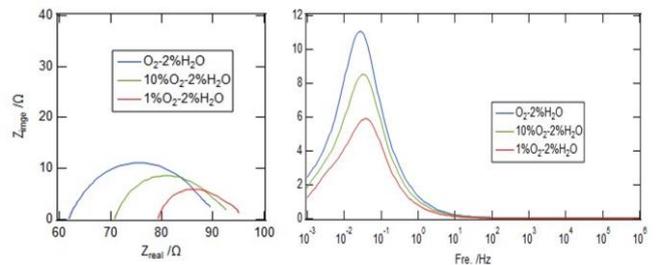


Fig.2 Impedance spectra of BZY10 at 873K

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション6 (一般講演5)

座長:奥山 勇治(宮崎大学)

2019年9月5日(木) 15:00 ~ 16:00 C会場 (Y-33)

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。3. 固体化学の若手研究者ネットワーキングセッション

[1C15] 水素膜型セルによる中温水蒸気電解

○西村 真一¹、青木 芳尚¹、朱 春宇¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学)

15:00 ~ 15:15

[1C16] 熱処理が Sc安定化 ZrO₂の相と局所構造に及ぼす影響

○藤巻 慧大¹、及川 格¹、玉崎 史載²、岡本 博²、高村 仁¹ (1. 東北大学、2. 第一稀元素化学工業株式会社)

15:15 ~ 15:30

[1C17] 固体酸化物燃料電池を用いたカーボン空気二次電池システムの電解反応メカニズム

○亀田 恵佑¹、飯田 雄太¹、長谷川 馨¹、伊原 学¹ (1. 東京工業大学)

15:30 ~ 15:45

[1C18] 金属支持型固体酸化物型燃料電池のセル内の応力状態評価

○駒谷 拓己¹、Zaka Ruhma¹、八代 圭司¹、川田 達也¹ (1. 東北大学)

15:45 ~ 16:00

1C15

水素膜型セルによる中温水蒸気電解

○西村真一¹, 朱 春宇², 青木芳尚², 幅崎浩樹² (北大総化院¹, 北大工院²)

Intermediate temperature steam electrolysis using hydrogen membrane cells

Shinichi Nishimura,¹ Chunyu Zhu,² Yoshitaka Aoki,² and Hiroki Habazaki²

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.,¹ Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.²)

1. 目的

固体セルを用いた水蒸気電解は、自然エネルギーの蓄電技術として注目されている。中でも 400~600°C の中温域で高いプロトン伝導性を示す BaZr_xCe_{1-x-y}Y_yO_{3-δ} (BZCY) を固体電解質とした水蒸気電解セル(SOEC)は、熱エネルギーを活用した高効率水素製造法として期待されている。本研究では水素透過合金である Pd 箔を緻密カソード電極とし、その上に BZCY 電解質薄膜を蒸着した水素膜型セル(HMEC)を作製し、500°C での性能評価を行った。

2. 実験方法

アセトン洗浄した Pd 箔をカソード基板として、その上に BZCY 電解質薄膜(膜厚 2 μm)を RF-スパッタリング法により蒸着した。BZCY 電解質薄膜は BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃(BCY)および Zr_{0.9}Y_{0.1}O₂(ZY)ターゲットを同時蒸着することで作製した。その後 RF-スパッタリング法により BZCY 電解質膜表面に La_{0.6}Sr_{0.4}O₃(LSC)超薄膜(~10 nm)を蒸着し、アノード界面層とした。最後に、多孔質アノード電極として、ゾルーゲル法より作製した La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃(LSCF)、Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃(SSC) および PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}(PBSCF)インクをスクリーンプリントすることで水蒸気電解セルを作製した。このセルを用いて、アノード側に水蒸気-空気混合ガス(H₂O/Air=30/70)、またカソード側に希釈水素(H₂/Ar=10/90)を供給し、500°C で水蒸気電解を行い評価した。

3. 結果および考察

図 1 に LSCF、SSC および PBSCF の各アノード電極を用いた電解セルの 500°C における *I*-*V* 曲線を示す。図 1 よりすべての場合において、約 1.0 V の十分な開回路電圧(OCV)が得られた。O²/e⁻混合伝導性をもつ LSCF および SSC を用いたセルについて、1.3, 1.5 および 2.0 V における電流密度は、それぞれ 0.17, 0.37 および 1.15 A cm⁻²、およびそれぞれ 0.14, 0.30 および 1.00 A cm⁻² となり、互いに大きな違いは確認されなかった。これに対し、H⁺/O²/e⁻トリプル伝導性をもつことが知られている PBSCF を用いたセルでの、1.3, 1.5 および 2.0 V における電流密度は、それぞれ 0.41, 0.85 および 2.65 A cm⁻² となり、O²/e⁻混合伝導性アノードセルに比べ優れた値を示した。

図 2 に OCV における各アノード電極を用いたセルのインピーダンススペクトルを示す。図より LSCF および SSC を用いたセルでの OCV における電解質抵抗および分極抵抗の値はそれぞれ約 0.35, 2.35 Ω cm² および 約 0.30, 1.90 Ω cm² であった。これに対し、PBSCF を用いたセルでの OCV における電解質抵抗および分極抵抗の値は約 0.15, 0.75 Ω cm² となり、どちらも O²/e⁻混合伝導性アノードを用いたセルに比べ小さい値を示した。

これらの結果より、H⁺/O²/e⁻トリプル伝導性をもつ PBSCF アノードを用いた HMEC は O²/e⁻混合伝導性アノードセルと比べ、優れた性能を示し、またその 1.3 V における電解電流値は、気報の PCFC のチャンピオンデータ[1]とほぼ等価である。

[1]: Energy Environ. Sci., 2019, 12, 206

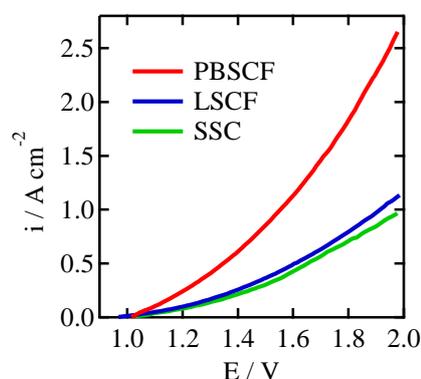


図 1 各アノードを用いた HMEC の 500°C における電流-電圧曲線

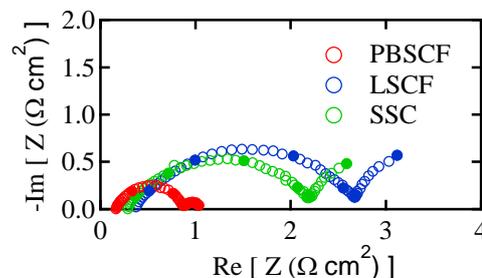


図 2 各アノードを用いた HMEC の OCV におけるインピーダンスコルププロット

1C16

熱処理が Sc 安定化 ZrO₂ の相と局所構造に及ぼす影響

○藤巻 慧大¹、及川 格¹、玉崎 史載²、岡本 博²、高村 仁¹ (1.東北大学、2.第一稀元素化学工業株式会社)

Influence of heat treatment on phase and local structure of Sc stabilized ZrO₂
 Akihiro Fujimaki¹, Itaru Oikawa¹, Fuminori Tamazaki², Hiroshi Okamoto², Hitoshi Takamura¹
 (1.Tohoku Univ., 2.Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD)

1. 目的

Sc 安定化 ZrO₂(ScSZ)は既存の Y 安定化 ZrO₂(YSZ)と比較して、酸化物イオン伝導度が三倍以上高く、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の電解質としての応用が期待される。しかし、ScSZ では長時間熱処理により電気伝導度の低下が起こる¹⁾。これは、高温で安定な立方晶構造が準安定相である正方晶 t'相や菱面体晶に相変化するためと考えられている²⁾。これらの変化は熱処理による Sc 周囲の局所構造変化と相関があると考えられるが、未だその詳細は明らかにされていない。そこで本研究では、組成の異なる ScSZ 試料の熱処理前後での相および Sc 周囲の局所構造変化について調査した。なお、Sc 周囲の局所構造解析には NMR 分光法が有効であるが、その微小な変化を検知可能な高分解能スペクトルを得るために、測定は室温でなされた。

2. 実験

試料は Sc₂O₃ 添加量を 4-8mol%とし、1000°Cで焼された(4-8ScSZ)。作製されたか焼粉は焼結後の粉碎容易化のため、テープキャスト法によって薄膜化された。得られた薄膜は 1400°Cで 3 時間焼結された後、炉冷された。か焼・焼結試料の結晶構造は X 線回折法(XRD)を用いて評価された。Sc 周囲の局所構造は、⁴⁵Sc magic angle spinning(MAS) NMR 分光法によって評価された。化学シフトは全て標準物質 Sc(NO₃)₃ 水溶液のピーク位置を 0 ppm とした。

3. 結果および考察

Sc₂O₃-ZrO₂ 系酸化物では、Sc 添加量の増加に伴い、室温での安定相が単斜晶→正方晶→立方晶と相変化する。Fig. 1 にか焼および焼結試料の室温での XRD パターンを示す。すべてのか焼試料で単斜晶と正方晶に起因するピークが確認され、Sc 量の増加に伴い、主相が単斜晶から正方晶に変化している。一方、焼結試料では 4ScSZ においては単斜晶と正方晶の混相、6ScSZ においては正方晶単相、8ScSZ においては正方晶と菱面体晶の混相となっていた。これらの試料の⁴⁵Sc MAS NMR スペクトルを Fig. 2 に示す。か焼粉では、単斜晶および正方晶由来と考えられる 2 つのピークが観測され、結晶構造と対応していた³⁾。一方、焼結後の⁴⁵Sc MAS NMR スペクトルでは、正方晶に起因するピークのみが確認され、XRD による平均構造と Sc 周囲の局所構造が異なる可能性があること示唆された。長時間熱処理による構造変化を室温で解析するためには、熱処理温度・冷却速度による平均構造と Sc 周囲の局所構造の変化も考慮する必要があると考えられる。

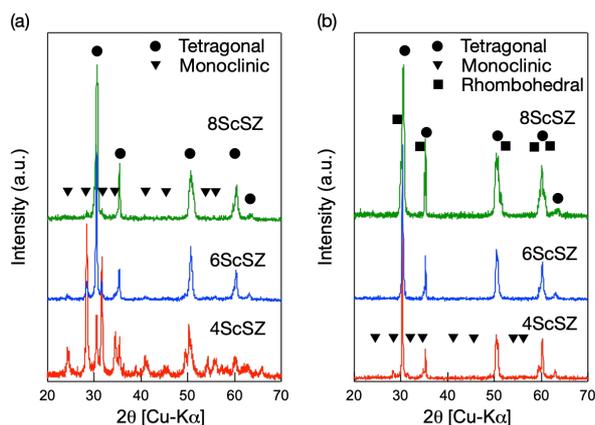


Fig. 1 XRD patterns of (a) calcined and (b) sintered 4-8ScSZ

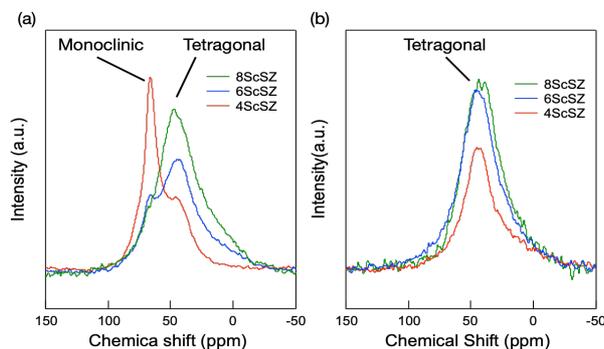


Fig. 2 ⁴⁵Sc MAS NMR spectra of (a) calcined and (b) sintered 4-8ScSZ

(1) S.P.S. Badwal, *et al.*, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 4125-4132.

(2) S.P.S. Badwal, *et al.*, *Solid State Ion.* **136-137** (2000) 91-99.

(3) H. Huang, *et al.*, *Solid State Ion.* **179** (2008) 1442-1445.

1C17

固体酸化燃料電池を用いたカーボン空気二次システムの電解反応メカニズム

○亀田 恵佑¹, 飯田 雄太¹, 長谷川 馨¹, 伊原 学¹ (東工大¹)

1. 目的

再生可能エネルギーの大規模導入のためには大規模な蓄エネルギー技術が重要となる。高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池はその有力な候補であるが、大規模化には低コスト化が必須となる。また近年では水電解による水素製造と水素発電を組み合わせた Power to Gas to Power (PtoGtoP)が脚光を浴びているが、水素貯蔵に要する極低温や高圧に関する課題が残る。そこで LIB の理論エネルギー密度を上回り、水素よりも貯蔵が容易な二次電池反応として $C+O_2 \rightleftharpoons CO_2$ に注目し、液化 CO_2 と固体炭素を貯蔵した新規二次電池：カーボン空気二次電池 (CASB) システムを考案した¹ (Fig. 1)。

充電時、電解反応 $CO_2+2e^- \rightarrow CO+O^{2-}$ および Boudouard 平衡反応 $2CO \rightleftharpoons C+CO_2$ の組合せにより、燃料極側に供給された CO_2 を炭素に還元できると考えた²。放電時は、direct carbon fuel cell の発電メカニズムにより生成した炭素及び CO は電気化学的に酸化される。最終的に生成した CO_2 を再び液体で貯蔵することで CASB システムの充放電が達成される。実証実験において充電曲線に段階的な変化が確認され、燃料極側で複数の反応が進行したことが示唆された³。実際の燃料極上の電解反応メカニズムが不明であるため、これを解明することは CASB システムの成立に必要である。

そこで本研究では充電曲線の変化から CASB システムの電解反応メカニズムを考察した。またギブズエネルギー変化に基づき試算した CASB システムおよび PtoGtoP システムの理論エネルギー密度を既存の二次電池のエネルギー密度と比較した。

2. 実験

電解質支持型固体酸化燃料電池 $Au|Ni/Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}(GDC)|8mol\%Y_2O_3-ZrO_2(YSZ)|La_{0.2}Sr_{0.8}MnO_3(LSM)|Pt$ を作製した。セルの両極にそれぞれ作用極と参照極を用意した。燃料極側に CO_2 を充填後、入口出口のバルブを閉じて閉鎖系とした。空気極側には空気 100 ccm を供給した。800°C、電流密度 100 mA/cm² で CO_2 電解と炭素燃料発電による充放電を繰り返した。電解は 30 分間または端子電圧が 2.0 V に達するまで行い、発電は端子電圧が 0 V になるまで行った。カレントインタラプション法によりオーミック損失と過電圧を 2 分毎に分離した。参照極間電位から計算した燃料極側の酸素分圧を使用して、平衡反応 $CO+1/2O_2 \rightleftharpoons CO_2$ から燃料極内の分圧比 $P(CO)/P(CO_2)$ の経時変化を計算した。

3. 結果および考察

充電時には $CO_2+2e^- \rightarrow CO+O^{2-}$ 、 $CO+2e^- \rightarrow C+O^{2-}$ 、 $2CO \rightleftharpoons C+CO_2$ の反応が生じる。充電開始直後は低過電圧で進行する $CO_2+2e^- \rightarrow CO+O^{2-}$ が生じたと考えられる。過電圧の増大に伴い $CO+2e^- \rightarrow C+O^{2-}$ が生じ、三相界面上に炭素が析出したことで過電圧が段階的に変化したと考えられる。この時は CO_2 分圧が高いため、一部の炭素は $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ により取り除かれる。次に燃料極過電圧の急増に伴い $P(CO)/P(CO_2)$ および燃料極側のオーミック損失が減少したことから、Boudouard 平衡に達して $2CO \rightarrow C+CO_2$ により炭素が析出したと考えられる。充電を 2.0 V 程度以下で行うとクーロン効率が大幅に増大し、安定な充放電特性を示した。したがって炭素の析出を適切に制御することができれば、将来的に CASB システムは安定な二次電池システムとなることが期待される。

燃料極支持型円筒 SOFC を想定し、CASB システムと PtoGtoP システムのエネルギー密度を試算した。CASB システムは PtoGtoP システムより大きな体積エネルギー密度を有し、 CO_2 タンク体積を増大させることで既存の二次電池よりも大きな体積、重量エネルギー密度を有することを示した。

(1) K. Kameda, K. Hasegawa, and M. Ihara, *ECS Meeting Abstracts*, 396 (2018)

(2) 伊原学, 長谷川馨, 亀田恵佑, 特願 2018-164605 (2018/09/03)

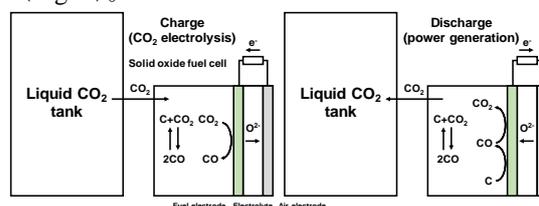
(3) K. Kameda, Y. Iida, M. Hosoda, T. Matsuhira, K. Hasegawa, M. Ihara, *World Hydrogen Technologies Convention 2019*, P3-2005 (2019)

Fig. 1. Charge/discharge mechanism of CASB system

1C18

金属支持型固体酸化物型燃料電池のセル内の応力状態評価

○駒谷 拓己¹, Zaka Ruhma¹, 八代 圭司¹, 川田 達也¹ (1. 東北大学)

Stress state evaluation in metal-supported solid oxide fuel cells

Takumi Komaya¹, Zaka Ruhma¹, Keiji Yashiro¹, and Tatsuya Kawada¹, (Tohoku Univ.,¹)

1. 目的

セルの構成材料にセラミックスを用いた燃料電池を固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell :SOFC) という。SOFC は高温で作動しエネルギー変換効率が高いという特徴がある。一般的に SOFC はセル性能向上のため電極の部分を厚くした電極支持型セルの形をとる。しかし、燃料極支持型 SOFC (Anode Support SOFC:AS-SOFC) ではより広範な分野に利用するには機械的信頼性が十分とはいえない。そこで、反応に必要な厚さの分だけセラミックスで構成し、残りの部分を多孔質の金属に置き換えた金属支持型 SOFC (Metal Support SOFC :MS-SOFC) が考案されている。サポート部分を多孔質の金属にすることで耐衝撃性の向上、材料コストの低下、急速な起動停止を可能にする。そのため、自動車への搭載や頻繁な起動停止が必要となる再生可能エネルギー発電の補助発電への応用が期待されている。しかし、MS-SOFC を長時間稼働させたとき支持材料へ Ni-YSZ 中の Ni が拡散し、フェライト系ステンレスのオーステナイト化を引き起こし熱膨張率の不一致が起きることが示唆されている⁽¹⁾。このような MS-SOFC についての報告例は限られており、実用化の可能性に対する評価は定まっていない。そこで、本研究では共焼結法にて MS-SOFC を試作し、高温 X線残留応力測定により YSZ 面の応力状態を評価し、MS-SOFC の実現可能性について検討することを目的とする。

2. 実験

YSZ, Ni-YSZ, SUS の各材料の粉末に結合剤、分散剤、可塑剤、消泡剤を加え、これらを溶媒に分散させてボールミルで 3 時間混合させてスラリーを作製した。その後、真空脱泡より粘度を調整しテープキャスト装置を用いて、Ni-YSZ については YSZ のグリーンシートの上に直接テープキャストした。ステンレスについては造孔材を入れたものを単層で作製した。成型したグリーンシートをエタノール塗布し積層させ 500°C で脱脂を行い 1400°C で共焼結させ Fig. 1 に示すようなハーフセルを得た。作製した半径 $r=6\text{mm}$ のセルについて 100% H_2 雰囲気中でセルの中心から $r/4$ ごと 25°C~700°C の温度で YSZ の残留応力を $\cos\alpha$ 法で測定した。



Fig.1 Cell configuration

3. 結果および考察

Fig.2 より焼結後の YSZ の残留応力は中心が -160MPa と最も圧縮応力がかかる結果となった。そして、温度が上がるにつれて各位置の残留応力は圧縮から引張に転じていき 400°C を超えたあたりから YSZ の位置による残留応力の違いがほぼなくなる結果となった。また、Fig.3 より 300°C~400°C 付近で YSZ の引張応力が最大となりその値は約 120MPa となった、その後 500°C~600°C で引張応力は緩やかに減少していき 700°C で約 100MPa になった。今回測定された YSZ の残留応力の温度変化は支持材料のフェライト系ステンレスと Ni-YSZ、YSZ の熱膨張率の差から想定される残留応力の値とは大きく異なる。そのため、フェライト系ステンレスがオーステナイト化し熱膨張率が YSZ に比べ大幅に大きくなったため、今回測定されたような応力の変化が発生した可能性がある。また、400°C 以降で応力の増加が頭打ちになる理由として Ni-YSZ 中の Ni が高温化で塑性変形することによるひずみエネルギーの吸収⁽²⁾が起きたためだと考えられる。

(1) T. Franco, K. Schibinger, Z. Ilhan, G. Schiller, A. Venskutonis, ECS Trans. 7 (1) (2007), pp771-780

(2) S. Watanabe, K. Sato, S. Sukinou, F. Iguchi, K. Yashiro, K. Amezawa, H. Yugami, T. Hashida, J. Mizusaki and T. Kawada, 日本機械学会論文集, 78 巻 787 号 (2012), pp349-360

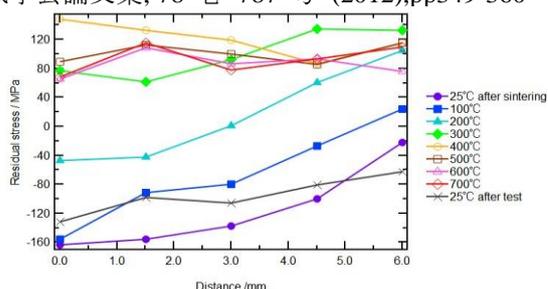


Fig.2 Position distribution of residual stress

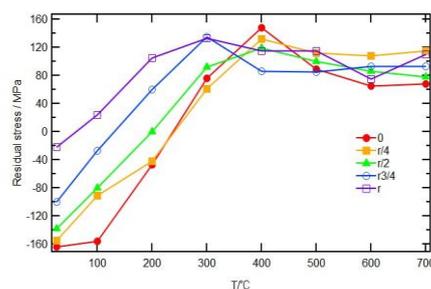


Fig.3 Temperature change of residual stress

S 5. 固体化学の新しい指針を探る

セッション7 (一般講演6)

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

2019年9月5日(木) 16:00 ~ 16:45 C会場 (Y-33)

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。3. 固体化学の若手研究者ネットワーキングセッション

[1C19] $\text{Li}_3\text{NaSiO}_4$ の CO_2 吸収速度の評価

○平井 麻菜美¹、神庭 伸吾¹、橋本 拓也¹ (1. 日本大学)

16:00 ~ 16:15

[1C20] 熱化学サイクル用ペロブスカイト酸化物における異種金属ドーピングの影響

○不破 彰吾¹、菱沼 涼¹、八代 圭司¹、川田 達也¹ (1. 東北大学)

16:15 ~ 16:30

[1C21] パルスレーザー蒸着法により作製された金属-酸化物系ナノグラニューラー薄膜の可視光吸収特性

○山口 実奈¹、石井 暁大¹、及川 格¹、山崎 雄亮²、伊村 正明²、金井 敏正²、高村 仁¹ (1. 東北大学、2. 日本電気硝子)

16:30 ~ 16:45

1C19

Li₃NaSiO₄ の CO₂ 吸収速度の評価

○平井 麻菜美, 神庭 伸吾, 橋本 拓也 (日大)

Evaluation of CO₂ absorption kinetics of Li₃NaSiO₄

Manami Hirai, Shingo Kaniwa, Takuya Hashimoto (Nihon Univ.)

【序】 Li₄SiO₄ は固体反応法による CO₂ 吸収材料として有望視されている。我々は液相法で合成した Li₄SiO₄ が高い CO₂ 吸収速度を示すことを報告した。¹⁾ この原因として Si 溶液中に含まれる微量の Na の影響が考えられた。Li サイトに Na を置換させた Li_{4-x}Na_xSiO₄ の CO₂ 吸収特性については多くの報告があるが、物質の構造や CO₂ 吸収速度については論争がある。^{2,3)} 我々は 0.0 < x < 1.0 ではミシビリティギャップにより Li₄SiO₄ と Li₃NaSiO₄ の混相となること、走査型 TG 測定より Li₃NaSiO₄ が CO₂ 吸収をおこなう温度、分圧領域は Li₄SiO₄ と大きな差はないことを明らかにした。⁴⁾ 本研究では Li₃NaSiO₄ の CO₂ 吸収特性について速度論的解析を行い、本物質が Li₄SiO₄ より高い CO₂ 吸収反応速度を示すことを明らかにした。

【方法】 Li₃NaSiO₄ は 150 °C で乾燥処理を行った Li₂CO₃ 粉末(フルウチ化学, 99.9%)、Na₂CO₃ 粉末(和光純薬工業, 99.9%)、SiO₂ 粉末(フルウチ化学, 99.9%) を原料とする固相法により作製した。原料粉末を化学量論比で秤量、アルミナ乳鉢を用いてアルコール中で湿式混合した。150 °C で 1 日以上乾燥した後、粉状のまま 700 °C で 12 h 焼成した。

作製した試料の構造は X 線回折測定 (XRD: RINT2500, リガク) で同定した。また、Li₃NaSiO₄ の CO₂ 吸収速度は、熱天秤 (TG8120, リガク) を用いて、様々な CO₂ 分圧 (P(CO₂)) 下で重量の経時変化を観測することで評価した。P(CO₂) は CO₂ と N₂ を混合し全流量を 140 mL/min に制御、装置下流に設置した CO₂ センサー (MA1001-1P, チノー) でモニターした。約 30 mg の試料を Pt 製のパンに入れ、昇温速度 100 °C/min で目的温度に到達した後の重量経時変化を測定した。

【結果と考察】 Li₃NaSiO₄ は Li₂SiO₃ のピークがわずかに検出されたものの、ほぼ単相が得られた。

本物質が CO₂ を吸収する化学反応式は式(1)の通りである。⁴⁾



従って P(CO₂) および温度を一定に保って重量の時間変化を観測すれば、(1) 式の反応速度を評価できる。

Fig. 1 に 450 °C、様々な P(CO₂) 下での Li₃NaSiO₄ の重量経時変化から換算して求めた、反応率 α の経時変化を示す。100 分程度で反応が完結しており、本物質は 450 °C でも Li₄SiO₄ より CO₂ 吸収速度が速いことがわかった。また Li₄SiO₄ では P(CO₂) を低下させると反応速度が低下したが⁵⁾、本物質では P(CO₂) を 0.04 bar まで低下させても反応速度は低下しないことが解った。これは本物質表面での CO₂ 吸着能が高く、低い P(CO₂) 下でも吸収反応速度が変わらないものと考えられる。

P(CO₂) = 1 bar、様々な温度での反応率の経時変化から、ヤンダープロットを作成、走査型二次電子顕微鏡で測定した粒径の平均値を考慮して(1) 式の反応速度定数を求めた。Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収反応の反応速度定数⁵⁾ と併せてアレニウスプロットの形式で Fig. 2 に示す。本物質は 300 °C でも CO₂ 吸収速度が速い。また測定温度範囲では反応速度定数がほぼ一定であった。これは拡散が律速段階ではなくガス供給が律速になっていることを示唆している。

本研究は文部科学省科学研究費補助金一般研究 (C) (JP16K05886) の補助を受けた。

- 1) 神庭ら、日本セラミックス協会 2018 年年会、3K27、2018 年 3 月、東北大学 2) V. L. Mejía-Trejo et al., Chem. Mater., 20 (2008) 7171. 3) Y. M. Kwon et al., Renew. Energ., 144 (2019) 180. 4) 平井ら、電気化学会第 86 回大会、2H06、2019 年 3 月、京都大学 5) S. Kaniwa et al., Mater. Res. Bull., 97 (2018) 56.

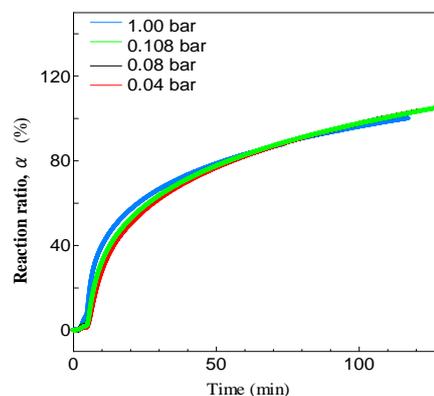


Fig. 1 450 °C、様々な P(CO₂) 下での Li₃NaSiO₄ と CO₂ との反応率 α の経時変化。

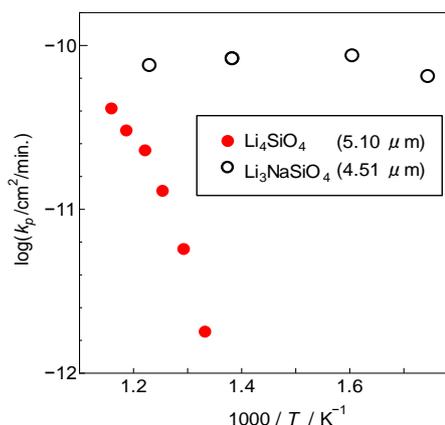


Fig. 2 P(CO₂) = 1.0 bar での反応速度定数のアレニウスプロット

1C20

熱化学サイクル用ペロブスカイト酸化物における異種金属ドーブの影響

○不破彰吾¹, 菱沼涼¹, 八代圭司¹, 川田達也¹ (東北大¹)Influence of dopants in perovskite oxide for thermochemical cycle
Shogo Fuwa,¹ Ryo Hishinuma,¹ Keiji Yashiro¹, Tatsuya Kawada¹ (Tohoku Univ.¹)

1. 目的

二段階熱化学サイクルに用いられる金属酸化物として、作動温度の低温化を目的として、近年ペロブスカイト系の酸化物が注目を集めている¹。本系の利用により、高い反応性や作動温度の低温化を得る事ができるが、一方で燃料生成量が小さく変換効率が低い事が課題として挙げられている。そこで、高い変換効率を持つ酸素不定比性材料の発見が期待されている。一サイクル当たりの変換効率は変換材料として用いる材料の酸素不定比性と密接に関連しているため、我々は酸素不定比性の熱力学的特性に着目した材料設計を行ってきた。しかし、 ABO_3 ペロブスカイト型酸化物において、どのサイトにどの元素を選択すれば熱力学的特性に変化が現れるのかは明らかでない。そこで、本研究ではペロブスカイト酸化物のA、Bサイトを異なる元素で置換した際の酸素不定比性を測定し、 ABO_3 ペロブスカイト型酸化物の酸素不定比性の熱力学的特性を調査した。

2. 実験

各粉末試料はPechini法により作製し、酸素不定比量はクーロン滴定法で測定した。測定温度は873, 973, 1073, 1173Kで行った。

3. 結果および考察

酸素不定比性の熱力学的パラメータの一つに、Mizusakiらによって提案された「点欠陥モデル」²における理想溶液からのズレを表すパラメータ a が挙げられる。 a は酸素不定比性曲線の概形に影響を与えるため熱化学サイクルにおける変換効率を考える上で重要なパラメータとなりうる。そこで、結果の一例として $La_{0.6}Ca_{0.4}Cr_{1-y}Al_yO_{3-\delta}$ ($y=0, 0.2, 0.4$)系の酸素不定比性、及びフィッティングにより得られたパラメータ a をFig. 1およびFig. 2にそれぞれ示す。なお、比較のため $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.3$)³, $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.3$)²の a の値も示す。Fig. 1の結果よりAlのドーブ量増加に伴い、酸素空孔が生成しやすくなった事、及びモデルの妥当性が確認できた。次にパラメータ a について考える。Fig. 2の結果より、 $La_{1-x}A_xCr_{1-y}Al_yO_{3-\delta}$ ($A=Ca, Sr$ $y=0, 0.2, 0.4$)系において、(1)アクセプター濃度が小さい程 a の絶対値は大きい、(2)BサイトへのAlドーブ量が小さい程 a の絶対値は大きい事の2点を確認できる。また温度が低いほど a の絶対値が大きくなる傾向が見られた。一方で、アクセプターの種類による相関性は見られなかった。当日は、異なる材料系の ABO_3 ペロブスカイト型酸化物と合わせてパラメータ a についての詳細な議論を行う予定である。

- (1) A.H.Bork *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**(2015)15546-15557
- (2) J.Mizusaki *et al.*, *Solid State Ionics.*, **12**(1984) 119-124
- (3) S.Onuma *et al.*, *Solid State Ionics.*, **174**(2004)287-293

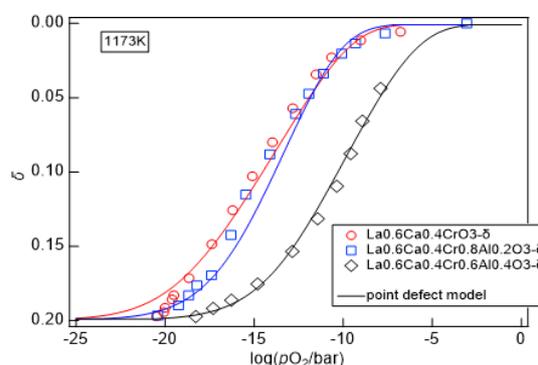


Fig.1 Oxygen nonstoichiometry of $La_{0.6}Ca_{0.4}Cr_{1-y}Al_yO_{3-\delta}$ ($y=0, 0.2, 0.4$) at 1173K

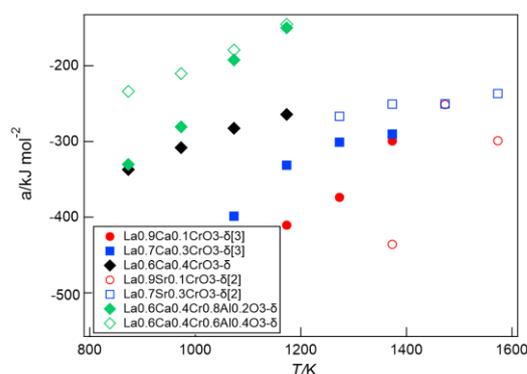


Fig.2 a of $La_{1-x}A_xCr_{1-y}Al_yO_{3-\delta}$ ($A=Ca, Sr$) as a function of temperature

1C21

パルスレーザー蒸着法により作製された金属-酸化物系ナノグラニューラー薄膜の可視光吸収特性

○山口 実奈¹, 石井 暁大¹, 及川 格¹, 山崎 雄亮², 伊村 正明², 金井 敏正², 高村 仁¹
(東北大院工¹, 日本電気硝子²)

Visible-Light Absorption Properties of Metal-Insulator-Type Nano-Granular Thin Films
Prepared by Pulsed Laser Deposition

Mina Yamaguchi¹, Akihiro Ishii¹, Itaru Oikawa¹, Yusuke Yamazaki², Masaaki Imura², Toshimasa Kanai²,
Hitoshi Takamura¹ (Tohoku Univ.¹, Nippon Electric Glass²)

1. 目的

可視光全域($\lambda=400-700$ nm)を高強度かつ等強度に吸収し、さらに電氣的絶縁性を有する材料が意匠性の高いタッチパネルディスプレイの開発に求められている。しかし、一般に可視光の長波長域は自由電子の Drude 吸収に起因するため、単相で可視光全域の等強度吸収と電氣的絶縁性の両立は困難である。そこで、金属を絶縁体中に可視光波長以下のスケールで分散させ、金属の Drude 吸収と絶縁体のバンド間吸収を共存させることで等強度吸収と電氣的絶縁性の両立を試みた。本研究では、広い酸素分圧及び温度域で熱力学的に平衡な金属-絶縁体複合体として、Ag-Fe-O 系薄膜をパルスレーザー蒸着(PLD)法により作製し、その可視光域吸収特性と電氣的絶縁性を調査した。

2. 実験

ホットプレスにより作製された Ag:Fe = $x:100-x$ ($x=0, 20, 30, 60$ mol%)の Ag-FeO 焼結体を PLD ターゲットとして用いた。基板温度は室温-600°C、成膜雰囲気は真空($<1 \times 10^{-6}$ Pa)または酸素分圧 $P_{O_2}=0.2-3$ Pa で制御された。成膜には周波数 5 Hz、レーザー出力 300 mJ に設定された KrF エキシマレーザーを用いた。基板には無アルカリガラス(OA10, 15x15x0.5 mm)を用い、ターゲット-基板間距離は 50 mm に設定した。光学特性は分光エリプソメトリーにより 245-1000 nm の範囲で調査され、シート抵抗は直流二端子法より測定された。構造解析は X 線回折およびラマン分光法により行われた。薄膜の微細組織は高分解能透過電子顕微鏡(HR-TEM)および走査型透過電子顕微鏡(STEM)により観察された。

3. 結果および考察

Fig. 1 に $PO_2=0.5$ Pa、300°C で成膜された 0-60%Ag-Fe-O 薄膜の吸収係数スペクトルを示す。全ての試料において波長 600 nm 以下の領域に Fe₂O₃ のバンド間遷移による吸収が見られた。Ag 含有量が 30%以下の試料ではこの吸収に加え、600-800 nm 付近に Ag のプラズモン吸収が確認された。一方で、40%Ag 以上では波長 600 nm 以上がほぼ等強度に吸収されておりプラズモン共鳴波長は不明瞭となった。特に 60%Ag では、波長 600 nm 以上の吸収が平滑かつ短波長側のバンド間吸収と同程度となり、可視光全域を強く等強度に吸収する特性が得られた。この 60%Ag-Fe-O 薄膜では金属 Ag の存在が確認されたにも関わらず 1.24×10^8 Ω /sq.の高いシート抵抗が得られた。Fig. 2 にその 60%Ag-Fe-O 薄膜の ADF-STEM 像を示す。三相が 10 nm 程度のスケールで共存するグラニューラー状組織が観察された。回折像および EDS 分析により、白色部は金属 Ag 相、明灰色部はアモルファス Ag-Fe-O 相、暗灰色部はアモルファス Fe-O 相と解析された。この微細組織はアモルファス相から熱力学的平衡相である金属 Ag 相と酸化鉄相への分解過程と理解される。また、高 Ag 含有量でも高抵抗を示す理由として、金属 Ag 相が絶縁相中に分散されることに加え、一部の Ag が Ag-Fe-O 相として存在することが考えられる。

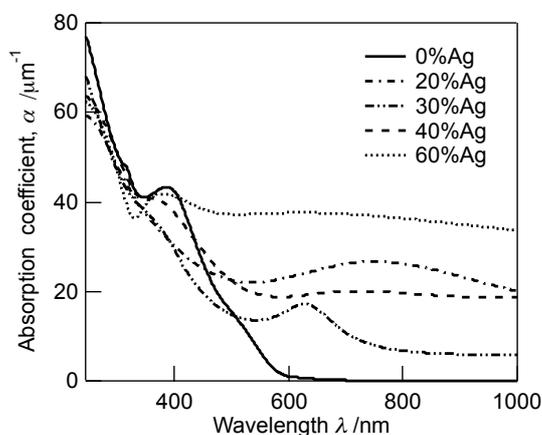


Fig.1 Absorption coefficients of the 0-60%Ag-Fe-O thin films deposited under P_{O_2} of 0.5Pa at 300°C.

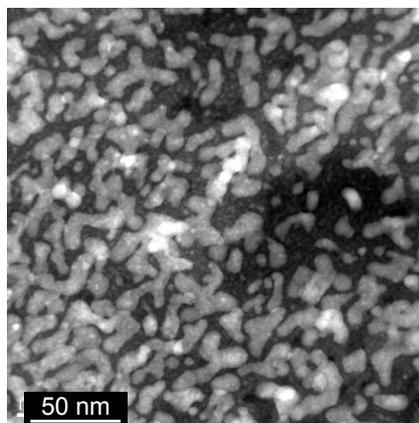


Fig.2 ADF-STEM image of the 60%Ag-Fe-O thin films deposited under P_{O_2} of 0.5Pa at 300°C.

S 1. 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）

座長:高辻 義行(九州工業大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 14:00 D会場 (LC-11)

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。

[1D01] 酵素-金ナノ粒子複合体電極に対する導電性高分子膜の複合化

○土屋 光範¹、柴 史之¹、大川 祐輔¹ (1. 千葉大学)

13:00 ~ 13:15

[1D02] 電子線グラフト重合法を用いた多孔質炭素表面へのアミノフェロセンおよびグルコース脱水素酵素の修飾および電気化学評価

○鈴木 遼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)

13:15 ~ 13:30

[1D03] 調光銀ミラー浴のゲル化に向けた検討

○古川 智貴¹、伊藤 暉¹、青木 純¹、渡邊 茂樹² (1. 名古屋工業大学大学院、2. トヨタ紡織(株))

13:30 ~ 13:45

[1D04] スクリーン印刷ダイヤモンド電極の高機能化と生体関連物質の高感度検出

○松永 智広¹、近藤 剛史¹、東條 敏史¹、湯浅 真¹ (1. 東京理科大学)

13:45 ~ 14:00

1D01

酵素-金ナノ粒子複合体電極に対する導電性高分子膜の複合化

○土屋光範, 柴史之, 大川祐輔 (千葉大)

Combination of conductive polymer film with enzyme-gold nanoparticle complex electrode

Mitsunori Tsuchiya, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

1. 目的

西洋ワサビペルオキシダーゼ (HRP) と金ナノ粒子 (AuNP) から自己集合的に形成される複合体を固定化した電極は、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⁾。しかし、複合体と電極の間の導電経路の問題で、機能する複合体量には限界があった。この複合体の新しい固定化法として、前報で電解重合法によって、ポリピロール膜中に複合体を包括する方法を試みたところ、電子移動効率の向上が示唆されたが、取り込める複合体量が限られることが分かった²⁾。本報では、より多くの複合体を機能させる目的で、複合体と導電性高分子を複合させることを試みた。あらかじめ電極上に複合体を多層に固定化した後に、さらに導電性高分子(PEDOT)をキャスト法で複合させた修飾電極を作製し、その特性について検討した(Fig.1)。

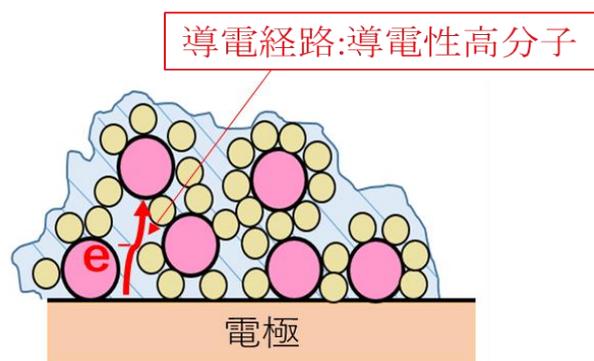


Fig.1 修飾電極のイメージ図

2. 実験

クエン酸還元法で調製した AuNP 分散液に HRP を加え、複合体分散液を得た。この複合体溶液を ITO 電極上(1×1 cm²)に塗布、乾燥して多層に固定化した。Fig.1 の構造を想定して 0.016 %PEDOT/PSS 溶液(pH 6.8)を塗布、乾燥させ固定化した。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 (0.2 V vs Ag/AgCl,pH 6.8)。

3. 結果および考察

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.2)。PEDOT が Fig.1 のような電子移動経路の役割を果たすことを期待したが逆に還元応答電流が小さくなった。PEDOT を上からキャストする手法では Fig.1 のような構造が作製出来なかったか、PEDOT 自体が複合体と十分な電子移動ができなかったためと考えている。前報²⁾より電解重合ポリピロール中への複合化では、HRP からの DET 効率の向上が示唆されているため、複合体を固定化した電極に対して、電解重合法によって高分子膜を複合化する方法を検討している。

参考文献

- [1] Y. Okawa, et al. *Anal. Chem. Res.*, **2015**, 5, 1.
 [2] 土屋光範, 柴史之, 大川祐輔, 電気化学秋季大会 1N01 (2018).

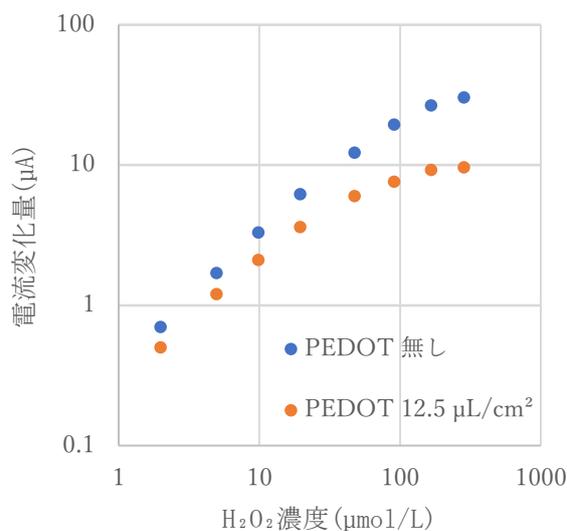


Fig.2 PEDOT 修飾電極での過酸化水素還元応答電流

1D02

電子線グラフト重合を用いた多孔質炭素表面へのアミノフェロセンおよびグルコース脱水素酵素の修飾および電気化学評価

○鈴木 遼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)

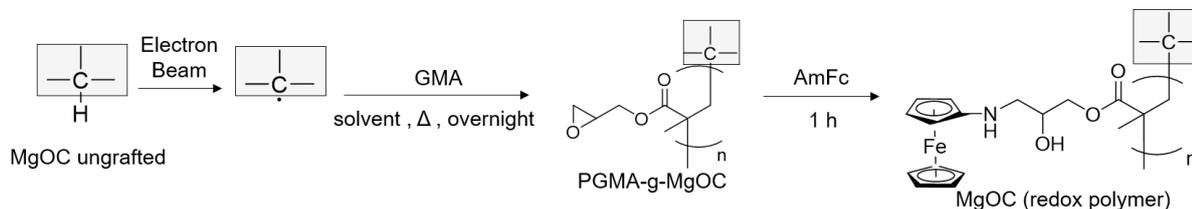
Aminoferrocene and glucose dehydrogenase modification on porous carbon surface using radiation-induced graft polymerization

Ryo Suzuki,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のアノードの酵素において電極と直接電子移動が困難な場合、炭素電極上に電子伝達メディエーターを修飾する必要がある¹。本研究では電子線グラフト重合により多孔質炭素に glycidyl methacrylate (GMA) の高分子鎖を構築した。この足場ポリマーにメディエーターの aminoferrocene (AmFc) を固定し、グラフト重合による電流値の向上を確認した。更に FAD-dependent glucose dehydrogenase (FAD-GDH) を修飾し、電気化学評価を行った。

2. 実験 多孔質炭素には階層構造が制御された MgO 铸型炭素 (MgOC) を用いた。電子線照射 (50–100 kGy) を行った MgOC と GMA を、*N,N*-dimethylformamide 中に加え、Ar 雰囲気下で加熱攪拌 (60–100 °C, 750 rpm, 24–48 h) した。GMA グラフト多孔質炭素 (PGMA-g-MgOC), poly-1,1-difluoroethene および *N*-methylpyrrolidone の混合したインクを GC 電極に塗布し乾燥後、AmFc 溶液 (50 mM) を 10 μ L 滴下し乾燥した (Scheme 1)。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サイクリックボルタモグラム (CV 曲線) を取得し、電流密度の向上する最適なグラフト率を決定した。更に、アノード酵素である FAD-GDH 20 U を AmFc 修飾前に滴下した作用極を用い、D-(+)-glucose を溶解させた 1/15 M リン酸緩衝液中で CV を行った。



Scheme 1. Immobilization of AmFc against MgOC.

3. 結果および考察 得られた CV 曲線を Fig. 1 に示す。Figure 1 より、グラフト率が 4.53% の PGMA-g-MgOC を用いた場合、100 mM の glucose 溶液から最大 7.5 mA cm⁻² の酸化電流が観測された (Fig.1 (a))。0–100 mM の glucose 濃度範囲において、濃度の増加に伴い電流密度は上昇したが、35 mM 以降はおおよそ一定値を示した。一方でグラフト率が 10.0% の PGMA-g-MgOC を用いた場合、100 mM の glucose 溶液から最大 11.4 mA cm⁻² の酸化触媒電流が得られた。0–100 mM の濃度範囲における線形的な電流密度の上昇を確認した (Fig.1 (b))。これはグラフト率 10.0% において GMA ポリマーに修飾された AmFc が電子ホッピングを起こすことで、分子間電子移動速度が上昇し、酵素反応が律速になったことに起因すると考えられる。

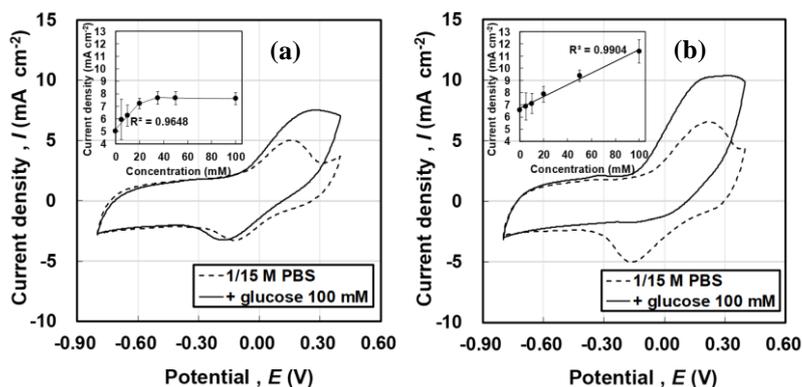


Fig.1. Voltammetric characterization of the GC-bioanode ((a) 4.53% (b) 10.0% grafted) in the absence of glucose. Scan rate was 10 mV/s.

4. 謝辞 本研究の一部は、JST-ASTEP (Grant No. JPMJTS1513) および科研費 (基盤 B) 17H02162 ならびに文部科学省私立大学研究ブランディング事業 (平成 29 年度～平成 31 年度) の支援をうけて行われました。(1) Y. Tokita, et al, *Energy. Environ. Sci.*, **2**, 133-138 (2009).

1D03

調光銀ミラー浴のゲル化に向けた検討

○古川智貴¹, 伊藤 暉¹, 青木 純¹, 渡邊茂樹² (名工大院工¹, トヨタ紡織²)

Gelation of Ag electroplating solution for smart mirror

Tomoki Furukawa¹, Akira Ito¹, Atsushi Aoki¹, and Shigeki Watanabe² (Nagoya Inst. of Tech.¹, TOYOTA BOSHOKU²)

1. 目的

着色状態と透明状態が切り替えられる調光ガラスは、着色部分が熱を吸収し内部に放出してしまうという欠点がある。一方、調光銀ミラーは鏡状態と透明状態を可逆的に切り替えられる新規のデバイスであり、反射により透過率を調整するため、内部に熱を放出することなく光を遮蔽できる。この点から、調光ミラーは調光ガラスの代わりとして期待されており、当研究室では電解めっきによる調光ミラー系のひとつを提案している。本系をデバイス化するためには液漏れの可能性を排除するため、浴をゲル化する必要がある。本研究ではゲル化の前にメッキ浴を増粘させ、拡散速度が遅くなってもメッキ浴としての性能が維持できるか検討した。

2. 実験

メッキ浴はアセトニトリルにクエン酸一水和物と硝酸銀を溶解し、その後アセトニトリルと同量の1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imideを加えることで調製した。このメッキ浴にポリメタクリル酸メチル (PMMA) を添加し増粘させた。実験は作用電極にITO基板(電極面積1cm²)、対極と参照電極に銀線を用いた三電極系で行った。銀メッキは定電流、銀溶出は定電流と定電圧の両方を印加することで行った。また、メッキおよび溶出後の透過率測定も行い、PMMA添加の有無の比較を行った。

3. 結果および考察

メッキ浴にPMMAを溶解させたところ0.047g/mL添加したところで浴の大きな増粘が見られた。この浴を用いてメッキ、溶出を行った。メッキは定電流-4 mA、20 sの条件で行い、溶出は定電流-2 mA 39 sを印加したのち定電圧0.3 V 10 sを印加した。メッキ時のクロノポテンシオメトリの結果をFig. 1(a)に示す。この図から、PMMA添加前の浴ではメッキ開始と同時に電位が下がり、時間の経過と共に電位が-0.3V付近で一定になるのに対し、PMMA添加後の浴では電位が下がった後、時間の経過と共に電位が大きくなっていることがわかる。これは、増粘により銀イオンの拡散速度が遅くなり、作用電極近傍への銀イオン供給が遅くなったためと考えられる。Fig. 1(b)にPMMA添加浴でメッキした後の基板の様子を示した。写真では鉛筆の先端が映り込んでおり、鏡面が形成したことがわかる。以上のことから、PMMAの添加により拡散の影響は見られるものの、今回の増粘は鏡面形成に影響しないと考えられる。

また、メッキおよび溶出後それぞれの透過率変化をFig. 2に示した。Fig. 2(a)において、メッキ後の可視光領域の平均透過率はPMMA添加では1.5%となり、添加していない0.22%と同様に大幅に下げることができた。また、Fig. 2(b)に示した溶出後の透過率はPMMA添加時79.7%、添加していない場合は80.1%となり、メッキ前の80.3%と同程度の透過率に戻すことができた。これらの結果から、増粘後もメッキ、溶出には影響がないことが確認できた。

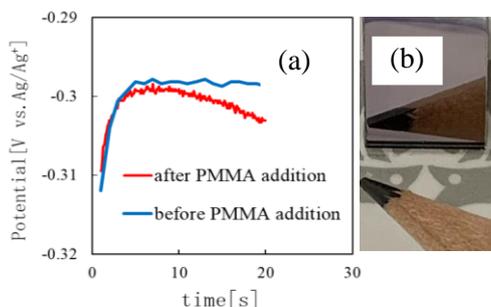


Fig.1. Potential change during plating with and without adding PMMA (a) and photograph of Ag electroplated ITO substrate (b).

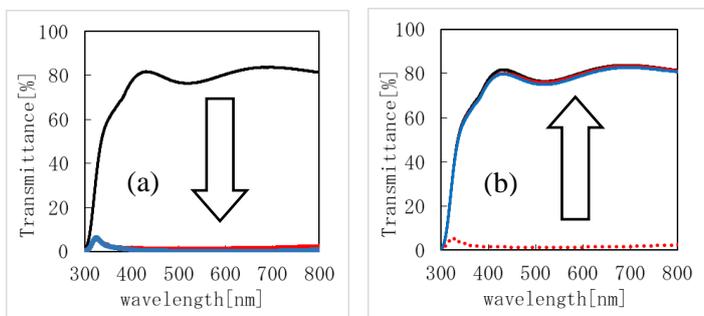


Fig.2. Transmission spectra of ITO substrate at the plating process (a) and the dissolution process (b). Before plating -, with PMMA -, and without PMMA -.

1D04

スクリーン印刷ダイヤモンド電極の高機能化と生体関連物質の高感度検出

○松永 智広¹, 近藤 剛史¹, 東條 敏史¹, 湯浅 真¹ (東理大¹)Functionalization of Screen-Printed Diamond Electrode and Sensitive Detection of Biological Materials
Tomohiro Matsunaga,¹ Takeshi Kondo,¹ Toshifumi Tojo,¹ and Makoto Yuasa¹ (Tokyo Univ. of Sci.¹)

1. 目的

導電性ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極は小さなバックグラウンド電流を有するため高感度な電気化学測定が可能である。また、タンパク質によるファウリングが起こりにくいことが知られており、尿中や血中の物質計測に適している。我々は BDD パウダー (BDDP) を用いて、使い捨て使用ができる BDDP 印刷電極を開発してきた。本研究では BDDP 印刷電極の電気化学特性における BDDP の表面終端による影響を調べた。幅広い細菌に対して活性を示すフルオロキノロン系の抗菌剤シプロフロキサシン (CIP) とレボフロキサシン (LEV) の電気化学検出への応用について検討を行った。

2. 実験

粒子径 3 – 6 μm のダイヤモンド粉末を基材とし、マイクロ波プラズマ CVD 法により粒子表面に BDD 層を成膜した。成膜した粒子を空气中で加熱することで酸素終端 BDDP (O-BDDP) を作製した。O-BDDP を水素プラズマ処理することにより水素終端 BDDP (H-BDDP) を作製した。BDDP と樹脂バインダーを含むインクを調製し、スクリーン印刷にて BDDP 印刷電極を作製した。BDD 薄膜電極と BDDP 印刷電極を用いて電気化学検出特性の比較を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に O-BDDP 印刷電極と H-BDDP 印刷電極を用いた際の 0.1 M HClO₄ 中 1 mM Ru(NH₃)₆Cl₃ のナイキストプロットを示す。BDDP 印刷電極は電荷移動過程による 1 つの容量性半円と拡散抵抗による直線を示した。O-BDDP 印刷電極の電荷移動抵抗 (20.9 Ωcm^2) は H-BDDP 印刷電極 (114 Ωcm^2) の 5 分の 1 以下であった。この結果は、O-BDDP が親水性であるために樹脂との親和性が弱く、電極表面において O-BDDP が樹脂から露出する部分が H-BDDP の場合よりも多くなるためだと考えられる。

作製したすべての電極上において CIP は 1.0 V vs. Ag/AgCl 付近に 1 つの酸化ピークのみを示した。LSV を比較した結果、水素終端 BDD (H-BDD) 薄膜電極は酸素終端 BDD (O-BDD) 薄膜電極よりも明瞭なピークを示し、検量線の傾き (H-BDD : 0.222 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)/ μM , O-BDD : 0.131 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)/ μM) が大きかった。しかし、BDDP 印刷電極においては O-BDDP 印刷電極の方が H-BDDP 印刷電極よりも明瞭なピークを示し、検量線の傾き (O-BDDP : 0.215 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)/ μM , H-BDDP : 0.110 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)/ μM) が大きく、高感度な電極であることが分かった (Fig. 2)。これは O-BDDP 印刷電極が H-BDDP 印刷電極よりも実効的な電極面積が大きいことに由来すると考えられる。また、O-BDDP 印刷電極は広い検量線の線形範囲 (1 – 30 μM) と低い検出限界 (0.588 μM) を示した。

次に、O-BDDP 印刷電極と H-BDDP 印刷電極を用いた LEV の LSV を行った。CIP と同様に O-BDDP 印刷電極の方が H-BDDP 印刷電極よりも明瞭なピークを示し、検量線の傾き (O-BDDP : 0.0876 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)/ μM , H-BDDP : 0.0690 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)/ μM) が大きく、高感度であった。

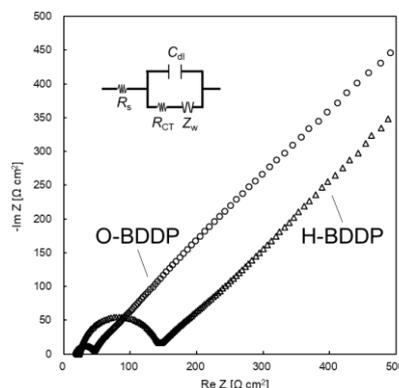


Fig. 1. O-BDDP 印刷電極と H-BDDP 印刷電極における 0.1 M HClO₄ 中 1 mM Ru(NH₃)₆Cl₃ のナイキストプロット

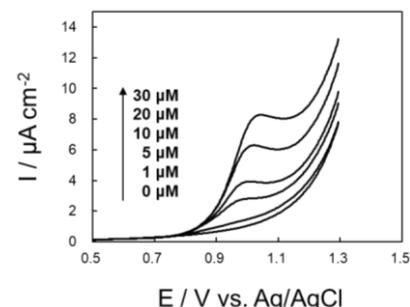


Fig. 2. O-BDDP 印刷電極における 1/15 M PBS 中 CIP の LSV (走査速度 10 mV/s)

(1) T. Kondo, K. Nakajima, T. Osasa, A. Kotsugai, I. Shitanda, Y. Hoshi, M. Itagaki, T. Aikawa, T. Tojo, and Makoto Yuasa *Chem. Lett.* **47**, 12 (2018) 1464-1467.

S 1. 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)

座長:大川 祐輔(千葉大学)

2019年9月5日(木) 14:00 ~ 15:00 D会場 (LC-11)

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。

[1D05] Mg/Co-MnO₂と α -Co(OH)₂からなるバイレイヤーアノードの酸素/塩素発生特性の解析

○岡田 拓弥¹、阿部 光³、若林 徹³、曾根 幸宏³、中山 雅晴^{1,2} (1. 山口大院創成科学、2. ブルーエネルギーセンター、3. 株式会社ナカポーテック)

14:00 ~ 14:15

[1D06] MnO₂層間に構築したシングルイオン触媒のエタノール酸化挙動

○中山 雅晴^{1,2}、丸川 竜一¹、藤本 航太郎^{1,3}、片山 祐¹、藤井 健太¹ (1. 山口大学、2. ブルーエネルギーセンター、3. 東ソー)

14:15 ~ 14:30

[1D07] CO₂電解還元のためのCu-Co電極における反応メカニズム解明

○高辻 義行¹、森本 将行¹、飯久保 智¹、春山 哲也¹ (1. 九州工業大学)

14:30 ~ 14:45

[1D08] CuxSny金属間化合物コア-Snシェル構造の合成と電気化学的CO₂還元反応(2)

○郡司 貴雄¹、落合 弘也¹、井澤 佑¹、大坂 武男¹、松本 太¹ (1. 神奈川大学)

14:45 ~ 15:00

1D05

Mg/Co-MnO₂と α -Co(OH)₂からなるバイレイヤーアノードの酸素/塩素発生特性の解析

○岡田拓弥¹, 阿部 光³, 若林 徹³, 曾根幸宏³, 中山雅晴^{1,2}
 (山口大院創成科学¹, ブルーエナジーセンター², 株式会社ナカボテック³)

Analysis of Oxygen/Chlorine Evolution Properties of Bilayer Anode Composed of Mg/Co-MnO₂ and α -Co(OH)₂
 Takuya Okada¹, Hikaru Abe³, Toru Wakabayashi³, Yukihiro Sone³, Masaharu Nakayama^{1,2}
 (Yamaguchi Univ.¹, Blue Energy Center for SGE Technology², Nakabohtec Corrosion Protecting Co., Ltd.³)

1. 目的

食塩電解で生成する水素はかつて対極(アノード)で生成する塩素の副生物であったが, 最近エネルギーキャリアとして重要性が高まっている。塩素は重要な工業製品だが, 毒性・腐食性を有するため, 海水の直接電解によって水素製造を行う場合, アノードで塩素ではなく無害な酸素を生成するプロセスが必要である。しかし, 4電子移動を含む酸素発生反応(OER)は2電子反応の塩素発生反応(CER)よりも速度論的に不利であり, 従来の工業用貴金属系アノード(IrO₂, RuO₂)を用いて塩化物イオン(Cl⁻)存在下で選択的OERを達成することは困難である。今回, 不活性電極上に α -Co(OH)₂と層間にMg²⁺をインターカレートし, 層内にCoをドーパした層状MnO₂からなるバイレイヤーフィルムを構築し, Cl⁻存在下でのOER/CER選択性を調べた。

2. 実験

0.1 M Co(NO₃)₂水溶液を-1.0 V (vs Ag/AgCl)で電解することにより, フッ素ドーパ酸化スズ(FTO)ガラス電極上に α -Co(OH)₂薄膜を被覆した。次いで, 50 mM セチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTA⁺Cl⁻), 2 mM MnSO₄および1 mM CoSO₄を含む水溶液を70°C, +1.0 Vで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MnO₂薄膜を析出させた。このときMnO₂層中のMnの一部はCoで置換(ドーパ)されている¹。この薄膜を0.5 M MgCl₂水溶液に24 h浸漬することで層間をCTA⁺からMg²⁺に交換した(Mg/Co-MnO₂/ α -Co(OH)₂と略記する)。得られた薄膜被覆電極のOER/CER特性を塩化物イオン無し(0.25 M Mg(ClO₄)₂)あるいは0.25 M MgCl₂を含む水溶液中でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により調べた。

3. 結果および考察

Fig. 1は α -Co(OH)₂(a)およびMg/Co-MnO₂/ α -Co(OH)₂(b)のCl⁻存在下(赤)/非存在下(黒)でのLSVである。点線は未修飾FTOのLSVであり, Cl⁻の有無に関わらず不活性である。 α -Co(OH)₂のみの場合, Cl⁻存在下では非存在下に比べてはるかに大きい電流が観測された。青の領域はCl⁻非存在下での応答でOERのみの電流(i_{OER})に対応する。黄色の領域はCl⁻存在下での電流から i_{OER} を差し引いたもので, これをCER電流(i_{CER})と仮定する。一方, α -Co(OH)₂上にMg/Co-MnO₂を被覆すると, i_{CER} は消失した。これはMg/Co-MnO₂層がCl⁻の拡散を抑制し, 水と酸素のみを透過した結果と理解される²。続いて, α -Co(OH)₂およびMg/Co-MnO₂/ α -Co(OH)₂を用いて印加電流10 mA/cm²で電解を行い, 所定電気量(Q)通過後の残留塩素量をヨウ素滴定法に基づいて調べた。残留塩素量からCER効率を算出し, OER効率(=100 - CER効率 [%])を決定した。Fig. 2は各通過電気量におけるOER効率をプロットしたものである。各点において, α -Co(OH)₂上に被覆したMg/Co-MnO₂がCERを劇的に抑制することが明らかになった。さらに, ターフェルプロットの解析に基づいてOER/CERメカニズムを考察した。

4. 参考文献

- (1) K. Nakagawa, M. Nakayama *et al.*, *Langmuir*, **33**, 4647 (2017).
- (2) H. Abe, M. Nakayama *et al.*, *Electrocatalysis*, **10**, 195 (2019).

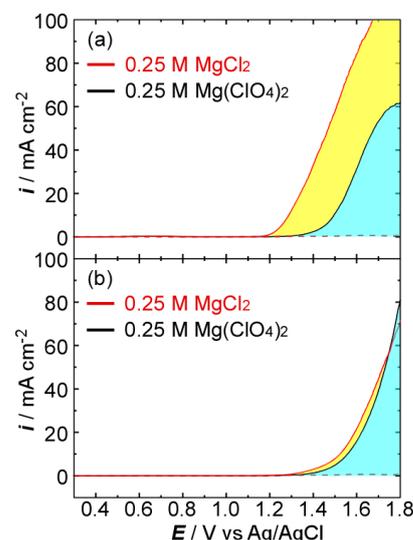


Fig. 1 LSVs of (a) α -Co(OH)₂ and (b) Mg/Co-MnO₂/ α -Co(OH)₂ films taken in 0.25 M Mg(ClO₄)₂ and 0.25 M MgCl₂ solutions at a scan rate of 1 mV/s.

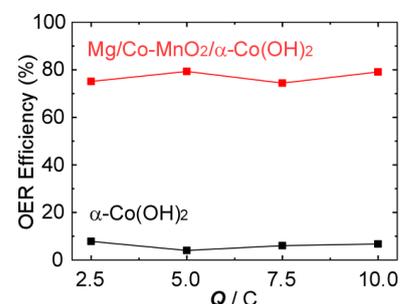


Fig. 2 Plots of OER efficiency for each amount of electrical charge consumed for the electrolysis.

残留塩素量からCER効率を算出し, OER効率(=100 - CER効率 [%])を決定した。Fig. 2は各通過電気量におけるOER効率をプロットしたものである。各点において, α -Co(OH)₂上に被覆したMg/Co-MnO₂がCERを劇的に抑制することが明らかになった。さらに, ターフェルプロットの解析に基づいてOER/CERメカニズムを考察した。

1D06

MnO₂ 層間に構築したシングルイオン触媒のエタノール酸化挙動

○中山雅晴^{1,2}, 丸川竜一¹, 藤本航太郎^{1,3}, 片山 祐¹, 藤井健太¹
 (山口大院創成科学¹, ブルーエネルギーセンター², 東ソー³)

Ethanol Oxidation Behavior of Single Ion Catalyst Constructed between MnO₂ Layers
 Masaharu Nakayama^{1,2}, Ryuichi Marukawa¹, Kotaro Fujimoto^{1,3}, Yu Katayama¹, Kenta Fujii¹
 (Yamaguchi Univ.¹, Blue Energy Center for SGE Technology², Tosoh³)

1. 目的

バルクの金属酸化物をナノサイズまで微細化すれば触媒活性が向上する。さらに究極的に微細化したものが金属錯体である。これは均一系触媒と同義である。均一系では、触媒の利用率は最大化するが、生成物の分離回収が困難という問題がある。一方、ゼオライト・クレイ等の無機多孔質材料に担持すれば、“孤立した金属錯体”を得ることができるが、これらの担体は絶縁性であるため、固定化した錯体を電気化学的に(*in situ*)で活性化することはできない。均一系触媒についても同じことが言える。我々はバインダーフリーな電気化学法により、層状 MnO₂ 薄膜を電極上に被覆させ、MnO₂ 層間に各種イオンを孤立・固定化することができる。アルカリ水溶液中、MnO₂ 層間の Co²⁺イオンは *in situ* で Co³⁺に酸化され、酸素発生反応(OER)に対して、酸化物ネットワーク中の Co よりはるかに高い質量活性を示した。OER 前後で層構造に変化が見られなかったこと、層状 MnO₂ 自身が OER 活性を示さないことから、我々は、Co イオンが MnO₂ 壁によって規定されたナノ空間で“シングルイオン触媒”として振舞うと考えた[1,2]。今回、Ni イオンを MnO₂ 層間に孤立させ、エタノール酸化反応(EOR)に適用したところ、やはり質量活性の大幅な増大が見られた[3]。

2. 実験

グラファイトロッド(GRC)電極を 50 mM テトラブチルアンモニウムクロリド(TBACl)を含む 2 mM MnSO₄ 水溶液に浸漬し、+1.0 V(vs. Ag/AgCl)で分極することで層間に TBA⁺をインターカレートした MnO₂(TBA/MnO₂)薄膜被覆電極を作製した。この電極を 0.5 M NiSO₄ 水溶液に 24 h 浸漬することで層間 TBA⁺と液相 Ni²⁺のイオン交換を行い、Ni/MnO₂ 薄膜を得た。この薄膜を 1.0 M KOH および 0.5 M K₂SO₄ 水溶液中で電位サイクルさせることにより、その電気化学挙動を調べた。EOR 特性の評価は 0.5 M エタノールを含む 1.0 M KOH 水溶液中で電位サイクルさせることにより行った。比較のため、 α -Ni(OH)₂ 薄膜を既存の方法で作製し、同様の測定を行った。電析時の通過電流量より、酸化物マトリックス(MnO₂と Ni(OH)₂)のローディング量を同じにした。

3. 結果および考察

Fig. 1a は Ni/MnO₂ 薄膜被覆 GRC 電極の KOH 水溶液中での LSV である。比較のため、K/MnO₂(ブランク)、 α -Ni(OH)₂ 電極を使って同じ実験を行った。アノードピークの電流量(影付き部分の面積)は、電気化学活性な Ni 量に相当し、この値を ICP-AES から決定したトータル Ni 量で割ったものが Ni の電気化学的利用率である。Ni/MnO₂ における Ni 利用率は 62.3% と見積もられ、 α -Ni(OH)₂ のそれ(25.6%)よりもはるかに大きいことが明らかになった。Fig. 1b は 0.5 M エタノールを含む KOH 水溶液中での CV 応答である。MnO₂ 自身は EOR に対して有意な活性をもたないため、電流密度を各薄膜内の電気化学活性な Ni 量でノルマライズした。その結果、Ni/MnO₂ の方が EOR に起因する電流が著しく大きくなった。これは層間に孤立した Ni が酸化物ネットワーク中の Ni よりも高い質量活性を有することを示す。Ni の質量活性は+0.5 V において、4.30 kA g⁻¹と見積もられた。これはバルクの α -Ni(OH)₂ (0.93 kA g⁻¹)に比べてはるかに高い値であり、層間の Ni イオンの速い電子移動と高い利用効率による効果と言える。

4. 参考文献

- (1) M. Nakayama, K. Fujimoto, T. Kobayakawa, T. Okada, *Electrochem. Commun.* **84**, 4647 (2017).
- (2) K. Fujimoto, T. Okada, M. Nakayama, *J. Phys. Chem. C* **122**, 8406 (2018).
- (3) M. Nakayama, K. Suzuki, K. Fujii, *Electrochem. Commun.* in press.

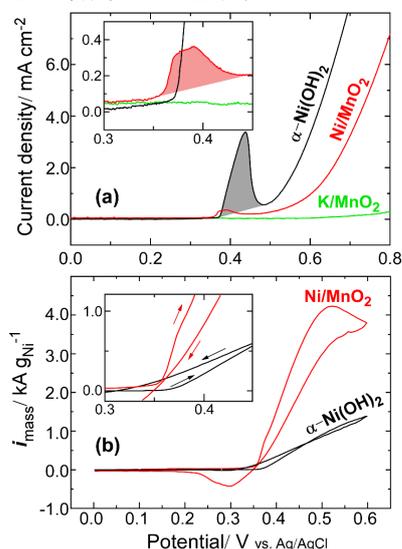


Fig. 1. LSVs at 1 mV s⁻¹ (a) and CVs at 5 mV s⁻¹ (b) of the Ni/MnO₂, K/MnO₂, and α -Ni(OH)₂ films taken in 1.0 M KOH solutions without (a) and with (b) 0.5 M EtOH.

1D07

CO₂ 電解還元 of Cu-Co 電極における反応メカニズム解明○高辻義行¹, 森本将行¹, 飯久保智¹, 春山哲也¹ (九工大¹)Elucidation of reaction mechanism about CO₂ electrochemical reduction on Cu-Co electrodes
Yoshiyuki Takatsuji,¹ Masayuki Morimoto,¹ Satoshi Iikubo¹ and Tetsuya Haruyama¹
(Kyushu Institute of Technology,¹)

1. 目的

人類が排出する温室効果ガスの大部分を CO₂ が占めるていることにより、地球温暖化を進めている物質として認識されている。そのため、世界的に CO₂ の排出量抑制および削減を各国で取り組んでいる。CO₂ は非常に安定な物質であり、別物質に変換することは難しい。しかし、還元することでギ酸 (HCOOH)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素化合物 (CH₄, C₂H₄) などの有用化合物を得ることができ、温室効果ガスの削減にとどまらず資源化が可能となる。再生可能エネルギーや余剰熱および電気エネルギーを用いて CO₂ を電気化学的に還元する研究が行われている。この場合、CO₂ の電解還元生成物を用いる電極の金属種によって異なることが報告されており、Cu は炭化水素を主生成物とするユニークな特性を持つ。これは CO₂ および、CO₂ 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と考えられている。*CO との結合エネルギーが小さい場合、一酸化炭素が主生成物となり、*CO との結合エネルギーが大きい場合、触媒サイトの被毒が起き H₂ が主反応となる。Cu は *CO との結合が強すぎず弱すぎないため、*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。我々は、*CO との結合が強い Co コバルト (Co) を Cu と組み合わせ、合金電極を調製した。その結果、Cu 電極と比べ、Cu-Co 電極では炭化水素類の中でも CH₄ を主生成物とすることが明らかとなった。本研究では、Cu-Co 電極を用いて CO₂ 電解還元を行い、その生成物選択性を実験的および計算科学的に明らかにすることを試みた。

2. 実験

Cu-Co 電極の調整

Cu 板上にピロリン酸添加めっき浴を用いて直流電流鍍金により調製した。0.5M K₄O₇P₂, 0.2M C₄H₁₂N₂O₆ に、金属濃度 (CuSO₄, CoSO₄) を 0.2 M なるよう組成比を調整した。

CO₂ 電解還元

Cu-Co 電極を作用極、Ag/AgCl を参照極、Pt を対極として、アノードとカソードのセルをイオン交換膜で隔てた三電極系 H 型セルを用いて CO₂ 電解還元を行った。CO₂ を溶存させた 0.1M KHCO₃ を電解質として、5 ml/min で CO₂ を流入させ、30 分間反応を行った。反応速度論的解析を行うため、CO₂ のパルス電解還元を、各還元電位において、反応時間を制御 (t: 10~500ms) しながら、自然電位と交互に印加した。CO₂ 電解還元生成物は、バリア放電ガスクロマトグラフィー (BID-GC) および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各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

これまでの Cu-Co 電極の表面分析の結果から、Cu の面心立方構造に 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。Cu-Co 電極を用いて -1.19 V vs.RHE の条件において CO₂ 電解還元を行うと、CH₄ 生成のファラデー効率は 45.7% に到達し、Cu 電極よりも CH₄ 生成効率が良いことが明らかとなっている。還元電位をパルス印可した場合、Cu-Co 電極で一酸化炭素の生成効率が増加したことから、CO₂ から一酸化炭素を生成する速度が速いことが考察される。そこで電極の表面モデルを作成し、計算科学で中間体の結合エネルギーを計算したところ、Cu に比べて *CO および *COH の結合エネルギーが安定化していることから、置換固溶している Co によって、中間体の安定化により CH₄ の生成経路が選択されやすくなったためであると考えられる。

1D08

Cu_xSn_y 金属間化合物コア-Sn シェル構造の合成と電気化学的 CO₂ 還元反応 (2)

○郡司 貴雄¹、落合 弘也¹、井澤 佑¹、大坂 武男¹、松本 太¹ (神奈川大¹)

Preparation of Ordered Intermetallic Cu_xSn_y core- Sn shell Structure and Its Electrochemical CO₂ Reduction (2)
Takao Gunji,¹ Yu Isawa,¹ Takeo Ohsaka,¹ Futoshi Matsumoto¹ (Kanagawa Univ.,¹)

1. 目的

温暖化効果ガスの一因である二酸化炭素(CO₂)の削減と、その有効利用は喫緊の重要課題である。電極触媒上で CO₂ を還元し有用資源に変換する手法があるが、その反応には CO₂ 分子内の強固な C=O 結合によって非常に大きなエネルギーを要することが問題となっている。近年我々の研究グループでは電極触媒上で CO₂ を高効率、高選択性で還元することができる材料として Sn を含む金属間化合物を提案している。昨年度の電気化学会第 86 回大会では Sn と Cu の金属間化合物の合成とその結晶構造および合成した金属間化合物電極触媒の電気化学的 CO₂ 還元反応に伴う選択性および触媒活性について報告した。本講演では金属間化合物 Cu_xSn_y の高い選択性が得られた要因について局所構造から考察した結果を報告する。

2. 実験

カーボンブラック(CB)担持 Cu₆Sn₅ 金属間化合物(Cu₆Sn₅/CB)の合成は、まず金属の前駆体である Cu(II)acetylacetonate 及び SnCl₂ を Ar 雰囲気下で THF 中に溶解させ、担持体であるカーボンブラック(CB)を加え 1 h 攪拌を行った。その後、還元剤である LiEt₃BH を加え、さらに 12 時間攪拌した。また同様の操作で Cu/CB 及び Sn/CB も得た。CO₂ 還元反応は合成した触媒をカーボン基板へ塗布し、定電位下(-0.2 ~ -1.2 V vs. RHE)で各電位 1 時間 CO₂ 還元反応を行った。生成した気体、液体をセル内から抽出し、それぞれガス、液体クロマトグラフィーで分析し、生成量から生成物のファラデー効率(FE)を算出した。材料のキャラクタリゼーションとして粉末 X 線回折、透過型電子顕微鏡を行った。また X 線吸収微細構造(XAFS)測定においては SPring-8 の BL01B1 で測定を行った。

3. 結果および考察

合成した金属間化合物 Cu₆Sn₅ はナノ粒子の形状でカーボン上に高分散に担持しており、XPS, XRD の結果から金属間化合物表面に Sn 酸化物が被覆している構造を有していることがわかった。Figure 1 には Sn/CB および Cu₆Sn₅/CB における電気化学的 CO₂ 還元反応によるギ酸生成に関する FE を示している。-0.25 V の場合 Sn ではギ酸の生成が 30%以下なのに対し Cu₆Sn₅ の場合では約 43%のファラデー効率が得られており、低い過電圧で反応が進行していることがわかった。また Cu₆Sn₅ 触媒上で-0.6 V におけるファラデー効率は 65.3%であり Sn 単体金属の約 1.3 倍であった。講演会ではギ酸および CO の生成率の関係や金属間化合物の表面構造、さらに Sn と金属間化合物上に形成している酸化物層の局所構造などについても報告する。

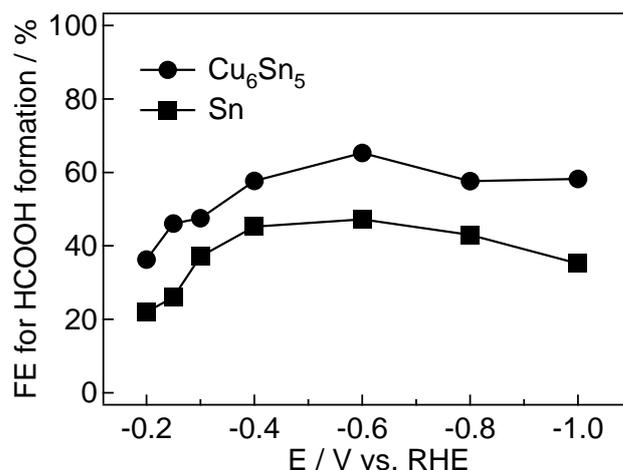


Figure 1 Sn/CB および Cu₆Sn₅/CB の CO₂ 還元反応による各電位における HCOOH 生成に関する FE

S 1. 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)

座長:中山 雅晴(山口大学)

2019年9月5日(木) 15:00 ~ 16:00 D会場 (LC-11)

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。

[1D09] メタロ超分子ポリマー薄膜の電気化学的酸化還元を利用し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、Mondal Sanjoy¹ (1. 物質・材料研究機構)

15:00 ~ 15:15

[1D10] イリジウム錯体電気化学発光素子の電荷注入バランスの改善による輝度の向上

○村上 拓也¹、青木 純¹ (1. 名古屋工業大学大学院)

15:15 ~ 15:30

[1D11] 酸化イリジウム電析反応に対する電析液組成の影響

山上 芳保¹、小島 一輝¹、田中 玲¹、○今林 慎一郎¹ (1. 芝浦工業大学)

15:30 ~ 15:45

[1D12] アントラキノンポリマー修飾ナノカーボン電極の電気化学特性

○西山 勝彦¹、山口 海生¹、新屋 絢太¹、吉本 惣一郎¹ (1. 熊本大学)

15:45 ~ 16:00

1D09

メタロ超分子ポリマー薄膜の電気化学的酸化還元を利用した エレクトロクロミックデバイス

○樋口昌芳、藤井幸男、MONDAL Sanjoy (物材機構)

Electrochromic Devices Utilizing Electrochemical Redox of Metallo-Supramolecular Polymers
Masayoshi Higuchi, Yukio Fujii, Sanjoy Mondal (NIMS)

1. 目的

エレクトロクロミックデバイスは、電気化学的酸化還元によって色が変わるデバイスであり、不揮発性の特徴を生かして調光ガラスなどの用途への利用が期待されている。我々はこれまでに、鉄などの金属イオンとビスターピリジンなどの有機配位子を錯形成させることで得られるメタロ超分子ポリマーが、可逆的な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^{1,2}。また、本ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイスの作製にも成功している³。本発表では、耐久性などのデバイス性能の向上に関する最新の成果を報告する^{4,7}。

2. 実験、結果および考察

鉄やルテニウム、オスニウムの金属塩とビス(ターピリジル)ベンゼンを錯形成させることで、メタロ超分子ポリマーを定量的に合成した。得られたポリマーは電荷移動吸収に基づき特有の色を有している。本ポリマーをスプレイコートによりITOガラス基板に製膜し、過塩素酸リチウムを含む電解質溶液中で酸化電位を印加すると、ポリマーの色が変化し、エレクトロクロミック特性を有することが確認できた。次に本ポリマーを用いて、Fig. 1に示すエレクトロクロミックデバイスを作製した。電解質層には、リチウム塩とポリメタクリル酸メチルとをプロピレンカーボネートを可塑剤として混合したゲル状物質、またはイオン液体を使用した。対極材料としては、プルシアンブルーの誘導体を使用した。作製したデバイスが、繰り返し駆動耐久性や耐熱性に優れていることを見出した。

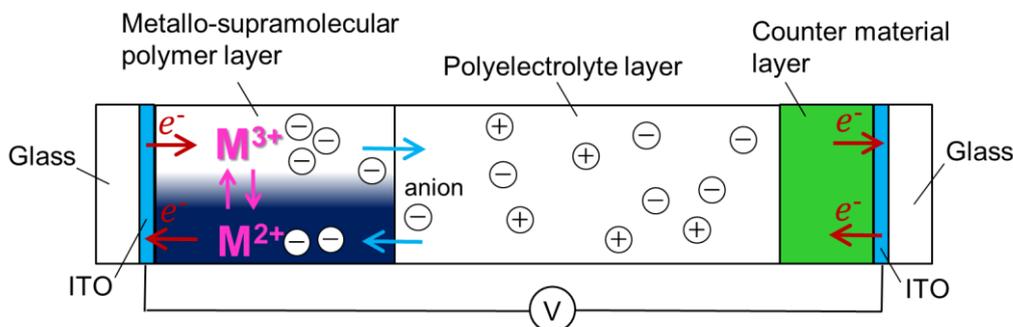


Fig. 1. An electrochromic device structure using metallo-supramolecular polymer.

3. 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) M. K. Bera, C. Chakraborty, U. Rana, M. Higuchi, *Macromol. Rapid Commun.*, 1800415(1-6) (2018).
- (5) L.-Y. Hsiao, T.-H. Chang, H.-C. Lu, Y.-C. Wang, Y.-A. Lu, K.-C. Ho, M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 7554-7562 (2019). (Selected to back cover)
- (6) S. Mondal, T. Yoshida, U. Rana, M. K. Bera, M Higuchi, *Solar Mater. Solar Cells* (2019). in press
- (7) S. Mondal, T. Yoshida, M. Higuchi, *J. Soc. Inf. Display*, (2019) accepted for publication.

1D10

イリジウム錯体電気化学発光素子の電荷注入バランスの改善による輝度の向上

○村上拓也, 青木 純 (名工大院工)

Improvement of Luminance by Balancing Charge Injection of Iridium Complex Light Emitting Electrochemical Cells
Takuya Murakami, Atsushi Aoki (Nagoya Inst. of Tech.)

1. 目的

電気化学発光素子(LEC)は、発光材料にイオン性遷移金属錯体が用いられ、電荷注入が電気二重層を介して行われるため、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。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が可能である。しかし、緑色イリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dtbbpy})(\text{TFSI})$ を用いた LEC は黄色イリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})(\text{TFSI})$ を用いた LEC と比較し、その蛍光量子収率に反して輝度が低い。本研究では、正孔および電子注入層の導入により電荷注入バランスを改善することで緑色 LEC の高輝度・高効率化を図った。

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 秒スピコートした。その上に銀(陰極)を真空加熱蒸着により 75 nm 蒸着し、標準 LEC を作製した。発光層溶液は、40 mg/mL $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dtbbpy})(\text{TFSI})$ / 脱水アセトニトリル溶液に PMMA を $\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{dtbbpy})(\text{TFSI})$ に対して質量比 6.25 wt%、イオン液体 EMIM^+TFSI を 20 wt% 添加したものをを用いた。加えて、(1)ITO と発光層の間に正孔注入層として 0.6 wt% PEDOT:PSS/水分散液を成膜した素子、(2)発光層と銀の間に電子注入層としてフッ化リチウムを真空加熱蒸着により 0.5 nm 蒸着した素子、(3)それらの両方を導入した素子の 3 種類を作製した。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、輝度・電圧について評価した。

3. 結果および考察

各素子に対する時間-輝度測定、時間-電圧測定の結果をそれぞれ Fig.1,2 に示す。各 LEC の最大輝度は、標準 LEC が $233.8 \pm 12.5 \text{ cd/m}^2$ 、(1) $311.6 \pm 14.4 \text{ cd/m}^2$ 、(2) $285.2 \pm 7.0 \text{ cd/m}^2$ 、(3) $294.8 \pm 2.4 \text{ cd/m}^2$ であった。注入層の導入により最大輝度は上昇したが、それぞれの LEC で異なる輝度の挙動を示した。PEDOT:PSS を成膜した LEC(1)(3)は、いずれも輝度が最大値に到達後急速に低下していることが分かる。これは PEDOT:PSS の成膜により正孔注入が促進されるも、逆に電子注入が律速となり再結合領域が陰極側に偏ったためと考えられる。LiF のみを蒸着した LEC(2)は他の LEC と比較して高輝度を維持しており、電子注入が促進されたことで電荷注入バランスが改善されたと考えられる。しかし LEC(2)においても輝度は時間経過で低下しており、繰り返し測定を行うと最大輝度は 6 割程度に低下する。これは素子が劣化しているためで、劣化を抑制するにはより低い電流値を印加して測定する必要がある。また、4 つの LEC の定常電圧はいずれも 3.2 V 程度で、発光層のイオン伝導度に大きな違いはなかった。これらの結果から本 LEC は電子注入が律速となっていたことが分かり、さらなる高輝度化のためには電子注入あるいは電子伝導を促進することでより発光層の中心部分で電荷再結合を起こす必要がある。

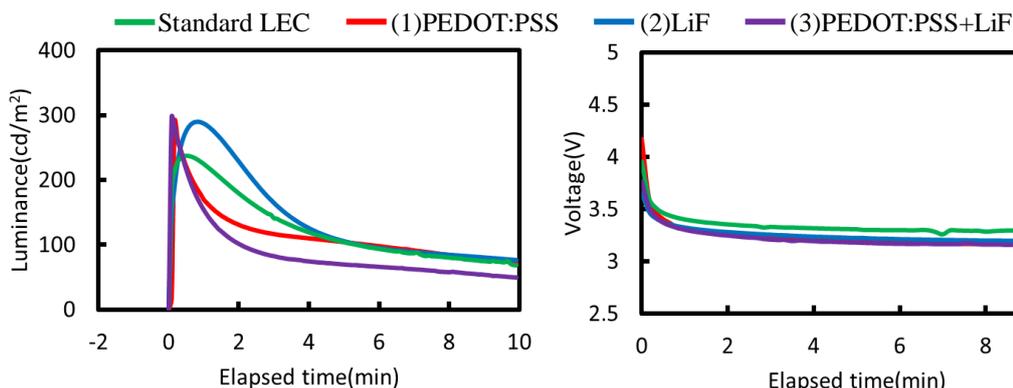


Fig.1.Plots of luminance vs. elapsed time

Fig.2.Plots of voltage vs. elapsed time

1D11

酸化イリジウム電析反応に対する電析液組成の影響

山上 芳保, 小島 一輝, 田中 玲, ○今林 慎一郎 (芝浦工大・工)

Effects of the solution composition on the electrodeposition reaction of iridium oxide

Yoshiyasu Yamaue, Kazuki Kojima, Rei Tanaka, and Shin-ichiro Imabayashi

(Department of Applied Chemistry, Shibaura Institute of Technology)

1. 目的

酸化イリジウムは酸素発生反応(OER)の過電圧が小さいため、電解用 DSA (Dimensionally Stable Anode) として利用され、人工光合成の酸素発生触媒、固体 pH 電極や神経刺激用電極としての可能性も検討されている。電解用酸化イリジウムの作製は主に焼成法によるが、電析法はより OER 活性が高い酸化イリジウムが形成できる。我々は、これまでに提案されている電析液のなかで液安定性や被膜形成性の点から最も利用されている山中液¹をベースに、酸化イリジウムの電析法について検討している。

山中は電析の活性種と反応が $[\text{Ir}(\text{COO})_2(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow \text{IrO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$ である報告しているが¹、その後の研究においてこれを支持しないデータが得られている。² 本発表では、酸化イリジウム電析液の組成が電析特性に及ぼす影響を中心に、液成分の役割について報告する。

2. 実験

紙やすり(P800)などで均一に研磨した Ti 板表面の電析部(6 mm φ)以外をマスキングした後、80°Cの 0.8 mol dm⁻³ シュウ酸水溶液に 1 時間浸漬した。次いで、Pt/Ti 板を対極、Ag|AgCl (KCl_{sat}) を参照極として、山中液またはその組成を変えた電析液中、異なる電流密度 0.05~0.40 mA cm⁻² で酸化イリジウムを電析させた。電析中の Ti 板の電位から電析電位を、蛍光 X 線測定で決定したに電析膜中の Ir 量から(電析の反応電子数を 2 と仮定して)電析の電流効率を求めた。また、目視および吸収スペクトルの経時変化から液安定性を、1 mol dm⁻³ 硫酸中の OER 時の電位安定性から OER 特性を決定した。

3. 結果および考察

図 1 に定電流電析の電流密度と電析の電位、電流効率の関係を示した。山中液(基準濃度)については、電流密度を上げると電析電位は 0.60~0.65 V でほぼ一定であるが、電流効率は大きく低下した。これは、酸化イリジウムの電析が Ir 化合物の輸送によって律速されること、0.60~0.65 V で起こる電析以外の酸化副反応が存在することを示唆する。全成分濃度を 5 倍にして Ir 化合物の供給能力を上げると、電流効率の低下が緩和されず、電析の電流密度と共に電流効率が上昇し、0.2 mA cm⁻² 以上で飽和する傾向が得られた(図 1)。同時に、0.2 mA cm⁻² 未満では電析電位が 0.6 V より低下し、低い電流効率が示すように電析が起きなくなった。以上の結果から、山中液の電析反応が Ir 化合物の供給で律速されるのみならず、0.6 V およびこれより低電位で起こる電析以外の酸化反応の影響を受けることが考えられた。これらの酸化反応について理解を深めるために、電析液組成や電析方法を変えて電析特性を測定している。

なお、全成分濃度を 5 倍にしても、液安定性や OER 特性はほとんど変化しないことがわかった。

(1) K. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 632-637 (1989).

(2) H. A. Elsen, C. F. Monson, M. Majda, *J. Electrochem. Soc.*, **156**(1), F1-F6 (2009). P. Steegstra, E. Ahlberg, *Electrochim. Acta*, **68**, 206-13 (2012).

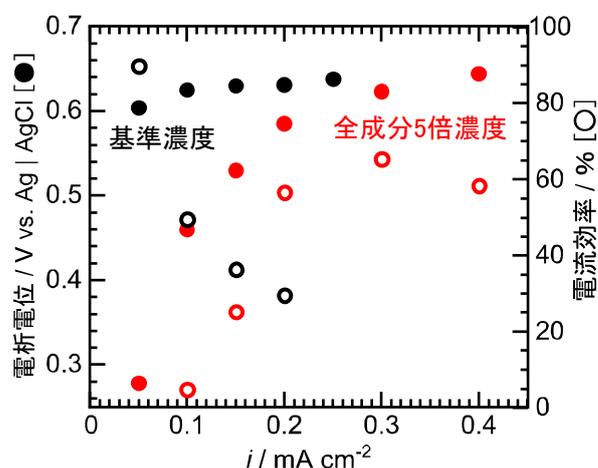


図 1 定電流電析の電位と電流効率の電流密度依存性

1D12

アントラキノンポリマー修飾ナノカーボン電極の電気化学特性

○西山 勝彦, 山口 海生, 新屋 絢太, 吉本 惣一郎 (熊本大学)

Electrochemical Properties of Nano Carbon Electrodes Modified with Anthraquinone Polymer
Katsuhiko Nishiyama, Kaisei Yamaguchi, Kenta Shinya, and Soichiro Yoshimoto (Kumamoto Univ.)

1. 目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)は二次電池と比較して高い出力密度を有し、高充放電効率、長寿命である。しかし、エネルギー密度が低いため、さらなる高容量化が必要である。¹ EDLCの電極材料としては主に大比表面積を有している活性炭などが用いられている。一方OH基を有する芳香族化合物と三級アミンを重縮合させることで真球状微粒子が調製可能であり、シリカナノ粒子に被覆されることが報告されている(Fig. 1)。² そこで、本研究では導電性の高いカーボンブラック(CB)、グラファイト、カーボンナノチューブ(CNT)等のナノカーボンにアントラキノンポリマー(AQP)を修飾し、電極材料としてEDLCへの検討を行った。

2. 実験

クリサジン(Fig. 2(a))30 mMとトリメチルシアジン(Fig. 2(b))30 mMのシクロヘキサノン溶液を各5 mL混合し、10 mLの溶液を調製した。この溶液にデンカ製CB、シグマ製グラファイト、CNT等の粉末220 mgを加え、90°Cで6時間加熱してそれぞれのナノ粒子を修飾した。反応終了後、遠心分離して粒子を取り出し減圧乾燥した。この修飾粉末を作用極とし、サイクリックボルタンメトリー(CV)、クロノクーロメトリー(CC)を行った。参照電極には銀/塩化銀電極、対極には白金プレートを用いた。支持電解質にはKCl、KOH、HClO₄を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 3に未修飾(a)とAQPを6時間修飾した場合のCNT(b)のCVを示した。AQPによって修飾した場合は未修飾と比較して非常に大きな電流が観測された。CVより容量を計算したところ未修飾の容量は1.5 μF/cm²、修飾した電極の容量は121 μF/cm²となった。修飾によって約80倍容量が向上した。容量が増加した要因としてCNTは比表面積が高いため効率的にAQPを修飾可能で、さらにキノンのレドックスが現れたためであると考えられる。Fig. 4に未修飾(a)と6時間修飾した場合のCNT(b)のCCを示した。両者を比較すると蓄えられる電荷に大きく差があることが分かる。時間に対する応答性は50%までが0.34 s、80%までが0.66 sとなった。このことから電極内部での電荷移動が速い過程と遅い過程が存在していると考えられる。本研究では新たな修飾手法を用い粒子にポリマーを修飾することでさらなる高容量のEDLCへの展開が示された。

【参考文献】

- 1) 泉 陽嵩・岡部 雄太・須田 善行・滝川 浩史・田上 英人・植 仁志・清水 一樹、電気学会論文誌 A, 2013, 113(12)
- 2) H. Noguchi, T. Liu, S. Nozato, Y. Kuwahara, M. Takafuji, S. Nagaoka, H. Ihara, *Chem. Lett.*, 2017, 46, 1466.

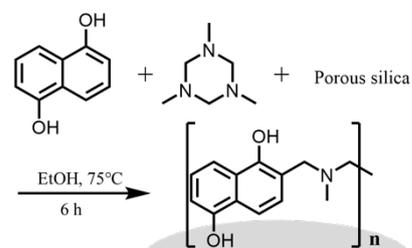


Fig. 1 Reaction scheme of polymer coated nanosilica particles.

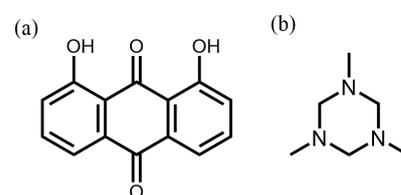
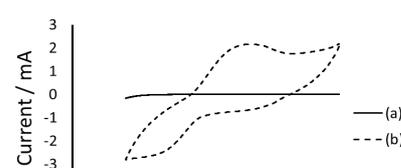
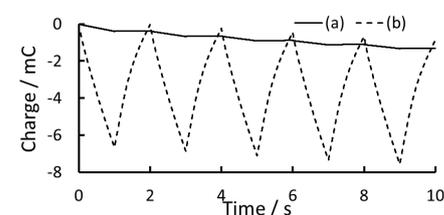


Fig. 2 Chemical structures of (a) 1,8-dihydroxyanthraquinone (Chrysazine), (b) 1,3,5-trimethylhexahydro-1,3,5-triazine (TA).

Fig. 3 CVs of (a) unmodified CNT, (b) CNT modified with AQP in 0.1 M HClO₄. Scan rate: 50 mV/s.Fig. 4 CC of (a) unmodified CNT, (b) CNT modified with AQP in 0.1 M HClO₄. Potential was applied from 1.0 V to -1.0 V. Pulse width was 1 s.

S 1. 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)

座長:今林 慎一郎(芝浦工業大学)

2019年9月5日(木) 16:00 ~ 17:15 D会場 (LC-11)

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。

[1D13] 写真化学反応を用いる白金-銀ナノ複合体の生成と電気化学的性質

○古谷 聡司¹、金澤 あゆみ¹、柴 史之¹、大川 祐輔¹ (1. 千葉大学)

16:00 ~ 16:15

[1D14] 白金ナノ電極の作成と SECM探針としての評価

○山田 弘¹、南 駿¹、安永 健治¹ (1. 防衛大学校)

16:15 ~ 16:30

[1D15] グラファイトへの銀の電気化学的インターカレーション挙動の解析

○坂本 紘一¹、岡島 武義¹、北村 房男¹ (1. 東京工業大学)

16:30 ~ 16:45

[1D16] 写真現像により得られる銀ナノフィラメントの構造制御と機能電極への応用(2)

○宮下 拓真¹、柴 史之¹、大川 祐輔¹ (1. 千葉大学)

16:45 ~ 17:00

[1D17] 固体電極活物質の電気化学挙動の多電子移動過程に基づく解釈

○北村 房男¹ (1. 東京工業大学)

17:00 ~ 17:15

1D13

写真化学反応を用いる 白金-銀ナノ複合体の生成と電気化学的性質

○古谷聡司, 金澤あゆみ, 柴史之, 大川祐輔(千葉大)

Formation of platinum-silver nanostructures
with photographic methods and their electrochemical properties
Satoshi Furuya, Ayumi Kanazawa, Fumiyouki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

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。われわれはこの AgNF 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金属ナノ構造体を作製できること、この中空ナノ構造体がフルクトースデヒドロゲナーゼ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⁾ 本研究では白金と AgNF を反応させることで、金とは異なる表面活性を持つ構造体を得ることを試みた。

2. 実験

AgBr 微結晶から写真現像法によって得られた AgNF 分散液をクエン酸と塩化白金(II)酸からなる白金析出液²⁾に加えて処理した。塩化白金(II)酸と銀の比率を変化させ、生成される構造の変化を TEM・SEM 観察により調べた。生成物を ITO 電極に固定化し、0.1 M 硝酸カリウム溶液(空気飽和)中にてサイクリックボルタメトリ(参照極:Ag/AgCl, 対極:Pt ワイヤ)を行い、白金バルク電極と比較・検討した。

3. 結果・考察

AgNF を白金析出液に加えることで、Fig. 1 (b)の TEM 像で見られるような、中が薄く、外のエッジ部が存在するといった中空化したナノ構造体が生成した。TEM-EDX および原子吸光分析により、この構造体(PtAgNS)には Ag と Pt が含まれていることを確認した。この中空化構造は AgNF に対して金析出処理を施した構造体¹⁾と形態が類似していた。

Ag:Pt = 10:1 の条件で調製した PtAgNS を固定化した電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。+0.8 V 付近の酸化電流と+0.3 V 付近の還元電流は、金属銀の酸化還元に対応する。また、-0.2 V 付近の還元電流は溶存酸素から過酸化水素への還元に対応し、+0.3 V の酸化電流はカソード掃引で生成した過酸化水素から酸素への酸化に対応すると考えられる。これらは AgNF を固定化した電極では観測されず、構造体中の白金部分でおこる反応と考えている。

バルク白金電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 3 に示す。Fig. 2 で見られた溶存酸素に由来する応答特性が確認されたが、対応する酸化電流のピークが約+0.6 V 付近に現れており、PtAgNS は通常のバルク白金と比べて電極としての特性が異なる可能性が示唆された。

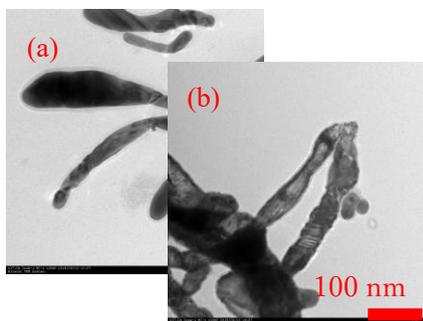


Fig. 1 白金析出処理前後の TEM 像
(a) AgNF (b) PtAgNS
(H_2PtCl_4 と Ag の物質質量 10:1 で反応)

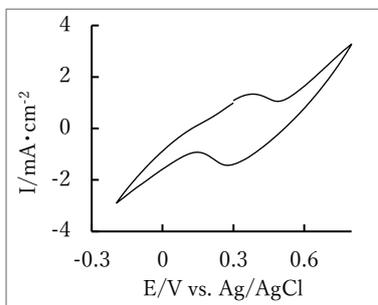


Fig. 2 PtAgNS 固定化電極の CV 図
(0.1 M KNO_3 aq, 100 mV/s)
(H_2PtCl_4 と Ag の物質質量 1:10 で反応)

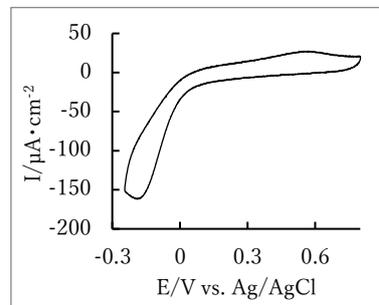


Fig. 3 バルク白金電極の CV 図
(0.1 M KNO_3 aq, 10 mV/s)

¹⁾ Y. Okawa, T. Shimada, F. Shiba, J. Electroanal. Chem. 828 (2018) 144-149.

²⁾ C. James, "The Book of Alternative Photographic Processes", 3rd ed., 2016, p. 634.

1D14

白金ナノ電極の作成と SECM 探針としての評価

○山田 弘, 南 駿, 安永 健治 (防衛大)

Fabrication and Characterization of a Pt Nanoelectrode for Scanning Electrochemical Microscopy
Hiroshi Yamada, Shun Minami and Kenji Yasunaga (National Defense Academy)

1. 目的

走査電気化学顕微鏡(SECM)において、解像度向上のため、微細な電極を再現性良く作成する必要性に迫られている。微細な電極を試料表面にできるだけ近接させるためには、電極だけでなくシール部も含めた電極全体の微細化が必要である。我々は、石英ガラスキャピラリーに多孔質の熱分解ポリジメチルシロキサンを詰め、キャピラリー内部にカーボンを析出させたのち、白金メッキによりキャピラリー先端内部に白金を析出させることでシール部も含めた電極全体径が 100nm 以下の白金電極を作成し、SECM 探針としての評価を行った。

2. 実験

外形 1.5 mm の石英管(QT150-100-7.5, Sutter 社)をプラー(P-2000, Sutter 社)により先端外径が 0.1~0.2 μm となるキャピラリーを作成した。硬化前のポリジメチルシロキサン(PDMS) (シルガード 184)をキャピラリー先端に少量吸引した後、水素雰囲気中で熱分解し、先端に多孔質の熱分解PDMS(p-PDMS)が詰まったキャピラリーを得た。キャピラリー内にブタンガスを導入した後、先端部分を加熱し、炭素を析出させた。この電極を 10.0 mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6/0.1$ M HCl 溶液内で白金メッキした。白金電極は 1.0 mM フェロセニルメチルトリメチルアンモニウム(FA^+)水溶液中でサイクリックボルタモグラム(CV)を行った。アプローチカーブ(AC)の測定は、電極をピエゾ素子駆動のステージにより走査した。

3. 結果および考察

p-PDMS カーボン電極(青線)および、白金メッキを行った電極(赤)の 1.0 mM FA^+ 溶液中で測定した CV, および測定後の電極を 45° 傾けて撮影した SEM 像(挿入図)を Fig. 1 に示す。メッキ前の CV は、 FA^+ の酸化電流にピークを有し、キャピラリー内径断面が電極と仮定した電流の 1 割以下であった。これは、カーボンが先端まで析出していないためである。白金メッキした電極では、 FA^+ の酸化電流および酸素還元電流が観測された。左の SEM 像は低加速電圧(2 kV)での 2 次電子像であり、表面形状を表している。右は高加速電圧(15 kV)での反射電子像で、表面より深い領域(~100 nm)からの電子も観測され、重い元素からの電子の発生量が多くなる。従って明るい部分は、キャピラリー内部の白金が見えており、キャピラリー先端まで析出していることがわかった。キャピラリー先端の半径は SEM 像より 60 nm であった。電極半径 60 nm, RG(電極径に対する電極全体径の比)=1 のときの FA^+ の定常電流値は 26 pA であることから、実験値と大きく矛盾しない。また、電極全体の半径 130 nm の電極を平滑な白金表面に近接させて測定した AC および使用した電極を水平に置いて撮影した SEM 像(挿入図)(15 kV, 2 次電子像)を Fig. 2 に示す。白金基板の電位を -0.1 V, ナノ白金電極の電位を 0.5 V(青線), -0.7 V(赤線)に印可し、近接させた。0.5 V での AC は、近接するにつれ正のフィードバックにより電流は増加した。-0.7 V での AC は、10 nm あたりまでは負のフィードバックにより電流は減少した。しかし、ともに 10 nm より近接したところで電流の急激な増加が観測された。これは、シール部が極めて小さいため、トンネル電流が観測可能な距離まで電極が近接できたことを意味する。

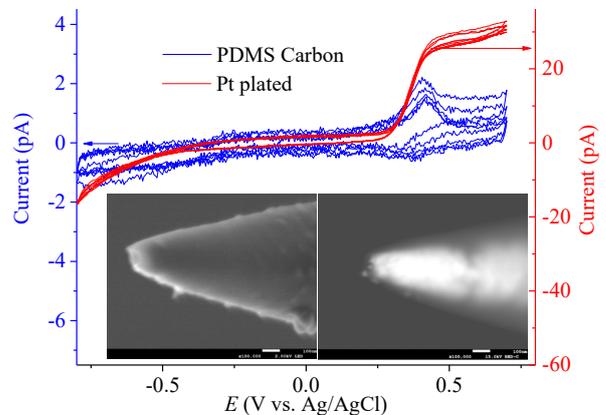


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a p-PDMS carbon (blue) and a Pt-plated (red) electrodes in a 1.0 mM $\text{FA}^+/0.14$ M NaCl solution. Inset: Secondary electron (left, 2 kV) and backscattered electron (right, 15 kV) SEM images of the Pt-plated electrode after the CV measurements. Scale bar: 100 nm.

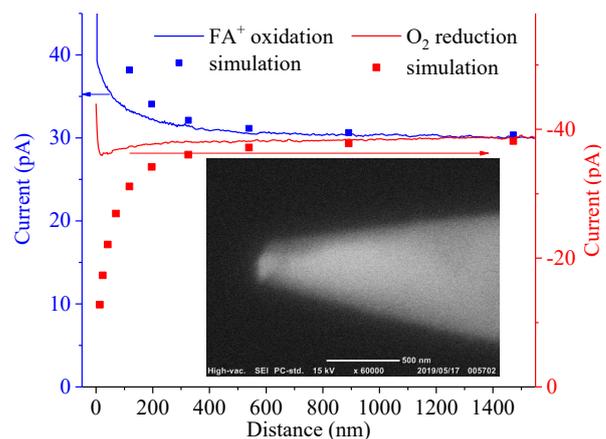


Fig. 2 Approach curves (ACs) obtained with a Pt-plated electrode at 0.5 V (blue line) and -0.7 V (red line). Inset: SEM image (secondary electron, 15 kV) of the Pt-plated electrode after the AC measurements. Scale bar: 500 nm.

1D15

グラファイトへの銀の電気化学的インターカレーション挙動の解析

○坂本紘一¹, 岡島武義¹, 北村房男¹ (東工大物質理工¹)Analysis of Electrochemical Intercalation of Silver into Graphite Layers
Koichi Sakamoto¹, Takeyoshi Okajima¹, Fusao Kitamura¹ (Tokyo Tech.¹)

1. 目的

sp₂炭素の二次元シートがスタックした構造を持つグラファイトは、その層間に様々な金属や分子がインターカレーションされることがよく知られている。この現象を活用しているデバイスとしてリチウムイオン電池の負極がある。グラファイトにLi⁺イオンが脱挿入される際には、いわゆるステージ構造を経て進行することがよく知られており、これは実験的にも捉えられているが¹、電気化学的脱挿入のメカニズムに関しては未だ不明な部分も多い。本研究では、グラファイトにインターカレーションされる金属として、電極反応がシンプルであり、水溶液中でも電気化学挙動の観測が容易な銀に着目し、グラファイト電極上における銀の析出・溶解挙動をCV法やポテンシオメトリーなどの電気化学測定法を用いて解析を行った。

2. 実験

0.1M KNO₃水溶液にAgNO₃を任意の濃度で溶解させ、溶液を調製した。作用極にはラッピングシートで機械研磨、および電気化学的前処理を行ったパイロリティック・グラファイト電極のエッジ面およびベアサル面 (PGE、PGB、*d*=3 mm、市販品)、補助電極にはPt線、参照電極にはAg|AgCl|KCl sat.を用いた。測定手順として、まず印加する電位や電流値、印加時間などの条件を様々に設定し、グラファイト電極上で銀の還元反応を起こし、挿入・析出させた。その後、電位掃引法やクロノポテンシオメトリーを用いて析出した銀を酸化溶解させ、脱着あるいは脱挿入挙動を観測した。

3. 結果および考察

Fig.1は、PGE、PGBそれぞれの電極を用いて、0.46 Vの定電位を300 s印加して銀を還元析出させた後、CV測定を行ったものである。銀のバルク溶解電位である0.52 V付近の酸化ピークとは別に、0.65 V付近のより貴な電位に新たな溶解ピークが観測された。したがってPG電極上での銀の酸化溶解では、酸化されやすさの異なる複数の状態の銀の存在が示唆された。また、0.65 V付近のピーク電流値はPGB電極の場合に比べてPGE電極では著しく大きく、PGE電極において特徴的な現象であることが分かった。

Fig.2にはPGE電極を用いて、0.46 Vの定電位印加時間を任意に変えて銀を析出させた後、CV測定を行ったものである。印加時間が長くなるにしたがって、酸化溶解のピーク電位がより貴な電位にシフトする様子が観測された。これより、銀がグラファイト層の内部に侵入し安定化するためには、一定の時間が必要であるものと考えられる。

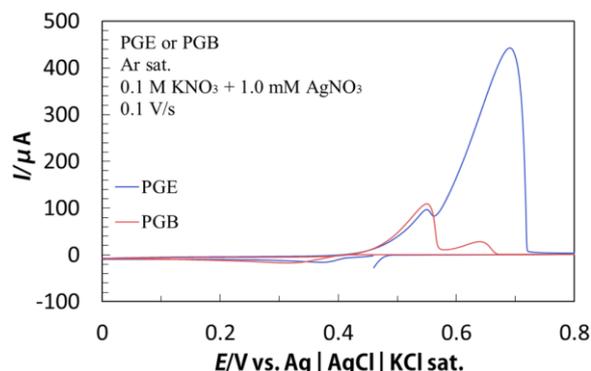


Fig. 1 CVs of PGE (blue) and PGB (red) electrodes obtained after the potential hold at 0.46 V for 300 s. Sweep rate was 0.1 V s⁻¹.

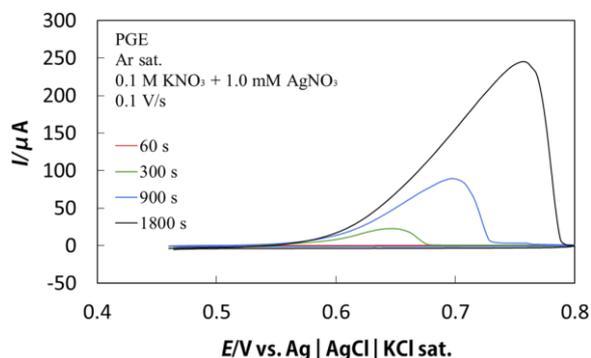


Fig. 2 CVs of PGE electrode obtained after the potential hold at 0.46 V. Retention times are shown in the figure. Sweep rate was 0.1 V s⁻¹.

(1) S. Taminato, M. Yonemura, S. Shiotani, T. Kamiyama, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, K. Mori, T. Fukunaga, Y. Onodera, T. Naka, M. Morishima, Y. Ukyo, D. S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno, *Scientific Reports* 6:28843 (2016).

1D16

写真現像により得られる銀ナノフィラメントの構造制御と機能電極への応用 (2)

○宮下拓真, 柴史之, 大川祐輔 (千葉大)

Structure control and application to functional electrode fabrication of silver nanofilament by photographic development (2)

Takuma Miyashita, Fumiyuki Shiba, and Yusuke Okawa (Chiba Univ.)

1. 緒言

ハロゲン化銀微粒子を用いる銀塩写真乳剤を現像することにより銀ナノフィラメント(AgNF)が再現的に生成できることが知られている。われわれは、この原理を用いて基板電極上に AgNF を直接生成する方法¹⁾や AgNF の直接電子移動型酵素電極への応用²⁾を報告してきた。前報³⁾では、ハロゲン種の異なる AgI, AgBr, AgCl に対して現像処理を行うことで、AgNF の構造にバリエーションをもたせることができ、ある程度構造を制御できることを報告した。現像主薬としてメトールとヒドロキノンを用いた(MQ)系では、AgI では均一なフィラメント構造、AgBr では不均一なフィラメント構造と粒状構造が混在した構造、AgCl では粒状の構造となった。

本報では、この AgNF の構造制御因子の一つとして、現像速度に着目し、現像時の抑制効果や促進効果などを中心に検討した。

2. 実験

現像抑制剤と現像促進剤が含まれている現像液処方をベースに、現像主薬としてフェニドンとヒドロキノンを用いた系において、現像抑制剤や現像促進剤の添加量の効果を検討した。AgNF の作成手順は以下のように行った。2 ステップ目のハロゲン化処理は、前報³⁾では電気化学的手法を行っていたが、本報では化学的手法に変更して行った。

(1)銀析出処理：AgBr を KSCN で錯体化した 30 mmol/L Ag-thiocyanate 錯体溶液を用い、定電位電解(-1.0 V vs Ag/AgCl, 90 s)することで Carbon Paper(CP)電極上に金属銀を析出した。

(2)ハロゲン化処理：0.25 mol/L KBr 溶液に酸化剤として $K_3[Fe(CN)_6]$ を添加した溶液に上記の CP 電極を浸漬し、析出銀を AgBr に変換した(25°C, 10 min, 攪拌)。

(3)現像処理：AgBr を析出した CP 電極を下記の条件の現像液に浸漬し AgNF に変換した(25°C, 1 h, 攪拌)。

(A)現像抑制剤(ベンゾトリアゾール)添加あり, (B)現像抑制剤添加なし,

(C)現像抑制剤添加なし, 現像促進剤(NaOH)添加量 1/4

3. 結果および考察

Fig. 1 (A)~(C)に各現像条件で得られた AgNF の SEM 像を示す。条件(A)では、MQ 系で AgI を現像したときと類似の均一なフィラメント構造になった。これは現像抑制剤により現像速度が十分に低下したことで、AgBr 系に比べ現像速度の遅い AgI 系と似た成長が起こったためだと考えられる。次に現像抑制剤を添加していない条件(B)では、MQ 系で AgCl を現像したときのように粒状の構造が集合したような形態が確認できた。これは抑制効果がなくなり現像速度が上がったことで、現像速度の速い AgCl 系と似た成長が起こったためだと考えられる。現像促進剤の添加量を 1/4 にした条件(C)では、一部にフィラメント構造が確認できた。これは(B)よりも現像速度が低下したことで、部分的に(A)のような成長に起こったためだと考えられる。このように現像速度が構造を決定する要因であることが示唆された。

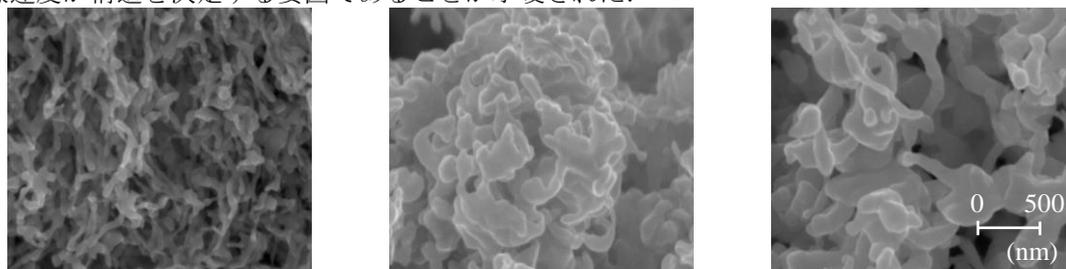


Fig. 1 左から条件(A), (B), (C)の現像で得られた AgNF

1) Y. Okawa, S. Saito, F. Shiba, Chem. Lett. **2019**, 48, 274–276.

2) Y. Okawa, T. Shimada, F. Shiba, J. Electroanal. Chem. **2018**, 828, 144–149.

3) 宮下, 柴, 大川, 日写. **2019**, 82, 131.

1D17

固体電極活物質の電気化学挙動の多電子移動過程に基づく解釈

○北村房男¹ (東工大物質理工¹)Interpretation of Electrochemical Reaction of Solid Electroactive Materials based on Multi-electron Transfer Process
Fusao Kitamura¹ (Tokyo Tech.¹)

1. 目的

近年、リチウムイオン電池をはじめ、固体の電極活物質を利用するデバイスの開発が盛んにおこなわれている。これらは活物質自身の電極反応にともない、対イオンの挿入・脱挿入が起こることを利用したものであるが、それらの充放電曲線では、活性サイトにおける実際の反応電子数に基づいた Nernst 応答では説明の難しい、極めて平坦な曲線が得られる。これは通常、二相共存反応として Gibbs の相律に基づいて説明がなされることが多いが¹、定量的に取り扱われている例は少ない。また、活物質のサイクリックボルタモグラム (CV) を測定すると、ピーク形状が非常にシャープなものや、逆に非常にブロードなものも得られる。従来、CV の理論的取り扱いでは活性サイト間での相互作用を考慮したものが提案されているが²、CV のピーク形状を十分に再現できているとは言い難い。本研究ではこれらとは異なり、固体活物質の電極反応に対し、多電子移動過程に基づいた解釈を試みた。溶液中にレドックス種が単体で存在し、それらが電極まで拡散してきて反応する系とは異なり、固体内のレドックスサイトは結晶中でその位置が固定されている。微視的に見れば、確かに個々のサイトで電子移動反応が起こっているわけであるが、それらが独立してではなく、ある単位でまとまって協奏的に反応すると考えると、多電子移動過程と捉えることもできる。こうした視点から本発表では、多電子移動過程の平衡電位-濃度曲線、可逆・準可逆過程の CV 挙動について考察した結果を報告する。

2. 方法

ある厚さをもった固体活物質相が不活性平板電極 (集電体) と接触しているモデルを想定し、多電子移動過程の CV シミュレーションを有限差分法によりおこなった。この際、電子移動反応は集電体と活物質の界面でのみ起こり、固体活物質内に固定されているレドックスサイト間での電子移動 (電子ホッピング) は電子拡散係数で評価した。また、対イオンの移動は反応に追従するものと仮定した。実験値との比較では、既報³の全固体電池系におけるコバルト酸リチウム (LiCoO₂) 正極の CV を用いた。

3. 結果および考察

一電子移動過程 ($n=1$) のときにくらべて、反応電子数 n が大きくなるにつれて Nernst 平衡電位は酸化体・還元体の濃度比に対する依存性が小さくなり、極端に大きな n 値ではほぼ一定の値をとるよう見える。これは、実際の電池の充放電曲線でみられる電位の平坦性をよく再現している。一方 CV のシミュレーションでは、同じ反応速度定数および電子拡散係数で比較すると、 n 値が大きくなるにつれてピーク形状がシャープとなり、相互作用パラメータを用いずとも n 値を調節するだけで実測の LiCoO₂ の CV 形状を良好に再現することができた (Fig.1)。

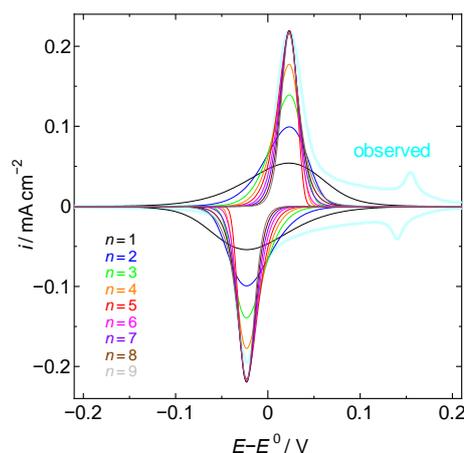


Fig.1 Simulated cyclic voltammograms for solid electroactive materials of finite thickness ($d=25 \mu\text{m}$) contacted with an inert electron conductor. Sweep rate is 0.01 mVs^{-1} .

- (1) T. Abe, *Rev. Polarography* **59**, 69 (2013).
- (2) M.D. Levi and D. Aurbach, *Electrochim. Acta* **45**, 167 (1999).
- (3) 調, 北村, 山田, 鈴木, 平山, 菅野, 2018年電気化学秋季大会講演要旨集 2N03.

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)

座長:中村 将志(千葉大学)

2019年9月5日(木) 09:00 ~ 10:00 E会場 (LC-17)

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。

[1E01] レドックス活性分子内包ミセル型カプセルの水溶液中における電気化学挙動と安定性の評価

村岡 智子¹、竹田 梨乃¹、織口 咲¹、吉沢 道人²、○吉本 惣一郎¹ (1. 熊本大学、2. 東京工業大学)
09:00 ~ 09:15

[1E02] ツビッターイオン基を持つナノ構造分子膜の表面構造・機能解析

○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)
09:15 ~ 09:30

[1E03] Development of EC-TERS towards spatial spectroscopy of electrochemical interfaces

○HONG M I S U N¹、横田 泰之¹、早澤 紀彦¹、數間 恵弥子¹、金 有洙¹ (1. 理化学研究所)
09:30 ~ 09:45

[1E04] 大気中探針増強ラマン分光測定における増強効果失活過程の実験的検証

○横田 泰之¹、早澤 紀彦¹、楊 波¹、數間 恵美子¹、Francesca Catalan¹、金 有洙¹ (1. 理化学研究所)
09:45 ~ 10:00

1E01

レドックス活性分子内包ミセル型カプセルの水溶液中における電気化学挙動と安定性の評価

村岡智子¹, 竹田梨乃¹, 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)

Electrochemical Characterization and Stability of Micelle Capsules Containing Redox-active Molecules in Aqueous Solutions

T. Muraoka¹, R. Takeda¹, S. Origuchi¹, M. Yoshizawa², S. Yoshimoto¹
(Kumamoto Univ.¹ TokyoTech²)

1. 目的 アントラセン環を持つ V 字型の両親媒性分子 (Fig. 1)¹ は水中でミセルを形成することで難溶性の化合物の水溶化を可能とし, 最近我々は種々の多環芳香族炭化水素 (ナノグラフェン) の水溶化により硫酸水溶液中から電極基板上へ高配向単分子膜の形成に成功した². そこで本研究では, ミセル型カプセルの酸性溶液中での安定性を理解するために, 電気化学的に酸化還元可能なペンタセンキノン (PQ) に着目し, ミセル型カプセルに取り込まれた PQ の電気化学的な応答, および電極表面における吸着状態を検討した。

2. 実験 V 字型両親媒性分子 **1** と PQ 分子をメノウ乳鉢上で 2 : 1 の割合で磨り潰し (グラインディング), 水に溶解した後に UV-vis 測定により内包を確認した。PQ を内包したミセルカプセルが溶存した 0.1 M H₂SO₄ 中あるいは 0.1 M HClO₄ 中でサイクリックボルタンメトリー (CV) により電極表面の電気化学的性質の検討をおこなった。電極電位は銀/塩化銀電極を基準とした。さらに, 原子間力顕微鏡 (AFM) および電気化学走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM) を用いて吸着状態を観察した。

3. 結果および考察 グラインディング後, 超純水へ溶解した水溶液の UV-Vis スペクトルから, 空ミセル型カプセルに特徴的な 300~400 nm に観測される4つの吸収ピークと比較して PQ を内包したミセル型カプセルは 280~320 nm および 420 nm 付近に新しい吸収帯が出現し, PQ がミセル型カプセルに内包されたことを示唆した。一方, 0.1 M H₂SO₄ および 0.1 M HClO₄ に溶存させて CV を行ったところ, 0.5 V 付近に一對の明瞭なレドックスが観測された。PQ は H₂SO₄ や HClO₄ には不溶であり, 得られたレドックスはミセルカプセルに内包された PQ のレドックス電流と考えられる。このレドックス電流は掃引速度の平方根に比例し, 拡散律速であった。しかし, HClO₄ 中では時間経過と共に電流値が減少し, PQ がカプセルから溶出した可能性が示唆された。アニオンの効果を調べるために 0.1 M HClO₄ 中にて同様に時間経過に伴う吸収帯の変化を追跡した。0.1 M HClO₄ 中では 0.1 M H₂SO₄ 中比べてより早い時間で PQ に由来する吸収の減少が観測され, ジコロニレンなどのナノグラフェン同様, アニオン種がミセルカプセルの安定性に影響を及ぼしていることが明らかとなった。さらに 0.1 M H₂SO₄ 中および 0.1 M HClO₄ 中でマイカ上に吸着した PQ 内包したミセルカプセルの液中 AFM 観察をおこなったところ, 時間経過と共に基板上にひも状の構造体が観察された (Fig. 2)。これはミセルを構成している **1** が再配列して 1 次元の構造体を形成したことを示唆しており, 酸性溶液中で **1** の組み替えが生じていることを示していると考えられる。現在, STM による PQ の吸着構造解析も検討中である。

【参考文献】

- (1) K. Kondo, M. Yoshizawa *et al.* *Chem.-Eur. J.*, **2015**, *21*, 12741. & *Chem.-Eur. J.*, **2017**, *23*, 16710 (Minireview).
- (2) Origuchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15481–15485.

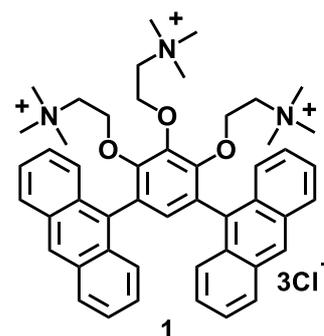


Fig. 1 Chemical structure of bent polyaromatic amphiphiles **1**.

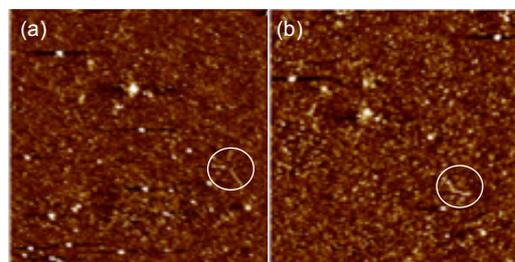


Fig. 2 Time-dependent AFM images of (**1**)_n in 0.1 M H₂SO₄. Image (b) was recorded in 90 min after image (a) was obtained.

1E02

ツビッターイオン基を持つナノ構造分子膜の表面構造・機能解析

○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 Structures and Functions of Zwitterionic Molecules Adsorbed on Single-Crystal Electrodes.
Takahiro Sawaguchi,^{*1} Shigeru Kurosawa,¹ and Mutsuo Tanaka² (AIST,¹ Saitama Inst. of Tech.²)

1. 目的

表面に特定の機能を付与する表面修飾材料の開発は、タンパク質の非特異吸着の抑制など、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、末端あるいは側鎖にスルホベタイン(SB)基あるいはホスホリルコリン(PC)基等のツビッターイオン基を持つアルカンチオール分子⁽¹⁻³⁾、及び、水溶性ポリマー^(4,5)が Au(111)あるいは Pt(111)電極上に形成するナノ構造分子膜の構造及び機能について、電気化学 STM(EC-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 SB 基あるいは PC 基を導入し鎖長の異なるアルカンチオール(SHC₁₂SB, HSC₁₂PC)、及び、SB 基を側鎖に導入した水溶性ポリマー(C3SB, mw. 80000)を合成して用いた。Au および Pt 単結晶は、金属線を水素・酸素炎中で溶融・結晶化して作製した。EC-STM 観察では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(111)カット試料を用いた。これら Au および Pt 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、0.1mM チオール水溶液あるいは水溶性ポリマー溶液に浸漬してナノ構造分子膜を形成させた。電極は水洗した後、0.1M HClO₄ 溶液に導入し、EC-STM 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および膜特性評価を行った。

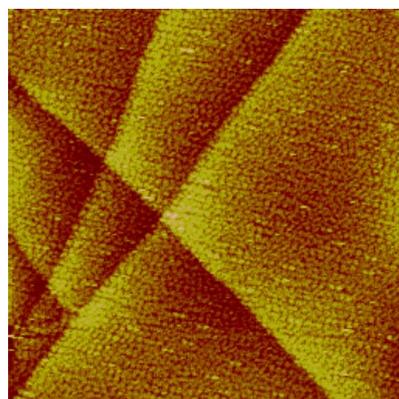


Fig.1 0.1M HClO₄ 中、Au(111)/C3SB ナノ構造分子膜の EC-STM 像(200nm x 200nm). 電極電位: 0.7 V vs. SCE. トンネル電流: 0.5 nA.

3. 結果および考察

0.1M HClO₄ 溶液中、末端 SB 基をもつ SHC₁₂SB 膜の Au(111) 電極上での EC-STM によるその場観察では、SHC₁₂SB 分子が $\sqrt{3}$ 方向に配列した単分子層が観測される。PC 基をもつ HSC₁₂PC 膜においても $\sqrt{3}$ 方向への分子配列が観測され、SB 基及び PC 基はアニオン種の異なるツビッターイオン型のナノ構造分子膜であるが、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分かっている。電気化学的な Au-S 結合の還元脱離反応から見積もられる表面濃度(Γ)は、SHC₁₂SB 膜及び HSC₁₂PC 膜ともに 5.5×10^{-10} mol/cm² 程度であり、EC-STM 観察で見られた分子配列構造の類似性と一致している。一方、0.1M HClO₄ 溶液中、Pt(111)電極上に吸着した SB 側鎖を持つ水溶性ポリマー(C3SB)の EC-STM 像を Fig. 1 に示した。C3SB ポリマーは Pt(111)テラス一面に吸着し、積層した構造は見られないことから、概ね単分子レベルの吸着層を形成していることが分かった。SHC₁₂SB 単分子膜では親水的な SB 基のかさ高さが分子配向・分子配列に影響しており、C3SB ポリマー吸着膜でも SB 側鎖が表面構造に同様の影響を及ぼしているものと考えられる。SB 基が吸着構造に及ぼす効果を SHC₁₂SB 単分子膜と比較しながら、さらに検討を行っている。

【文献】 (1) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Sato, K. Yoshioka, O. Niwa, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 4092 (2009). (2) 澤口隆博, 田中睦生, *Electrochemistry*, **83**, 106 (2015). (3) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Hirata, O. Niwa, K. Tawa, C. Kuraoka, *J. Colloid and Interface Sci.*, **497**, 309 (2017). (4) M. Tanaka, Y. Hirata, T. Sawaguchi, S. Kurosawa, *Arkivoc*, **2018 ii**, 330 (2018). (5) M. Tanaka, T. Ogawa, Y. Hirata, T. Sawaguchi, S. Kurosawa, *Sensors and Materials*, **31**, 33 (2019).

1E03

Development of EC-TERS towards spatial spectroscopy of electrochemical interfaces

○Misun Hong¹, 横田泰之¹, 早澤紀彦¹, 數間恵弥子¹, 金有洙¹ (理研¹)

Development of EC-TERS towards spatial spectroscopy of electrochemical interfaces
Misun Hong,¹ Yasuyuki Yokota,¹ Norihiko Hayazawa,¹ Emiko Kazuma,¹ and Yousoo Kim¹ (RIKEN¹)

1. 目的

Surface-sensitive spectroscopies have been introduced in conjunction with electrochemical analyses to investigate interfacial phenomena in electrochemistry. Among them, tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) based on scanning probe microscopy has been highlighted, which provides local chemical information with high spatial resolution by virtue of the sharp plasmonic tips.¹ This spectroelectrochemical technique (EC-TERS) can resolve spatial heterogeneity of the interfacial processes, nonetheless, it has been still challenging to obtain microscopic images and corresponding TERS simultaneously. Herein, we present our progress on optimization of the EC-TERS components, especially the plasmonic tips, for imaging of the interface morphologies and obtaining Raman spectra at the same time.

2. 実験

We used working electrode (WE) of self-assembled monolayer of benzenethiol (BT) on Au(111) as a standard sample for EC-TERS as multiple groups have reported.^{2,3} Clean surface of Au(111) single crystal was prepared by flame annealing, following by soaking in ethanolic solution of 1 mM benzenethiol (BT). After thorough rinsing with pure ethanol, the Au(111) with BT SAM was immediately mounted into the EC-TERS cell, which was further composed of two Au wires as counter and reference electrodes and 0.1 M HClO₄(aq) as an electrolyte. The EC-TERS cell with one side of optically transparent glass allows access of excitation laser and collection of Raman scattered light. Au tips that were fabricated by electrochemical etching⁴ were used as a plasmonic tip for scanning tunneling microscopy (STM) imaging and TERS after coating with Paraffin wax.³

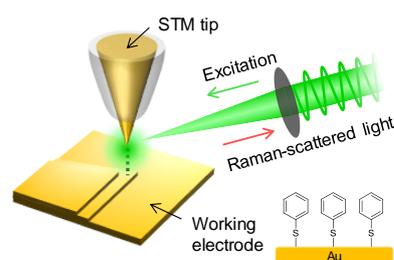


Fig. 1 Scheme of EC-TERS configuration

3. 結果および考察

Considering trade-off between mechanical stability and Raman-scattering enhancement, the Au tips with appropriate aspect ratio can provide both STM imaging and TERS activity. While raster scanning such tips over the electrode surface, TERS spectra are acquired (Fig. 2). Beforehand, the laser was gradually intensified from 0.1 mW to 0.5 mW to prevent the Au tips from exposing to abrupt changes.⁵ The simultaneously obtained images and spectra depict vibrational fingerprints of the BT SAM at certain area of the electrode (arrows in Fig. 2). Unlike single-point measurements, this EC-TERS under simultaneous scanning has not been reported yet. In this presentation, we will discuss about the optimal conditions of EC-TERS towards spatial spectroscopy, moreover, the effects of electrochemical treatments of the Au tip on TERS activity and durability.

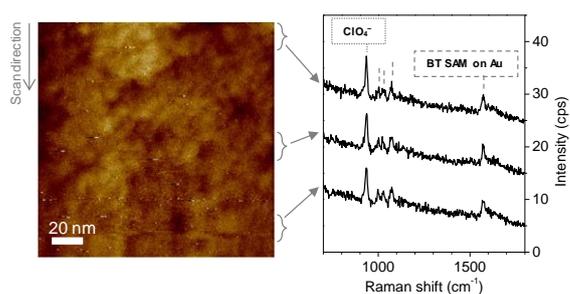


Fig. 2 STM image (left) of BT SAM on Au(111) in 0.1 M HClO₄ ($E_{WE} = -200$ mV vs. Au, $E_{tip} = -100$ mV, $I_{tunneling} = 0.4$ nA) and corresponding TERS spectra (right) (excitation laser of 633 nm and 0.5 mW, exposure time of 30 s).

- (1) X. Wang, S.-C. Huang, T.-X. Huang, H.-S. Su, J.-H. Zhong, M.-H. Li, B. Ren, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4020 (2017).
- (2) C. Blum, L. Opilik, J. M. Atkin, K. Braun, S. B. Kämmer, et al., *J. Raman Spectrosc.* **45**, 22 (2014).
- (3) Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, F. C. I. Catalan, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **123**, 2953 (2019).
- (4) B. Yang, E. Kazuma, Y. Yokota, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **122**, 16950 (2018).
- (5) S. Hu, B.-J. Liu, J.-M. Feng, C. Zong, K.-Q. Lin, X. Wang, D.-Y. Wu, B. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 13680 (2018).

1E04

大気中探針増強ラマン分光測定における増強効果失活過程の実験的検証

○横田泰之, 早澤紀彦, 楊波, 數間恵弥子, Francesca Celine I. Catalan, 金有洙 (理研)

Experimental Verification of Deactivation Process in Atmospheric Tip-Enhanced Raman Spectroscopy
Yasuyuki Yokota, Norihiko Hayazawa, Bo Yang, Emiko Kazuma, Francesca Celine Catalan, and Yousoo Kim (RIKEN)

1. 目的

近年, 電極界面で起こる電気化学反応の詳細を分子スケールで明らかにする解析ツールの開発が強く求められている. 電気化学探針増強ラマン分光(EC-TERS)は, 高分解能観察が可能な電気化学走査プローブ顕微鏡(EC-SPM)で表面観察を行いながら, 探針直下のラマン分光測定を行うことが原理的に可能であり, 世界中で開発が進められている¹⁻⁴. しかしながら, 試料に経時変化が無い場合であってもしばしば信号強度が減少してしまうため, 本来のポテンシャルを発揮できていないのが現状である. 本研究では, 大気中の TERS 測定において信号強度が減少する理由について実験的に検証を行ったので報告する.

2. 実験

大気中 TERS 計測は, 市販の STM 装置(NanoScope V, Bruker 製)とラマン光学系を組み合わせたシステムを利用した⁴. TERS 計測用 Au 探針は文献を参考に独自の改良を加えて作製し⁵, 計測前後に電子顕微鏡(SEM)を用いて形状観察を行った. 試料は, ターフェニルチオールを吸着させた Au(111)基板を用いた(Fig. 1).

3. 結果および考察

Fig. 1a に, 785 nm のレーザー照射下で Au 探針を用いて取得したターフェニルチオール単分子膜の大気中 STM 像を示す. 高く観測された領域は, 分子吸着時に形成する Au 原子一層分高いアイランドであることが分かっている⁶. 単分子膜のドメインバウンダリーが鮮明に可視化されていることから, 探針先端は比較的鋭い状態であることが推測される. STM スキャンを行いながら, 領域ごとの平均的な TERS スペクトルを取得した結果を Fig. 1b に示す. ピーク強度やピークごとの相対強度が変化しているが, スキャン範囲を狭くすると変化しなくなることから, 領域依存性を検出していると考えている. 発表では, トンネル電流値やレーザー波長等を変えて Fig. 1 と同様の測定を行った結果を示し, TERS 測定が不安定になる条件について考察する. また, 測定前後の SEM 像及び STM 像を基に, Au 探針の形状と TERS 強度の関係についても検討を加える.

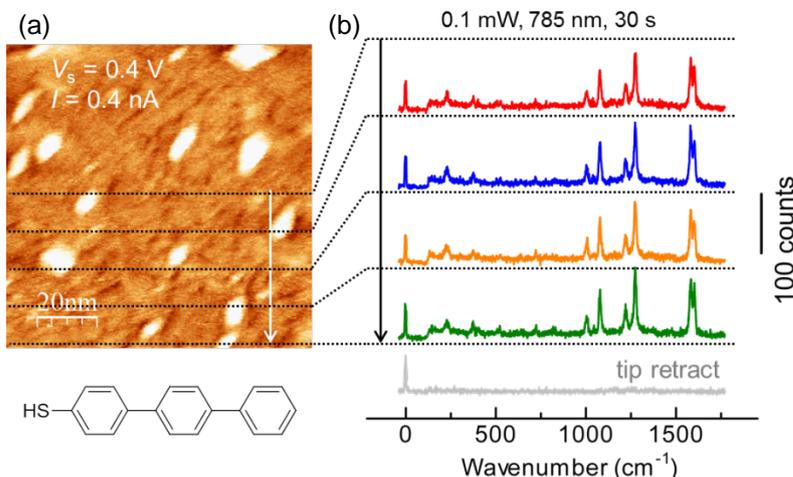


Fig. 1. (a) STM image ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) of terphenylthiol monolayers on Au(111). Protrusions are Au islands spontaneously formed upon the adsorption of the molecules. Molecular structure is shown in the bottom. (b) Simultaneously obtained TERS spectra. The bottom spectrum was taken after the tip retraction by $\sim 200 \text{ nm}$.

- (1) Z.-C. Zeng, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11928 (2015).
- (2) D. Kourouski, M. Mattei, R. P. van Duyne, *Nano Lett.* **15**, 7956 (2015).
- (3) N. Martín Sabanés, T. Ohto, D. Andrienko, Y. Nagata, K. F. Domke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 9796 (2017).
- (4) Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, F. C. I. Catalan, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **123**, 2953 (2019).
- (5) B. Yang, E. Kazuma, Y. Yokota, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **122**, 16950 (2018).
- (6) W. Azzam, A. Bashir, M. Ebqa' ai, H. Almalki, N. Al-Refaie, *J. Phys. Chem. C* **120**, 17308 (2016).

S11. 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)

座長: 澤口 隆博(産業技術総合研究所)

2019年9月5日(木) 10:00 ~ 11:00 E会場 (LC-17)

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。

[1E05] ドデシル硫酸イオン共存下における Au電極上へキサデカン微小滴の電位応答挙動: ATR-SEIRAS測定

○諸岡 哲朗¹、相樂 隆正¹ (1. 長崎大院工)

10:00 ~ 10:15

[1E06] 電極界面近傍における溶媒和イオン液体からの Li⁺脱離挙動の観測

○松本 晃輔¹、池田 勝佳¹、本林 健太¹ (1. 名古屋工業大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[1E07] 長距離伝搬型表面プラズモンモードを用いた白金表面の増強ラマン観察

○池ヶ谷 颯馬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

[1E08] 多結晶ホウ素ドーパダイヤモンド電極上におけるドーパミン酸化還元反応中の *in situ* IR

○細田 凌¹、鴨志田 尚輝²、星 永宏¹、栄長 泰明²、中村 将志¹ (1. 千葉大学、2. 慶應義塾大学)

10:45 ~ 11:00

1E05

ドデシル硫酸イオン共存下における Au 電極上へキサデカン微小滴の電位応答挙動:
ATR-SEIRAS 測定

○諸岡 哲朗, 相樂 隆正 (長崎大院工)

Dynamics of Coexistent Hexadecane and Dodecylsulfate at a Au Electrode: An ATR-SEIRAS Study
Tetsuro Morooka, Takamasa Sagara (Graduate School of Engineering, Nagasaki Univ.)

1. 目的

電位制御した固液界面で、有機分子は様々な動的挙動や自己組織化を示す。これは界面エネルギーが電位に依存することによる。例えば、75 μL から数 pL のヘキサデカン(HD)液滴は水銀電極や Au(1 1 1)電極表面上で電位に依存して接触角を変化させる[1,2]。また、アニオン性界面活性剤であるドデシル硫酸イオン(DS⁻)は、Au(1 1 1)電極上で自己集合し、電位に依存してヘミミセル構造と二分子膜を形成する[3]。これら多彩な動的挙動は、電位による有機分子膜の精密な分子レベル制御に繋がるため、その制御因子の理解は重要である。

それぞれ特徴的な電位応答挙動を示す油相と界面活性剤が一つの電極表面上で共存した時、油/水界面、電極/水界面の界面エネルギーが変化するため、協同的な電位応答挙動が新たに見出されることが期待できる。我々は、1分子層相当量の HD を修飾した Au(1 1 1)電極の微分容量が DS⁻の共存によって著しく低下する特徴的な電位領域を見出した。この現象を解明するため、本研究では HD と DS⁻が Au 電極上で共存した時の電位応答挙動を精査した。

2. 実験

Au(1 1 1)単結晶電極あるいは Si プリズム表面に無電解めっきで作製した金薄膜 (Au/Si)に HD 微小滴を載せ、50 mM KClO₄ 水溶液及びこれに 0.5 mM ドデシル硫酸ナトリウム(SDS) を加えた溶液に接触させた。参照極に Ag/AgCl (sat-KCl)電極を用いて、Ar ガス雰囲気下で電気化学測定とともに、接触角測定、蛍光顕微測定、全反射表面増強赤外反射吸収分光測定(ATR-SEIRAS, Fig. 1)を *in situ* に行なった。

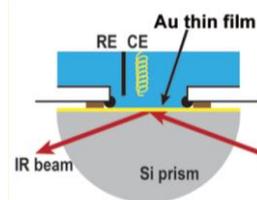


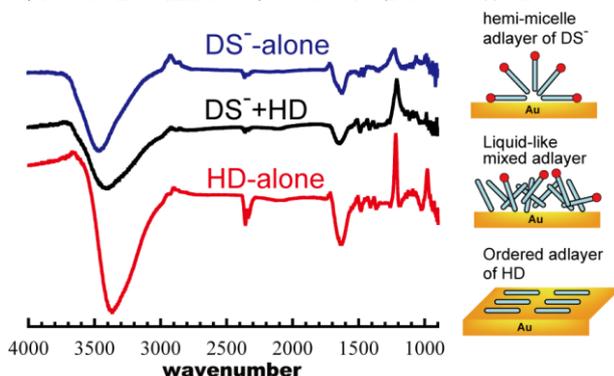
Fig. 1. Spectroelectrochemical cell used for SEIRAS.

3. 結果および考察

Au/Si を電極として得られた電流-電位曲線(CV)には、DS⁻の吸脱着、吸着層のヘミミセルから二分子膜への構造変化に伴うピークが現れた。これは、Au(1 1 1)電極と同じ現象である。次に、1分子層相当量の HD を付着させて得られた CV では、構造変化に伴うピークが消え、二重層容量が小さい電位領域(-0.2 ~ +0.2 V)が現れた。この電位領域で、Au(1 1 1)単結晶電極での特徴的な著しい微分容量の低下と同じ現象が起こっていると判断し、DS⁻が吸着していない-0.70 V を参照電位として、様々な定電位での SEIRA スペクトルを得た。ヘミミセルが形成する 0.10 V での SEIRA スペクトルを Fig. 2 に示す。

DS⁻と HD が共存した時(Fig. 2 の黒線)、CH 対称伸縮振動ピークが 2850 cm^{-1} に現れたため、共存系では *gauche* と *trans* が混合しておりヘミミセルよりも液体状態に近いことがわかった。さらに、DS⁻の SO₄⁻の 2 つの異なる伸縮振動ピークを、DS⁻のみの系(青線)と比較した結果、共存系ではヘミミセルは形成されていないことがわかった。また、DS⁻ + HD では電極表面からの水分子の排除による OH 伸縮ピークの減少が、二分子膜形成電位と同程度だったため、ヘミミセル形成電位で既に二分子膜と同程度に疎水的な吸着膜が形成されていることが確認できた。一方で、二分子膜が形成する電位領域では HD の共存の有無にかかわらず二分子膜が形成された。HD のみの系(赤線)では、秩序だった吸着膜の存在が示唆された。

したがって、DS⁻と HD が金電極上で共存すると、pzc 付近の電位領域で液体状態に近い混合膜を形成し、微分容量を著しく低下させることが明らかになった。

[1] N. Ivošević, V. Žutić, *Langmuir*, **14**, 231 (1998).[2] T. Morooka *et al*, *Electrochim. Acta*, **251**, 355 (2017).[3] I. Burgess *et al*, *Langmuir*, **15**, 2607 (1999).[4] T. Morooka, T. Sagara, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 25964 (2018).Fig. 2. ATR-SEIRA spectra at a Au/Si electrode with or without HD in SDS aqueous solution at $E = 0.10 \text{ V}$ ($E_{\text{ref}} = -0.70 \text{ V}$).

1E06

電極界面近傍における溶媒和イオン液体からの Li⁺脱離挙動の観測

○松本晃輔, 池田勝佳, 本林健太 (名工大院工)

In-situ observation of Li⁺ desolvation behavior at solvate ionic liquid/electrode interfaces
Kosuke Matsumoto, Katsuyoshi Ikeda, and Kenta Motobayashi (Nagoya Institute of Technology)

1. 目的

グライム類に Li 塩を等モル溶解させた溶媒和イオン液体は、熱的及び電気化学的安定性が高いなど、一般的なイオン液体に近い性質を示す。そのため、安全で効率的にエネルギーを取り出せるリチウム二次電池の電解液への応用が期待されている。実際に、溶媒和イオン液体を用いて 200 サイクル以上充放電可能な 4V 級リチウム二次電池を構成できたという報告もある¹。しかしながら、Li⁺が強く溶媒和されているのにも関わらず、なぜこのように可逆的な充放電が可能であるか、そのメカニズムは未だよく分かっていない。その解明のためには、反応場である電極界面近傍における現象を理解することが必要である。そこで我々は、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) を用いて、電極界面近傍における溶媒和イオン液体からの Li⁺脱離挙動の観測を行った。

2. 実験

溶媒和イオン液体には、主にリチウム塩とテトラグライムを等モル混合させた [Li(G4)][TFSA] を用いた。この溶媒和イオン液体中において、Li の析出しない範囲で電極電位を走査しながら、無電解めっきにより作成した金薄膜電極表面に対する SEIRAS 測定を行った。Si のプリズム上の金薄膜を用いた一般的な SEIRAS 測定に加えて、Si のウエハー(厚さ 0.3 mm)上に金薄膜を作成し、1-ブロモナフタレンを挟み、ZnSe プリズムと結合させたものを用いる改良型の測定方法を用いた SEIRAS 測定も行った。これは、1000 cm⁻¹以下のテトラグライムの振動モードを観測するためである。対極及び疑似参照極には白金を用いた。全ての測定は、グローブボックス(水分量 2.0 ppm 以下)中で密閉したガラスセル内で行った。

3. 結果および考察

SEIRAS 測定によって得た各振動モードのバンド強度の電位依存性を Fig.1 に示す。Fig.1 を見ると、テトラグライムの CH 伸縮振動と [TFSA] の CF 伸縮振動の強度が、表面電荷が 0 となる電位 pzc を境に、低電位側で減少している。一方、改良手法により観測した Li⁺と相互作用していないフリーなテトラグライムの振動バンドは、低電位ほど増加していた。これらの結果から、表面電荷が正から負に入れ替わると同時にテトラグライムと [TFSA] は電極表面から遠ざかり、テトラグライムから脱離した Li⁺が単独で電極表面を覆うような、Fig.2 に示される界面構造変化モデルを提案できた。電極の表面電荷の正負が切り替わるような電位で既に Li⁺の脱離が始まっている理由は、以下のように考えられる。等モル混合溶液中では、Li⁺-テトラグライム間だけではなく、Li⁺-[TFSA]間にも強い相互作用が働いており、絶妙なバランスで溶媒和構造を維持している。このバランスは Li⁺-電極間のクーロン相互作用が働くと、崩れる可能性がある。このため、表面電荷が切り替わって [Li(G4)]⁺が電極表面へ吸着し始める電位で、脱溶媒和が始まるのではないかと考えられる。

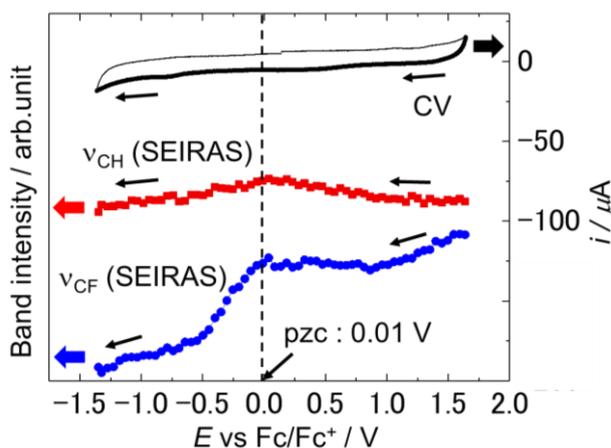
(1) K. Yoshida et al, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13121 (2011).

Fig. 1 CV and SEIRAS band intensities of [Li(G4)][TFSA] on Au electrode.

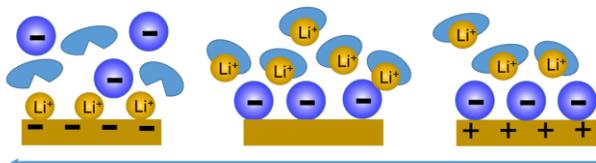


Fig. 2 Schematic structure model of [Li(G4)][TFSA]/Au electrode at different potentials.

1E07

長距離伝搬型表面プラズモンモードを用いた白金表面の増強ラマン観察

○池ヶ谷 颯馬, 本林 健太, 池田 勝佳 (名工大院工)

Enhancement of Raman Scattering at Platinum Surfaces using Long-Range Surface Plasmon Excitation
Soma Ikegaya, Kenta Motobayashi, and Katsuyoshi Ikeda (Nagoya Inst. Tech.)

1. 目的

電極/電解質界面で起こる電気化学反応の機構を分子レベルで理解し、高活性な電極触媒の設計指針を得るには、界面の振動分光計測が不可欠である。表面増強ラマン分光法は電極/電解質界面をその場観察する有効な手法だが、白金などの触媒金属表面では十分な増強効果が得られないという問題点が知られている。白金表面での信号増強効果を高めるため、これまでに表面ナノ構造の最適化や金ナノ粒子の局在プラズモン共鳴を借りる手法など、様々な検討が行われてきた。本研究では、従来法の問題点を回避しつつ、白金表面での高感度な表面増強ラマン測定 (SERS) を実現するため、長距離伝搬型表面プラズモンモード (LRSP) を利用する測定法を検討した。

2. 実験

白金/電解液界面での SERS 測定は、Fig. 1 に示すプリズム全反射を用いた光学系で行った。LRSP の励起は、白金薄膜に接する両方の誘電体層の屈折率が一致しているときに可能となる。そこで、電気化学界面での LRSP 利用を想定し、水系電解液の屈折率 $n \approx 1.33$ に近い屈折率を持つフッ素系樹脂 $n = 1.34$ (CYTOP、AGC) を裏面の誘電体層として用いた。これを石英プリズム上にスピコートにより成膜し、その上に白金薄膜を真空蒸着して白金電極試料を作製した。励起光には、632.8 nm の He-Ne レーザーを用い、その反射光強度の入射角依存性により、LRSP の励起を確認した。

3. 結果および考察

白金電極試料の光学応答をフレネルの式に基づいたシミュレーションソフト (WinSpall, Res-Tec GmbH) で計算し、LRSP を励起する最適な構造を設計した。計算結果から、フッ素樹脂膜と白金薄膜の厚さをそれぞれ 500 nm、30 nm と決定し、試料を作製した。Fig. 2 は、632.8 nm の励起光に対する反射率の入射角依存性について、シミュレーション計算の結果と測定値との比較を示している。比較のために従来の ATR 法による表面プラズモン (SP) を励起する Otto 配置と Kretschmann 配置の光学応答曲線も示している。LRSP 配置では 68.5° 付近で鋭い共鳴が見られ、実測でも同様の結果が得られた。この共鳴ピーク幅は、従来の Kretschmann 配置で金を用いた際の共鳴と同程度である。金表面では大きな信号増強効果が得られることが知られており、SERS でよく用いられている。従って本手法により白金/電解液界面のラマン信号が増強されると期待できる。

当日は、本手法により白金上で測定したラマンスペクトルについても報告する。

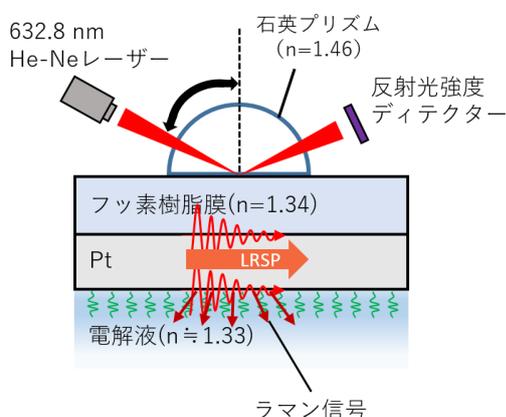


Fig. 1 プリズム全反射を用いた LRSP-SERS 測定の光学系

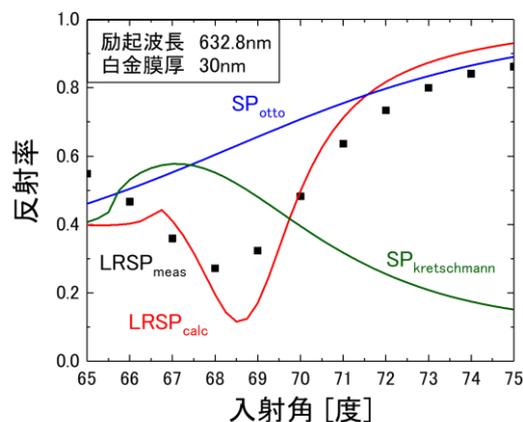


Fig. 2 LRSP と SP の各光学配置における白金/電解液界面での反射率計算と測定結果

1E08

多結晶ホウ素ドーパダイヤモンド電極上におけるドーパミン酸化還元反応中の *in situ* IR○細田凌¹, 鴨志田尚輝², 栄長泰明², 星永宏¹, 中村将志¹ (千葉大学¹, 慶応義塾大学²)*In situ* IR study of dopamine oxidation/reduction reactions on polycrystalline boron-doped diamond electrode.Ryo Hosoda,¹ Naoki Kamoshida,² Yasuaki Einaga,² Nagahiro Hoshi,¹ and Masashi Nakamura¹
(Chiba Univ.,¹ Keio Univ.²)

1. 目的

ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)電極は、電位窓が非常に広く、二重層充放電電流も極めて小さいことから、環境モニタリングや生体計測に用いる電気化学センサーへの応用が期待されている。生体計測への応用では、マウス脳内から放出されるドーパミン(DA)の *in vivo* 観測が行われている。BDD電極上でのDAの酸化電流を直接観測することにより、センサーとして安定した電流応答が得られている¹。一方で、生体内においては、数多くの物質が混在していることから、電気化学的手法のみを用いて、目的物質を同定することは難しい。また、DAをはじめとする神経伝達物質の電気化学環境下での反応についても不明な点が多く、電極近傍での挙動や、酸化過程を解明することが求められている。そこで本研究では、サイクリックボルタメトリー(CV)および *in situ* 赤外分光法(IR)により、電気化学環境下におけるBDD電極上でのDAの酸化還元過程を追跡した。

2. 実験

メタンとトリメチルボロンのホウ素/炭素原子比率0.1%混合溶液を原料とし、マイクロ波プラズマ化学気相成長法を用いて、シリコンプリズム上にBDDを合成し、減衰全反射法(ATR)にてIR測定を行った。電解質溶液には、10 mM DA+0.1 M リン酸緩衝液(PBS)+0.1 M KCl(pH 6.8)を用いた。IR測定では、CVと同様の走査速度で電位走査中のスペクトルを取得した。

3. 結果および考察

DA酸化還元反応中のCVおよびIRスペクトルをFig. 1に示す。CVにおいてDA添加後の溶液中では、0.1 V (Ag/AgCl)付近から酸化電流、-0.5 V (Ag/AgCl)付近から還元電流が観測された(Fig. 1(a))。これらの電流は、DAの酸化還元反応によるものと考えられる。IRスペクトルでは、1509 cm⁻¹および1546 cm⁻¹付近にDA誘導体に帰属される吸収バンドが観測された(Fig. 1(b))。これらの吸収バンドは、電位を正方向に走査すると増加し、負方向に走査すると減少する。CVの酸化還元電流とも相関があり、BDD電極近傍でDA誘導体の酸化還元反応を観測した。

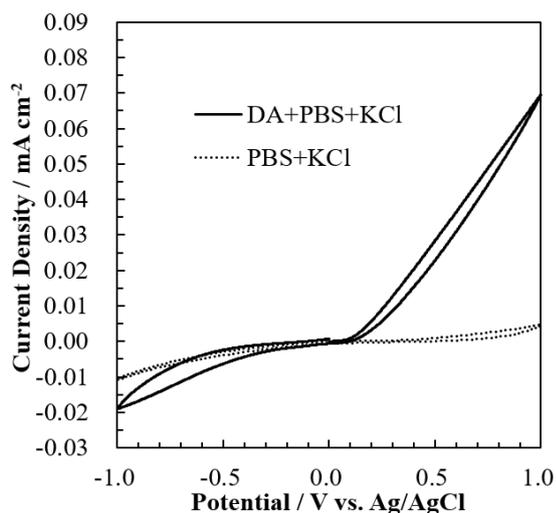


Fig. 1(a). CVs of BDD electrode in 0.1 M PBS + 0.1 M KCl (pH 6.8) with and without 10 mM DA saturated with N₂. Scanning rate: 5 mV s⁻¹.

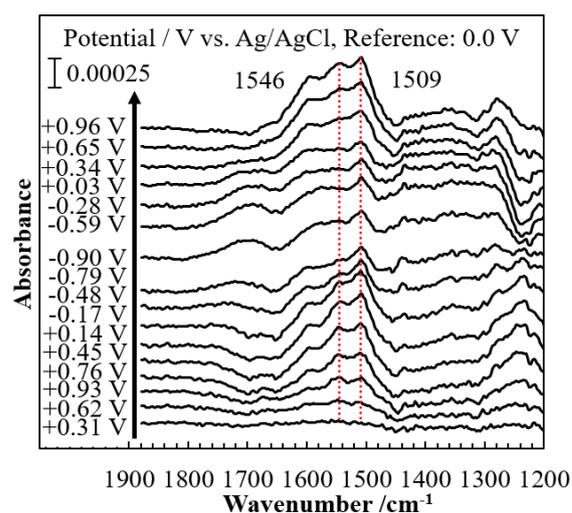


Fig. 1(b). Potential dependence of ATR-IR spectra on BDD electrode with a reference potential at 0.0 V vs. Ag/AgCl in 10 mM DA + 0.1 M PBS + 0.1 M KCl (pH 6.8) saturated with N₂. Scanning rate: 5 mV s⁻¹.

(1) A. Suzuki, T. A. Ivandini, K. Yoshimi, A. Fujishima, G. Oyama, T. Nakazato, N. Hattori, S. Kitazawa, Y. Einaga, *Anal. Chem.*, **79**, 8608 (2007).

S11. 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)

座長:池田 勝佳(名古屋工業大学)

2019年9月5日(木) 11:00 ~ 12:00 E会場 (LC-17)

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.

[1E09] 電気化学 SPRを用いたイオン液体 | 金電極界面における銅の電析過程の解析

○江澤 健太¹、西直哉¹、山澤 隆史¹、天野 健一²、作花 哲夫¹ (1. 京都大学、2. 名城大学)

11:00 ~ 11:15

[1E10] 電解液/電極界面におけるイオン吸着脱離に要する過電圧の検討

○岩橋 崇¹、周 尉²、Kim Doseok³、大内 幸雄¹ (1. 東京工業大学、2. 上海大学、3. Sogang大学)

11:15 ~ 11:30

[1E11] 電気化学的に作成した Li-Si合金の有機溶媒における構造と組成

○野口 秀典^{1,2}、Huiwen Lin²、魚崎 浩平¹ (1. 物質・材料研究機構、2. 北大総合化学院)

11:30 ~ 11:45

[1E12] ルテニウム三核クラスターとビピリジン配位子オリゴマーのレドックス特性とナノ構造解析

○福田 龍之介¹、杉本 庄¹、大長 継大²、高村 一輝²、阿部 正明²、吉本 惣一郎¹ (1. 熊本大学大学院、2. 兵庫県立大学)

11:45 ~ 12:00

1E09

電気化学 SPR を用いたイオン液体 | 金電極界面における銅の電析過程の解析

○江澤 健太¹, 西 直哉¹, 山澤 隆史¹, 天野 健一², 作花 哲夫¹ (1.京都大学, 2.名城大学)

1. 目的

イオン液体 (IL) は、広い電位窓、イオン伝導性、難燃性、非常に低い蒸気圧などの特徴を持ち、金属負極二次電池やめっきの電解液など幅広い利用が期待されている。これらの応用のためには IL 中における電析過程を in-situ で調べることが望ましい。当研究室の先行研究では IL 中の金電極上への Li の電析過程を in-situ で追跡するために電気化学表面プラズモン共鳴法 (ESPR) を用いた¹。ESPR は電気二重層中のイオン組成変化²、電極反応による溶存酸化還元種の拡散層中の組成変化³、作用極として用いる金薄膜の膜厚変化⁴を in-situ で鋭敏に追跡できることがわかっている。IL 中金電極上への Li の析出および溶出によって金表面のラフネスが大きくなることがわかった¹。これは Li が金と合金化したためと考えられる。そこで本研究では金と合金化しない銅を用いて、IL/金電極界面における電析過程を ESPR により解析した。

2. 実験

IL の構成カチオンには 1-butyl-3-methylimidazolium (C₄mim⁺)、構成アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSA⁻) を用いた。C₄mimTFSA に Cu(TFSA)₂ を 10 mM になるように加えた。ESPR 測定では金薄膜 (膜厚 50 nm) を蒸着させたガラス基板を作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl 線を擬似参照電極に用いた。セル内を Ar ガスで満たし、測定は Ar 雰囲気下で行った。CV による電位掃引と同時に、プリズムを通じて金薄膜に入射した波長 670 nm のレーザー光の SPR 共鳴角の変化量 ($\Delta\theta$) を測定した。掃引速度は 10 mV/s で測定した。掃引終了から次の掃引開始の間は掃引開始電位で 300 s 保持し、CV を繰り返した。金薄膜電極表面を AFM を用いて ex-situ で観察した。また、銅の析出による SPR の共鳴角変化を Fresnel 式および Bruggeman の有効媒質近似を用いてシミュレーションした。

3. 結果および考察

Fig. 1 に ESPR 測定結果を示す。CV (Fig. 1b) には銅の還元 ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$) および酸化 ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) に対応した電流が現れた。酸化還元に対応して SPR 曲線 (Fig. 1a) に共鳴角変化が見られた。 Cu^{2+} , Cu^+ , Cu の消費および生成によって金電極表面近傍の屈折率が変化したためと考えられる。繰り返し電位掃引に伴って、CV には変化は見られないのに対して、還元析出過程 ($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$) の $\Delta\theta$ の正シフト量は大きく減少した。CV には変化がないことから、この $\Delta\theta$ の挙動は Cu 析出量の変化に由来するものではないと言える。

AFM による観察では、ESPR 測定前後で金表面のラフネスが減少することがわかった。また、シミュレーション結果では金表面のラフネスが減少すると、金表面に銅が析出したときの SPR 共鳴角変化量が小さくなった。

これらの結果より ESPR を繰り返す度に共鳴角の変化量が減少したのは、Cu の析出・溶解を繰り返すことにより、金電極表面のラフネスが減少したためと考えられる。測定後の IL の原子吸光測定で金の溶解は確認できなかったため、Cu の析出・溶解過程には金表面分子を動かし、表面を平滑化させる作用があると考えられる。対照的にラフネス増加が見られた Li の場合¹では、析出・溶解過程で金と合金化・脱合金化し、表面を荒らしていると考えられる。ESPR が電析金属の表面ラフネス変化を鋭敏に in-situ で追跡できることがわかった。

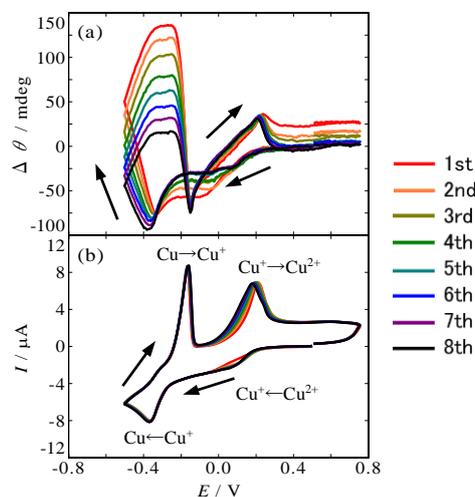


Fig. 1. (a) ESPR curves and (b) cyclic voltammograms on Au electrode in C₄mimTFSA + 10 mM Cu(TFSA)₂.

(1)山澤隆史, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫, 第 78 回分析化学討論会, 2018 年 5 月.

(2)N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 11615-11619.

(3)N. Nishi, Y. Ikeda, T. Sakka, *J. Electroanal. Chem.*, 817 (2018) 210-216.

(4)宮武宏行, 西 直哉, 天野健一, 作花哲夫, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月.

1E10

電解液/電極界面におけるイオン吸着脱離に要する過電圧の検討

○岩橋崇¹, 周尉², Kim Doseok³, 大内幸雄¹ (東工大¹, 上海大², Sogang大³)

Overpotential of Ion Adsorption/Desorption at Electrolyte/Electrode Interface

Takashi Iwahashi,¹ Wei Zhou,² Doseok Kim,³ and Yukio Ouchi¹ (Tokyo Tech.,¹ Shanghai Univ.,² Sogang Univ.³)

1. 目的

電解液/電極界面は電気化学反応場として機能する重要な場であり、当該界面に形成される電気二重層構造の電位応答は Gouy-Chapman-Stern (GCS) モデルに代表される理論モデルを基に検討されてきた。既存の理論モデルは印可電位に応じて電極表面近傍のイオン濃度分布が一意的に決まることを前提とするが、近年様々な電解液/電極界面にて既存モデルでは説明できない電気二重層構造の電位応答ヒステリシスが観測された^{1,2}。これは印加電位に応じた電極表面のイオン吸着種の転換 (アニオン吸着↔カチオン吸着) がゼロ電荷点 (Point of Zero Charge; PZC) から大きくずれた電位で生じる、すなわちイオン吸着脱離に過電圧を要することを示唆し、ヒステリシス挙動を含む電気二重層構造の電位応答の正確な理解にはイオン吸着脱離の過電圧の検討を要する。本研究では界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光法 (IV-SFG) と既存の理論モデルを併用して電解液/電極界面におけるイオン吸着脱離に要する過電圧の評価を試みた。

2. 実験

電解質には 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([C₄mim][OTf])、希釈溶媒には 1,2-dichloroethane (DCE) 及び acetonitrile (AN) を用い、電解質濃度 0.05M の電解液を調製した。SFG 測定用電気化学セルは三電極系にて構成され、作用極と対極は多結晶 Pt 円板と Pt 線、参照電極は Ag|Ag[TFSA]を用いた。電気化学測定及び SFG 測定時の電位制御には電気化学測定システム HG-5000 (北斗電工) を用いた。SFG 測定ではアニオン由来の SF シグナルを計測し、まず系の電気化学窓内にて電位を正から負に掃引してアニオン脱離過程を測定した後、負から正に掃引してアニオン吸着過程を測定した。なお、PZC 計測には浸漬法を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に [C₄mim][OTf]-DCE 電解液の Pt 電極界面におけるアニオンの SO₃-ss 対称伸縮振動 (SO₃-ss) モード由来の SFG スペクトルの電位依存性を示す。電位掃引方向「正から負」(アニオン脱離過程) で計測したスペクトルは○、「負から正」(アニオン吸着過程) で計測したスペクトルは△のシンボルでプロットした。アニオン脱離過程では -0.4V でも +0.4V と同程度の SF シグナルが観測されるが -0.8V で消失した。一方、アニオン吸着過程では -0.4V にて SF シグナルが回復せず、電気二重層構造の電位応答にヒステリシスが生じることが分かる。Fig. 2 に SFG スペクトルの SO₃-ss モードの強度と GCS モデルから算出した電極表面のアニオン数密度の電位依存性 (PZC 基準) の比較を示す。アニオン吸着・脱離過程双方ともモデル曲線から大きく負電位側にシフトしており、電気二重層における実際のイオン吸着脱離の電位応答が GCS モデルと大きく乖離することを示唆する。当日は他の電解質や AN を溶媒に用いた系も含め、過電圧の評価について詳しく議論する。

(1) W. Zhou et al., *Electrochem. Commun.* **12**, 672 (2010).

(2) 岩橋崇ら, 電気化学会第 84 回大会. 1H07.

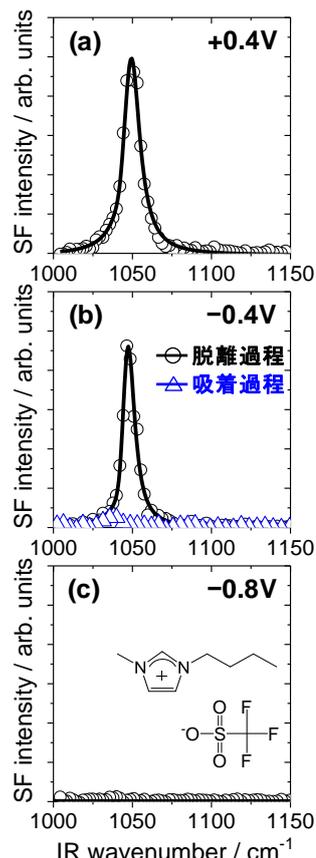


Fig. 1. SFG spectra at the [C₄mim][OTf]-DCE/Pt interface with (a) +0.4 V, (b) -0.4 V and (c) -0.8 V. Inset in (c) shows the structure of [C₄mim][OTf].

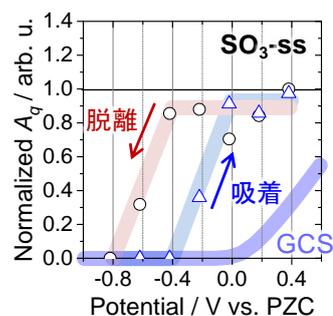


Fig. 2. Comparison in potential dependence of SO₂-ss mode amplitude and GCS model.

1E11

電気化学的に作成した Li-Si 合金の有機溶媒における構造と組成

○野口秀典^{1,2}, Huiwen Lin², 魚崎浩平¹ (NIMS¹, 北海道大学総合科学院²)

Study on the Structure and Composition of Electrochemically Prepared Li-Si Alloys in Organic Solvent

Hidenori Noguchi,^{1,2} Huiwen Lin,² and Kohei Uosaki¹ (NIMS,¹ Hokkaido Univ.²)

1. 目的

リチウムイオン二次電池の高性能化に向けた開発のなかで、負極では現行の炭素材料に比べて飛躍的な高容量化が規定できる合金系材料の研究開発が進められている。なかでもSi負極は炭素の10倍の理論容量が期待できるため、次世代材料として期待されている。リチウムとSiの合金化後のLi-Si合金の構造および組成は、電池のエネルギー容量およびサイクル寿命などの電池特性に大きく影響するため、詳細に理解することが重要である。また、電解質溶液の物性は、Li-Si合金の構造および組成に影響を与える重要な因子と考えられ、同じく電池のエネルギー容量およびサイクル寿命に影響を及ぼす。したがって、Li-Si合金の構造および組成に及ぼす溶媒の影響を明確にすることは重要である。例えば、フルオロエチレンカーボネート (FEC) をSi 負極のリチウムイオン電池の溶媒に添加すると、電池の性能が向上することが知られているが、その詳細な理由は分かっていない。そこで本発表では、FEC溶媒中で電気化学的にLi 挿入によって形成されたLi-Si 合金の構造および組成を決定し、溶媒中のHFの影響について議論する。

2. 実験

水素終端化したSi(111)基板を作用電極として用い、0.1M LiPh₆を含むFEC溶媒中でLiの挿入を行い、Li-Si合金を作成した。また、溶媒中に含まれるHFの影響を調べるため、種々の濃度の48%HF水溶液を加えLi-Si合金の作成を行った。作成したLi-Si合金は大気非暴露の環境下で、SEM、SXES、EDS測定を行い、合金の構造および組成を調べた。

3. 結果および考察

Liの挿入によって電気化学的に形成したLi-Si合金は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、再外層はピラミッド型の構造をしており、Si内部に向かっていくつかの層状構造を形成していることが分かった。また、Li-Si合金断面の軟X線発光分光法 (SXES) およびLi-Si合金断面のウィンドウレスエネルギー分散分光法 (EDS) 測定の結果から、形成したLi-Si合金の組成を深さ方向に調べた^x。その結果Li-Si合金表面は、非結晶 (アモルファス) 性のLi₁₅Si₄から形成されていることが分かった。図1は、HFの濃度を変えながら観察したSEM写真である。HFの濃度が高くなるにつれLi-Si合金の構造は次第に小さくなり、アモルファス性のLi₁₅Si₄層が減少している。これは、Li-Si合金を形成する過程で、溶媒中のF⁻イオンがSi負極の表面に吸着することで、Si負極の表面電位を低下させ、リチウムイオンがSi負極表面に増加するためではないかと考えている。一般に、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を添加剤としてSi負極のリチウムイオン電池の溶媒に加えることで、電池の性能向上が報告されているが、性能向上の要因の一つとして、FECに不純物として含まれるHFの影響によりアモルファスのSi-Li合金を生成しているためではないかと考えられる。

参考文献

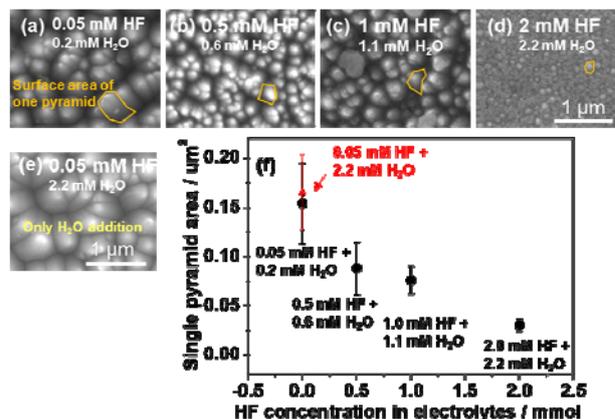
(1) H. Lin, H. Noguchi, K. Uosaki *Appl. Phys. Lett.* **112**(7) (2014) 073903.

図 (a-d) 0.05/0.5/1/2 mM HF 含有電解質中に形成された Li-Si 合金の表面の SEM 画像。各 HF 濃度における含水量も示した。(e) 0.05 mM HF を含み 2.2 mM の水中で形成された Li-Si 合金の表面の SEM 画像。(f) (a-d) に示される Li-Si 合金についての HF 濃度に伴うピラミッド構造 (面積) のサイズの変化。

1E12

ルテニウム三核クラスターとビピリジン配位子オリゴマーの レドックス特性とナノ構造解析

○福田龍之介¹、大長継大²、高村一輝²、阿部正明²、吉本惣一郎¹

Redox Properties and Nanoscale Characterization of Oligomers consisting of
Ruthenium Trinuclear Clusters and Bipyridines

Ryunosuke Fukuda¹, Keita Daicho², Kazuki Takamura², Masaaki Abe², Soichiro Yoshimoto¹
(Kumamoto Univ.,¹ Univ Hyogo.²)

1. 目的

ルテニウム三核クラスターは1つのクラスター内にルテニウムイオンを3つ含み¹、混合原子価状態を形成する。そのクラスターユニットはピラジンや4,4'-ビピリジン (BPy) などの配位子と種々の環状構造体を形成する。このようなマルチ金属イオンを有する錯体のレドックス制御は、新たな集積回路のモデル化合物として分子エレクトロニクスへの応用が期待される。本研究では、ルテニウム三核クラスターユニットと BPy が配位した環状6量体の Au(111)上、I-Au(111)電極、さらに HOPG 上での組織化と薄膜化について検討し、形成されたルテニウム三核クラスター吸着膜の電気化学的なレドックス特性の評価とナノ構造解析を行った。

2. 実験

作用電極には、水素炎中でアニール処理した清浄な Au(111)電極、Au(111)電極を 10 mM の KI 溶液に 10 秒浸漬させて作製したヨウ素修飾 Au(111)電極 (I-Au(111))、および HOPG 電極を用いた。BPy で架橋された環状6量体 (Ru-BPy 6mer) のトルエン溶液 (5.4 μM) を調製し、30 秒浸漬、あるいはドロップキャスト量から、単分子膜レベルの理論修飾量と考えられる 2.5 μL ドロップキャストすることにより吸着を行なった。電気化学測定にはサイクリックボルタンメトリー (CV) を用いた。参照電極には可逆水素電極 (RHE) を、対極には白金プレートを用いた。電解質溶液には、0.1 M HClO₄ を用いた。合わせて、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 測定による表面観察を行った。

3. 結果および考察

Ru-BPy 6mer を各基板上に直接吸着させたときの CV の結果を Fig. 1 に示す。Ru-Bpy 6mer が吸着した Au(111)電極上では 0.90 V 付近に一对の明瞭なレドックスピークが観測された。酸化ピークにおける電気量は 8.4 μC/cm²であった。Fig. 1 で得られた電気量を1錯体あたり6電子レドックスと仮定した場合、表面の吸着量は 5.2 × 10⁻¹¹ mol/cm²と見積もられた。錯体のサイズから単分子膜の理論修飾量は 7.9 × 10⁻¹¹ mol/cm²と見積もられるため、Au(111)電極上におよそ単分子層レベルで吸着していると考えられる。電位掃引を繰り返すと 0.90 V 付近のレドックス電流は徐々に小さくなり、0.20 V 付近に小さいが新たなレドックスピークが現れた。これは電位掃引と共に吸着した環状 Ru-BPy 6mer が解離して1つのルテニウム三核クラスターの3箇所すべてに BPy が配位した構造体へ変化したことに起因すると考えられる²⁾。一方、I-Au(111)電極上に吸着させた場合、0.85 V 付近により明瞭なレドックス対が観測され、0.50 V 付近にも還元ピークが観測された。得られた 0.90 V 付近の酸化ピーク電気量は 2.7 μC/cm²であった。I-Au(111)電極上においてはヨウ素単原子層の存在により電極表面との相互作用が弱められ、表面での吸着配向が適正に制御されたことを示唆している。さらに、Au(111)・I-Au(111)よりも吸着相互作用が弱いと考えられる HOPG 上では、Au(111)電極上よりはレドックス電流も極めて小さいが 0.90 V と 0.20 V 付近にレドックスが観測された。0.90 V における酸化ピーク電気量は 0.52 μC/cm²であり、修飾量は 0.59 × 10⁻¹¹ mol/cm²であった。これから、理論修飾量は 1.89 × 10⁻¹¹ mol/cm²であり、単分子膜の 1/3 の吸着量であると考えられる。Au(111)電極と同様に電位掃引を繰り返すと 0.9 V 付近のレドックス電流は小さくなり、0.2 V 付近の酸化還元ピークが大きくなった。また、各基板上において、電気化学 STM 測定を行なった。0 ~ 1.00 V の電位範囲において観察を行い、Ru-BPy 6mer やそれが解離した構造等、複数の構造状態の存在が推測された。

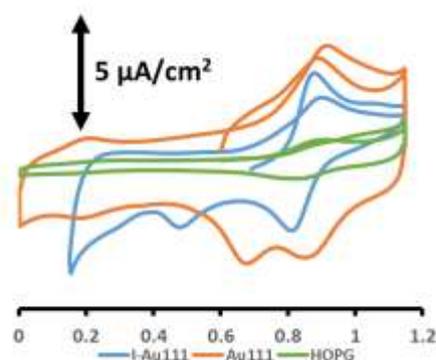


Fig. 1 Typical CV profiles of Ru-BPy 6mer-adsorbed Au(111), I-Au(111) and HOPG electrodes in 0.1 M HClO₄ recorded at a scan rate of 50 mV s⁻¹

(1) Inatomi *et al*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **32**, 4830 (2009).

(2) Okawara *et al*, *Chem. Lett.* **37**, 90 (2008)

S11. 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)

座長:南本 大穂(北海道大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 14:00 E会場 (LC-17)

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。

[1E13] 膜電極接合体を用いたグラフェンのプロトン透過能評価

○保田 諭¹、寺澤 知潮¹、矢野 雅大¹、加藤 優²、八木 一三²、朝岡 秀人¹ (1. 日本原子力研究開発機構、2. 北海道大学)

13:00 ~ 13:15

[1E14] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いた三次元ナノ多孔質グラフェンの電気化学イメージング

○熊井 光¹、Makarova Marina⁴、安藤 智洋²、伊藤 良一³、福間 剛士^{2,4}、高橋 康史^{2,4,5} (1. 金沢大学理工学域電子情報学類、2. 金沢大学理工研究域電子情報学系、3. 筑波大学数理物質系、4. 金沢大学ナノ生命科学研究所、5. JSTさきがけ)

13:15 ~ 13:30

[1E15] 酸素発生反応を活性化する Pt電極表面構造の解明

○飯塚 一輝¹、星 永宏¹、中村 将志¹ (1. 千葉大院工)

13:30 ~ 13:45

[1E16] アルカリ溶液中における Pd高指数面の水素吸蔵・酸化物生成の面依存性

○木口 史也¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大学大学院)

13:45 ~ 14:00

1E13

膜電極接合体を用いたグラフェンのプロトン透過能評価

○保田 諭¹, 寺澤知潮¹, 矢野雅大¹, 加藤 優², 八木一三², 朝岡秀人¹
 (原子力機構 先端研¹, 北大院環境²)

Evaluation of Proton Permeability of Graphene Based Membrane Electrode Assembly
 Satoshi Yasuda¹, Tomoo Terasawa¹, Masahiro Yano¹, Masaru Kato², Ichizo Yagi², Hidehito Asaoka¹
 (JAEA ASRC¹, Hokkaido Univ.²)

1. 目的

単層グラフェンは、選択的にプロトンを透過するだけでなく水素イオン同位体の分離能も有することが知られており、固体高分子形燃料電池のガスクロスオーバーの抑制や福島第一原発でのトリチウム汚染水の濃縮分離膜への応用が期待されている。この選択的透過能については、グラフェン内の原子サイズの空孔や六員環内部からの透過、トンネル効果といった量子力学的効果の寄与が提唱されているが、未だ不明な点が多く明らかになっていない。選択性のさらなる向上を実現するためにも透過機構に関する知見を得ることは重要である。本研究では、プロトン透過能の評価を目的に、ハンドリングが容易なグラフェンと Nafion からなる膜電極接合体の作製を行った。また、原子サイズの空孔がプロトン透過能に与える影響について検証するため、Ar イオン照射法を用いてグラフェン内への原子空孔の作製も試み、原子空孔がプロトン透過能に与える影響についても検証した。

2. 実験

CVDにより Cu foil 上に単層グラフェンを合成した。作製したグラフェン両面に Nafion[®]NRE211 をホットプレスにより張り合わせ、電極にはパラジウム水素電極を用いた膜電極接合体を作製した。水素雰囲気下において、膜電極接合体の電流-電圧測定から膜内を横切るプロトン電流を評価することでグラフェンを透過するプロトン透過能を検証した。グラフェンへの原子空孔導入は、Ar イオン照射法を用い(1.0 x 10⁻⁶ Torr, 0.1 keV, 10 mA)、照射時間を変えることで空孔密度を制御した。

3. 結果および考察

図 1(a)は作製した膜電極接合体の模式図で、パラジウム水素電極間に印加する電圧と膜内を横切るプロトン電流からプロトン導電率を見積もり、プロトン透過能について評価を行った。その結果、単層グラフェンのプロトン導電率はおよそ 2~4 mS cm⁻²と見積もられ、既報の値と良い一致を示した。次に、Ar イオン照射によりグラフェンへの原子サイズの空孔作製を試みた。ラマン分光法から得られる欠陥構造由来の D バンドの強度は、照射時間の増加とともに増加し、六員環構造由来の G バンドと D バンドの強度比から、10¹¹~10¹² cm⁻²の空孔密度、すなわち 30~5 nm 間隔で原子空孔の作製が再現良くグラフェン内に作製可能であることが明らかになった(図 1(b))。得られたグラフェンのプロトン透過能を評価した結果、グラフェンへの原子空孔の導入によりプロトン電流の増加が観察され、原子空孔がプロトン透過能に寄与していることを明らかにした。

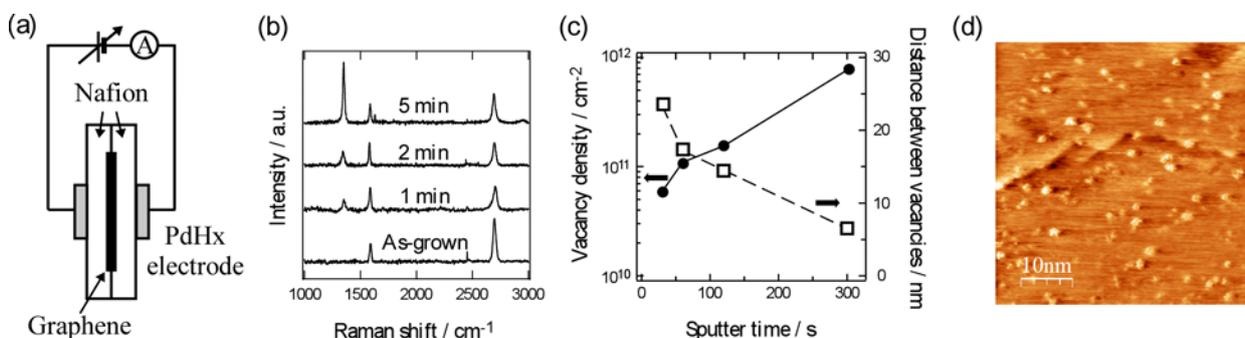


図 1. (a)プロトン透過能評価のための膜電極接合体の模式図. (b)Ar イオン照射時間によるラマンスペクトル変化と(c) I_D/I_G から見積もった空孔密度と空孔間距離. (d) 照射時間 300s でのグラフェン/Cu の STM 像.

1E14

走査型電気化学セル顕微鏡を用いた三次元ナノ多孔質グラフェンの電気化学イメージング

○熊井光¹, 伊藤良一², Makarova Marina³, 安藤智洋¹, 福間剛士³, 高橋康史^{3,4} (金沢大学理工学域電子情報学系¹, 筑波大学数理物質系², 金沢大学ナノ生命科学研究所³, JST さきがけ⁴)

Electrochemical imaging of Nanoporous Graphene using scanning electrochemical cell microscopy

Hikaru Kumai,¹ Yoshikazu Ito,² Marina Makarova,³ Tomohiro Ando,¹ Takeshi Fukuma³ and Yasufumi Takahashi^{3,4}
(Division of Electrical Engineering and Computer Science Kanazawa University,¹ Faculty of Pure and Applied Sciences University of Tsukuba,² Nano Life Science Institute Kanazawa University,³ JST PRESTO.⁴)

1. 目的

三次元の立体的なナノ多孔質構造を持つグラフェンは、2次元構造と比べ500倍の表面積を有し、さらに化学元素をドーピングすることで水素発生反応を効率的に生じさせられることが知られており、非金属電極触媒として注目されている。^{1,2}しかし、従来の電気化学計測法は、空間分解能を有さないため、構造と触媒能力を実空間で結び付けることができなかった。本研究では、ナノスケールの電気化学セルを局部的に形成し、試料の表面形状と電気化学特性を同時に取得できる走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)³を用いて、グラフェンの曲面構造と触媒能との相関性について、水素発生反応についての電気化学イメージングに基づいた評価を行った。

2. 実験

三次元ナノ多孔質グラフェンは、ナノ多孔質構造のNi表面に、化学気相蒸着法を用いて窒素(N)と硫黄(S)元素を含有した化学ドーピンググラフェン(NSグラフェン)を化学蒸着させて作製した。SECCMは、先端開口半径50nmのガラス管に、0.5MのH₂SO₄溶液と参照極であるPd/H₂を入れ、プローブとして観察した。定電圧イメージングでは、-1075 mV vs. RHEを印加し、還元電流の計測を行った。さらに、各計測点でサイクリックボルタンメトリー(CV)を計測し、電位と電流の関係を取得した。

3. 結果および考察

SECCMによるNSグラフェンの形状像と電流像を図1に示す。図1(a)の形状像において、粒径300-500nmのグラフェン構造が確認できた。また、図1(b)の電流像において、グラフェンの曲面構造に対応した還元電流応答を確認できた。図1の形状像と電流像にて直線の部分におけるラインプロファイルを図2に示す。曲面の違いに対し、電流値も変化していることが確認でき、曲面構造と触媒能の相関性を定量的に評価する方法を検討している。今後、ドーピング種とナノ多孔質構造の孔の大きさの異なるサンプルについてCVイメージングを行い、異なる曲面における過電圧を比較する予定である。

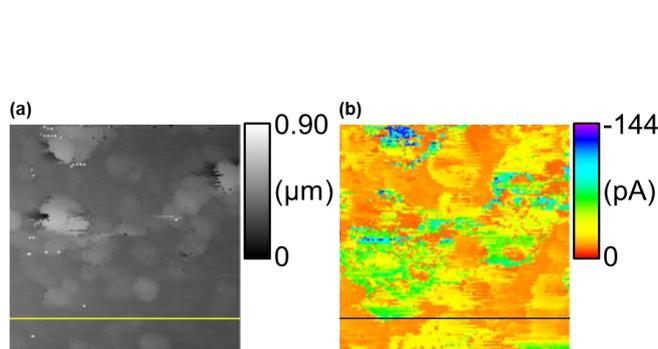


図1. 三次元ナノ多孔質グラフェンの形状像(a)と電流像(b) (3×3 μm)

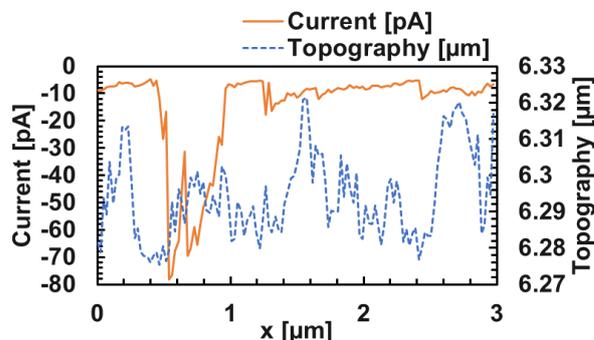


図2. 図1の形状像と電流像におけるラインプロファイル

- (1) Yoshikazu Ito et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 2131–2136.
- (2) Akichika Kumatani et al., *Adv. Sci.* 2019, 6, 1900119.
- (3) Yasufumi Takahashi et al., *Nat. Commun.* 2014, 5, 5450.

1E15

酸素発生反応を活性化する Pt 電極表面構造の解明

○飯塚一輝, 中村将志, 星 永宏 (千葉大)

Elucidation of surface structures of Pt electrodes activating the oxygen evolution reaction
Kazuki Iizuka, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

水素は次世代のクリーンなエネルギーとして注目されている。水素製造方法の1つに水の電気分解があり、アノードの酸素発生反応(OER)およびカソードの水素発生反応(HER)からなる。このうち OER は過電圧が高くエネルギー損失が大きいため、高活性な電極触媒の開発が求められている。

Pt 表面上での電極反応の活性は、表面構造に依存することが知られており、表面構造が規整された単結晶表面を用いた研究が盛んに行われている。過塩素酸溶液中における Pt(111)電極は、上限電位 1.17 V (RHE)までの電位サイクルにおいて可逆的なボルタモグラムを示すが¹, OER が進行する 1.5 V 以上の電位サイクルでは、表面の酸化により原子配列が規整された表面構造は維持されない。近年のプローブ顕微鏡による Pt 単結晶表面の酸化過程の研究では、表面酸化により単結晶電極の表面構造はラフになるが、多結晶とは異なる構造に収束することが明らかとなった²。本研究では Pt 単結晶電極表面を電位サイクルにより酸化還元処理し、OER 活性および表面構造を X 線回折により明らかにした。

2. 実験

Pt 単結晶は Clavilier 法で作製した³。Pt 単結晶電極を Ar 飽和した 0.05 M 硫酸中において 0.05~1.6 V (RHE), 電位走査速度 50 mV/s で電位サイクルし酸化還元処理を行った。また、OER 活性は 1.60 V (RHE)における酸化電流密度で評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に電位サイクル後の OER 活性を示す。Pt(111)は酸化還元処理により特異的に活性が向上し、3 サイクル目に約 6 倍の活性を示した。Pt(110)の初期活性は Pt(111)と同程度だが、酸化還元処理による活性向上は得られなかった。Pt(100)は高い初期活性を示すが 5 サイクル後には Pt(110)と同程度まで活性が低下した。50 サイクル後の活性を比較すると、Pt(110)および Pt(100)と比較して Pt(111)は約 3 倍の活性を示した。

Fig. 2 に電位サイクル後のボルタモグラムを示す。電位サイクルにより 0.12 V (RHE)に(110)構造由来のピークが出現した。2 サイクル以降では、0.3 V (RHE)に(100)テラスエッジに起因するピークが観測された。このピークは 5 サイクル以降は消失しており、OER の活性向上には、(100)テラスエッジの構造が重要であると思われる。

OER が最高活性を示した 3 サイクル目の Pt(111)の表面構造については、X 線回折測定を行い電位サイクルに伴う構造変化を議論する。

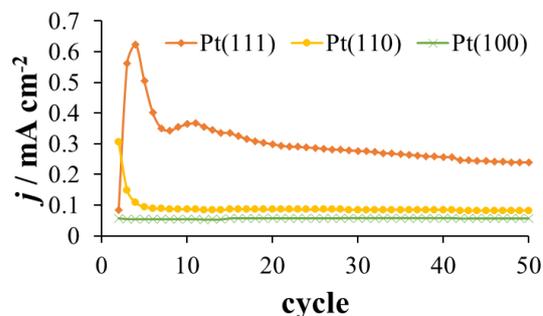


Fig. 1. OER activity on Pt(*hkl*) at 1.6 V (RHE) in 0.05 M H₂SO₄ after potential cycles. Scanning rate: 0.05 Vs⁻¹.

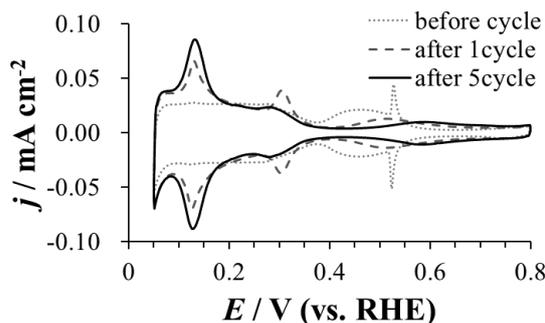


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Pt(111) in 0.05 M H₂SO₄ after potential cycles. Scanning rate: 0.05 Vs⁻¹.

(1) J. Drnec, M. Ruge, F. Reikowski, B. Rahn, F. Carla, R. Felici, J. Stettner, O. Magnussen, D. Harrington, *Electrochimica Acta*, **224**, 220, (2017).

(2) L. Jacobse, Y. Huang, M. Koper, M. Rost, *Nat. Mater.* **17**, 277, (2018).

(3) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).

1E16

アルカリ溶液中における Pd 高指数面の水素吸蔵・酸化物生成の面依存性

○木口史也, 中村将志, 星 永宏 (千葉大)

Structural effects on hydrogen absorption and oxide formation on the high index planes of Pd in alkaline solution
Fumiya Kiguchi, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

燃料電池の空気極における酸素還元反応 (ORR)の過電圧が高いためエネルギー損失が大きく、電極触媒として用いられるPtは高価かつ稀少という問題点がある。そのためより高いORR活性を持つ電極触媒を開発する必要がある。過塩素酸溶液中でPd単結晶電極はPt単結晶電極よりも高活性であることが知られている^{1,2}。

また、アルカリ金属カチオンは水和イオン種となり、電極表面や特異吸着イオンと非共有結合性の相互作用をして ORR 活性に影響を及ぼす³。この活性変化の要因を調査する上で面依存性を理解することは重要であるが、アルカリ溶液中での Pd 高指数面の研究例はない。そこで本研究ではアルカリ溶液(KOH)中で(111), (100)テラスを持つ Pd 高指数面単結晶 $n(111)-(111)$ 系列, $n(111)-(100)$ 系列, $n(100)-(111)$ 系列および $n(100)-(110)$ 系列と水素吸蔵・酸化物生成の面依存性の相関をそれぞれ調査した。Fig. 1 に Pd(331)=3(111)-(111)の剛体球モデルを例として示す。

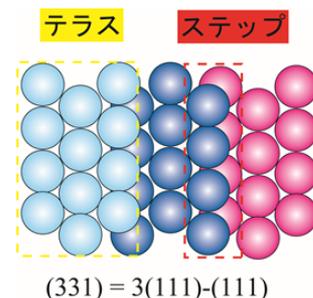


Fig.1 Hard sphere model of Pd(331).

2. 実験

Pd 単結晶は火炎溶融法で作製した⁴。作用極には $n(111)-(111)$ 系列の Pd(111) $n=\infty$, Pd(997) $n=9$, Pd(553) $n=5$, Pd(331) $n=3$, Pd(110) $n=2$, $n(111)-(100)$ 系列の Pd(544) $n=9$, Pd(322) $n=5$, Pd(211) $n=3$, Pd(311) $n=2$, $n(100)-(111)$ 系列の Pd(100) $n=\infty$, Pd(1711) $n=9$, Pd(911) $n=5$, Pd(511) $n=3$, $n(100)-(110)$ 系列の Pd(910) $n=9$, Pd(510) $n=5$, Pd(310) $n=3$, Pd(210) $n=2$ 電極を使用し、参照極には RHE を使用した。0.05 M KOH 水溶液を電解液に用いて、電位走査速度 10 mV/s で CV 測定を行った。

3. 結果および考察

今回測定した 4 つの系列を代表して、 $n(111)-(100)$ 系列の CV を Fig. 2 に示す。0.3 V 付近から立ち上がる還元電流は、Pd の結晶格子内への水素吸蔵に由来する電流である。この系列は 0.6 V と 0.75 V に特徴的なアノードピークが存在する。0.6 V のピーク電気量はテラス原子列数が増えるにつれて増加した。一方、0.75 V のピーク電気量はテラス原子列数が増えるにつれて減少した。これらのピークの由来を調査するために Pd(111)単結晶を用いて水素吸蔵領域である 0.2 V~0.5 V を除いた 0.5 V~1.2 V の範囲で電位を走査させた。これを Fig. 3 に示す。0.6 V のピークは減少し、0.75 V のピークは変化しなかったことから、0.6 V のピークは吸蔵水素の放出と酸化物生成が重なっており、0.75 V のピークは酸化物生成のみである。他の系列の特徴は当日議論する。

4. 謝辞 本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／先進低白金化技術開発」の委託を受けて実施された。

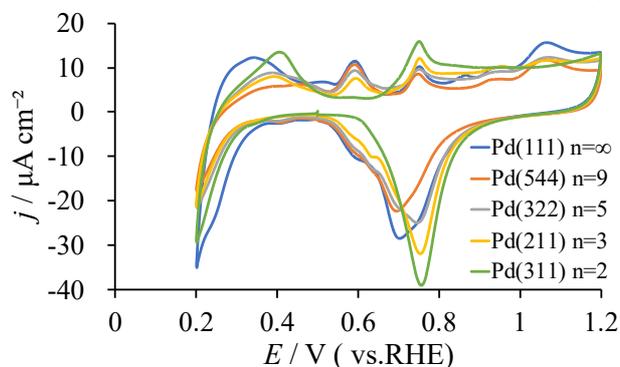
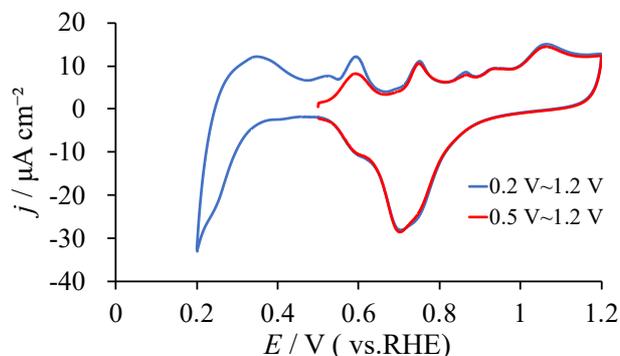
(1) S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12625 (2009)(2) N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112**, 899 (2013).(3) D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic. *Nat. Chem.* **1**, 466 (2009).(4) K. Kagaya, Y. Hori, N. Hoshi, *J. Electroanal. Chem.* **1**, 485, 55 (2000).Fig. 2 CV of $n(111)-(100)$ series of Pd in 0.05 M KOH.

Fig. 3 Scan range dependence of CV on Pd(111) in 0.05 M KOH.

S11. 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)

座長:神谷 和秀(大阪大学)

2019年9月5日(木) 14:00 ~ 15:00 E会場 (LC-17)

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.

[1E17] 金属-水素分子の相互作用を活用したプロトン伝導体の光制御

○福島 知宏¹、崔 元碩²、村越 敬¹ (1. 北大院理、2. 北大理)

14:00 ~ 14:15

[1E18] 水素発生反応における同位体選択性の金属ナノ構造による制御

○南本 大穂¹、逢坂 凌¹、本間 瑞穂¹、村越 敬¹ (1. 北大院理)

14:15 ~ 14:30

[1E19] Electronic Structures of Modal Strong Coupling Electrode for Plasmonic Water Oxidation Reactions

○王 禹淳¹、張 晋江¹、南本 大穂¹、石 旭²、上野 生¹、三澤 弘明²、村越 敬¹ (1. 北海道大学理学部、2. 北海道大学電子研)

14:30 ~ 14:45

[1E20] 構造規整色素増感光触媒による水分解水素発生反応の高活性化

○中川 茉優¹、上路 なつ美¹、赤荻 隆斗¹、小島 隆¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大院工)

14:45 ~ 15:00

1E17

水素分子-金属表面の相互作用を活用したプロトン伝導体の光応答

○福島知宏¹, 崔元碩², 村越敬¹ (北大院理¹, 北大理²)Photo-response of proton conductivity based on the interaction between H₂ molecules and metal surface
Tomohiro Fukushima, Motohiro Sai, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

プロトン伝導体は有機-無機材料を問わず様々な物質系において研究開発がなされてきた。一方で熱的な活性化過程に基づく伝導機構が支配的であるため、外場によりプロトン伝導能の制御を行うことは極めて難しい課題である。一方で金属と水素分子は相互作用することでフェルミ準位、表面電子状態の変化が起きることが古くから知られており、触媒や精錬などの分野において研究の興味が持たれてきた。発表者は金属ナノ構造と密に相互作用したプロトン伝導体において、プロトン伝導能の活性化エネルギーが金属種によって変化しうることを、また光照射によってプロトン伝導能が変化することを見出している。プロトン伝導体と密に相互作用している金属構造が水素と相互作用することが可能となれば多重応答性を有するプロトン伝導体の開発も可能となる。本研究では、Pd ナノ構造と相互作用したプロトン伝導体において、水素分子によるプロトン伝導能のスイッチングおよび光応答性に関して知見を見出したので、報告する。

2. 実験

Nafion 117 の膜を 0.1 M H₂SO₄ 水溶液で洗浄後、0.01 M K₂PdCl₄ 水溶液に含浸乾燥させた後、ヒドラジンに含浸した後、0.1 M H₂SO₄ 水溶液で煮沸洗浄を 1 時間行うことにより Pd-Nafion の合成を行った。Pd を用いた二極式計測にて水蒸気存在下、空気あるいは水素雰囲気下にて計測を行った。交流インピーダンス計測ポテンシオスタット(Ivium Compactstat)を用いて 0.1 MHz – 1 Hz の範囲で計測を行い、伝導度解析は Bode 図および Nyquist プロットより行い、プロトン伝導度を求めた。Xe ランプを光源とした可視光照射を行い、交流インピーダンス計測より伝導度の変化について検討を行った。

3. 結果および考察

Pd 粒子を導入した Pd-Nafion は可視光領域全域に消光を示した。Pd-Nafion に関して、イオン伝導度の温度依存性を検討したところ、Nernst-Einstein 式から活性化エネルギーを算出したところ Nafion は 32 kJ mol⁻¹、45 kJ mol⁻¹ であり、Pd ナノ粒子導入により活性化エネルギーが高くなることが明らかとなった。一方で空気雰囲気から水素雰囲気に切り替えて Pd-Nafion のプロトン伝導度を計測したところ、水素雰囲気においては約 8% 程度の上昇が観測された (Figure)。さらに光応答性に関して検討を行ったところ、空気雰囲気では光照射によってプロトン伝導度が下がるのに対して、水素雰囲気ではプロトン伝導度が向上することが確認された。これは金属表面と水素分子が相互作用することで表面においてイオンの活量や拡散などが変調を受けたことを示している。また核磁気共鳴分光から検討を行ったところ、水素の核種が系として非常に早い交換を起こしていることが明らかとなった。

以上、上記の結果よりプロトン伝導度が金属-水素相互作用と光によって変調可能であることを見出した。

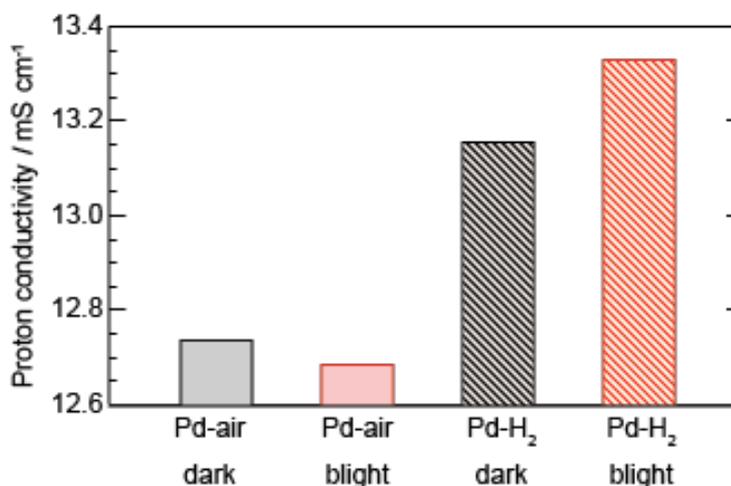


Figure. Proton conductivity of Pd-Nafion under air or H₂ atmosphere under light irradiation.

1E18

水素発生反応における同位体選択性の金属ナノ構造による制御

○南本大穂, 逢坂 凌, 本間瑞穂, 村越 敬 (北大院理)

Selectivity Tuning of Isotopic effect on Hydrogen Evolution Reaction Using Nanostructured Electrode

Hiro Minamimoto, Ryo Osaka, and Kei Murakoshi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

電気化学反応の中でも水素発生反応は工業的な観点からも重要でこれまでに非常に多くの検討がなされている反応である。水素発生反応は、金属種や電位に依存して電極表面で複雑な分子プロセスを発現するが、特に同位体が存在する系においては、非常に多くの反応素過のために極めて制御が難しいことが知られている。水素、重水素の発生比の精密制御に関しては、これまでに多くの検討がなされてきたものの、未だその分子選択則の明確な制御因子に関する知見は得られていない。これまでに我々は、Ag 電極に関してナノ構造化を行うことで、平滑な Ag 電極と比較して飛躍的な同位体選択性が発現することを見出し、将来の同位体選択性自由制御技術の可能性を提案してきた¹。本研究では、この発見を背景に、構造が規定された種々の金属構造電極を作製し、構造に依存した同位体選択性を電気化学質量分析により評価することで、同位体選択性の発現起因を検証し、反応活性と選択性の任意制御を試みた。

2. 実験

グラッシーカーボン電極(GC)の表面に、ポチスチレンビーズを用いたテンプレート法を用いて金属ナノ構造体を規則配列したナノ構造担持電極(Ag-NSL/GC 電極)を作製した。作製した電極を作用極、白金板を対極、Ag/AgCl 電極を参照極とした三極式セルを構築し、重水の混合割合を 90 mol% D₂O とした 0.5 M Na₂SO₄ 水溶液にて定電位印可により水素発生反応を誘起した。発生した H₂、HD、D₂ を四重極質量分析計でその場解析し、その同位体反応比を評価した。

3. 結果および考察

本研究では、金属ナノ構造として Ag ナノ構造(Ag-NSL)と Ni(Ni-NSL)ナノ構造をそれぞれ作製し、それらの電極における同位体選択性について検証した。水素発生反応の同位体生成物である H₂、HD、D₂ を質量スペクトルにより検出し、得られたスペクトルから同位体反応性の評価指標である電解分離率($S_D = \frac{[H]/[D]}{[H]/[D]}_{\text{gas}} / \frac{[H]/[D]}{[H]/[D]}_{\text{liquid}}$)を算出することでその選択性を議論した。得られた結果を右の図下に示すが、高過電圧領域($\eta < -1.0$ V)において定電位印加の条件で Ag-NSL/GC 電極を用いた場合、通常の Ag 電極を用いた場合と比較して、H₂ 発生の選択性の傾向が顕著に表れることを確認した。通常、高過電圧の条件下では Heyrovsky 過程が主として進行するため、重水過剰である本系においても、吸着重水素と溶液中のプロトンとの会合脱離が主として進行することに起因すると考えられる。一方で、Ag-NSL/GC 電極を用いた場合の水素発生選択性に関しては、吸着水素の表面での会合反応が選択的に進行したことをしており、局所ナノ構造の表面において水分子ならびに吸着水素の電子系に変調が起きた結果であると考えられる。一方、Ni のナノ構造を用いた場合は、その選択性が変化し、飛躍的な重水素選択性が発現することを確認した。これは分子の電子系変調が、私用する金属に依存するという興味深い事実を示唆している。以上に加え、速度論的解析などの検証を行うことで、その反応活性と同位体選択性に関する指針を得た。

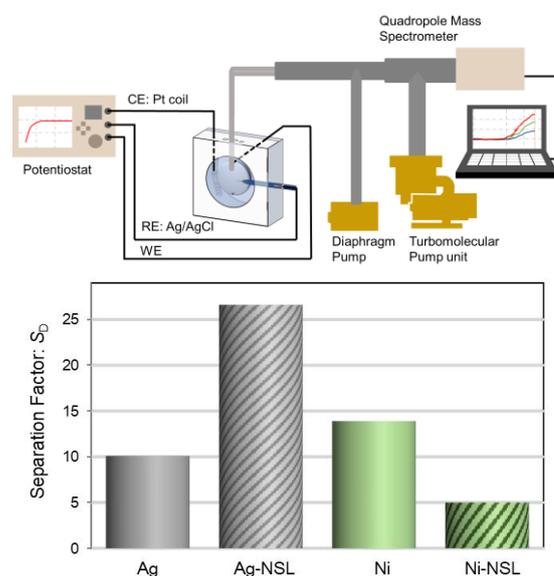


Fig. (upper) Schematic illustration of electrochemical mass spectrum system (bottom) Estimated SD values for Ag, Ag-NSL, Ni and Ni-NSL/GC electrodes. Each value was calculated from mass spectra obtained at $\eta = -1.4$ V. The electrolyte solution was 0.5 M Na₂SO₄ aq. solution containing 90 mol% D₂O.

(1) H. Minamimoto, R. Osaka and K. Murakoshi, *Electrochimica Acta*, **304(1)**, 87 (2019).

1E19

Electronic Structures of Modal Strong Coupling Electrode for Plasmonic Water Oxidation Reactions

○Yuchun Wang¹, Jinjiang Zhang¹, Hiro Minamimoto¹, Xu Shi², Kosei Ueno¹, J Hiroaki Misawa², Kei Murakoshi¹ (1.Faculty of science, 2.Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University)

1. Introduction

From the environmental point of view, the solar energy conversion system has always been regarded as the conceivable solution for the energy problem. Recently, our research group has been reported that the modal plasmonic strong coupling system shows the drastic high performance under light illuminations with the broad wavelength range. In this system, the TiO₂ sandwiched with Au nanoparticles and Au film has been used for the water oxidation reaction.¹ Although it showed high performance, at present stage, the detailed information about the molecular process or the electronic structure of the electrode are still unclear. In order to understand those, we have performed the electrochemical surface-enhanced Raman scattering (SERS) measurements using the electrodes.² In addition, we introduced the single layer graphene onto the electrode surface for the monitoring the change in the electronic structure of the electrode.

2. Experiment

The Au film/TiO₂/Au nanoparticles (ATA) electrodes were prepared as follow: Au film with the thickness of 100 nm was sputtered on the surface of silica glass. The TiO₂ layer was deposited using atomic layer deposition method. Then, Au film with 3 nm was evaporated and annealed in air at 300 °C. The more detail information was given in previous paper.¹ Graphene was prepared using chemical vapor deposition method on a Cu coil at 1000 °C and transferred to ATA sample. Electrochemical SERS measurements was conducted with a three-electrode system (W.E.: graphene/ATA substrate, C.E.: Pt, and R.E., Ag/AgCl). The electrolyte solution is 0.5 M NaClO₄ aq. The 785 nm laser was used in the present measurements with a power of 0.1 mW.

3. Results and discussion

Before transferring graphene on the ATA substrate, we firstly measured the electrochemical SERS (EC-SERS) to observe the intermediate species of water oxidation using 785 nm laser. As the results, we have observed a Raman band at about 580 cm⁻¹ which could be assigned to the Au₂O₃.³ It is also important that the scattering intensity for the intermediate species (Au₂O₃) become stronger at relatively positive potential region. According to previous results, the appearance of Au₂O₃ indicates that water oxidation reactions proceeded with high catalytic activity shows the intermediate species of Au₂O₃.² Therefore, it can be concluded that the present ATA system has the high catalytic ability at relatively high potential region. After the confirmation of the high catalytic property, the graphene was deposited on ATA substrate. Interestingly, through the analyzation of the G band position and the intensity ration of G and 2D bands, it was found that the electronic state of the graphene shows higher doping level compared to the case for the usual plasmonic system. This facts would indicate that the holes excited in the metal nano-structures under modal strong coupling condition have the much positive potential, leading to the high catalytic performance of ATA sample. Consequently, by using SERS and graphene, the discussion about the relationship between the molecular process and the electronic state of the substrate under the formation of modal strong coupling was firstly realized.

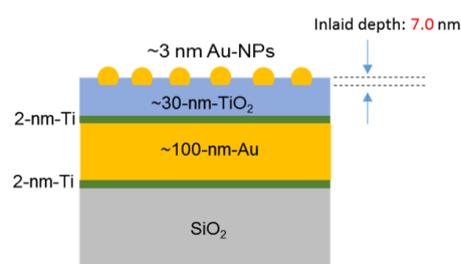


Figure 1. Schematic illustration of the structure of Au film/ TiO₂/Au nanoparticles substrate.

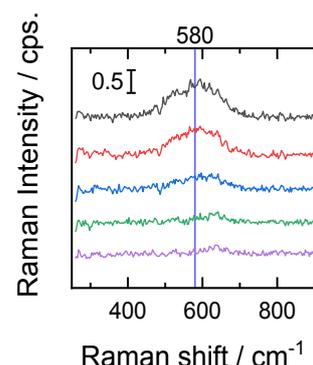


Figure 2. The EC-SERS during water oxidation reactions. The electrochemical potential of ATA substrate was scanned from (top) 0.4 to (bottom) 0 V. The incident laser was 785 nm with 0.1 mW and the light exposure time was 600 sec.

(1) X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, and H. Misawa, *et al.*, *Nature nanotech.* **1**, 13 (2018).

(2) R. Zhou, S. Yasuda, H. Minamimoto, K. Murakoshi, *ACS Omega*, **3**, 2322 (2018).

(3) T. M. Koper, O. Diaz-Morales, F. Calle-Vallejo and C. de Munck, *et al.*, *Chem Sci.* **4**, 6 (2016).

1E20

構造規整色素増感光触媒による水分解水素発生反応の高活性化

○中川茉優, 上路なつ美, 赤荻隆斗, 小島 隆, 中村将志, 星 永宏 (千葉大)

Enhancement of water-splitting hydrogen generation reaction by shape-controlled dye-sensitized photocatalysts
 Mayu Nakagawa, Natsumi Ageji, Ryuto Akaogi, Takashi Kojima, Masashi Nakamura,
 and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

水素をベースとしたクリーンなエネルギーシステムの推進に伴い、水素の需要拡大が見込まれる。CO₂を排出しない水素の製造法として、太陽光の主成分である可視光を利用できる色素増感水分解が有望である。一般的な水分解水素製造では、半導体のTiO₂および助触媒のPtはそれぞれ無定形のものを使用されている¹。またルチル型TiO₂単結晶において、TiO₂の表面原子配列によって色素とTiO₂の吸着強度や吸着形態が変化し、電子の移動に影響を与えて水素発生反応(HER)の活性も変化させることが報告されている²。そこで、本研究ではアナターゼ型の(100)テラスを持つ立方体型TiO₂ナノ微粒子(NPs)を使用して無定形のTiO₂NPsと比較を行った。また、助触媒には(111)テラスエッジを有する立方八面体型PtNPsおよび(100)テラスで構成される立方体型PtNPsを用い、HERを高活性化する光触媒の組み合わせを決定した。

2. 実験

【PtNPsの合成】K₂PtCl₄水溶液にキャッピング剤として分子量の異なるポリアクリル酸ナトリウム(PAA, 立方八面体型: $M_w = 2100$, 立方体型: $M_w = 1200$)水溶液をそれぞれ加え、水素還元により2種類の形状のPtNPsを合成した。【光触媒の活性評価】ガラス基板に立方体型TiO₂NPsおよび市販の無定形TiO₂NPsをスピコート法により担持して焼結した。Eosin Y/EtOH溶液に浸漬して色素を吸着させた後、PtNPsをドロップキャスト法により担持した。密閉セル中で白色光($\lambda > 420$ nm)を照射し、10分おきにGCで発生水素を定量した。また色素を吸着させた基板をNaOH水溶液に浸漬して色素を遊離させ、吸収スペクトルの強度から吸着色素を定量した。

3. 結果および考察

光照射60分後の水素濃度から求めた水素発生速度をFig. 1に示す。立方体型(cube)TiO₂NPsおよび立方八面体型(octa)PtNPsの組み合わせが最も高活性となり、最も低活性であった無定形(commercial)TiO₂NPsおよび立方体型(cube)PtNPsの52.9倍となった。またTiO₂NPsの形状による活性値は立方体型で無定形の10.8倍、PtNPsの形状による活性値は立方八面体型で立方体型の4.9倍であった。単位面積当たりの吸着色素は立方体型TiO₂NPsでは5.24 nmol, 無定形TiO₂NPsでは7.63 nmolで大差ない。これより、立方体型TiO₂NPsの活性増大の要因は、ルチル型TiO₂(100)単結晶面と類似した(100)テラス構造を持つためEosin Yが斜めに吸着し、色素からTiO₂への空間を通じた電子移動が行われやすくなるためであると考えられる²。またPtNPsの形状によるHER活性変化の原因は、立方八面体型PtNPs上にHERを高活性化する(111)テラスエッジが存在するためである^{3, 4}。

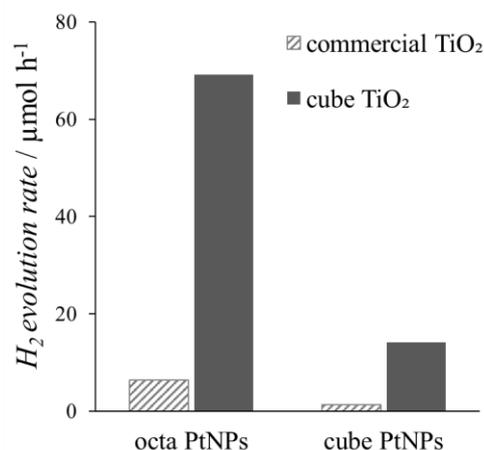


Fig. 1. HER rates of shape-controlled TiO₂ modified with PtNPs and Eosin Y.

(1) X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. Mao, *Chem. Rev.* **110**, 6503 (2010).

(2) 長田 剛, 飯山 瞳, 東野智洋, 今堀 博, 中村将志, 星 永宏, 構造規整 PtNPs/色素/TiO₂単結晶上での水分解水素発生速度における表面構造依存性の要因調査, 電気化学会第86回大会(京都), 1L25 (2019)

(3) R. Kajiwara, Y. Asaumi, M. Nakamura, and N. Hoshi, *J. Electroanal. Chem.* **657**, 61 (2011).

(4) M. Nakamura, Y. Hanioka, W. Ouchida, M. Yamada, and N. Hoshi, *ChemPhysChem.* **10**, 2719 (2009).

S11. 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 (特別講演/一般講演6)

座長:星 永宏(千葉大学)

2019年9月5日(木) 15:00 ~ 16:00 E会場 (LC-17)

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。

[1E21] PEFC用電極触媒の高活性・高耐久化

○内田 裕之¹ (1. 山梨大学)

15:00 ~ 15:45

[1E22] 白金合金ナノワイヤー触媒における酸素還元反応活性の向上

○李 天馳¹、小倉 和也¹、加藤 優¹、八木 一三¹ (1. 北海道大学)

15:45 ~ 16:00

1E21

PEFC 用電極触媒の高活性・高耐久化

○内田裕之（山梨大学クリーンエネルギー研究センター）

Research and Development of Highly Active and Highly Durable Electrocatalysts for PEFCs
Hiroyuki Uchida (Clean Energy Research Center, University of Yamanashi)

1. 目的

FCV や家庭コージェネレーション用の固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒には、Pt や Pt 合金ナノ粒子を高表面積カーボン担体に高分散した Pt/C や Pt-M/C が用いられてきた。FCV 等のさらに広範な普及には高活性・高耐久性の電極触媒開発が必須である。Pt 質量当たりの活性 MA は面積比活性 j_s と電気化学的比表面積 ECA の積で表される： $MA (\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}) = j_s (\text{A m}^{-2}) \times ECA (\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1})$ 。Pt-Co 等の合金化により j_s が、ナノ粒子化により ECA が増大する。しかし、初期 MA と耐久性に対する粒子サイズ、合金組成と結晶構造の効果に関する結果には多くの不一致が見られる。本講演では、我々の最近の研究結果をまとめて発表する。

2. 実験

電極触媒の合成には、組成と粒径を均一に制御可能なナノカプセル法¹⁻³⁾を用いた。酸素還元反応(ORR)および水素酸化反応(HOR)活性の評価には、0.1 M HClO₄ 電解液とマルチチャンネルフローセル法^{1,3)}を用いた。

3. 結果および考察

3.1 Pt/C カソードにおける ORR 質量活性(MA)の耐久性に対する Pt 粒子サイズの効果

従来、Pt 粒径減少とともに ORR 比活性 j_s が減少すること、小粒子ほど不安定で耐久性が低いことが広く信じられていた。我々は、Pt 粒径を均一に制御すれば j_s と耐久性は粒径には依存せず、少なくとも 3 万回の電位変動 (65°C, 0.6 ↔ 1.0 V) に対して平均粒径 2 nm (標準偏差 $\sigma_d \leq 10\%$) の Pt/C が高い MA を維持できることを初めて明らかにした⁴⁾。粒径の均一化により Ostwald 熟成が抑制されるためと考えられる。

3.2 Pt 合金における ORR 活性向上因子の解明と Pt-M/C カソード触媒の高活性・高耐久化

Pt 系ナノ粒子表面は、(111), (100), (110)等の基本低指数面から構成されている。そこで任意組成の Pt-Co 合金単結晶電極を作製し、ORR 比活性 j_s と表面構造を解析した。Pt-Co 単結晶電極の j_s が(100) < (110) << (111)の順序であり Pt₇₃Co₂₇(111)で Pt(111)のその 27 倍の最大活性に達すること⁵⁾、電極最表面は原子的に平坦な Pt スキン層であり、その直下の第二層には Co が 98 atom%まで濃縮されて電子的修飾効果をもたらしていることを見出した⁶⁾。これにより、合金表面層組成制御が高活性化の重要指針となることを明らかにできた。

ナノカプセル法で組成と粒径を均一に制御した Pt_xCo/C 触媒は高い初期 MA を示したが、高温域で脱合金した³⁾。この原因が合金表面に自然に生成する Pt スキン層の不均一性¹⁾にあると考え、数原子層厚さの Pt スキンを制御析出した Pt_{xAL}-PtCo/C を合成し、高い質量活性と耐久性の両立に成功した⁷⁾。最近の解析により、電気化学的に安定化した Pt_{xAL}-PtCo は不規則構造であった。また、Pt₅Co/C の熱処理条件はほぼ同じにして組成と粒径分布は同じで構造のみ変えると、規則構造よりも不規則構造合金の耐久性が高いこともわかった⁸⁾。

3.2 新規アノード触媒の開発

上記の Pt_{xAL}-PtM/C (M = Fe, Co) 触媒は都市ガス改質燃料に含まれる CO に対する高い耐性と市販 Pt/C の約 2 倍の水素酸化反応(HOR)質量活性を有し、耐酸化性も併せ持つことを初めて見出した⁹⁾。この触媒を FCV のアノードに用いると、水素の高純度化も不要になるためそのインパクトは大きい。

本研究は、NEDO SPer-FC プロジェクトにより行われた。関係者各位に感謝する。

1) H. Uchida, *Electrochemistry*, **85**, 526 (2017).2) H. Yano, M. Kataoka, H. Yamashita, H. Uchida, and M. Watanabe, *Langmuir*, **23**, 6438 (2007).3) H. Yano, J. M. Song, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 8372 (2008).4) H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, and H. Uchida, *Nano Energy*, **8**, 13893 (2016).5) S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 11234 (2017).6) 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): Open Access.7) M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F455 (2016): Open Access.8) H. Yano, I. Arima, M. Watanabe, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F966 (2017).9) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *ACS Catal.*, **7**, 267 (2017).

1E22

白金合金ナノワイヤー触媒における酸素還元反応活性の向上

○李天馳, 小倉和也, 加藤優, 八木一三 (北大)

Improving oxygen reduction reaction catalyst activity by using Pt alloy nanowire
Tianchi Li, Kazuya Ogura, Masaru Kato, Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFCs)は次世代の動力源として注目されている。PEFCsのアノード側では水素酸化反応(HOR)が、カソード側では酸素還元反応(ORR)が駆動される。ORRはHORに比べて非常に遅いため、高触媒活性かつ高耐久性を有する酸素還元触媒が求められている。白金系金属(PGMs)はORR触媒として高い触媒活性を有しているが、PGMsの埋蔵量が限られているので、白金使用量の低減化、触媒活性と耐久性の向上に関する研究が同時に進められている。極細(直径約2 nm)な白金系ナノワイヤーは独特な一次元構造を有しており、近年注目されている。^{1,2}しかしながら、白金合金ナノワイヤーの合成例は未だ限られており、合成条件の検討が必要である。また、様々なカーボン担体を用いた場合の白金合金ナノワイヤーのORR電極触媒活性の比較はまだ不十分である。

本研究では、極細な白金合金ナノワイヤーの合成条件(加熱時間、還元剤、Pt-Ni混合比など)を検討し、調製法を最適化した。さらに、電気化学測定を通して、様々なカーボン担体を用いた場合のORR電極触媒活性を調べた。

2. 実験

[Pt(acac)₂], [Ni(acac)₂], Oleylamine, glucose等の試薬を用いて、攪拌しながら160℃加熱することで白金合金ナノワイヤーを調製した。透過型電子顕微鏡(TEM)で構造を観察した後、電気化学測定により、Vulcan XC-72R, Ketjenblack ECP300J, Acetylene Black, 配向性カーボンナノチューブ等を担体として用いた場合のORR活性評価を行った。白金合金ナノワイヤーのキャラクタリゼーションとして、エネルギー分散型X線分析(EDX), 誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES), X線回折(XRD), PtL₃吸収端におけるX線吸収分光(XAS)測定などを実施した。なおXAS測定はSPring-8のビームラインBL36XUにて21素子ゲルマニウム半導体検出器を用いた蛍光法にて実施した。

3. 結果および考察

160℃で反応してから5分、ナノ粒子が形成し、その後ナノ粒子が減少し白金合金ナノワイヤーの割合が増加した。反応してから2時間経ち、調製できた白金合金ナノワイヤーの長さは約33 nmであり、直径は約1.7 nmであった(Fig. 1 a)。[Pt(acac)₂]と[Ni(acac)₂]のモル比を、3:1と1:1で調製し、EDX測定を行った結果、両方とも得られたナノワイヤーは微量なニッケルが含まれている白金合金ナノワイヤーであると判明した。更にICP-AES測定の結果から1:1で作ったナノワイヤーの原子比率は97.8:2.2であった。XRDの結果によると、白金合金ナノワイヤーの回折ピークは白金単結晶の文献値より高角度側にシフトしたことが分かった。電気化学測定を行った結果、本研究にて使用した4種類のカーボン担体のうち、Vulcan担持の白金合金ナノワイヤー(Pt NW/Vul)(Fig. 1 b)が市販Pt/Cよりも高活性かつ最も高いORR活性を示した。EXAFS解析により、PtNW/VulのPt-Pt原子間距離、配位数などの情報も調べた。

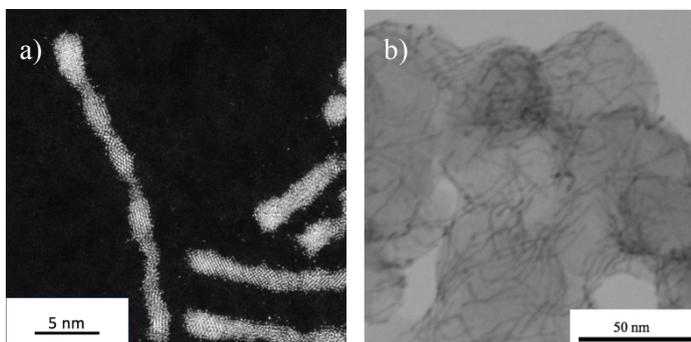


Fig. 1(a) HAADF-STEM image of Pt nanowires and (b) TEM image of Pt nanowire/Vulcan carbon black

(1) J. Mao *et al.*, *Sci. Adv.* **3**, e1603068 (2017).

(2) Y. Sun *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **9**, 34715 (2017).

謝辞 本研究の一部は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。

S11. 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)

座長:八木 一三(北海道大学)

2019年9月5日(木) 16:00 ~ 17:15 E会場 (LC-17)

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.

[1E23] 疎水性カチオンによる Pt電極上のアニオン吸着および酸素還元反応への影響

○久米田 友明¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大学)

16:00 ~ 16:15

[1E24] 酸素還元反応の活性に対する Pt_xPd_yCo_z合金単結晶電極の表面構造と組成の効果

○鳥畑 真周¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大学大学院)

16:15 ~ 16:30

[1E25] 原子レベルで構造規整した Nbドーパ TiO₂単結晶電極上での酸素還元反応

○亀田 菜摘¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大学大学院)

16:30 ~ 16:45

[1E26] Synthesis of Pd (ns) @ Pt / C Nanosheet Catalyst for Oxygen Reduction Reaction with High Activity and Durability

○イムラン ムハンマド¹、滝本 大裕¹、秀島 翔¹、杉本 渉¹ (1. 信州大学)

16:45 ~ 17:00

[1E27] 配位不飽和金属中心が示す電極触媒能の第一原理計算を用いた理論的解析

○神谷 和秀^{1,2}、岩瀬 和至¹、中西 周次¹ (1. 大阪大学、2. JSTさきがけ)

17:00 ~ 17:15

1E23

疎水性カチオンによる Pt 電極上のアニオン吸着および酸素還元反応への影響

○久米田 友明, 中村 将志, 星 永宏 (千葉大)

Effect of Hydrophobic Cations on Anion Adsorption and Oxygen Reduction Reaction on Pt Electrode
Tomoaki Kumeda, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

電気二重層内のイオンの振舞いを理解することは燃料電池などの電極触媒反応の効率化にとって重要である。Pt 単結晶電極上の酸素還元反応(ORR)において、硫酸やハロゲン化物などの特異吸着アニオンが活性を低下させることが知られている。また、固体高分子形燃料電池(PEFC)ではナフィオンなどのプロトン交換膜が固体電解質として利用されるが、交換基であるスルホン酸基(-SO₃⁻)が Pt 表面に特異吸着することで ORR を阻害する^{1,2}。一方、カチオン種は非特異吸着種として水和水や吸着種を介した間接的な影響を与える。例として、過塩素酸水溶液に疎水性カチオンであるテトラアルキルアンモニウム (TAA⁺)を添加することで Pt(111)電極の ORR 活性が最大 8 倍に向上する³。これは、TAA⁺およびその水和水が反応阻害種である吸着水酸化物種(OH_{ad})を不安定化させたためだと考えられる。同様に、疎水性カチオンにより特異吸着アニオンが不安定化されれば ORR 活性低下の抑制が期待できる。本研究では、Pt(111)モデル電極を用い、アルキル鎖長の異なる TAA⁺がナフィオンスルホン酸基の特異吸着および ORR 活性に与える影響を電気化学測定および赤外分光法によって評価した。

2. 実験

Pt(111)単結晶電極上へのナフィオン修飾は文献(1)を参考に行った。電位はすべて RHE 基準である。疎水性カチオンに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⁺)の過塩素酸塩を使用し、これらを 0.1 M HClO₄ に任意の濃度となるように添加し電解液として使用した。ORR リニアスイープボルタモグラムはハンギングメニスカス RDE 法により測定した。赤外反射吸収分光(IRAS)測定では、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。

3. 結果および考察

CV 測定では、0.05–0.40 V, 0.40–0.60 V および 0.60–1.00 V の領域でそれぞれ水素、スルホン酸基および OH 種の吸脱着が見られた。TAA⁺を添加することで各ピーク電気量の減少が確認され、その影響はアルキル鎖長が長いほど増大した。また、THA⁺の添加により吸脱着ピーク電位のポジティブシフトが見られ、スルホン酸基の特異吸着が抑制されることが示唆された。Fig.1 にナフィオン修飾 Pt(111)電極の ORR リニアスイープボルタモグラムを示す。ORR 活性序列は THA⁺ >> TBA⁺ > TEA⁺ > TMA⁺ ≈ TAA⁺ free となり、疎水性カチオンの添加による活性の向上およびアルキル鎖長依存性が見られた。最長のアルキル鎖を有する THA⁺の添加による 0.9 V の電流密度は 7 倍に向上し、ナフィオンフリーの Pt(111)電極と比較しても 3 倍の活性を示した。IRAS 測定では、1250 cm⁻¹ 付近に吸着したスルホン酸基のバンドを観測し、THA⁺の添加によりバンド強度の低下を確認した。THA⁺などの疎水性カチオンによりスルホン酸基を含む界面の静電的相互作用が弱まり、ORR 高活性な反応場が創出されると考えられる。

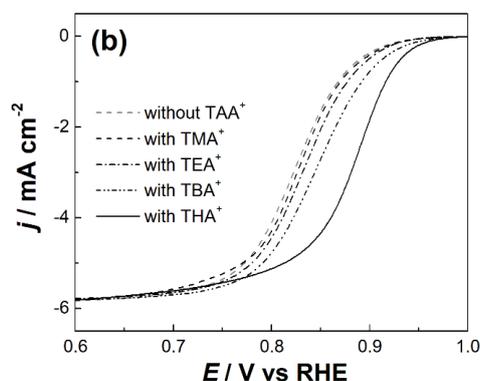


Fig. 1 ORR voltammograms of Pt(111) modified with Nafion in 0.1 M HClO₄ containing 10⁻³ M TMA⁺, 10⁻³ M TEA⁺, 10⁻⁵ M TBA⁺, and 10⁻⁶ M THA⁺ saturated with O₂. The scanning rate is +0.010 V s⁻¹ and the rotation rate of the electrode is 1600 rpm.

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. Kodama, K. Motobayashi, A. Shinohara, N. Hasegawa, K. Kudo, R. Jinnouchi, M. Osawa, and Y. Morimoto, *ACS Catal.* **8**, 694 (2018).

(2) J. Tymoczko, F. Calle-Vallejo, V. Colic, M. T. Koper, W. Schuhmann, and A. S. Bandarenka, *ACS Catal.* **4**, 3772 (2014).

(3) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, and M. Nakamura, *Nat. Commun.* **9**, 4378 (2018).

1E24

酸素還元反応の活性に対する $Pt_xPd_yCo_z$ 合金単結晶電極の表面構造と組成の効果

○鳥畑真周, 中村将志, 星 永宏 (千葉大学)

Structural and composition effects on the ORR on the low index planes of $Pt_xPd_yCo_z$
Mashu Torihata, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

燃料電池には空気極における酸素還元反応(ORR)の過電圧が大きいこと, そのために電極触媒として高価かつ希少な Pt が多量に使用されているという問題がある. したがって, Pt 使用量を削減でき, かつ ORR 高活性な電極触媒を開発することが燃料電池普及のために必要である. その方法として Pt に異種金属を添加した合金触媒の開発や表面構造の規整などが存在する.

PtPdCo ナノ微粒子は ORR 高活性が報告されている合金のひとつである^{1,2}. 本研究では, 表面構造を規整した PtPdCo 単結晶電極を用いて ORR を高活性化する表面構造を明らかにし, また, 合金の比率を変えることによって活性の向上を目指した.

2. 実験

火炎溶融法³を応用して合金の比率が物質質量比で Pt:Pd:Co=1:1:0.2 および 1:0.1:0.2 の PtPdCo 単結晶の基本指数面を作製した. Ar 雰囲気下 0.5 M H_2SO_4 中および 0.1 M $HClO_4$ 中でのボルタモグラムおよび O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中での ORR 測定を行った. 測定には回転ディスク電極を用いた. ORR 測定時の電極の回転速度は 1600 rpm で, 0.05 V(RHE)から 1.0 V まで正方向に 10 mV s^{-1} で走査した. 面積比活性(j_k 値)により ORR 活性を評価した.

3. 結果および考察

$Pt_xPd_yCo_z$ 基本指数面と Pt, Pt_3Co との ORR 活性の比較を Fig. 1 に示す⁴.

$Pt_xPd_yCo_z$ 基本指数面の ORR 活性は全ての面で Pt 基本指数面を上回った. 本研究に使用した 6 種類の単結晶の中で最も高活性だった $PtPdCo_{0.2}$ (110)面は Pt(110)の 6.0 倍, Pt_3Co (110)の 2.9 倍の活性を示す. また, $PtPd_{0.1}Co_{0.2}$ の中で最も高活性な(111)面の ORR 活性は Pt(111)の約 6.8 倍, Pt_3Co (111)の約 1.8 倍であった. 活性序列は $PtPd_{0.1}Co_{0.2}$ で(100) < (110) < (111), $PtPdCo_{0.2}$ で(111) < (100) < (110)と変化し, 高活性な反応場が $PtPd_{0.1}Co_{0.2}$ では (111)テラスであり, $PtPdCo_{0.2}$ ではステップであることがわかった. このことから合金の物質質量比を変えることで ORR に有利な反応場が変化すること, および活性自体も大きく変化することが明らかになった. Pt および Pt_3Co では酸化物電気量の減少が活性向上に繋がるのに対し, $PtPdCo$ では電気量と活性の間に明確な相関関係は見られなかった.

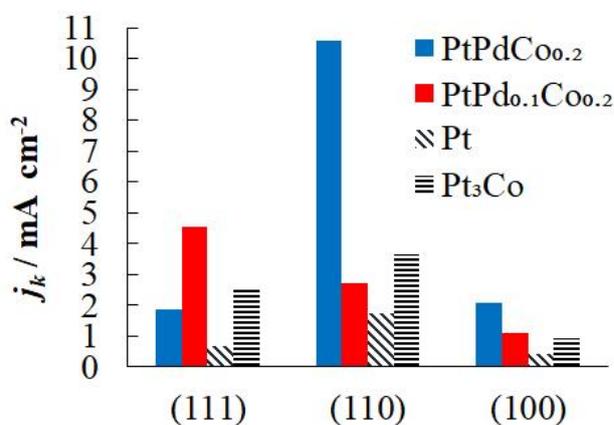


Fig. 1 ORR activity on the low index planes of $Pt_xPd_yCo_z$. Results of Pt and Pt_3Co are also shown for comparison.

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) 野口優衣, 樋口峻哉, 松井祐貴, 大門英夫, 土井貴之, 稲葉 稔, 電気化学会第 83 回大会(大阪), PFC-5 (2016.3.29)
- (2) Y. Sun, X. Zhang, M. Luo, X. Chen, L. Wang, Y. Li, M. Li, Y. Qin, C. Li, N. Xu, G. Lu, P. Gao, and S. Guo, *Advanced Materials*, **30**, 1802136, (2018).
- (3) M. Wakisaka, Y. Hyuga, K. Abe, H. Uchida, M. Watanabe. *Electrochem. Commun.* **13**, 317 (2011).
- (4) Y. Takesue, M. Nakamura, N. Hoshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13774, (2014).

1E25

原子レベルで構造規整した Nb ドープ TiO₂ 単結晶電極上での酸素還元反応

○亀田菜摘, 中村将志, 星 永宏 (千葉大)

The oxygen reduction reaction on atomically flat single crystal electrodes of Nb-doped titanium dioxide
Natsumi Kameda, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池は自動車用に実用化されているが、より効率を上げるために120°Cの高温運転が求められている。現在触媒に使用されている Pt は高価であり、また120°Cの運転に耐久性が無いため高温耐久性のある材料で空気極の反応である酸素還元反応(ORR)を高活性化する必要がある。Nb ドープ TiO₂ は耐久性が高く安価であり、先行研究によると、ORR 活性はドーピングする金属によって異なるが Nb はその中でも活性が高い金属であると言われている^{1,2}。また、産総研の五百蔵らは PtPdCo 微粒子や Pt/C の標準触媒である TEC10E50E にメラミン(Fig.1)を修飾することで ORR 活性が向上することを報告している³。

そこで本研究では、表面規整された Nb ドープ TiO₂ 単結晶 TiO₂ (100), TiO₂ (110), TiO₂ (111)を用いて、Nb ドープ濃度、結晶面、メラミンの修飾有無が ORR 活性に与える影響を調査した。

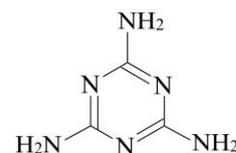


Fig.1 Structural formula of melamine.

2. 実験

0.05 %および0.5 %Nb をドーピングしたルチル型 TiO₂(100), TiO₂(110), TiO₂(111) を 30 w% HF 溶液に浸漬し化学研磨、その後電気炉を用いて 600°Cで 1.5 時間アニールすることで表面処理をした。0.5 %Nb ドープ TiO₂ 単結晶をメラミン溶液に浸漬させて電極表面にメラミンを修飾した。表面の観測には原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。ORR ボルタモグラム測定の際には O₂ 雰囲気下で 0.1 M HClO₄ を使い、RDE(回転ディスク電極)で回転速度 1600 rpm、電位走査範囲 0.05 -1.0 V (RHE)、電位走査速度 10 mV/s として正方向走査した。ORR 活性は 0.1 V での電流密度の値で評価した。

3. 結果および考察

表面規整された TiO₂(100)を AFM で観測した結果を Fig. 2 に示す。TiO₂(100)のテラス表面の凹凸は 0.085 nm であった。O²⁻のイオン半径が 0.14 nm、Ti⁴⁺のイオン半径が 0.075 nm であることから、テラスの凹凸が 0.2 nm 以内に収まれば表面の凹凸は原子 1 つ分より小さく平滑であると言える。単結晶面と Nb 濃度を変えても凹凸は 0.2 nm 以内に収まっており、TiO₂ 単結晶表面を原子レベルで平滑にすることに成功した。他の結晶面でも同様の結果が得られた。

次に 0.05 %および0.5 %Nb ドープ TiO₂ の ORR 活性をまとめた結果を Fig. 3 に示す。活性の序列は Nb のドーピング率が 10 倍に増加しても変わらず、TiO₂(100) < TiO₂(111) < TiO₂(110) の順であり、既報の TiO₂(110) < TiO₂(100) < TiO₂(111)とは異なる序列となった⁴。TiO₂ は導電率がほとんどないため、Nb のドーピング率を上げることで導電性が上がり、活性が増加したと考えられる。また、メラミンを修飾するといずれの面でも活性が増加した。定量的な議論は当日行う。

(1) M. Hamazaki, A. Ishihara, Y. Kohono, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochemistry*, **83**, 817 (2015).

(2) M. C. Groenenboom, R. M. Anderson, D. J. Horton, Y. Basdogan, D. F. Roeper, S. A. Policastro, and J. A. Keith, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 16825 (2017).

(3) 朝日将史, 山崎 眞一, 五百蔵 勉, 第 59 回電池討論会 (大阪), 1H06, (2018).

(4) K. Ota, J. Hirata, T. Nagai, M. Arao, M. Matsumoto, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, H. Imai, S. Mitsushima, and A. Ishihara, *ESC Trans*, **86**, 13, 549 (2018).

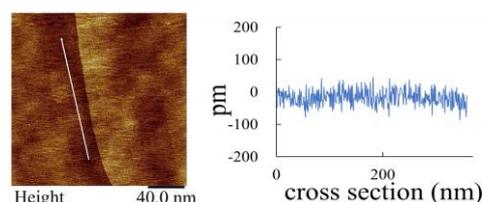
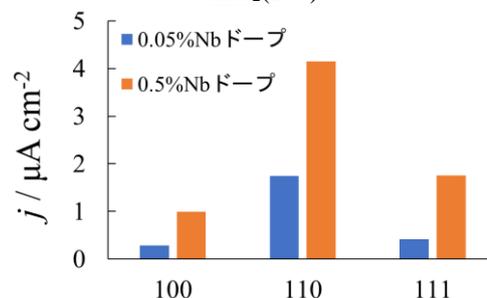
Fig. 2 AFM image and cross-sectional profile of TiO₂(100)

Fig. 3 Specific ORR activity at 0.1 V (RHE)

1E26

Synthesis of Pd@Pt(ns)/C Nanosheet Catalyst for Oxygen Reduction Reaction with High Activity and Durability

○Muhammad Imran,^{1,†} Daisuke Takimoto,¹ Sho Hideshima¹ and Wataru Sugimoto^{1,*}
 (Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,¹ *wsugi@shinshu-u.ac.jp)
[†]present address: Clean Energy Research Center, University of Yamanashi

1. Introduction

The slow kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) and poor durability of Pt nanoparticles hampers the widespread commercialization of polymer electrolyte fuel cells. In order to mitigate these issues, we have developed new core-shell nanosheet catalysts composed of Pd nanosheet core coated with atomically thin Pt shell.^{1,2} The Pt monolayer concept facilitates high Pt utilization while the possibility of tuning the activity and stability is facilitated through interactions with the cores. Here we report the use of two-dimensional Pd nanosheet as core which may provide higher activity and stability compared to Pd nanosheet core.

2. Experimental

Pd nanosheets were prepared by dissolving Pd(acac)₂ in N-methyl-2-pyrrolidone with octylamine as capping agent and CO as reducing agent. Pd(ns)/C was obtained by mixing Pd nanosheets with Ketjen black (Lion Corp., EC-300J, 800 m² g⁻¹) and further annealing at 190 °C. Electrochemical measurements were conducted with a rotating disk electrode (Nikko Keisoku, SC-5) connected to an automatic polarization system (Hokuto Denko, HSV-100). Linear sweep voltammetry was conducted in N₂ and O₂-saturated 0.1 M HClO₄ (25 °C) at different rotation rates. One to three monolayers of Pt were deposited onto Pd nanosheet core via the surface limited redox replacement (SLRR) technique,¹ leading to a series of Pd@Pt_{1-3ML}(ns) with varying Pt content.

3. Results and Discussion

Figure 1a shows typical TEM and AFM images of Pd nanosheets and Pd(ns)/C. Pd nanosheets are hexagonal in shape with thickness of about 1.3 nm. Figure 1b shows linear sweep voltammograms in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ (25 °C, $\omega = 1600$ rpm, $\nu = 10$ mV s⁻¹, anodic scan). The electrochemically active Pt surface area (ECSA) of Pd@Pt_{1-3ML}(ns)/C was calculated by CO_{ad} stripping voltammetry. Pd@Pt(ns)/C with 1, 2 and 3 Pt monolayers have an electrochemically active surface area of 181, 136 and 80 m² (g-Pt)⁻¹, respectively. The large ECSA of Pd@Pt(ns)/C indicates that the utilization of Pt was considerably higher than that of Pt/C. The 1 monolayer Pt-shell (Pd@Pt_{1ML}(ns)/C) shows 4.9 times higher mass activity (1055 A (g-Pt)⁻¹) than commercial Pt/C catalyst (215 A (g-Pt)⁻¹) for oxygen reduction reaction (Inset: Figure 1b) with a slower degradation rate.

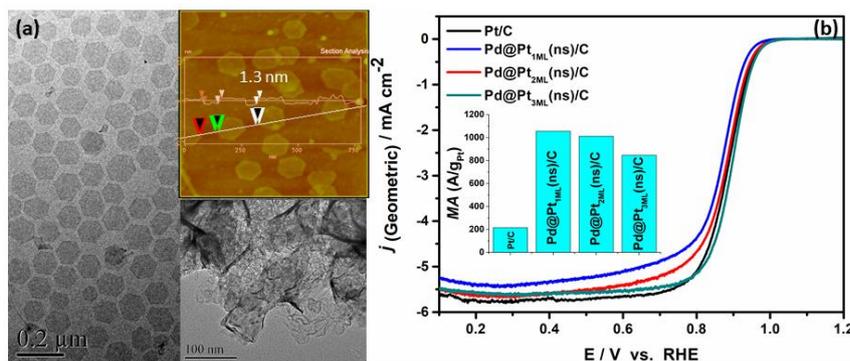


Figure 1. (a) TEM image of Pd nanosheets, Inset: AFM image of Pd nanosheets and TEM image Pd(ns)/C, (b) Linear sweep voltammograms in O₂-saturated 0.1 M HClO₄ (25 °C, $\omega = 1600$ rpm, $\nu = 10$ mV s⁻¹, anodic scan), Inset: Bar graph of j_k at 0.9 V vs. RHE.

This research was supported in part by the “Polymer Electrolyte Fuel Cell Program” from the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan.

- (1) D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortière, A. Boulineau, W. Sugimoto, *J. Catal.*, **345**, 207 (2017).
- (2) J. Nutariya, E. Kuroiwa, D. Takimoto, Z. Shen, D. Mochizuki, W. Sugimoto, *Electrochim. Acta*, **283**, 826 (2018).

1E27

配位不飽和金属中心が示す電極触媒能の第一原理計算を用いた理論的解析

○神谷 和秀^{1,2}、岩瀬 和至¹、中西 周次¹ (1. 大阪大学、2. JST さきがけ)First principle study on coordinatively unsaturated 3d metal atoms on COFs as electrocatalytic active sites
Kazuhide Kamiya,^{1,2} Kazuyuki Iwase,¹ and Shuji Nakanishi² (Osaka Univ.,¹ JST-PRESTO²)

1. 目的

不均一担体上に担持された単核金属中心(Single atom catalysts; SAC)は金属ナノ粒子や酸化物とは大きく異なる物性を示すことから、次世代の不均一系触媒として大きな注目を集めている。多孔性高分子である共有結合性有機構造体(COF)はその孔内に窒素や硫黄などのヘテロ元素を豊富に含有し、凝集しやすい単核金属中心を安定に保持できることから、SACの基盤材料として好適である。実際に当研究室ではこのSAC-COFが酸素還元(ORR)や二酸化炭素還元などに特異な反応性を示す電極触媒として機能することを明らかにしてきた¹。このSAC-COFの特異な電極触媒能は、COF細孔内に保持された反応性が高い配位不飽和金属中心が反応基質もしくは中間体と強く吸着することに起因していることが第一原理計算により示唆されている。そのような背景のもと本研究では、種々のCOF中に配位数を制御した3d金属(Mn, Fe, Co, Ni, Cu)を単原子状態で担持したSAC-COFのORR活性を第一原理計算を用いて体系的に求めることで、金属配位数の電極触媒反応に対する重要性およびCOFのSACとしてのポテンシャルを示す。

2. 実験

金属原子の配位数(CN)が4,3,2となるようにそれぞれポルフィリン、ターピリジン、ビピリジンで架橋されたCOFをモデル構造に用いた。計算にはOpenMXコードを、交換相関汎関数にはGGA-PBEを用いた。反応ギブスエネルギー ΔG は第一原理から求めた電子エネルギー ΔE_{DFT} にゼロ点振動エネルギーおよび振動エントロピーを加えることで算出した。電位の印可はcomputational hydrogen electrodeモデルに従って行った²。

3. 結果および考察

ORRの反応中間体(O, OH, OOH)の吸着エネルギー(ΔE_{ads})は中間体の種類によらず、CNもしくはd電子数(原子番号)が小さくなるにしたがって大きく(強く吸着する)なった。これはそれぞれ以下のように説明できる。CNが小さくなると、中間体と結合可能なd軌道が増えることに加え、立体障害が減少するためにより強く結合する。一方、d電子数が減少すると、金属と中間体の結合に際して生成する反結合性軌道の占有率が低下する、その結果、より強固な結合が生成すると考えられる。

Figure 1に0.8 Vを印可した場合の種々のM-COF(Co, Ni, Cu)の反応エネルギーダイアグラムを示す。4配位金属中心に着目すると、Co-N4がすべてのステップで発熱反応であるのに対し、Cu-N4およびNi-N4においては一段階目のOOH*の生成のステップが吸熱反応になっていることがわかる。一方で、3配位金属中心においては金属によらず最後のH₂Oの脱離のステップが吸熱反応になっている。これはCNが減少したことで、中間体をより強く吸着できるようになったことで、OOH*生成のステップの反応ギブスエネルギーは減少したが、OH*の吸着エネルギーが強くなりすぎたため、H₂Oの脱離のステップが遅くなったことを示している。このように金属種はもちろん、配位数の制御により律速段階が切り替わることが計算によって示された。本研究で示されたようにCOFは担持する金属種および配位数を同時かつ自在に制御できる、つまり、反応基質および中間体の吸着エネルギーを容易に制御できることから、高効率電極触媒の基盤的な材料群になると期待される。

- (1) 例えば、K. Iwase and K. Kamiya *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 11068 (2015), Kamiya *et al.*, *Nature Commun.* **5**, 5040 (2014), K. Iwase and K. Kamiya *et al.*, *Chem. Sci.*, **9**, 3941 (2018).
(2) J. K. Nørskov *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886 (2004).

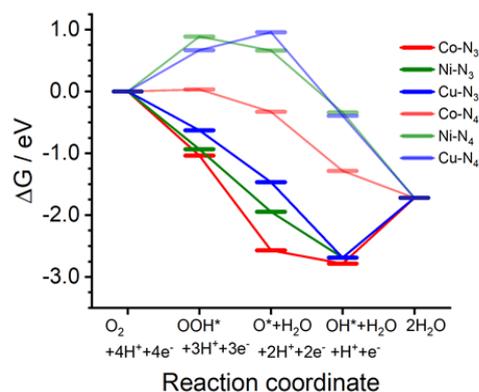


Figure 1 Free energy diagram for each reaction coordinate for the ORR (Solid lines, red: Co-N3, green: Ni-N3, blue: Cu-N3. Translucent lines, red: Co-N4, green: Ni-N4, blue: Cu-N4).

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】

ナノマイクロファブリケーション1 (一般講演1)

座長:北本 仁孝(東京工業大学)

2019年9月5日(木) 13:30 ~ 14:30 F会場 (LC-27)

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。

[1F01] (Ag,Li)(In,Ga)S₂からなる多元量子ドットの発光特性制御○森 優貴¹、亀山 達矢¹、上松 太郎²、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)

13:30 ~ 13:45

[1F02] 蒸着 Al の陽極酸化によるナノインプリント用モールドの作製と曲面への微細パターン形成

○柳下 崇¹、小俣 愛美¹、益田 秀樹¹ (1. 首都大都市環境)

13:45 ~ 14:00

[1F03] モノカルボン酸層状鉄酸化物ナノシートの作製

○渡邊 萌¹、鯉沼 陸央¹、伊田 進太郎¹ (1. 熊本大学)

14:00 ~ 14:15

[1F04] 細孔形状を制御した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形成と直径制御

○古賀 あかね¹、柳下 崇¹、益田 秀樹¹ (1. 首都大都市環境)

14:15 ~ 14:30

1F01

(Ag,Li)(In,Ga)S₂からなる多元量子ドットの発光特性制御○森優貴¹, 亀山達矢¹, 上松太郎², 桑畑進², 鳥本司¹ (名大院工¹, 阪大院工²)Improving Photoluminescence Properties of Multinary (Ag,Li)(In,Ga)S₂ Quantum Dots
Yuki Mori¹, Tatsuya Kameyama¹, Taro Uematsu², Susumu Kuwabata², and Tsukasa Torimoto¹
(Nagoya Univ.¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

CuInS₂やAgInS₂など、I-III-VI族半導体からなる多元量子ドットは、Cdなどの高毒性元素を含まないことから、新規光デバイスへの応用が活発に研究されている材料である。多元半導体量子ドットは、粒子サイズを制御することに加えて、他のI-III-VI族半導体またはII-VI族半導体との間で固溶体を形成させて粒子組成を調整することによって、そのエネルギーギャップ(E_g)を広範囲に制御することが可能である。これまでに、私たちの研究グループでは、AgInS₂とAgGaS₂の固溶体からなるAg-In-Ga-Sナノ粒子を作製し、粒子中のIn/Ga比によってそのE_gとバンド端発光波長を制御できることを報告した⁽¹⁾。本研究では、I族元素としてLiをドーピングした(Ag,Li)(In,Ga)S₂からなる多元半導体量子ドットを新規に作製し、その発光特性に及ぼす粒子組成の影響を詳細に検討した。

2. 実験

酢酸銀、酢酸リチウム、酢酸インジウムとガリウムアセチルアセトナートをAg:Li:In:Ga = x:(1-x):y:(1-y)となるように量りとり、チオ尿素とともに1-ドデカンチオール(DDT)/オレイルアミン(OLA)混合溶媒に分散させた。この前駆体溶液を、150℃で10分間加熱した後すぐに300℃で10分間加熱し(二段階加熱)、様々なIn/Ga比あるいはAg/Li比を持つAg_xLi_(1-x)In_yGa_(1-y)S₂多元半導体(ALIGS)量子ドットを得た。

3. 結果および考察

前駆体仕込み比y(=In/(In+Ga))値を0.2で固定し、Agの仕込み組成を変化させてALIGS量子ドットを作製した。図1(a)に示すようにx(=Ag/(Ag+Li))の値が減少してLi添加量が大きくなるにつれ、吸収スペクトルが短波長シフトした。TEM像(図1(a)挿入図)から、どの組成においても粒子サイズは約3nmとほぼ一定となり、非常に小さな粒子が生成したことがわかる。これらは、得られた量子ドットのE_gが粒子サイズではなく粒子組成によって変化したことを示す。吸収スペクトルの立ち上がり波長から求めたE_gは、xが1.0から0.2に減少するに伴い、1.94から2.38eVへと増加した。

ALIGS量子ドットはバンド端発光を示した。図1(b)は、y=0.2で、x=1.0~0.2で作製したALIGS量子ドットの発光スペクトルである。いずれのx値においても鋭いバンド端発光のみが観察された。さらにx値が減少するにつれて、発光ピーク波長が565nmから510nmへと短波長シフトした。発光量子収率はいずれの組成でも大きく、x=0.7の時に最大値62%を示した。

量子ドット表面をトリオクテルフオスフィン(TOP)で処理することで、残存する表面無輻射失活サイトを除去することができる⁽²⁾。さらなる発光特性向上のために、x=0.7,y=0.2で作製したALIGS量子ドットをTOP溶液に分散させたところ、発光ピーク波長を変化させることなく、発光量子収率を62%から86%に大きく増大させることができた。これは、TOPがナノ粒子に直接配位して、表面に生じたS欠陥を除去するためと考えられる。

参考文献

(1) T. Kameyama et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 42844-42855. (2) T. Uematsu et al., *NPG Asia Mater.*, **2018**, *10*, 713-726.

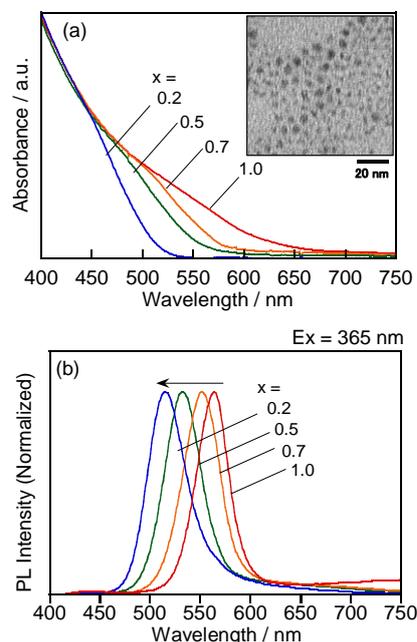


Fig. 1. Absorption (a) and photoluminescence (b) spectra of Ag_xLi_(1-x)In_{0.2}Ga_{0.8}S₂ QDs. (Inset) A TEM image of Ag_{0.7}Li_{0.3}In_{0.2}Ga_{0.8}S₂ QDs.

1F02

蒸着 Al の陽極酸化によるナノインプリント用モールドの作製と 曲面への微細パターン形成

○柳下 崇, 小俣愛美, 益田秀樹 (首都大都市環境)

Preparation of Nanoimprinting Molds by Anodization of Evaporated Al Films and Their Application to Fine Pattern Formation on a Curved Surface

Takashi Yanagishita, Manami Omata, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的 素材表面にテーパ形状のピラーアレーを形成すると、表面反射の抑制が可能となる。このような微細構造にもとづく反射防止表面は、既存の反射防止膜に比べ、波長依存性や入射角依存性が小さいために、様々な光学部品への適用が期待されている。我々は、これまでに、陽極酸化ポラスアルミナを用いたナノインプリントプロセスによる反射防止構造の形成と評価について検討を進めてきた。その結果、平面だけでなく曲面上にも効率的に反射防止構造の形成が可能であることを報告した [1, 2]。これまでの検討では、曲面モールドの形成を行うために、陽極酸化を行う前の Al 素材に切削加工や機械加工によって曲面形成を行う必要があった。本報告では、従来の Al 素材の加工法に替えて蒸着法によって曲面に製膜した Al 薄膜に陽極酸化を行うことでモールドの形成を行った。また、得られたモールドを用いたナノインプリントによって曲面上に反射防止構造の形成を行った。

2. 実験 図1に実験プロセスを示す。曲面を有する基板上に熱蒸着によって Al 薄膜を形成した後、接着層を用いて Al 薄膜を基板より剥離し曲面を有する蒸着 Al 膜を得た。剥離処理後の試料に対して、陽極酸化とエッチングを繰り返し行うことで、細孔形状がテーパ形状に制御されたポラスアルミナモールドを得た。曲面への反射防止構造の形成は、光硬化性樹脂 (東洋合成工業, PAK-02) を用いた光ナノインプリントにより行った。得られた試料の形状および反射防止特性は、SEM, 分光光度計を用いて評価した。

3. 結果および考察 図2には、本プロセスによって、眼鏡のレンズ表面に反射防止構造の形成を行った結果を示す。図2に示した写真より、レンズの両面に反射防止構造の形成を行った左側のレンズにおいて、表面反射が大きく抑制されている様子が観察できる。また、光ナノインプリントを行ったレンズ表面を SEM で観察したところ、曲面上にポラスアルミナの細孔形状に対応したテーパ状のピラーアレーが形成されている様子が観察された。本プロセスを用いれば、様々な曲面状に反射防止構造の形成が可能となると期待できる。

[1] T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, Appl. Phys. Express, 2, 022001 (2009).

[2] T. Yanagishita, T. Hidaka, M. Suzuki, and H. Masuda, J. Vac. Sci. Technol. B, 34, 021804 (2016).

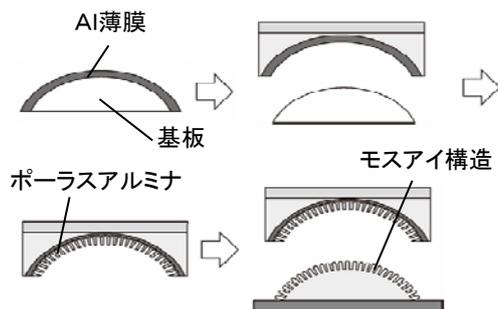


図1 実験プロセス



図2 ポラスアルミナを用いた光インプリントにより反射防止構造を形成した眼鏡レンズ

1F03

デカン酸 / 鉄ナノシートの作製

○渡邊萌¹, 鯉沼陸央¹, 伊田進太郎¹ (熊本大¹)Preparing of Layered Decanoic / Fe oxide and Fe oxide nanosheet
Moe Watanabe,¹ Michio Koinuma,¹ and Shintaro Ida¹ (Kumamoto Univ.,¹)

1. 目的

磁性を持つナノ粒子とは、ナノメートルの大きさの磁気モーメントを有する粒子であり、そのサイズと優れた反応性からドラッグデリバリーシステムや磁気データ記憶材料などへの応用が期待されている。特に酸化鉄は、低温で強磁性を示すこと、人間的に安全であること、豊富に存在し安価であることなどの利点から、非常に注目を集めており、その中でも Fe^{3+} イオンは最大のスピン量子数を持つ強磁性イオンである。この酸化鉄ナノ粒子を規則的に配置させてナノシート化することで、比表面積が増大し二次元異方性が生まれ、さらなる材料への応用が期待できる。そこで本研究では、磁性を持つ酸化鉄ナノ粒子をデカン酸上に配置させ、デカン酸/鉄ナノシートの作製を目的とした。

2. 実験

FeCl_2 、 FeCl_3 、エタノール (①)、 LiOH 、デカン酸、エタノール (②) をそれぞれ窒素通気し、 60°C の温浴で 1h 攪拌した。その後混合し、 120°C で 20h 攪拌しながら水熱合成を行い、デカン酸/Fe 化合物を作製した。さらに作製したデカン酸/Fe 化合物を 0.01M SDS 溶液中で剥離した。剥離後の分散液は原子間力顕微鏡 (AFM) により、デカン酸/Fe シートの厚さとサイズを調べた。また、分散液を 15000rpm で遠心分離した後の沈殿は X 線回折 (XRD) 測定装置、X 線光電子分光法 (XPS) 測定装置、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、比表面積測定 (BET) 法などを用い、組成、官能基、磁性、比表面積などを調べた。

3. 結果および考察

Fig.1 に、 120°C で作製した層状デカン酸/Fe 酸化物の XPS 測定結果を示す。C1s スペクトルの 289eV 付近のピークはカルボキシル基に由来し、FT-IR の結果からもカルボン酸の存在が認められたことから、作製した試料にデカン酸が含まれている事が分かった。また、 $\text{Fe}_{3/2p}$ から Fe^{3+} と Fe^{2+} の酸化物の存在が示唆された。Fig.2 の XRD 測定結果は、低角度に見られる等間隔のピークが、デカン酸/Fe 化合物が層状構造を形成していることを示しており、層間隔 $d=2.42\text{nm}$ であった。さらに、SDS 溶液により剥離したデカン酸/Fe 化合物の AFM 図を Fig.3 に示す。Fig.3 より、サイズ約 600nm、厚さ約 2nm のシートが 2 層になっているものが確認された。デカン酸 1 分子は約 1.35nm であるため、デカン酸 1 分子と鉄粒子数個が結合して単層のシートを形成していると予想される。これより、デカン酸/Fe ナノシートの作製に成功した。

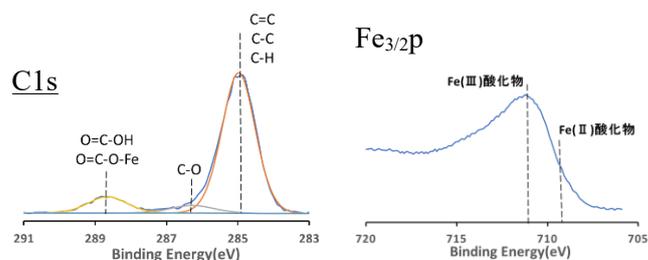


Fig.1 XPS spectra of Layered decanoic acid / Fe compounds

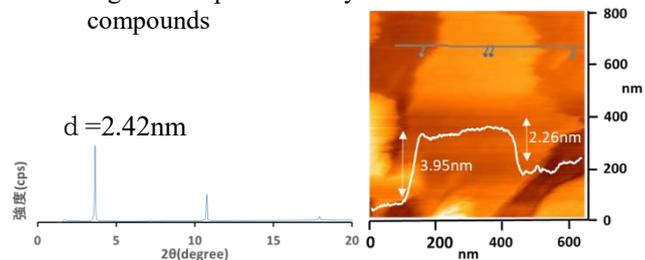


Fig.2 XRD patterns of Layered decanoic acid / Fe compounds

Fig.3 AFM images of decanoic acid / Fe nanosheets

1F04

細孔形状を制御した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形成と直径制御

○古賀あかね, 柳下 崇, 益田秀樹 (首都大都市環境)

Preparation of Polymer Nanofibers with Controlled Diameters Using Porous Alumina Spinneret with Modified Structures

Akane Koga, Takashi Yanagishita, Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的

ナノメータースケールで直径が制御されたポリマーナノファイバーは、様々な機能性デバイスを作製するための基盤材料として期待できる。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]。本手法によれば、ポーラスアルミナの細孔径変化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、直径が制御されたポリマーナノファイバーの連続形成を実現することができる。また、これまでの検討において、陽極酸化条件の制御を行うことで、微細ファイバーの形成に適した異径孔を有する口金形成も可能であることを報告している [2]。本発表では、更なるファイバー径の微細化を目指し、金属コートによって表面細孔径を微細化したポーラスアルミナ口金の形成とナノファイバーの形成について検討を行った結果を報告する。

2. 実験

陽極酸化の際に電圧を変化させることによって表面のみ微細な細孔を有するポーラスアルミナを形成した。ポーラスアルミナの細孔径、細孔周期は陽極酸化電圧に依存して変化するため、異なる電圧条件下で二回陽極酸化を行うと、細孔周期の異なるポーラスアルミナが積層した構造を形成することができる。その後、Al 地金からポーラスアルミナ層を剥離し、スルーホールメンブレンを形成した。得られたポーラスアルミナ口金の表面細孔径を微細化するために、イオンビームスパッタを用いて Pt コートを行った。得られた口金を用いたポリマーナノファイバーの形成には、ポリアクリロニトリルを N, N-ジメチルホルムアミドに溶解したポリマー溶液と凝固液として蒸留水を用いた。ポーラスアルミナ口金を介してポリマー溶液を凝固液中に押し出し、一定速度で引き上げることで連続的にポリマーナノファイバーを作製した。

3. 結果および考察

図1に、本検討で作製したポーラスアルミナ口金の表面 SEM 像を示す。実験には表面細孔周期が 100nm であるポーラスアルミナを用いたが、金属コートにより、細孔径が微細化している様子が観察された。図2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、サイズ均一性に優れたポリマーファイバーの形成が観察された。本手法を用いれば、金属コート量を増加させることで、口金サイズの更なる微細化も可能であることから、極微細なポリマーナノファイバーを紡糸するための口金形成も可能になると期待できる。

参考文献

[1] T. Yanagishita, H. Awata, K. Kobayashi, T. Kondo, and H. Masuda, Chem. Lett., 48, 86 (2019).

[2] 古賀, 柳下, 益田, 2018年電気化学秋季大会予稿集, 1118 (2018).

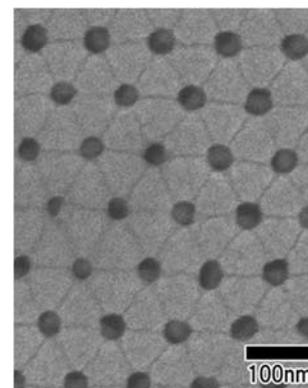


図1 金属コートを施したアルミナ口金の表面 SEM 像

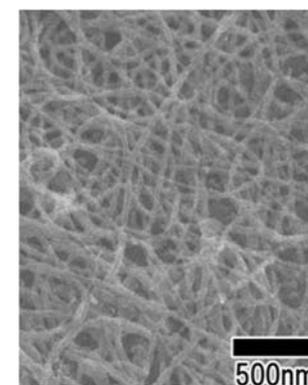


図2 ポリマーナノファイバーSEM 像

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

ナノマイクロファブリケーション2 (一般講演2)

座長: 國本 雅宏(早稲田大学)

2019年9月5日(木) 14:30 ~ 15:30 F会場 (LC-27)

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。

[1F05] 電子線還元法による円柱状ナノ空間内への貴金属ナノ粒子形成

○山本 春也¹、田口 富嗣¹、越川 博¹、岡崎 宏之¹、出崎 亮¹、八巻 徹也¹ (1. 量子科学技術研究開発機構)

14:30 ~ 14:45

[1F06] イオン液体への同時スパッタ蒸着により作製した PtRu合金ナノ粒子の電極触媒活性

○中島 光俊¹、亀山 達也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)

14:45 ~ 15:00

[1F07] イオン穿孔膜を用いた金属酸化物ナノコーンの形成

○越川 博¹、山本 春也¹、八巻 徹也¹、臼井 博明² (1. 量子科学技術研究開発機構、2. 東京農工大学)

15:00 ~ 15:15

[1F08] 次世代 LSI 微細配線に向けた無電解 Coめっき膜の形成と評価

○森田 康生¹、深堂 秀亮¹、清水 智弘²、伊藤 健²、新宮原 正三² (1. 関西大学大学院、2. 関西大学)

15:15 ~ 15:30

1F05

電子線還元法による円柱状ナノ空間内への貴金属ナノ粒子形成

○山本春也¹, 田口富嗣¹, 越川 博¹, 岡崎宏之¹, 出崎 亮¹, 八巻徹也¹ (量研¹)

Formation of Noble Metal Nanoparticles in Cylindrical Nanospace by Electron Beam Reduction

Shunya Yamamoto,¹ Tomitsugu Taguchi,¹ Hiroshi Koshikawa,¹ Hiroyuki Okazaki,¹ Akira Idesaki,¹ and Tetsuya Yamaki¹ (QST¹)

1. 目的

Pt, Au などの貴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でき、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、ポリイミドフィルムに高エネルギー荷電粒子を貫通させ、化学エッチング処理(穿孔形成)と窒素雰囲気中の熱処理(導電性付与)により単一荷電粒子の軌跡に沿った貫通孔(円柱状ナノ空間)¹⁾を形成した。さらに、電子線を用いた放射線還元法²⁾により円柱状ナノ空間内壁に Pt ナノ粒子を形成・担持できることを前回報告(Fig. 1)した。今回は、ポリイミドフィルムに形成した円柱状ナノ空間(口径 約 500 nm, 長さ 約 25 μm)内に Pt に加えて Pd, Au などの貴金属ナノ粒子の形成を試み、ナノ粒子の形態や集積度合について調べた。

2. 実験

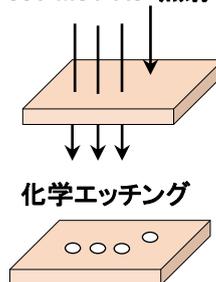
円柱状ナノ空間構造は、ポリイミドフィルム(厚さ 25 μm , 東レ・デュボン社製)にサイクロトロン加速器(QST 高崎)で発生させた 350 MeV Xe 荷電粒子を 3×10^7 ions/cm² 照射して、温度 60°C に保持した次亜塩素酸ナトリウム溶液で化学エッチング(20 min)して作製した。次に試料をエタノール添加の塩化白金酸水溶液(H₂PtCl₆ 0.5 mmol/L, C₂H₅OH 0.5 vol%), 塩化パラジウム水溶液(PdCl₂ 0.5 mmol/L, C₂H₅OH 0.5 vol%)に浸漬し、そこへ 2 MeV 電子線を 500 kGy(10 kGy/min)照射して Pt 及び Pd ナノ粒子を形成した。円柱状ナノ空間構造内の貴金属ナノ粒子の形態は、イオンスライサ(JEOL)を用いて断面観察試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。

3. 結果および考察

ポリイミドフィルムに荷電粒子ビーム照射と化学エッチングにより形成した円柱状ナノ空間内に放射線還元法を用いて Pt ナノ粒子を担持させた試料の断面 TEM 像を Fig. 2 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が形成され、その内壁に Pt ナノ粒子が担持されていることが確認できる。Pt ナノ粒子は、大きさ 5 nm 程度のナノ粒子がネットワーク構造(Fig. 2 右図)を形成して担持されている。一方、Pd ナノ粒子の形成では、孤立したナノ粒子が担持されることがわかった。発表では、Au, Ag ナノ粒子の形成に関する実験結果を加えて報告する。

(1) H. Koshikawa et al., *J. Membr. Sci.* **327**, 182 (2009).(2) J. Belloni, *Catal. Today* **113**, 141 (2006).

350 MeV Xe 照射



化学エッチング

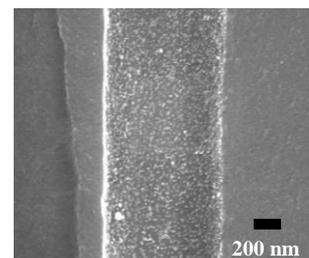


Fig. 1. Preparation of cylindrical nanospaces in a polyimide film by using ion-beam irradiation and chemical etching. Cross-sectional SEM image of the cylindrical nanospace in the polyimide film processed by the electron beam reduction method. Pt nanoparticles were observed on the wall of the cylindrical nanospace.

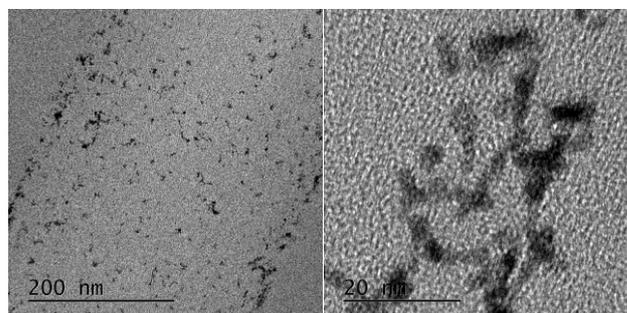


Fig. 2. Cross-sectional TEM images of the cylindrical nanospace in the polyimide film processed by the electron beam reduction method.

1F06

イオン液体への同時スパッタ蒸着により作製した PtRu 合金ナノ粒子の電極触媒活性

○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)

Electrocatalytic Activity of Alloy Nanoparticles Prepared by Simultaneous Sputter Deposition of Pt and Ru into an Ionic Liquid

Hirotohi Nakajima,¹ Tatsuya Kameyama¹, Susumu Kuwabata², and Tsukasa Torimoto¹ (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。これを利用し、Pt 金属および Pt 合金からなるナノ粒子を作製して、その触媒活性を向上させる研究が盛んに行われている。例えば直接メタノール燃料電池の電極触媒として、PtRu 合金ナノ粒子が高いメタノール酸化活性を示すことが報告されている^(1,2)。一方、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/金属スパッタリング法)⁽³⁾。従来の化学合成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。また異なる金属を同時にスパッタ蒸着することで、AuPt, AuPd などの合金ナノ粒子を作製することができ、さらにスパッタ金属ターゲットの面積比を変化させて各金属のスパッタ割合を制御することで、合金ナノ粒子の組成を自在に変調できる。そこで本研究では、イオン液体/金属スパッタリング法により PtRu 合金ナノ粒子を作製し、メタノール酸化に対する電極触媒活性と合金組成の関係を評価した。

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ラート(EMI-BF₄)に対して、9.5 Pa Ar 雰囲気中で Pt-Ru 交互配列ターゲットをスパッタして Pt と Ru を同時に蒸着し、PtRu ナノ粒子を作製した。このナノ粒子分散イオン液体にカーボンブラック(CB)を添加して 300°C に加熱することで、PtRu ナノ粒子担持 CB 触媒 (PtRu/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 1 M HClO₄ 水溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定した。さらに、TEM、XRD によるキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果および考察

スパッタ後のイオン液体中の金属粒子、およびこれを CB 担持したものを TEM 観察したところ、いずれの組成においても加熱・担持による粒径の増大は見られなかった。Fig. 1 挿入図に、面積比 Pt:Ru = 1:2 の Pt-Ru 交互配列ターゲットを用いて作製した PtRu/CB の TEM 像を示す。直径 1.4 nm の球状 PtRu 粒子が CB 表面に密に担持されていることがわかる。EDX 分析から、この PtRu/CB 触媒の Pt/(Pt+Ru)比 (f_{Pt}) を求めると 0.52 であった。スパッタ金属ターゲットの Pt-Ru 面積比を変えて PtRu/CB 触媒を作製することで、触媒中の PtRu 組成を $f_{Pt} = 0.04 \sim 0.52$ の間で制御することができた。PtRu/CB の XRD パターンでは、fcc 構造の帰属される回折パターンが観測され、 f_{Pt} の減少とともに各ピークが高角度側にシフトした。このことから、PtRu 合金ナノ粒子の形成が示唆される。

PtRu/CB を電極上に担持し、メタノール酸化反応に対する電極触媒活性をサイクリックボルタモグラムより評価した。0.6 V vs. RHE において得られた Pt 重量あたりの酸化電流値と PtRu 粒子組成の関係を、Fig. 1 に示す。Pt 含有率に対して火山型の関係が得られた。 $f_{Pt} = 0.11$ において最大の電極触媒活性が得られ、その値は純 Pt 粒子 ($f_{Pt} = 1.0$) のものより約 8 倍大きなものであった。

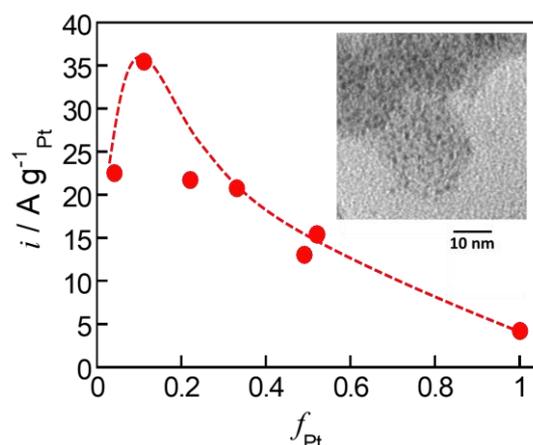


Fig. 1 Dependence of Pt mass activity for methanol oxidation at 0.6 V vs. RHE on the Pt fraction of PtRu alloy NPs. (Inset) A TEM image of PtRu/CB ($f_{Pt} = 0.52$)

(1) M. Watanabe, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **60** 267 (1975). (2) Yu. V. Tolmachev, *et al.*, *J Solid State Electrochem*, **21**, 613–639 (2017). (3) M. Hirano, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 7286 (2013)

1F07

イオン穿孔膜を用いた金属酸化物ナノコーンの形成

○越川 博, 山本 春也, 杉本 雅樹, 澤田 真一, 八巻 徹也 (量研)

Preparation of Metal Oxide Nanocones Using Ion Beam Irradiation as Template

Hiroshi Koshikawa, Shunya Yamamoto, Masaki Sugimoto, Shin-ichi Sawada and Tetsuya Yamaki (QST)

1. 目的

高分子膜に数百 MeV のイオンビームを照射すると、イオン一つひとつの軌跡に沿って高エネルギーを付与された損傷領域（以下、潜在飛跡と呼ぶ）が形成される。この潜在飛跡をアルカリエッチングによって優先的に溶出させることで、ナノ～マイクロスケールの穿孔を構築することができる。最近我々は、照射するイオンビームを試料内で停止させ、その潜在飛跡をエッチングすることで円すい状穿孔からなるイオン穿孔膜を作製するとともに、それを鋳型として金属ナノコーンが形成できることを報告している¹。本研究では、ナノコーン状突起を表面に有する光触媒が平面の場合よりも効率よく光吸収し、水分解水素製造法への応用が期待できるという理論的予測²から、TiO₂ ナノコーンの作製を検討した。今回は、ゾル-ゲル法により TiO₂ 微結晶を合成しこれをイオン穿孔内に充填する充填法について報告する。

2. 実験

Figure 1 に行程を示す。ポリイミド膜(東レ・デュポン製カプトン, 膜厚 25 μm) を 2 枚重ねたターゲットに、127 MeV ⁴⁰Ar イオンを 3.0 × 10⁷ ions/cm² のフルエンスで照射した。照射イオンが途中で停止した 2 枚目の膜を 60℃ の次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)溶液でエッチングした。次に、既報³に従って合成した酸化チタン懸濁液を膜に滴下し真空乾燥によって穿孔の開口部から内部に酸化チタンを堆積させた。その後、NaClO 溶液で再度エッチングし、穿孔膜を除去した。TiO₂ ナノコーンを走査型電子顕微鏡(SEM)により、また穿孔膜-TiO₂ 複合体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)により形状観察した。

3. 結果および考察

SEM 観察により得られたナノコーンの形状を Fig. 2(a)に示す。穿孔の孔径と一致する底面直径 1.0 μm、高さ 2.4 μm の TiO₂ ナノコーンが作製できた。また、イオン穿孔膜-酸化チタン複合体の断面 TEM 像を Fig. 2(b)に示す。穿孔内に酸化チタンが充填されていることを確認し、この製法で先端まで先鋭な TiO₂ ナノコーンが作製できることを示した。発表時では、400℃で焼成したナノコーンの TEM 像について報告する。

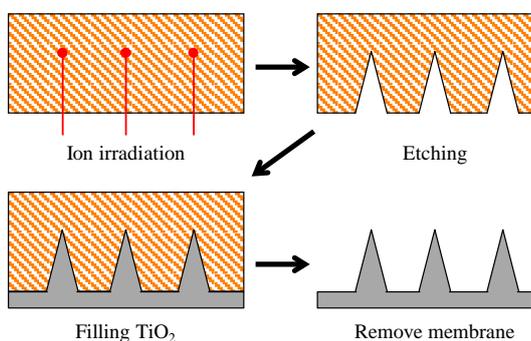


Fig. 1. The fabrication of titanium oxide nanocones

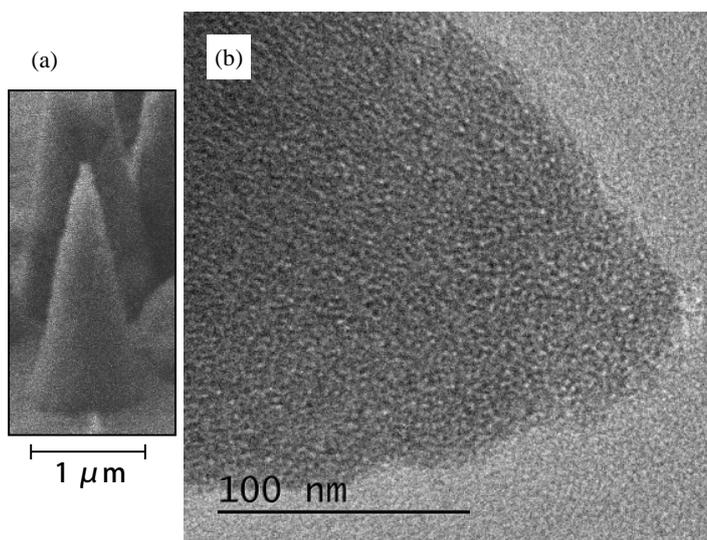


Fig. 2. The (a) SEM and (b) TEM image of the obtained titanium oxide nanocones.

- (1) H. Koshikawa, Y. Sato, S. Yamamoto, M. Sugimoto, S. Sawada, and T. Yamaki, *26th annual meeting of MRS-Japan*, D3-P21-016 (2016).
 (2) K. X. Wang, Z. Yu, V. Liu, M. L. Brongersma, T. F. Jaramillo, and S. Fan, *ACS Photonics*, **1**, 235 (2014).
 (3) 黒崎 崇敏, 中川 玲, 飯村 修志, 吉原 佐知雄, 白樫 高史, *Electrochemistry*, **70**, 860 (2002).

1F08

次世代 LSI 微細配線に向けた無電解 Co めっき膜の形成と評価

○森田康生¹, 深堂秀亮¹, 清水智弘², 伊藤健², 新宮原正三² (関西大大学院¹, 関西大²)

Formation and characterization of ELD Co thin films for next-generation LSI interconnect

Kosei Morita,¹ Shusuke Shindo,¹ Tomohiro Shimizu,² Takeshi Ito,² Shoso Shingubara²

(Kansai Univ. Graduate School,¹ Kansai Univ.²)

1. 目的

LSI の微細配線においては、パターン幅の縮小が進展し、現在では 10nm 以下の線幅の配線形成が活発に議論されている。今日まで使用されてきた Cu 配線では、10nm 以下では Cu の平均自由行程が配線幅よりも長くなり、電子の散乱確率が増大して抵抗増大が起きる。また、Si への Cu の拡散を防ぐバリア膜は高抵抗率であり、配線の実効電気抵抗率がさらに著しく増大することが懸念されている。そこで、Cu よりも平均自由行程が長く、拡散バリア膜が不必要となる次世代微細配線材料として Co が注目されており、その成膜法は CVD や電解めっきが提案されている。本研究では、ヒドラジン-水和物を還元剤として用いた無電解めっきによって、還元剤由来の不純物が膜中に含まれない高純度 Co 膜を形成することを目的とした。

2. 実験

ヒドラジン還元無電解 Co めっき浴の組成は、金属塩に塩化コバルト六水和物、還元剤にヒドラジン-水和物を用いた。そして上記に加えて、浴安定性の向上の為に錯化剤を加え、めっき浴 pH を 12.3 ± 0.1 に調整し、CVD-Co 膜(厚さ 20nm)下地上に無電解 Co めっき膜を堆積した。Co 膜堆積後の評価として、断面 SEM 観察を行って、めっき膜の堆積速度を算出し、また、XPS によってめっき膜の元素組成比を分析し、不純物混入量について評価を行った。さらに、基板を真空中で 400°C 熱処理し、熱処理前後の電気抵抗率を四探針法によって求めた。

3. 結果および考察

めっき時間 20 分での無電解 Co めっき膜の断面 SEM 画像を示す。Co 膜の平均膜厚は約 400nm であり、柱状結晶が密に配列して連続膜が形成されている。表面のラフネスは特定の結晶面が出現したためと推定され、この膜の結晶性は高い可能性がある。めっき膜の表面が粗い場合は、微細配線用トレンチへの埋め込みの際にボイドが形成される原因になりうるため、今後はめっき膜表面の平滑化のため、添加剤を加えることも検討していく予定である。

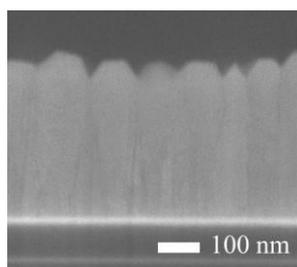


Fig.1 無電解 Co めっき膜の断面 SEM 画像

S10. マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

ナノマイクロファブリケーション3 (一般講演3)

座長:柳下 崇(首都大学東京)

2019年9月5日(木) 15:45 ~ 16:45 F会場 (LC-27)

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。

[1F09] 銀析出型 EC素子における良好な光学状態発現のための銀析出条件設計

○杉田 隆紀¹、小林 範久¹、中村 一希¹ (1. 千葉大学大学院)

15:45 ~ 16:00

[1F10] 交流電気化学発光によるアセン系青色発光と銀電解析出型 ECによるマルチカラー発色のディスプレイ融合

○榎本 光臣¹、小林 範久¹、中村 一希¹ (1. 千葉大学大学院)

16:00 ~ 16:15

[1F11] 酸化グラフェン膜を介した金属イオン透過における pHの効果

○溝口 拓哉¹、鯉沼 陸央¹、伊田 進太郎¹ (1. 熊本大学)

16:15 ~ 16:30

[1F12] パルス電析法を用いた TES型マイクロカロリメータ用 Fe吸収体作製の検討

○佐藤 瑠美¹、齋藤 美紀子¹、紺野 良平^{2,3}、林 佑²、山崎 典子²、満田 和久²、本間 敬之¹ (1. 早稲田大学、2. 宇宙科学研究所、3. 北里大学)

16:30 ~ 16:45

1F09

銀析出型 EC 素子における良好な光学状態発現のための銀析出条件設計

○杉田隆紀, 中村一希, 小林範久 (千葉大院工)

Design of Condition of Silver Deposition in Silver Deposition-based Electrochromic device for High Reflectance
Takanori Sugita, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

1. 目的

我々はこれまで、銀の電解析出に基づき鏡状態や黒、CMY 有彩色などが発現可能なエレクトロクロミック (EC)素子を報告してきた。金属の電解析出では、電極近傍の環境により電気化学反応性や析出形状が大きく異なることが知られている。そこで本報では、EC 素子における電極表面への物質供給量を制御し、その際の光学特性や析出銀形状を評価することで、平滑で良好な光学状態のための銀析出条件の設計を行った。

2. 実験

ジメチルスルホキシド(DMSO)にEC 材料として硝酸銀(AgNO_3)を10, 30, 50 mMの濃度で溶解させた。また、支持電解質として臭化リチウム(LiBr)を AgNO_3 の5倍当量、メディエーターとして塩化銅(CuCl_2)を5 mM となるように溶解させた。これらの溶液を用い、作用極をITO 電極、対極を白金線、参照電極を Ag/Ag^+ とし、3 極型の電気化学セルを作製した。同セルの作用極に、定電位 -2.5 V を反応電荷量が80 mCとなるまで印加し、その後電極表面の反射スペクトル測定を行った。また、30 mMの素子において反応電荷量が80 mCに達するまでの電位印加時間を3回に分け、その都度5秒間開回路状態に戻し、繰り返し銀析出を行った。その際の反射スペクトル測定および電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による析出銀形状の観察を行った。

3. 結果および考察

銀イオン濃度を変化させた素子に定電位を印加し、反応電荷量 80 mC に達した後の銀析出面の 700 nm における反射率 R を測定した(Table. 1)。濃度が高くなるに伴い反射率は上昇した。また、この定電位印加時において銀析出機構の違いを解析するため、過渡電流値よりコットレル式を用いたフィッティングを行い銀イオンが一次元拡散に律速されるまでの時間 T および電荷量 Q を算出した(Table. 1)。 T および Q より、銀イオン濃度が高い場合には一次元拡散に律速される前に多量の銀が析出されることが明らかとなった。一般的な電解析出において、一次元拡散律速前には、析出粒子は電着面に対して水平方向を含む三次元的な粒子成長を示す。一方、一次元拡散律速後は反応種が電着面に対し垂直方向のみから供給されるため垂直方向への粒子成長が促進される。よって、銀イオン濃度が高い場合には水平方向への粒子成長が比較的促進され平滑な膜を形成したのち一次元拡散に移行するため、高い反射率が得られたと考えられる。このことから、素子において高い反射率を得るためには、析出中に銀イオンの一次元拡散に律速された状態を起し難くすることが重要である。

一次元拡散に律速される時間を抑制するため、30 mM の素子において反応電荷量が 80 mC に達するまでの電位印加時間を3回に分割し、その都度 5 s 間、開回路状態に戻して繰り返し銀析出を行った。その際の反射スペクトルおよび FE-SEM による析出銀形状像を Fig. 1 に示す。その結果、印加を分割した際、反射率(700 nm)は 30 %程度大きく上昇し、SEM 観察から銀析出面の平滑化が認められた。以上より、素子内の物質供給量を制御することにより素子の反射率を制御可能であることが明らかとなった。

(1) A. Tsuboi et. al., *Chem. Mater.*, 26, 6477 (2014).

Table. 1 Reflectance at 700nm (-2.5 V , 80 mC) and exchange time(s) and quantity of electric charge(mC) before one dimensional diffusion control in the electrolytes containing Ag^+ (10~50mM).

Concentration of Ag^+ (mM)	$R(\%)$	$T(\text{s})$	$Q(\text{mC})$
10	32.05	0.78	4.64
30	48.87	1.78	13.7
50	72.81	2.83	48.0

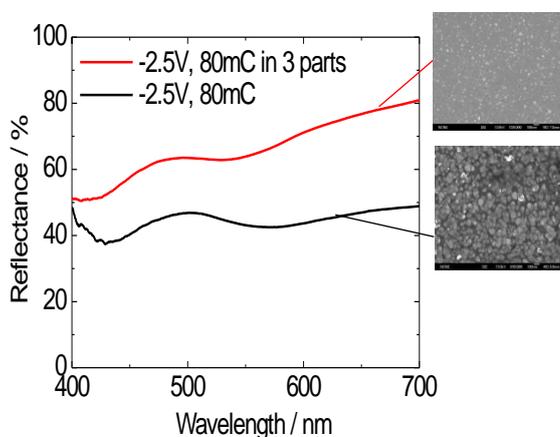


Fig. 1 Reflection spectra and FE-SEM images of 3-electrode cells after an application of constant potential(-2.5 V , 80 mC) at 30 mM.

1F10

交流電気化学発光によるアセン系青色発光と 銀電解析出型 EC によるマルチカラー発色のディスプレイ融合

○榎本光臣, 中村一希, 小林範久 (千葉大院工)

Display integration of acene-based blue emission by AC-driven electrochemiluminescence
and multicolor development by silver electrodeposition-based electrochromism
Koshin Enomoto, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

1. 目的

表示素子への展開が期待されている電気化学反応として、発光反応である電気化学発光(ECL)と、着色反応であるエレクトロクロミズム(EC)が知られている。これまでに我々は、単一素子内にこの2つの反応機構を組み込むことで発光と着色の切り替えが制御可能であることを報告してきた¹。本報では、交流駆動型 ECL と、銀析出型マルチカラーEC 機構²を融合させた発光・反射制御ディスプレイについて検討を行った。

2. 実験

電解液作成に際し、ECL 材料として 10 mM の 9,10-diphenyl anthracene(DPA)、EC 材料として 10 mM の AgNO₃、メディエータとして 10 mM の CuCl₂、支持電解質として 100 mM の Tetra-n-butylammonium chloride、ゲル化剤として 10 wt.% の polyvinyl butyral を溶媒 *N,N*-dimethylformamide に溶解させた。この電解液を 300 μm のシリコンスペーサを介して ITO 電極で挟み込み 2 極型電気化学素子を作製した。この素子に対して、±3.5 V、50 Hz の矩形波交流電圧を印加した際の素子の ECL 特性を測定した。また、反応電荷量が 120 mC となるまで -2.9 V、または -3.5 V の定電圧を素子に印加した際の EC 特性を測定した。さらに、第 1 電圧 $V_1 = -3.0 \sim -4.0$ V ($t_1 = 20$ ms)、第 2 電圧 $V_2 = -2.0$ V ($t_2 = \sim 20$ s) のステップ電圧を印加した際の EC 特性についても解析を行った。

3. 結果および考察

作成した素子(Fig. 1(a))に対して、AC±3.5 V、50 Hz の矩形波交流電圧を印加すると DPA 由来の青色 ECL が観測された(Fig. 1(b))。このことから、Ag⁺と Cu²⁺共存下においても、DPA の青色 ECL を発現できることが明らかとなった。また、同素子に対し、DC-2.9 V を印加すると銀の析出により、鏡面状態(Fig. 1(c))、電圧を上げて-3.5 V を印加すると黒色状態(Fig. 1(d))が得られ、印加電圧によって発現する光学状態が異なることが分かった。電気化学的解析や析出銀形状の観察により、-2.9 V 印加時は式(1)に示す Ag⁺の直接的な還元反応のみ起こり、比較的粒径の揃った銀ナノ粒子が電極上に均一に分布することが明らかとなった。一方、-3.5 V 印加時では、式(1)に加え式(2)に示す DPA の還元反応や式(3)に示す DPA^{•-}と Ag⁺間の電子移動が協奏的に起き、銀ナノ粒子が電極に対し垂直方向にも生成し、多孔質な構造を形成したため、黒状態となったと考えられる。

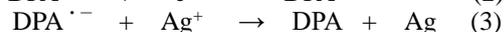
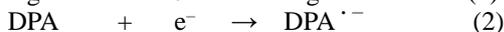
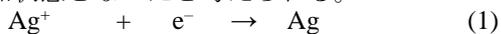


Fig. 2 に、第 1 電圧 V_1 を変化させたステップ電圧を印加した際の素子の写真と FE-SEM 像を示す。第 1 電圧 $V_1 = -3.0$ V では波長 430 nm 付近の吸光度の増加に伴い素子はイエロー発色を示し、 $V_1 = -3.5$ V とすると、波長 430 nm および 700 nm 付近の吸光度が増加し素子はグリーン発色となった。さらに、 $V_1 = -4.0$ V では、波長 630 nm 付近の吸光度が大きく増加し素子はシアン発色を示した。また、FE-SEM 像より、第 1 電圧 V_1 が大きいほど多数の核が析出することが明らかとなった。これより、素子の発色は析出銀粒子密度と粒子形状に依存すると考えられる。

以上、単一素子において透明状態から DPA 由来の交流駆動青色 ECL と銀電解析出型 EC によるマルチカラー発色の両方を発現可能な新規表示デバイスを構築した。(1) S. Tsuneyasu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 041601 (2016). (2) A. Tsuboi et al., *Adv. Mater.* **25**, 3197 (2013).

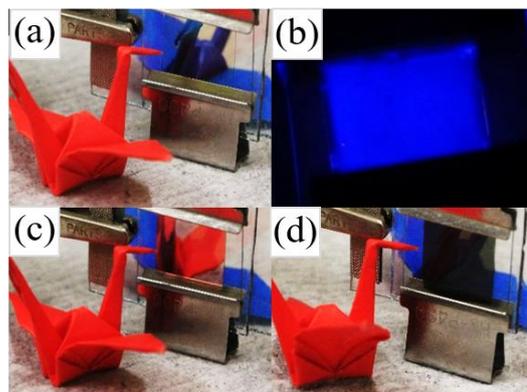


Fig. 1 Photographs of the device (a) at initial state, (b) under the application of AC ±3.5 V, 50 Hz, (c) DC -2.9 V and (d) DC -3.5 V.

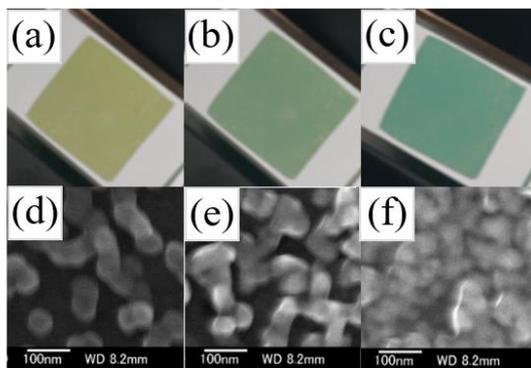


Fig. 2 Photographs (upper) and FE-SEM images (lower) of the device during the Ag deposition process under step voltage application, ((a)(d) $V_1 = -3.0$ V, (b)(e) $V_1 = -3.5$ V, (c)(f) $V_1 = -4.0$ V, $t_1 = 20$ ms; the second voltage $V_2 = -2.0$ V, $t_2 = 20$ s).

1F11

酸化グラフェン膜を介した金属イオン透過における pH の効果

○溝口拓哉, 鯉沼陸央, 伊田進太郎 (熊本大)

pH effect in metal ion permeation thorough graphene oxide membrane
Takuya Mizoguchi, Michio Koinuma, and Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

1. 目的

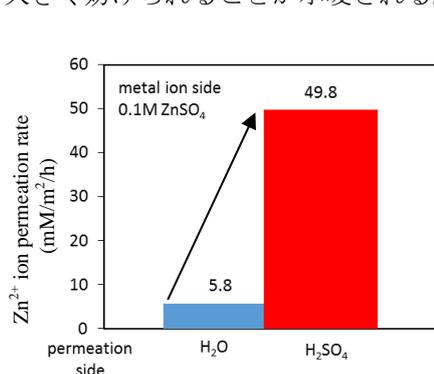
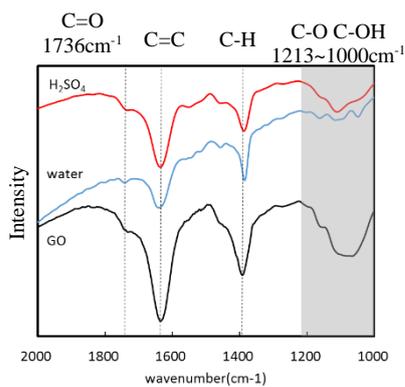
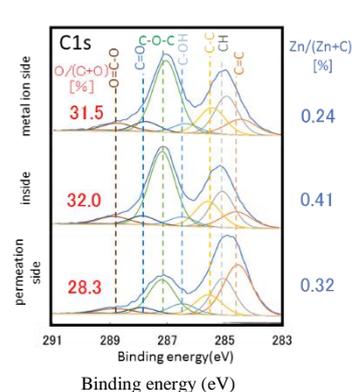
酸化グラフェン(GO)は、プロトンをはじめとする多くの金属イオンを透過し、その透過速度はGOの層間距離と透過するイオンの水和半径に依存すると考えられているがその他の透過に影響する因子は解明されていない。¹GOの表面には酸素官能基が多く存在するsp³ドメインとグラフェン骨格からなるsp²ドメインが存在する。GO膜を介した水分子の透過では、水分子はGO膜内の毛細管構造を高速で移動するが、プロトンや水酸化物イオンはGO膜内の水分子を介して移動する。遷移金属イオンではsp³ドメインのエッジに存在するカルボキシル基を介して進行し、その際にGO膜の酸化度が変化すると考えられている。²本研究では、GO膜に対する金属イオン透過メカニズムのさらなる検討を行うために金属イオン透過に対するpHの効果について検討した。

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H₂SO₄、NH₃、NaOH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を測定した。透過実験後のGO膜は、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評価した。

3. 結果および考察

Fig.1に100mMに調整したZnSO₄を含む金属イオン溶液のZn²⁺イオンの透過量を示す。透過側の溶液を純水にした場合、Zn²⁺イオンの透過量は5.8(mM/m²/h)であった。透過側をH₂SO₄を用いて酸性(pH=1)にした場合、Zn²⁺イオンの透過量は大きく増加し49.8(mM/m²/h)となった。透過実験後のGO膜をFT-IRとXPSで測定した結果をFig.2とFig.3に示す。Fig.2からZn²⁺イオンの透過によって酸素官能基に由来する1213~1000cm⁻¹のピークが減少していることが分かった。また、Fig.3のXPSの結果から透過側が酸性の場合、GO膜の透過側界面で酸素官能基が大きく減少したがGO膜中では酸素官能基はほとんど減少していなかった。このことから、Zn²⁺イオンは界面の酸素官能基を減少させながらGO膜を透過していることが分かった。また、透過における金属イオン電荷の透過への影響を調査した。ZnSO₄とNaOHを用いてZnイオンが100mMになるように調整した[Zn(OH)₄]²⁻イオン溶液に対して、透過側をNaOHで塩基性(pH=14)にした場合、透過量が非常に少なく、GO膜内のXPS測定結果ではZn²⁺イオンはほとんど存在していなかった。したがって、金属イオン溶液のpHに関係なく負電荷の金属イオン錯体はGO膜との静電反発により透過が大きく妨げられることが示唆される。

Fig.1 Zn²⁺ ion permeation rate after ZnSO₄ vs water and H₂SO₄ solution permeation for 24hFig.2 FT-IR spectra of pristine GO and permeation experiment for 24h in H₂O and H₂SO₄ solutionFig.3 C1s XPS spectra of GO film after permeation experiment for 24h in H₂SO₄ solution(1) K. Hatakeyama, *et al. Chem. Letter.* **47**, 292-295 (2018) (2) C. Ogata, *et al. Sci. Rep.* **4**, 3647 (2014).

1F12

パルス電析法を用いた TES 型マイクロカロリメータ用 Fe 吸収体作製の検討

○佐藤瑠美¹, 齋藤美紀子², 紺野良平³, 林佑³, 山崎典子³, 満田和久³, 本間敬之^{1,2} (早大先進理工¹, 早大ナノ・ライフ², 宇宙科学研³)

Fabrication of Fe Absorber for TES Microcalorimeter by Pulse Electrodeposition

Rumi Sato,¹ Mikiko Saito,² Ryohei Konno,³ Tasuku Hayashi,³ Noriko Yamasaki,³ Kazuhisa Mitsuda³ and Takayuki Homma^{1,2} (Sch. of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.,¹ Res. Org. for Nano & Life Innovation, Waseda Univ.,² Dept. of Phys, ISAS³)

1. 目的

近年、宇宙の全物質エネルギーの約 95 % を暗黒物質と暗黒エネルギーが占めることが分かっている。暗黒物質の候補物質として、未検出の素粒子アクシオンが有力視されており、その解析には感度の高い検出器の開発が求められている。従来より我々は、超伝導遷移端温度計 (Transition Edge Sensor: TES) 型マイクロカロリメータを用いた熱検知によるアクシオン検出を目指してきた^{1,2}。アクシオン吸収時は微量の熱エネルギーが発生することから、超伝導遷移を利用してこれを高感度に測定できるが、超伝導遷移には極低温条件が必要であり、そのような環境下において大きな熱伝導率の得られる吸収体が必要である。一方、アクシオン検出の強度が最も高い原子核は ⁵⁷Fe であることが確認されている^{1,2}。熱伝導率は電気比抵抗に反比例することに鑑み、電解析出 (電析) 法による ⁵⁷Fe 薄膜の均一な形成や比抵抗の低減化を目指す。本検討では、膜の平滑性・密着性向上、電析時の水素発生抑制により膜の応力低減等の効果が期待できるパルス電析法を試みた。

2. 実験

熱酸化膜付き Si ウェハ上に蒸着法を用いて Ti 10 nm, Au 100 nm を形成し、シード層とした。レジストを塗布後、マイクロパターンを形成した。この基板に対し定電位電析とパルス電析を行い、マイクロパターン内に Fe 薄膜を形成し、比抵抗測定用サンプル (L/W=1000 μm/100 μm) を作製した。膜は二層構成 (Fe/Au) とし、四端子法で比抵抗を測定した。電析浴には 1 M 塩化鉄(II)と 0.4 M ホウ酸を用い、ポテンシオスタット/ガルバナスタット (HZ-5000, HZ-7000, 北斗電工株) を用いて膜形成を行った。今回は実験条件の確立のため、⁵⁷Fe ではなく種々の質量数の鉄が含まれている一般試薬を用いた。また、実際にデバイス化可能な TES 基板の上に、定電位電析を用いて Fe 薄膜の形成を試みた。TES 型マイクロカロリメータ素子の断面の模式図を Fig. 1 に示す。

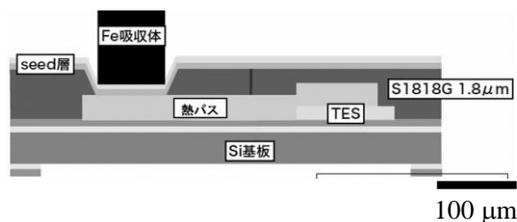


Fig. 1 TES 型マイクロカロリメータの断面図

3. 結果および考察

パルス電析法の TES 型マイクロカロリメータ素子作製への適用可能性を確認するため、電位印加を定電位からパルス電位に変えて基板上へ Fe の電析を行い、比抵抗測定用サンプルとした。定電位電析およびパルス電析により形成された Fe 薄膜の光学顕微鏡像を Fig. 2 に示す。パルス電析による均一な薄膜の形成が確認された。比抵抗は、定電位電析で 114 μΩ cm, パルス電析で 27.4 μΩ cm となった。水素発生の抑制により、膜形成が安定し、比抵抗が低減されたと考えられる。続いて、時間を制御して電析を行い、TES 型マイクロカロリメータ素子用 Fe 吸収体の作製を試みた。Fig. 1 中の黒で示した部分が Fe 電析箇所である。ここはアクシオン吸収体となる部分であり、熱バスによって TES とリンクしている。今回は、吸収体部分の下地シード層 (Au 100 nm/ Ti 20 nm) 以外をレジストでマスクし、電析を行った。その結果、吸収体部分における膜厚 20 μm 前後の Fe 薄膜の形成に成功した³。今後は ⁵⁷Fe 同位体を用いた薄膜形成の検討を進める。

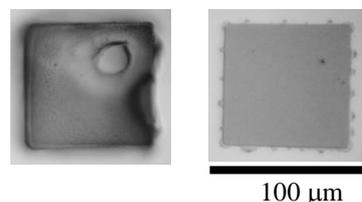


Fig. 2 Fe 薄膜の光学顕微鏡像 (左: 定電位, 右: パルス)

参考文献

- (1) K. Mitsuda and K. Maehisa, *LTD-18*, PE-30 (2017).
- (2) K. Maehisa, *Tokyo Univ.*, master's thesis (2018).
- (3) R. Konno, K. Mitsuda, N. Yamasaki, R. Yamamoto, T. Hayashi, H. Muramatsu, T. Homma, M. Saito, M. Sugie and R. Sato, *JPS*, 15pk403, 7 (2019).

S 8. 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)

座長: 齊藤 丈靖(大阪府立大学)

2019年9月5日(木) 13:15 ~ 14:00 G会場 (M-11)

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。

[1G01] 粘土材料の液晶化による電気配向現象におけるエネルギーデバイスとしての可能性

○田邊 悠¹、西 成実¹、石山 祐貴¹、伊藤 智博¹、立花 和宏¹、仁科 辰夫¹ (1. 山形大学)

13:15 ~ 13:30

[1G02] ポリスチレンスルホン酸の分子配向とアルミ固体電解コンデンサにおける耐電圧の向上性

○大沼 宏臣¹、山内 啓資¹、伊藤 智博¹、立花 和宏¹、仁科 辰夫¹ (1. 山形大学)

13:30 ~ 13:45

[1G03] バナジウムイオンレドックスフローキャパシタの開発

○半澤 侑弥¹、吉原 佐知雄¹ (1. 宇都宮大学)

13:45 ~ 14:00

1G01

粘土材料の液晶化による電気配向現象におけるエネルギーデバイスとしての可能性

○田邊 悠¹ 西 成実¹ 石山 祐貴¹ 伊藤智博¹ 立花和宏¹ 仁科辰夫¹ (山形大学¹)

Possibility as an energy device in the electric orientation phenomenon by liquid crystallization of clay material
Haruka Tanabe,¹ Narumi Nishi,¹ Yuki Ishiyama,¹ Tomohiro Ito,¹ Kazuhiro Tachibana¹ and Tatsuo Nishina¹
 (Yamagata Univ.¹)

1. 目的

高純度に精製された粘土材料⁽¹⁾はスメクチック液晶としての物性を示すようだ。本研究では極性を有する粘土粒子が電極界面で電場によって配向する現象を光学的及び電氣的に観察し、それがエネルギーデバイスとして応用できるかどうかその可能性について議論することを目的とする。

2. 実験

クニミネ工業のクニピア-F、スメクトン-ST、スメクトン-SA、スメクトン-SWN を水に2wt%分散させたものを粘土分散液とした。

粘土分散液をサイクリックボルタンメトリーで電氣的に観察した。10 mL ビーカーに粘土分散液を入れ、その分散液中に銅板を電極として2枚差し込み、セルを組み立てた。分散液に浸かっている電極面積は $2 \times 1 \text{ cm}^2$ で電極間距離は0.5 cmとした。セルの電池式はCu|粘土分散液|Cuとなる。そのセルをポテンショガルバノスタット(HOKUTODENKO, HAB-151)とXYレコーダー(GRAPHTEC, WA1000)を使ってサイクリックボルタンメトリーを行った。測定条件は掃引速度500 mV/s、掃引範囲 $\pm 1 \text{ V}$ である。

粘土分散液を偏光板で光学的に観察した。粘土分散液とブランクとしての純水を10 mL ビーカーに入れた。ビーカーをLEDライトで照射して偏光板を直交ニコルとして旋光性を観察した。

3. 結果および考察

Fig. 1. に粘土分散液のボルタモグラムを示す。 -0.5 V と $+0.5 \text{ V}$ 付近の電位で対照的な電流ピークがみられた。これは粘土分散液中で粘土粒子が配向したことに伴う配向電流によるピークではないかと推測される。ピークの電位差 ΔE は1 Vであった。本研究でのセルの単位面積当たりのエネルギー量を計算すると 5 mJ/cm^2 であった。また電圧印加後にゲル状の粘土分散液が電極付近で凝集していた。これは粘土粒子の配向現象が反映したと推測される。

Fig. 2. の写真は粘土分散液とブランクとしての純水の直交ニコル下での写真を示す。純水では暗視野のままだが、粘土分散液で局所的な明視野部分が観察され、配向して液晶化している粘土分子の旋光性だと考えられる。Fig. 3. には粘土構造の様子を示した。

(1) クニミネ工業株式会社. “クニミネ工業株式会社/製品情報/クニピア・スメクトン”. クニミネ工業株式会社. https://www.kunimine.co.jp/products/kunipia_sumecton.html, (参照 2019-07-19)

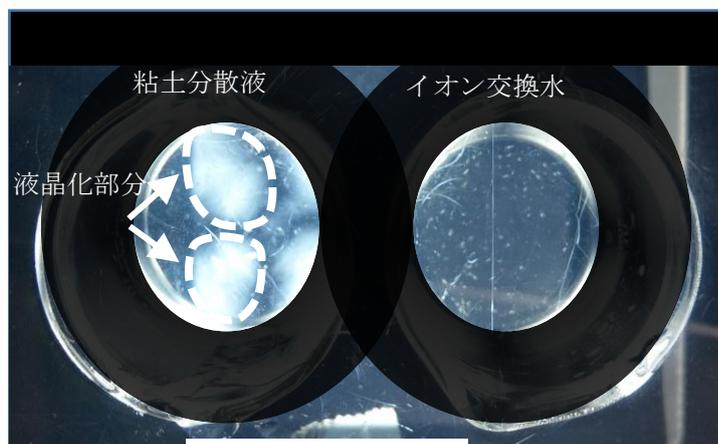


Fig. 2. 偏光観察の写真

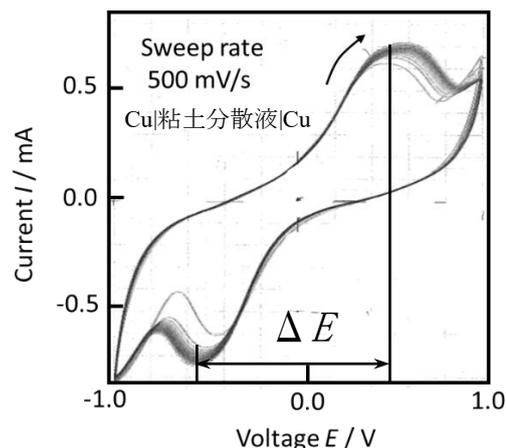


Fig.1. 銅電極粘土分散液のボルタモグラム

Fig.1. 銅電極粘土分散液のボルタモグラム

Fig.1. 銅電極粘土分散液のボルタモグラム

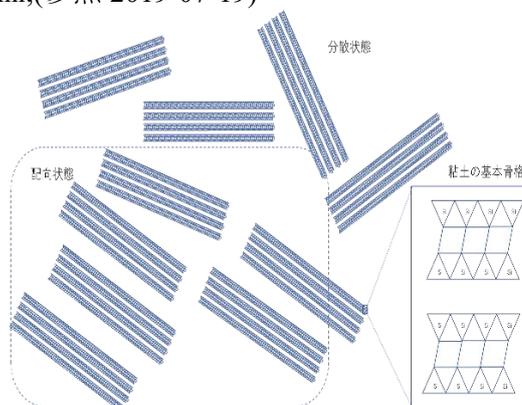


Fig. 3. 粘土構造の様子

1G02

ポリスチレンスルホン酸の分子配向とアルミ固体電解コンデンサにおける耐電圧の向上性

○大沼宏臣 山内啓資 仁科辰夫 立花和宏 伊藤智博(山形大学 工学部 物質化学工学科)

Molecular orientation of polystyrene sulfonic acid and improvement of withstand voltage in aluminum solid electrolytic capacitor

Hiroomi Onuma, Keisuke Yamauchi, Tatsuo Nishina, Kazuhiro Tachibana, Tomohiro Ito (Yamagata Univ.,^{1,2})

1. 目的

導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)/ポリスチレンスルホン酸(PSS)を用いたアルミ固体電解コンデンサは高周波特性に優れ、小型で低 ESR (等価直列抵抗)を実現しているが、耐電圧の向上が課題となっている。本研究では PSS とアルミニウムの酸化被膜の接触状態が耐電圧を向上させるのかどうかを確認していく。そこで洗濯ばさみを用いてモデルコンデンサを作成する。PSS をアンダーコートしてから PEDOT/PSS を塗工したり乾燥条件を変えることで、酸化被膜と PSS の界面により耐電圧がどう変化するか測定することを目的とした。

2. 実験

アノードとしてアジピン酸アンモニウム水溶液中で、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度でアルミニウム箔(A1085, A4 シート)を 50V まで化成した。それを $1.5\text{cm}\times 2\text{cm}$ に切り出して導電性高分子分散液を塗工した。PSS の塗工方法や乾燥条件を変化させた。具体的な方法としては、酸化アルミニウム Al_2O_3 の上に一度 PSS をアンダーコートし、その上から PEDOT/PSS を重ねて塗工し乾燥させ、そのアノード箔にカソードとしてアルミニウム箔を乗せ、画鋸を集電体とし洗濯ばさみで挟み FIG. 1 に示すモデルアルミ固体電解コンデンサを作成した。

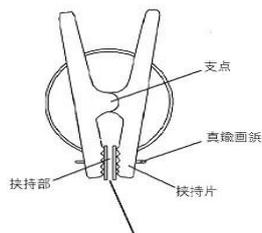
Al | Al_2O_3 | 導電性高分子 | Al

FIG. 1 作成した洗濯ばさみセル

作成した各モデルアルミ固体電解コンデンサの耐電圧を直流電源を用いて測定した。そしてボルタンメトリーで評価し、比較した。

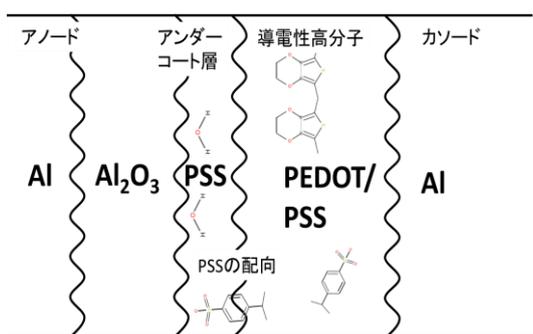


Fig. 2 モデルアルミ固体電解コンデンサの様子

3. 結果および考察

あらかじめ PSS を酸化被膜にアンダーコートしたコンデンサの耐電圧は向上した。即ち、PSS が耐電圧性を与えると考えられる。この PSS の配向の仕方(酸化被膜と PSS の接触状態)により耐電圧が変化することは Fig. 3 のコンデンサにおける PSS とアルミニウム酸化被膜の接触状態と耐電圧のグラフからもいえる。したがって、導電性高分子アルミ固体電解コンデンサの耐電圧はアルミニウムの酸化被膜の PSS 界面に支配されると考えられる。

(1) 永田伊佐也: 電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ, 706(1997)

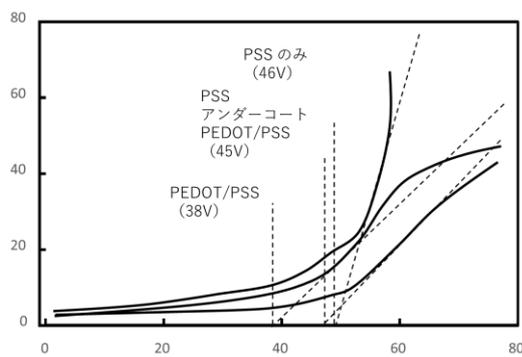


Fig. 3 PSS とアルミニウム酸化被膜の接触状態と耐電圧

1G03

バナジウムイオンレドックスフローキャパシタの開発

○半澤侑弥¹, 吉原佐知雄¹ (宇都宮大院工¹)Development of vanadium ion Redox flow capacitor
Yuuya Hanzawa,¹ Sachio Yoshihara,¹ (Graduate School of Engineering, Utsunomiya Univ.¹)

1. 目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)は、電極と電解液界面に形成される電気二重層を利用したエネルギー貯蔵デバイスである。本研究においては、レドックスフロー電池に採用されているバナジウム溶液を擬似容量付加の電解液としEDLCのエネルギー密度向上を狙うとともに、外部タンクとのフローシステムを組み合わせることでレドックスフロー電池とEDLCのハイブリッド化を目標とした。セルにバッチセル、フローセルを用いて電気化学測定を行い、その特性を評価した。

2. 実験

2.1 電解液

バナジウムイオン添加溶液として 0.3 M VOSO₄+4.0 M H₂SO₄, Blank として 4.0 M H₂SO₄を電解液として用いた。

2.2 バッチセルにおける電気化学測定

セパレータにグラスファイバー、電極材として活性炭繊維布(A社製,B社製),集電体にグラッシカーボン,固定用のアクリル板とねじとねじ止めを用いて,セパレータを介して対向するようにバッチセルを組み上げた。実験には,電気化学測定システム HZ-7000 を使用した。

CV 測定の条件として,作用極面積を 1.0×1.0 cm²,対極面積を 1.5×1.5 cm² とし,参照極に飽和カロメル電極(SCE) を使用し,ビーカー内で溶液体積 80 mL とした。作用極を正極として定義した時は 0.1~0.9 V vs. SCE,負極として定義した時は -0.7~0.1 V vs. SCE の電位範囲とし,電位掃引速度 5 mV/s とした。

定電流充放電測定(CDC)の条件として,作用極と対極面積をそれぞれ 1.0×1.0 cm² とし,それ以外を CV 測定と同じとした。電圧範囲を 0~1.6 V,充放電電流密度を 0.25 A/g とした。

3. 結果および考察

A社製活性炭繊維布を用いた場合のCV測定の結果をFig. 1に示す。バナジウムイオン添加溶液とBlankを比較すると正極側では0.3~0.7 V vs. SCE,負極側では,-0.4~0.1 V vs. SCEにおいて同様の挙動を示したことから,バナジウムを添加しても電気二重層を形成していると考えられる。また,バナジウムを添加することで正極では,0.78 V vs. SCE,0.10 V vs. SCEを始めとした酸化還元ピーク,負極側では,-0.5 V vs. SCEを始めとした酸化還元ピークが確認され,それぞれV⁴⁺/V⁵⁺,V³⁺/V⁴⁺,V²⁺/V³⁺による擬似容量が付加されたと考えられる。

A社製活性炭繊維布を用いた場合のCDCの結果をFig. 2に示す。Fig. 2の充放電時間について,負の値が充電,正の値が放電を表す。バナジウムイオンを添加することにより,充放電曲線の傾きが小さくなり,充放電時間が増加した。その結果,バナジウムイオン添加溶液とBlankを比較するとA社製活性炭繊維布では,放電容量では32%,エネルギー密度では33%の向上,B社製活性炭繊維布では,放電容量では7%,エネルギー密度では4.8%の向上が見られた。

活性炭繊維布によって,CVの酸化還元ピーク強度,CDCの放電容量,エネルギー密度の増加率に違いが現れた。これは,活性炭繊維布の表面官能基,細孔構造による違いによるものだと考える。

(1) Sachio Yoshihara, Shunsuke Wakuda, Yuuya Hanzawa, *Journal of Applied Physical Science International*,10(3):106-122[2018]

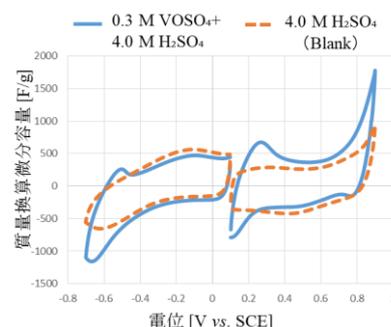


Fig.1 走査速度1 mV/sにおけるCV曲線 (A社製活性炭繊維布)

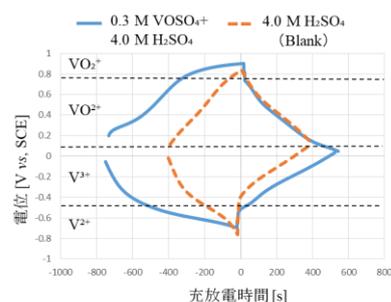


Fig.2 充放電電圧範囲1.6V,電流密度0.25 A/gにおける充放電曲線 (A社製活性炭繊維布)

S 8. キャパシタ技術の新しい展開

セッション2 (一般講演2)

座長:白石 壮志(群馬大学)

2019年9月5日(木) 14:00 ~ 15:00 G会場 (M-11)

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。

[1G04] 垂直配向カーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタ用電極の作製

○原 正則¹、池田 義仁¹、吉村 雅満¹ (1. 豊田工業大)

14:00 ~ 14:15

[1G05] 酸素官能基を制御した酸化グラフェンを用いた電気化学キャパシタの研究

○本田 実佐希¹、鯉沼 陸央¹、伊田 進太郎¹、重田 航¹ (1. 熊本大学)

14:15 ~ 14:30

[1G06] コバルトナノワイヤーを用いたキャパシタ電極の特性

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

14:30 ~ 14:45

[1G07] 銅繊維シート電極の電気化学挙動の検討

○長谷川 雅人¹、村松 大輔²、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学、2. 巴川製紙所)

14:45 ~ 15:00

1G04

垂直配向カーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタ用電極の作製

○原 正則, 池田義仁, 吉村雅満 (豊田工業大学)

Synthesis of Vertical-Aligned Carbon Nanotube Based Composite Electrode for Electro Double-Layer Capacitor
Masanori Hara, Yoshito Ikeda, Masamichi Yoshimura (Toyota Technological Institute)

1. 目的

近年, 電子機器の小型化による携帯機器の利用拡大に伴い, 電源として短時間で充放電が可能な電池の開発に対する要望が増加している. 電気二重層キャパシタ (EDLC) は, 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. EDLCの蓄電には電極表面のみが利用されるため, エネルギー密度の向上には高い表面積を持つ電極の開発が必要となる. ナノカーボン材料の一つであ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. CNT の配向方向を制御して成長させた垂直配向 CNT は, 高速充放電が可能で大表面積の電極材である. しかし, その合成にはこれまで主に担持層として絶縁体である Al_2O_3 が用いられており², EDLC での利用には導電性の担持層を用いることが必要となる. 本研究では, 導電性の Cu 電極上に垂直配向した CNT (CNT/Cu) を合成し, 静電容量の評価を行った.

2. 実験

垂直配向 CNT/Cu 電極は, 拡散防止層として Cr を 50 nm スパッタ蒸着した Cu 基板上に, アークプラズマ蒸着法にて Co 触媒膜を 2 nm 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 (AC-CVD) 法³により 550°C で 10 分間 CNT の合成することにより作製した. 合成した垂直配向 CNT は, 走査型電子顕微鏡 (SEM) およびラマン散乱分光法により構造の評価を, クロノアンペロメトリー法により静電容量の測定を行った. クロノアンペロメトリー測定には, 電極に 1 cm^2 の Cu および垂直配向 CNT/Cu を, 電解液に 0.01 M NaOH + 0.5 M Na_2SO_4 溶液を用いた.

3. 結果および考察

Figure 1 に, Cu 基板上に合成した垂直配向 CNT 膜の断面 SEM 像を示す. Cr 層を Cu 基板上に作製することで, 直径約 6 nm, 長さ約 $1 \mu\text{m}$ の垂直配向 CNT の合成に成功した. これは Cr 層により, Co 粒子の Cu 基板内への拡散や基板表面上での熱凝集が抑制されたためと考えられる. 一方, AC-CVD の反応温度を上昇させると Co 粒子の凝集が進行し, CNT の成長量が低下することが確認され, Co 粒子の安定性が垂直配向 CNT 成長において重要であることが示された. また, ラマン分光測定より, 合成した CNT は 5~10 層の多層 CNT であることが確認された.

Figure 2 に, クロノアンペロメトリー法により計測した Cu および CNT/Cu 電極の静電容量を示す. 電位を $-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ から -0.5 V にステップした際の充電容量は, Cu 電極上では 0.04 mF cm^{-2} , CNT/Cu 電極上では 1.03 mF cm^{-2} であり, 垂直配向 CNT で Cu 表面を修飾することにより静電容量が 26 倍向上することが分かった (理論静電容量: 約 1.4 mF cm^{-2}). これより, 垂直配向 CNT 修飾による電極表面積の向上により, EDLC として高い性能を有する電極が作製できることが示された.

- (1) V. V. N. Obreja, *Physica E* 40 (2008) 2596.
- (2) C. Masarapu, B. Wei, *Langmuir* 23 (2007) 9046.
- (3) D. Yoneda, S. Suzuki, S. Hiramoto, Y. Matsuoka, M. Hara, M. Yoshimura, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 086322.

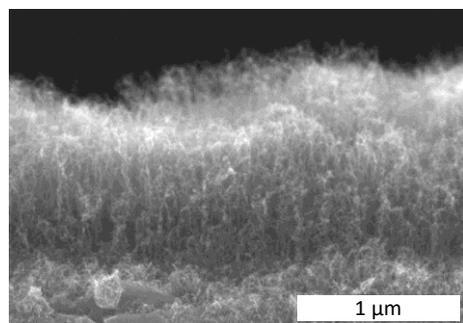


Figure 1 Cross sectional SEM image of CNT/Cu synthesized by ACCVD.

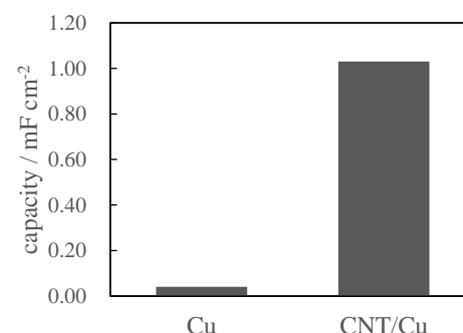


Figure 2 Capacities obtained on Cu and CNT/Cu electrodes in 0.01 M NaOH + 0.5 M Na_2SO_4 . Potential step: -0.2 V to $-0.5 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

1G05

酸素官能基を制御した酸化グラフェンを用いた電気化学キャパシタの研究

○本田実佐希, 重田航, 鯉沼陸央, 伊田進太郎 (熊本大)

Study on electrochemical capacitor using graphene oxide with controlled oxygen functional group
Misaki Honda, Wataru Omoda, 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。GOの官能基の内、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。このように GOの官能基にはそれぞれ役割がある。したがって、GOの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。また、我々は硫酸添加 GO がナフィオンに匹敵するほどの高いプロトン伝導度を示すことを見出しており、⁽³⁾ GO はプロトン伝導材料として非常に高いポテンシャルを持つと考えられる。これらのことから、GOのさらなる性能向上、改善のためにも GOに特性を与える酸素官能基を制御し、それぞれの官能基の役割を明確にすることは非常に重要である。今回、GOの酸素官能基は、酸化方法および還元方法により制御した。そこで官能基を制御したGO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特性に影響を及ぼすのか検討した。

2. 実験

Hummers 法によりエポキシ基、カルボキシ基の両方を持つ GO(ecGO)を作製した。ecGOをメタノールに分散させ、酸素通気しながら 3h 光還元を行うことで、カルボキシ基が多い GO(CGGO)を作製した。また、Brodie 法により、炭素に結合した酸素官能基のほとんどがエポキシ基で構成される酸化グラファイト(EGtO)を作製した。それぞれを乾燥させ粉末とし、ecGO粉末と種々の重量比で混合し、水に分散させた。また、エチルアミンに EGtOを分散させ、超音波処理を施し EGtOを剥離させ、水で洗浄し EGOとした。それぞれのGOを吸引ろ過し、GO膜を作製した。さらに、両面 3h 光還元を行い、電気化学酸化還元処理として CV スキャンを繰り返し、GOスーパーキャパシタ(GOSC)を得た。そして、それぞれの膜を XPS、FT-IR、XRD、CV 測定、定電流充放電測定、インピーダンス測定により分析、評価を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1(a) は、Hummers 法で作製したエポキシ基、カルボキシ基の両方を持つ ecGO の AFM 像である。1~2 μm ほどの大きさで 1 nm ほどの厚みのナノシートであることが分かる。Fig. 1(b) は Brodie 法で作製し、エチルアミンを用い剥離させた酸素官能基のほとんどがエポキシ基で構成される EGO の AFM 像である。1 μm ほどの大きさ、1 nm ほどの厚みを持つことが観察され、エチルアミンにより EGtO がよく剥離されていることが示唆される。Fig. 2 はそれぞれ ecGOSC および EGOSC の CV 測定結果である。ecGOSC が良好なキャパシタ挙動を示しているのに対し、EGOSC がキャパシタ性能を全く持っていないことが分かる。XPS 測定により分析を行ったところ、GO 膜内層部の電解質部分において、ecGOSC ではエポキシ基、カルボキシ基が存在しているのに対し、EGOSC では、カルボキシ基がほとんど存在していないことを確認した。これは、GO のプロトン伝導にはエポキシ基だけではなく、カルボキシ基も重要な役割を持つことが考えられる。

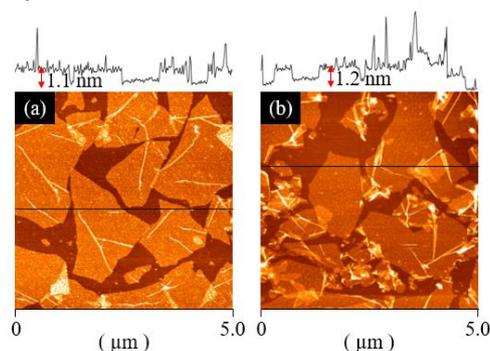
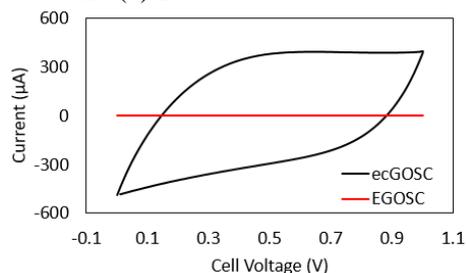
(1) M. R. Karim et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8097 (2013)(2) C. Ogata et al., *Sci. Rep.*, **4**, 3647 (2014)(3) K. Hatakeyama et al., *Chem. Commun.*, **50**, 14527 (2014)

Fig. 1 AFM images of (a) ecGO and (b) EGO.

Fig. 2 CV profiles for ecGOSC and EGOSC at a scan rate of 0.3 V s^{-1} .

1G06

コバルトナノワイヤーを用いたキャパシタ電極の特性

○馬郡 あおい¹, 村松 大輔², 塚田 学¹, 星野 勝義 (千葉大工学研究院¹, (株)巴川製紙所²)

Characterization of Cobalt Nanowire Capacitor Electrodes

Aoi Magori,¹ Daisuke Muramatsu,² Satoru Tsukada,¹ and Katsuyoshi Hoshino¹
(Chiba Univ.,¹ TOMOEGAWA Co., LTD.²)

1. 目的

近年、電池を大幅に上回るパワー密度をもちながら、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。特に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動作することを見いだした^{1,2}。しかし、このキャパシタは1000回充放電を繰り返すと容量が半分程度まで低下してしまうという問題があった。本研究では、動作条件の最適化を行うことで、充放電特性の改善を試みたのでその結果について報告する。

2. 実験

CoNW電極は以下のように作製した。コバルト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ITO基板、対向電極としてITO基板を用い、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、ITO基板上にコバルトナノワイヤー群からなる灰黒色からなる薄膜を形成させた。作製時の通電電気量は $Q = 1.5 \text{ C/cm}^2$ とした。得られたCoNW電極について水酸化リチウム水溶液中で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った。動作電極をCoNW電極、対向電極を白金板、参照電極をHg/HgO電極とした三電極式セルを用いた。

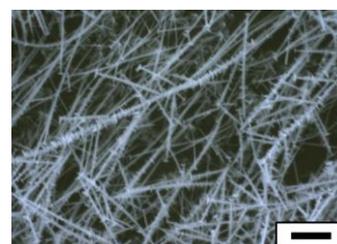


Fig. 1 SEM image of CoNWs deposited ITO surface.
Scale bar: 10 μm

3. 結果および考察

ITO基板上に得られたCoNWのSEM像をFig. 1に示し、Fig. 2にCoNW電極のサイクリックボルタモグラムを示す。CoNWによる酸化還元対が観察され、繰り返しに対し安定であった。そこで、0.05~0.55 Vの電位範囲で繰り返し充放電試験を行った時の容量と繰り返し回数の関係をFig. 3に示す。本研究の動作条件下で作製されたCoNW電極は、初期には700 F/g程度の大きな容量を示した。また、初期にはやや容量の減少が見られたものの、その後はほぼ安定であり、1000回繰り返した後も初期容量の85%程度の容量を維持することができた。その他の結果と動作条件の最適化の詳細については当日報告する。

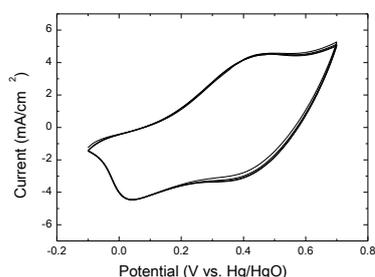


Fig. 2 Repeated cyclic voltammograms of the CoNW electrode in an aqueous 0.1 M LiOH at a sweep rate of 50 mV/s

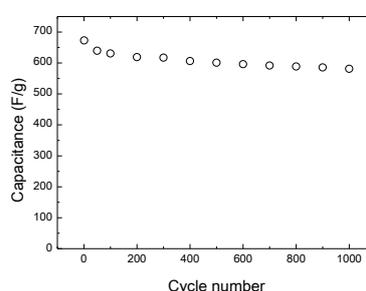


Fig. 3 The capacitance value of the CoNW electrode in aqueous 0.1 M LiOH measured as a function of the cycle number.

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).

1G07

銅繊維シート電極の電気化学挙動の検討

○長谷川 雅人¹, 村松 大輔², 塚田 学¹, 星野 勝義¹ (千葉大院工¹, (株)巴川製紙所²)

Electrochemical behavior of Copper fiber sheet electrodes
 Masato Hasegawa,¹ Daisuke Muramatsu,² Satoru Tsukada,¹ and Katsuyoshi Hoshino¹
 (Chiba Univ.,¹ TOMOEGAWA co., LTD²)

1. 目的

近年、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタに代表される蓄電素子が精力的に研究されており、身の回りの電子機器や自動車、さらには太陽光発電などの補助電源などに使われている。最近では、蓄電素子にナノ構造を導入することで、容量等を格段に上げる研究が進められている。ナノ構造を導入することで、蓄電素子の電極材料として重要なパラメータである実表面積が増加し、かつナノ空間を利用することで高速イオン輸送を利用できる。ナノ構造体として金属ナノワイヤーを利用する研究があるが、金属ナノワイヤーの作製法はテンプレート法が主流であり、高価なテンプレートを使う上に使い捨てという欠点がある。そのような中、本研究室では電解を利用した自己組織化法で銅ナノワイヤー(CuNW)が作製できることを報告した¹。現在、素子性能をさらに向上させるべく、集電体として銅繊維シートを選定し、検討を行っている。本研究では、まずは銅繊維シートの電気化学挙動を中心に検討を行ったので、その結果について報告する。

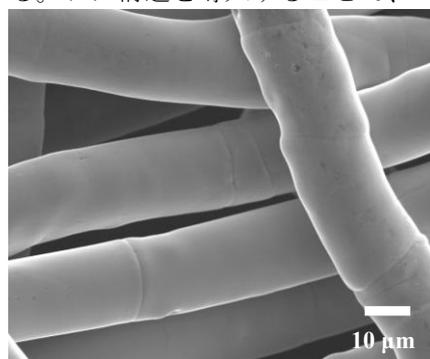


Fig. 1 SEM image of Cu fiber sheet.

2. 実験

3 電極式の電解セルを用いてサイクリックボルタンメトリー及び定電流充放電試験を行い、蓄電特性を評価した。電解液として水酸化リチウム水溶液、動作電極として銅繊維シート、参照電極として Hg/HgO 電極を用いた。

3. 結果および考察

Fig.1 に銅繊維シートの SEM 像を示す。銅繊維シートは直径 20 μm ほどの銅繊維が絡み合った構造であり、繊維同士は結合している。Fig. 2 に銅繊維シート電極のサイクリックボルタンモグラムを示す。数回の電位掃引ではあるが、繰り返し特性に優れかつ大電流が流れていることから、蓄電素子として相応しいことがわかる。また、2つの酸化波は主に Cu から Cu₂O, CuO および Cu(OH)₂ が生じる反応に帰属され、2つの還元波はこの逆反応と考えられる。これらの酸化還元反応を充電反応と放電反応に見立てて、定電流充放電試験を行った結果から算出される容量を、充放電繰り返し回数に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。初期段階は容量が増加し続ける特異な挙動を示し、容量がほぼ飽和した 1000 回目には容量が 0.22 mAh/cm² 程度に達した。その他の詳細データについては当日報告する。

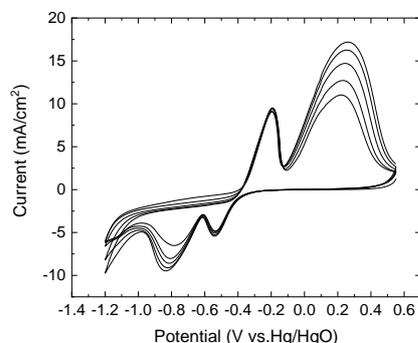


Fig. 2 Cyclic voltammograms of the Cu fiber sheet electrode in 0.1 M LiOH at a sweep rate of 50 mV/s

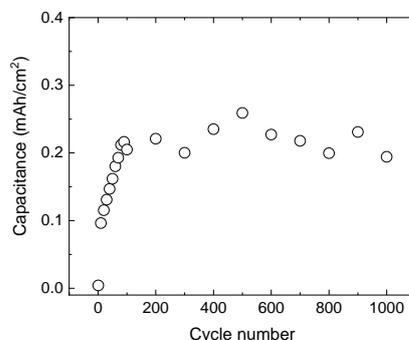


Fig. 3 The capacitance value of the Cu fiber sheet electrode in 0.1 M LiOH as a function of the cycle number.

参考文献

- (1) Y. Asano, K. Nakaoka, K. Murashiro, T. Komatsu, K. Hoshino, *Mater. Lett.*, **81**, 162-164 (2012).

S 8. キャパシタ技術の新しい展開

セッション3 (一般講演3)

座長:吉原 佐知雄(宇都宮大学)

2019年9月5日(木) 15:00 ~ 16:00 G会場 (M-11)

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。

[1G08] ステンレス繊維シート電極の電気化学挙動の検討

○清村 雄也¹、村松 大輔²、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学大学院、2. (株) 巴川製紙所)

15:00 ~ 15:15

[1G09] フラン樹脂由来活性炭の表面構造と電気二重層キャパシタ特性

○帆苺 奏¹、鈴木 伸一郎¹、岡本 尚樹¹、齊藤 丈靖¹、井出 勇²、西川 昌信²、大西 慶和² (1. 大阪府立大学大学院、2. リグナイト株式会社)

15:15 ~ 15:30

[1G10] 骨格の異なる熱硬化性樹脂由来活性炭の構造解析に基づく電気二重層キャパシタ特性の改善

○帆苺 奏¹、鈴木 伸一郎¹、岡本 尚樹¹、齊藤 丈靖¹、井出 勇²、西川 昌信²、大西 慶和² (1. 大阪府立大学大学院、2. リグナイト株式会社)

15:30 ~ 15:45

[1G11] 飽和過塩素酸ナトリウム水溶液中におけるシームレス活性炭電極のキャパシタ特性

○白石 壮志¹、青鹿 義人¹、畠山 義清¹、塚田 豪彦² (1. 群馬大学、2. アイオン株式会社)

15:45 ~ 16:00

1G08

ステンレス繊維シート電極の電気化学挙動の検討

○清村雄也¹, 村松大輔², 塚田 学¹, 星野勝義¹ (千葉大院工¹, 株式会社巴川製紙所²)

Study on the Charge Storage Performance of Stainless Fiber Sheet Electrodes

Yuya Kiyomura,¹ Daisuke Muramatsu,² Satoru tsukada,¹ and Katsuyoshi Hoshino¹ (Chiba Univ.,¹ TOMOEGAWA Co., LTD.²)

1. 目的

当研究室では低コストかつ簡便な手法で金属ナノワイヤーを ITO コートガラス上に形成することに成功しており、これを二次の蓄電素子の電極として利用することを目指してきた¹⁻⁴。しかし、ITO コートガラスの表面形状は平滑であるため集電体の重量に対してナノワイヤーが形成する量が少ないという問題があった。そこで本研究では、多孔質金属集電体を用いることで、実表面積を増加させると共に、高速イオン輸送を達成することでさらなる容量増大が可能であると考え、集電体材料に特異な多孔質構造を持つ金属を利用することにした。本発表では、多孔質金属集電体としてステンレス (SUS) 繊維シートを選定し、ナノワイヤーを形成する上で重要なパラメーターが集電体材料であるため、まずは集電体の蓄電性能を検討した。

2. 実験

SUS 繊維シート電極の電気化学特性は、参照電極に水銀-酸化水銀電極(Hg/HgO)、対向電極に白金板を用いて検討を行った。電解液は 0.1 M LiOH、NaOH および KOH 水溶液である。

3. 結果および考察

Fig. 1 に SUS 繊維シート電極の繰り返しサイクリックボルタンモグラムを示す。-1.2 ~ -0.4 V の酸化還元波は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、0.1 ~ 0.55 V の酸化波は $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ および $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ に対応する。三種類の支持塩で波形に違いは見られなかった。また、繰り返しのに伴い電流値が上昇した。そこで、酸化反応を充電、還元反応を放電と見立て充放電試験を行った。充放電試験もサイクリックボルタモグラムと同様に、どの電解質の場合でも充放電サイクル数が 2500 回程度までは容量が増大し続けた。これは、SUS 繊維シート電極が二次電池として利用できる可能性を示すものである。次に、充放電の繰り返しのに伴う容量増加のメカニズムの解明を行うために SEM 観察を行った。Fig. 2 に充放電前後の SUS 繊維シート電極の SEM 像を示す。充放電試験後の SUS 繊維シートでは繊維径の増加と層構造の形成が見られ、実表面積増加が容量増加の要因の 1 つであることがわかった。1) *Electrochem. Commun.*, **7**, 821 (2005). 2) *J. Power Sources*, **196**, 5215 (2011). 3) *Mater. Lett.*, **81**, 162 (2012). 4) *Mater. Chem. Phys.*, **204**, 132 (2018).

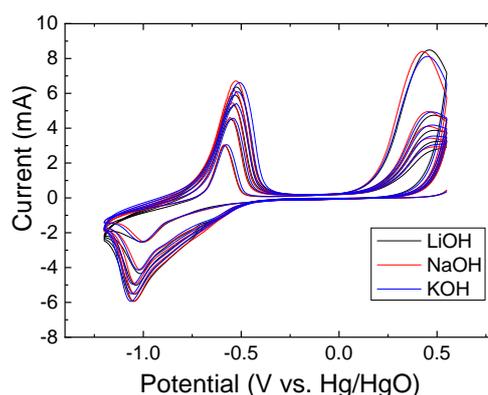


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a SUS electrode in 0.1 M LiOH, NaOH, and KOH in water at a sweep rate of 20 mV/s.

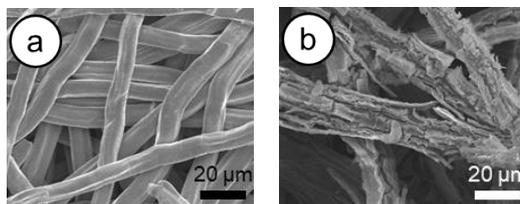


Fig. 2 SEM images of the SUS fiber sheet before (a) and after (b) charge/discharge test.

1G09

フラン樹脂由来活性炭の表面構造と電気二重層キャパシタ特性

○帆苅 奏¹、鈴木 伸一郎¹、岡本 尚樹¹、齊藤 丈靖¹、井出 勇²、西川 昌信²、大西 慶和²
(1.大阪府立大学大学院、2.リグナイト株式会社)

Surface Structure and Electric Double Layer Capacitor Characteristic of Furfural Resin – Based Active Carbon
Kanade Hokari¹, Shinichiro Suzuki¹, Naoki Okamoto¹, Takeyasu Saito¹, Isamu Ide², Masanobu Nishikawa², and
Yoshikazu Onishi² (¹Osaka Prefecture Univ.; ²LIGNYTE. CO.,LTD.)

1. 目的

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC) は高出力・高い耐久性であるが、エネルギー密度が低い課題がある。エネルギー密度の向上には EDLC 容量の増大が必要であるが、活性炭の EDLC 容量は比表面積、表面官能基、細孔径分布等に大きく左右される。比表面積が EDLC 容量に与える影響についての報告は多くなされているが¹⁾、表面官能基や細孔径分布についての報告は少ない。本研究ではほぼ同等な比表面積を有する活性炭に対して、表面官能基や細孔径分布と EDLC 容量の関係を考察した。

2. 実験

窒素中で昇温速度 1°C/min、3 時間、400°C で炭化したフラン樹脂の球状粒子 (粒径 1 μm) を、窒素中で昇温速度 10°C/min、保持時間 0 ~ 30 分間、700 ~ 800°C で KOH 賦活した。KOH と炭化物の質量比は 4:1 とした。

作製した活性炭の比表面積 S_{BET} [m²/g]、細孔径分布は窒素吸脱着法により評価した。表面化学構造は XPS により、活性炭の表面官能基量は Boehm らの方法により評価した²⁾。活性炭と導電助材とバインダーを質量比 8:1:1 で混練した後、ペレット状 (直径 14 mm、厚さ 2 mm) に成形し、115°C で 24 時間乾燥させて活性炭電極とした。KOH 水溶液 (6 M) を電解液として 2 極式セルを組み立て、室温で定電流充放電試験 (電位幅: 0 - 1.0 V、電流密度: 20 - 500 mA/g) を行った。

3. 結果および考察

活性炭の細孔構造と電流密度 20 mA/g での重量比容量を Table 1 に示す。Table 1 において、比表面積 S_{BET} が 1200±100 m²/g である 3 試料 (赤四角) の各種物性を比較した。750°C-0 h と 800°C-0 h では、700°C-0.5 h の場合と比較して 1.9 倍のメソ孔率を有していた。比表面積は同程度であるため、メソ孔率と容量の大きさに強い相関があると考えられる。

Boehm 法による酸塩基表面官能基量と、全酸性基量を 100% としたときのフェノール基、ラクトン、カルボキシル基の割合、及び 20 mA/g の時の重量比容量を Fig.1 に示す。750°C-0 h と 800°C-0 h でラクトン及びカルボキシル基の割合に差があるにも関わらず、容量が同等であることから、表面官能基が容量に及ぼす影響はメソ孔率が容量に及ぼす影響に比べ、小さいと推測される。

Table 1 活性炭の細孔構造と重量比容量

賦活温度	保持時間	S_{BET} [cm ² /g]	V_{micro} [cm ³ /g]	V_{meso} [cm ³ /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	メソ孔率 [%]	重量比容量 [F/g]
700°C	0.5 h	1238	0.5028	0.1549	0.6577	23.6	198
	0.5 h	1421	0.5933	0.2684	0.8617	31.1	
750°C	0.25 h	1413	0.5680	0.3801	0.9481	40.1	
	0 h	1162	0.4559	0.3839	0.8398	45.7	227
800°C	0.5 h	1623	0.6834	0.2409	0.9243	26.1	
	0 h	1291	0.5106	0.4288	0.9394	45.6	225

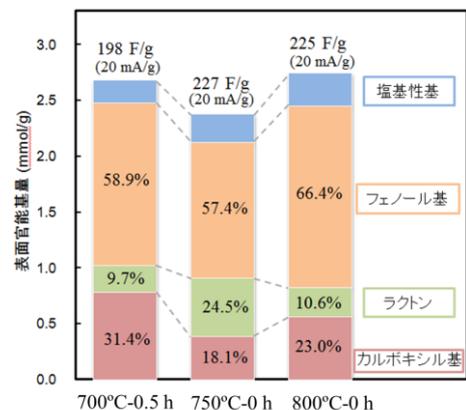


Fig. 1 Boehm 法による表面官能基量

本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (分子・物質合成) の支援により奈良先端科学技術大学院大学及び名古屋大学で実施された。

(1) T. Mitome *et al.*, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 424, p.89-95 (2013).

(2) H.P. Boehm, *Adv. Catal.*, 16, p.179-274 (1966).

1G10

骨格の異なる熱硬化性樹脂由来活性炭の構造解析に基づく 電気二重層キャパシタ特性の改善

○帆苅 奏¹、鈴木 伸一郎¹、岡本 尚樹¹、齊藤 丈靖¹、井出 勇²、西川 昌信²、大西 慶和²
(1.大阪府立大学大学院、2.リグナイト株式会社)

Improvement of Electric Double Layer Capacitor Characteristics through Structural Analysis of Thermosetting Resin-based Activated Carbon Derived from Different Monomer Species

Kanade Hokari¹, Shinichiro Suzuki¹, Naoki Okamoto¹, Takeyasu Saito¹, Isamu Ide², Masanobu Nishikawa², and Yoshikazu Onishi² (¹Osaka Prefecture Univ.; ²LIGNYTE. CO.,LTD.)

1. 目的

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC) は高出力・高い耐久性が魅力であるが、エネルギー密度が低い課題がある。エネルギー密度の改善のために、EDLC 容量の向上が検討されている。炭素ナノ材料の C 原子をヘテロ原子(N, S, B など)で置換することで容量が向上した報告から¹⁾、モノマーにヘテロ原子を含む熱硬化性樹脂についても容量の改善が期待できる。本研究では、3 種のモノマー由来の熱硬化性樹脂を前駆体にして、炭化・賦活条件を変えて活性炭を作製した。得られた活性炭の比表面積、細孔構造、表面化学組成を測定・解析し、水系および有機系電解液との親和性やキャパシタ性能との関係を考察した。また、ヘテロ原子の効果を調べた。

2. 実験

窒素中で昇温速度 1°C/min、3 時間、600°C で炭化したフェノール、フラン、メラミン樹脂の球状粒子(粒径 10 μm)を、窒素中で昇温速度 10°C/min、30 分間、700 ~ 900°C で KOH 賦活した。KOH と炭化物の質量比は 4:1 とした。CO₂ 賦活は CO₂ 中 1000°C 到達後(昇温速度 10°C/min)30 分間で行った。

作製した活性炭の細孔構造は窒素吸脱着法、活性炭組成及び結合状態は CHNS/O 分析及び X 線光電子分光(XPS)、活性炭の表面官能基量は Boehm らの方法により評価した²⁾。活性炭と導電助材とバインダーを質量比 8:1:1 で混練した後、ペレット状(直径 14 mm、厚さ 2 mm)に成形し、115°C で 24 時間乾燥させて活性炭電極とした。KOH 水溶液(6 M)及び TEABF₄/PC 溶液(1 M)を電解液として 2 極式セルを組み立て、室温で定電流充放電試験(電位幅: 0-1.0 V、電流密度: 20-500 mA/g)を行った。

3. 結果および考察

活性炭の細孔構造を Table 1 に示す。全ての樹脂について、900°C KOH 賦活で最も大きな比表面積 (S_{BET}) と全細孔容積 (V_{tot}) が得られた。また、メラミン樹脂は 3 樹脂の中で最もメソ孔率 (メソ孔容積(V_{meso})/V_{tot}) が大きかった。

各種樹脂の定電流充放電試験結果を Fig.1 に示す。有機系電解液(1M TEMABF₄/PC)では、全ての試料で高速充放電時の容量が維持された。水系電解液(6M KOHaq)において、20 mA/g 時の重量比容量を比較すると、フェノール-900°C、メラミン-800°C、フラン-900°C、メラミン-700°C の順で大きかった。メラミン-700°C は比表面積が他の 3 試料と比較して小さいため、低容量になったと推測される。

本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援により奈良先端科学技術大学院大学及び名古屋大学で実施された。

(1) B. Wang *et al.*, *Electrochim. Acta*, 190, p. 229-239, (2016).

(2) H.P. Boehm, *Adv. Catal.*, 16, p.179-274 (1966).

Table 1 活性炭の細孔構造

樹脂種	賦活法	温度 [°C]	S _{BET} [m ² /g]	V _{micro} [cm ³ /g]	V _{meso} [cm ³ /g]	V _{tot} [cm ³ /g]	V _{meso} /V _{tot} [%]	d _{ave} [nm]	
フラン	KOH	700	952	0.42	0.06	0.48	12.2	1.71	
		800	1260	0.53	0.04	0.57	6.7	1.60	
		900	2230	1.23	0.62	1.85	33.7	2.54	
フェノール	CO ₂	1000	1060	0.45	0.04	0.48	7.5	1.61	
		KOH	700	1334	0.54	0.29	0.82	34.7	2.31
			800	1570	0.65	0.05	0.70	7.4	2.18
メラミン	CO ₂	900	2082	1.15	0.69	1.84	37.3	2.69	
		KOH	1000	946	0.39	0.01	0.40	3.4	1.55
			700	1123	0.54	0.38	0.92	41.1	2.66
メラミン	KOH	800	2040	1.37	1.12	2.49	45.0	2.98	
		900	2090	1.39	1.32	2.71	48.8	3.17	
		CO ₂	1000	126	0.07	0.03	0.10	30.6	2.24

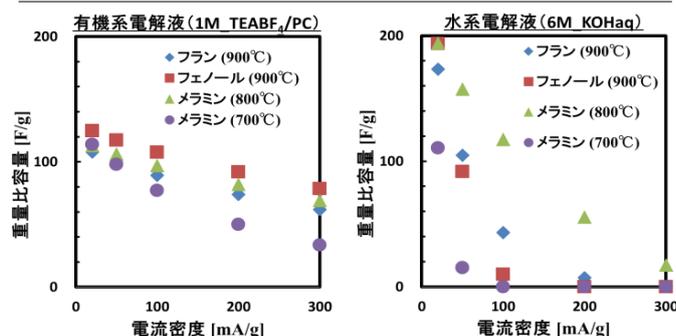


Fig. 1 各種樹脂の KOH 賦活後の充放電特性

1G11

飽和過塩素酸ナトリウム水溶液中におけるシームレス活性炭電極のキャパシタ特性

○白石壮志¹, 青鹿義人¹, 畠山義清¹, 塚田豪彦² (群馬大院理工¹, アイオン²)Capacitance Properties of Seamless Activated Carbon Electrode in Saturated Sodium Perchlorate Aqueous Solution
Soshi Shiraishi¹, Y. Aoshika¹, Y. Hatakeyama¹, and H. Tsukada² (Gunma Univ.¹, AION²)

1. 目的

近年、電解質塩濃度が非常に高い水系電解液は広い電位窓をもつことが報告されて以来、二次電池用ならびに^{1,2)} キャパシタ用電解液^{3,4)}として注目されるようになった。このような高濃度水系電解液は Water-in-Salt とも呼ばれる。本研究では、Water-in-Salt 系電解液として代表的な飽和過塩素酸ナトリウム水溶液³⁾ならびに本学とアイオン株式会社で共同開発したシームレス活性炭電極⁵⁾を組み合わせさせた電気二重層キャパシタの特性を報告する。

2. 実験

本研究では、約 7 μm のマクロ孔が連結した多孔質フェノール樹脂(マイクロライト, アイオン製)を炭素前駆体として用いた。マイクロライトを窒素雰囲気下 800°C で 1 時間保持することで炭素化した。この炭素化物を二酸化炭素雰囲気下 900°C で所定保持することで賦活し、シームレス活性炭電極(MLAC)を調製した(S_{BET} : 約 1600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)。容量測定は二極式密閉セルを用いて、所定の電圧範囲での定電流法・充放電サイクル試験(80 mA g^{-1})により行った。電解液には 1M 濃度の過塩素酸ナトリウム水溶液(1M SPAS)あるいは飽和過塩素酸ナトリウム水溶液(SSPAS)を用いた。なお、過塩素酸ナトリウムの 25°C における溶解度は約 220 $\text{g}/100 \text{mL}_{\text{H}_2\text{O}}$ であり³⁾、SSPAS の重量モル濃度は約 18 $\text{mol kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$ である($\text{NaClO}_4(\text{H}_2\text{O})_{3.1}$)。

3. 結果および考察

Fig.1 に 1M SPAS ならびに SSPAS を電解液に用いた EDLC の充放電曲線を示す。1M SPAS の場合には、充電電圧が 1.5V を越えると充電曲線の傾きが緩やかになり、電気分解が無視できなくなることが分かる。一方、SSPAS の場合には、上限電圧が 2.2V の充放電においてもクーロン効率は約 96% であり、1M SPAS に比べて高電圧充電に伴う電気分解の影響が小さいことが明らかになった。別途測定したガラス状炭素電極を用いたサイクリックボルタンメトリーからは、SSPAS は 1M SPAS に比べて高電位側の電位窓が広がっていることが確認された。したがって、Fig.1(b)の結果は、正極側の電気学的酸化分解が抑制されたためと理解される。このことは既報²⁾によると溶媒和した水分子ではカチオンへの電子供与により HOMO 準位が低下するためと解釈されている。

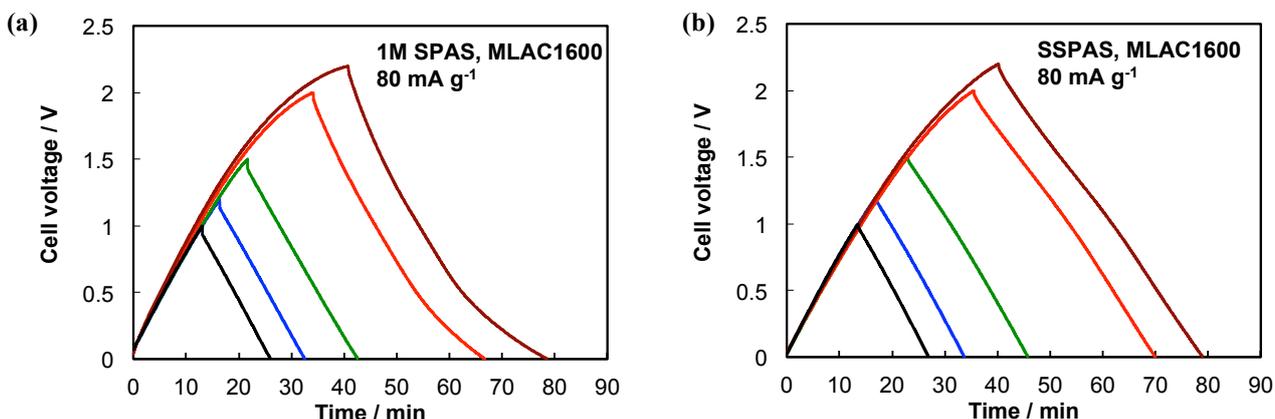


Fig.1 Charge-discharge curves (80 mA g^{-1} , 40 °C) of EDLC cell using seamless activated carbon electrode in (a) 1M NaClO_4 aqueous solution or (b) saturated NaClO_4 aqueous solution.

引用文献

1. L. Suo, et al., *Science*, **350**, 938 (2015).
2. Y. Yamada, et al., *Nature Energy*, **1**, 16129 (2016).
3. H. Tomiyasu, et al., *Scientific Reports*, **7**, 45048 (2017).
4. P. Lannelongue, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A657 (2018).
5. 白石壮志, *セラミックス*, **50**, No8, 633 (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。

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

【水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望】

Special Session 1-1 (特別講演1)

座長:古山 通久(物質・材料研究機構)

2019年9月5日(木) 09:00 ~ 10:30 H会場 (M-12)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[1H01] SOFC and PEMFC Development for Automotive Use

○Yosuke Fukuyama¹, Atsushi Ohma¹ (1. Nissan Motor Co., Ltd.)

09:00 ~ 09:45

[1H02] Renewable Energy Conversion and Storage Using Reversible Solid Oxide Cells

○Mogens Bjerg Mogensen¹ (1. Technical University of Denmark)

09:45 ~ 10:30

1H01

SOFC and PEMFC Development for Automotive Use

Yosuke Fukuyama, and Atsushi Ohma (Nissan Motor Co., Ltd.)

1. Objective

As power sources of electric vehicle, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) and PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) are attractive because of their high efficiency, cleanness and silentness. To improve the compatibility to automotive use, each fuel cell still has technical issues, and they are presented with representative progress in the presentation.

2. Discussion

2-1 SOFC

In the case of automotive use, the requirement for SOFC is unique compared with stationary use, such as higher power density, mechanical strength, redox tolerance and fuel flexibility. Metal Supported Cell (MSC) is a promising cell concept to achieve these requirement, especially it endures against thermal and mechanical stress during start-up and redox cycles. To improve the geometric power density, the reduction of overpotential is required especially in low temperature. A variety of high performance ideas are published [1], but the compatibility of these ideas with fabrication process of MSC should be considered. From the view point of volumetric power density, internal reforming concept is one of effective concepts, because it provides the removal of external reformer from the system. In the presentation, their progress and trend are discussed with automotive use SOFC requirement.

2-2 PEMFC

Durability of PEMFC is one of the big issues to penetrate Fuel Cell Vehicle (FCV) into the wide market. During operation of PEMFC power system, humidity in the PEMFC stack increases and decreases in accordance with the output power of the stack. This phenomenon is well-known as dry-wet cycle, and it causes mechanical degradation of PEM and the increase of hydrogen crossover at PEM. So far the mechanical degradation of PEM have been studied a lot [2-4]. On the other hand, catalyst layers can be also degraded by dry-wet cycle, because they also have ionomer as proton conductor which can be degraded as well as PEM. In the presentation, the correlation between mechanical characteristics and Nano-scale structure on catalyst layer is discussed as a function of ionomer/carbon ratio, using both mechanical and numerical approach.

Acknowledgement

This work was partially supported by ImPACT Program of Council for Science, Technology and Innovation (Cabinet Office, Government of Japan). The authors would like to thank AGC Asahi Glass for providing sample PEMs.

References

- [1] Z. Gao, L. V. Mogni, E. C. Miller, J. G. Railsback, and S. A. Barnett, *Energy and Environmental Science*, **9**, 1602 (2016).
- [2] Mark F. Mathias, Rohit Makharia, Hubert A. Gasteiger, Jason J. Conley, Timothy J. Fuller, Craig J. Gittleman, Shyam S. Kocha, Daniel P. Miller, Corky K. Mittelsteadt, Tao Xie, Susan G. Yan, Paul T. Yu, *The Electrochemical Society Interface*, Fall (2005).
- [3] A. Ohma, K. Shinohara, A. Iiyama, T. Yoshida, A. Daimaru, *ECS Trans.* **41** (1), 775-784 (2011).
- [4] Yeh-Hung Lai, z Kenneth M. Rahmoeller, James H. Hurst, Ratandeep S. Kukreja, Mohammed Atwan, Andrew J. Maslyn, and Craig S. Gittleman, *J. Electrochem. Soc.* **165** (6) F3217-F3229 (2018).

1H02

Renewable Energy Conversion and Storage using Reversible Solid Oxide Cells

Mogens Bjerg Mogensen (Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark (DTU))

1. Objective The aim of this brief review presentation is to outline how reversible solid oxide cells (RSOCs) can be applied to solve the conversion and storage problems related to the use of renewable electricity produced by technologies such as sustainable solar photovoltaics and wind turbines. It is shown that hundreds of times more sustainable energy than needed by the whole world is available and that the technological level of RSOC is high enough to begin commercial scale-up. It is pointed out that power to fuel (P2F) via RSOC for co-electrolysis of CO₂ and H₂O into syngas followed by catalytic conversion into hydrocarbons or carbon oxygenates, seems feasible for storage of renewable energy. This kind of CO₂ neutral fuel can easily be converted back into electrical energy either by RSOC or by conventional technologies. Alternatively, RSOC can be used to produce H₂ by water electrolysis and N₂ by reacting H₂ with O₂ in air. N₂ and H₂ may then be catalytically converted into NH₃. Liquid ammonia is easy to store and transport using conventional technology and NH₃ can be directly converted back into electrical energy using RSOC.

2. Data Measured data and experimental results, mainly taken from several review articles^{1,2,3,4}, are used as evidence for the present status of RSOC. Motivations for the possible electrolysis application of RSOCs, including a comparison of power-to-fuel/fuel-to-power, to other energy conversion and storage technologies are presented. RSOC electrochemistry and chemistry of H₂O, CO₂, H₂, CO, C_nH_m (hydrocarbons) and NH₃, including thermodynamics and cell performance, are described. Mechanical strength of possible RSOC supports is outlined, and newly found stronger ceramic support materials are described. Methods to alleviate common cell degradation mechanisms including the poisoning effects of common impurities in gases and materials (such as S and Si) plus the deleterious effects of carbon deposition in the fuel electrode are described. Visions of how RSOC powered by sustainable energy may be applied in large scale for the transportation sector via power to fuel technology and for integration with the electrical grid together with seasonal storage are presented. It will be pointed out that electrochemical conversion of H₂O and CO₂ to CH₄ and reverse (overall process: 2 H₂O + CO₂ ⇌ CH₄ + 2 O₂) has the potential of a real round-trip efficiency of up to 80% and an estimated storage cost around 3 US¢ kW⁻¹ h⁻¹, i.e. comparable to pumped hydro, but this technology needs considerable more research and development before it is ready for commercialization. Finally, a brief comparison of RSOC to other electrolysis cells and an outlook with examples of actions necessary to commercialize RSOC applications are sketched.

3. Analysis and Conclusions The review and analysis of the results support a conclusion that the technical and economic problems have been solved to a level where a next step must be large demonstration projects of energy systems. This must be accompanied with large R&D efforts in the area of energy conversion and storage. RSOC technology seems particularly attractive for further R&D as there are obvious possibilities for significant improvements of a promising technology that fits well into a sustainable energy system based on solar and wind energy. P2F is preferred over storage of hydrogen due to high costs of handling H₂. Even though the efficiency will be lower for producing fuel as there is a loss in converting syngas into fuel, it should be noted that the efficiency in our consumption of fossil fuel is probably not much above 25 % today. The efficiency of the utilization of renewable electricity may be as high as 40 %. Thus, all arguments including economics are now in favor of full transition to renewable energy.

References

- (1) M.B. Mogensen, M. Chen, H.L. Frandsen, C. Graves, J.B. Hansen, K.V. Hansen, A. Hauch, T. Jacobsen, S.H. Jensen, T.L. Skafte, X. Sun, *Clean Energy*, accepted 2019.
- (2) J.B. Hansen, *Faraday Discuss.* **9**, 182 (2015).
- (3) C.R. Graves, S.D. Ebbesen, M.B. Mogensen, K.S. Lackner, *Ren. Sustain Energy Reviews*, **15**, 1 (2011).
- (4) S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, A. Hauch, M.B. Mogensen, *Chemical Reviews* **114**, (2014) 10697.

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 1-2 (招待講演1)

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

2019年9月5日(木) 10:30 ~ 11:30 H会場 (M-12)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[1H03] Development Status of Solid Oxide Electrolysis Cells at TOSHIBA

○Norikazu Osada¹, Tsuneji Kameda¹ (1. Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation)

10:30 ~ 11:00

[1H04] Development of MW class PEM water electrolysis

○Hitoshi oshiro¹ (1. HITACHI Zosen CORPORATION)

11:00 ~ 11:30

Development Status of Solid Oxide Electrolysis Cells at TOSHIBA

Norikazu Osada, and Tsuneji Kameda (Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.)

1. Objective

Water electrolysis is an attractive option to generate hydrogen without any purification process. Solid oxide electrolysis cells (SOECs) is expected, in principle, to provide the higher hydrogen production efficiency compering the conventional low-temperature electrolysis methods, because of the applied voltage can be reduced due to its favorable thermodynamic and kinetic properties. The specific electricity consumption of SOEC is estimated to be reduced by 30%. However, it is thought to be necessary to improve the durability of the cell and stack to realize the SOEC applied systems. The purpose of this study is to clarify the degradation mechanism and lead to develop the long-life SOEC.

2. Experimental

Cell Development; Small coin size cell was used. The hydrogen electrode support and active layer materials were Ni/Gd-doped Ceria (GDC). YSZ was used as the electrolyte, and La(Sr)Co(Fe)O₃ (LSCF) with GDC interlayer was used as the oxygen electrode. The GDC interlayer was formed on the electrolyte surface to prevent any unfavorable solid-state reactions between the anode and the electrolyte. The I-V characteristics and the cell voltage change for long-term operation under the constant current at thermo-neutral voltage (~1.3V) were measured. SEM-EDX observations of the tested cells were carried out before and after the long-term operation.

Stack Development; The hydrogen electrode supported planar cell was employed commercially. The tested short stack was fabricated with two kinds of seal materials, the compressive seal and the glass seal. The I-V characteristics and long-term operation properties were measured. In addition, the gas seal ratio was evaluated from the amounts of inlet and outlet mass flows¹⁾.

3. Results and Discussion

In our previous work²⁾, we clarified that the formation of SrZrO₃ caused the localization / segregation of Co in the LSCF oxygen electrode and it reduced the anode activity. Therefore, controlling the interdiffusion between the oxygen electrode and the electrolyte was focused. By improving the microstructure of GDC interlayer, the formation of SrZrO₃ could be avoided. The long-term operation property of this Ni-GDC/YSZ/GDC/LSCF advanced cell was shown in Fig. 1. The degradation rate kept under 0.3%/kh after 4000h operation.

We focused on the gas seal ratio in SOEC stack development. It was calculated as follows; The gas seal ratio = Q_{out} / Q_{in} (Q_{out} ; outlet gas mass flow rate, Q_{in} ; inlet gas mass flow rate). The gas seal ratio of before/after long-term operation (over 1000h) were 99.8% and 99.4%, respectively. By using the two kinds of seal materials (the compressive and the glass), the gas leak from the stack could be avoided and the gas seal ratio kept high during the long-term operation.

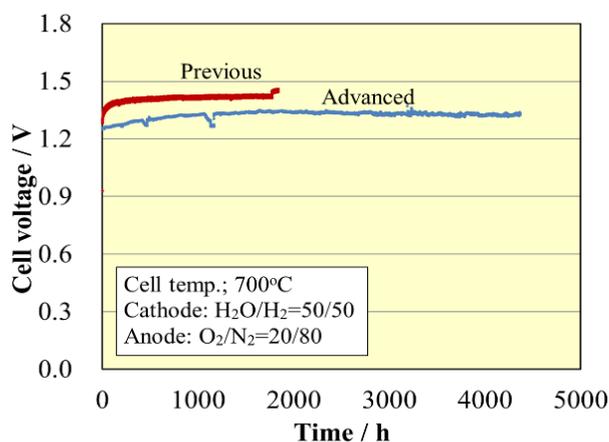


Fig. 1. Cell voltage for long-term operation.

Acknowledgment

A part of this work is based on results obtained from a project commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

References

- (1) S. Kobayashi, et. al., *GRAND RENEWABLE ENERGY 2018 Proceedings*, O-Hf-4-1 (2018).
- (2) N. Osada, et. al., *International Conference and Expo. on Advanced Ceramics and Composites*, 3S-007-2018 (2018).

1H04

Development of MW class PEM water electrolysis

Hitoshi Oshiro¹ (HITACHI ZOSEN CORPORATION¹)

1. Objective We have been developing MW class PEM water electrolysis which generates a large amount of hydrogen for storage of surplus renewable energy.

2. Summary We have been developed a large area cell stack based on our own manufacturing technologies of electrolysis and filter press (Fig.1). MW class PEM water electrolysis unit can generate 200 Nm³/h of hydrogen at rated operation with high energy efficiency, that is power consumption of 5.0 kWh-AC/Nm³ (Fig.2). Generated hydrogen is high quality whose concentration is up to 99.999%. It can operate under load variation following fluctuation of inputted renewable power such as photovoltaics and wind turbine. Since the electrolysis unit is mounted in the container for outside usage, local assembling work is not necessary.

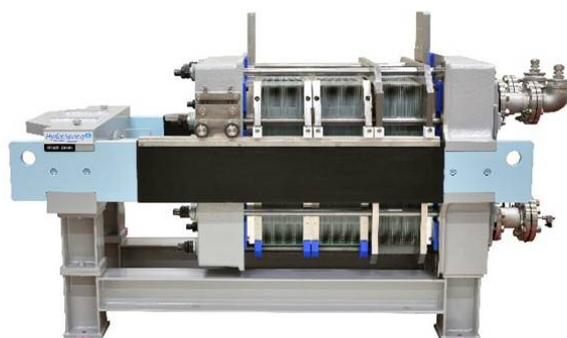


Fig 1 Large area cell stack



Fig 2 MW class PEM water electrolysis

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 1-3 (特別講演2)

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

2019年9月5日(木) 11:30 ~ 12:00 H会場 (M-12)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[1H05] Solid Oxide Fuel Cell Energy Conversion Networks (ECN)

○Mark C Williams¹ (1. Fuel Cell Seminar)

11:30 ~ 12:00

1H05**Solid Oxide Fuel Cell Energy Conversion Networks (ECN)**

Mark C. Williams (Fuel Cell Seminar, Morgantown, WV 26501)

A modeling methodology is used to relate microscopic solid oxide fuel cell solid-state ionic material properties like electrical conductivity to macroscopic solid oxide fuel cell ECN's electrical network performance. The methodology is used to analyze the network power output and efficiency of the modeled solid oxide fuel cell systems. While many models could be used for the ECN components, such as the fuel cells, storage, etc., the model chosen in this paper as an example to illustrate the methodology allows heat engine component performance, when included, to be recast solely in electrochemical and electrical network terms. The analysis results in this paper include the power and efficiency responses of the ECN's of interest, such as multiple solid oxide fuel cells in multi-loop electrical networks, smart grids and microgrids. Cadence, a powerful electrical network analyzer, is used to explore alternative solid oxide fuel cell ECN configurations.

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 2-1 (特別講演3)

座長:雨澤 浩史(東北大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 14:30 H会場 (M-12)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[1H06] Status of Stack & System Development at Sunfire and Industrial Outlook

Robert Blumentritt¹, Oliver Posdziech¹, Christian Walter¹ (1. Sunfire GmbH)

13:00 ~ 13:45

[1H07] Advanced Solid Oxide Cell Technology for Power Generation and Storage at KIST

OJong-Ho Lee¹, Sungeun Yang¹, Ho-Il Ji¹, Hyoungchul Kim¹, Kyung Joong Yoon¹, Ji-Won Son¹,
Byung-Kook Kim¹, Hae-Weon Lee¹ (1. Korea Institute of Science and Technology)

13:45 ~ 14:30

1H06

Status of Stack & System Development at Sunfire and Industrial Outlook

Robert Blumentritt, Oliver Posdziech,^{*} and Christian Walter (Sunfire GmbH)

1. Introduction Sunfire develops and produces high-temperature fuel cell (SOFC), electrolyzer (SOEC) and co-electrolysis (Co-SOEC) systems. SOFCs convert fuels and gases into electricity and heat for residential, commercial and industrial applications. SOECs and Co-SOECs convert water and/or CO₂ with preferably renewable electricity into hydrogen or syngas. Both processes can be combined into a single device: a reversible Solid Oxide Cell (rSOC) system. With these technologies, Sunfire addresses a multitude of challenges in our energy systems.

2. Development and industrial outlook Sunfire continuously improves its technology on stack as well as at system integration level. For the stack technology, a decrease of the combined life cycle costs (€ kW⁻¹ h⁻¹) of approx. 40% could recently be achieved. This was done by reducing stack costs by 10-15% as well as lowering the degradation to ~13 mΩ cm²/kh as was shown in a stack test for ~3kh that involved steady state operation as well as power modulations and thermal/redox cycling.⁽¹⁾ Furthermore, by improving and automating various production processes the annual production volume could be increased to 150,000 cells and >10 MW of stacks. This capacity is continuously being enhanced by ongoing automation and process optimization.

Sunfire's products are also continuously being improved. Our existing micro-CHP solution (Sunfire-Home) offers a rated electrical output of 750 W and a thermal output of 1,300 W. In addition to reducing emissions, the advantages of Sunfire-Home include high efficiency, fully automatic operation with remote access and simple integration with modern building technology. Sunfire Fuel Cells will place 500 devices on the market in the framework of the PACE-project.

Looking at Sunfire-Remote, Sunfire Fuel Cells promotes a compact SOFC-system for self-sufficient and off-grid power supply from pipeline gas and Propane. The units are battery chargers primarily and provide continuous power for a wide range of applications with an average power consumption up to 400 W. Load changes and peaks, also in the kilowatt range, can be covered by batteries that has to be selected according the needed capacities and specific requirements.



Fig 1: Sunfire Hylink with 200 Nm³/h hydrogen production rate in a 40'container

Furthermore, Sunfire today is the leading provider of SOEC systems worldwide, quickly moving into the multi-megawatt market for industrial applications. By focusing on the utilization of industrial off-heat to maximize overall electrical efficiency, the operational cost for continuous hydrogen production can be kept at a minimum. Sunfire units are therefore specifically suited for brown-field industrial applications, as demonstrated at the steel plant of Salzgitter, where a 730 kW_{el,AC} SOEC system is currently being installed within the GrInHy2.0 project, after successfully operating a 150 kW_{el,AC} rSOC system since 2017.⁽²⁾ In addition to pure hydrogen electrolysis (SOEC or HyLink), Sunfire is also developing the Co-SOEC (SynLink) providing renewable syngas, a mixture of H₂ and CO, for chemical applications and so-called Power-to-Liquid processes. The operation has been successfully demonstrated within the Kopernikus PtX project and Co-SOEC units of industrial scale are in development.

References

- (1) C. Geipel, K. Herbrig, F. Mittmann, M. Pötschke, L. Reichel, T. Strohbach, A. Surrey, C. Walter, *Proceedings of EFCF 13* A0303, (2018)
- (2) K. Schwarze, O. Posdziech, J. Mermelstein, S. Kroop, *Fuel Cells*, DOI: 10.1002/fuce.201800194 (2019).

1H07

Advanced Solid Oxide Cell Technology for Power Generation and Storage at KIST

Jong-Ho Lee, Sungeun Yang, Ho-Il Ji, Hyoungchul Kim, Kyung Joong Yoon, Ji-Won Son, Byung-Kook Kim and Hae-Weon Lee (Korea Institute of Science and Technology)

1. Introduction KIST has carried out wide range of research and development in high-temperature solid oxide cells for energy conversion and storage applications including fuel cells and electrolysis. The ultimate goal of our research is to develop the high-performance, low-cost, modular, and scale-flexible solid oxide cells (SOFC) suitable for various power generation and energy storage applications.

2. Results and Discussion We successfully demonstrated 1 kW-class stacks operating at 650°C using CH₄ fuel based on conventional ceramic powder processing technologies. To further reduce the operating temperature without sacrificing the performance, application of thin film technologies such as pulsed laser deposition (PLD) and chemical solution deposition (CSD) are investigated. For energy storage, high-temperature solid oxide electrolysis cells (SOEC), which offer inherent advantages in thermodynamics and kinetics over the low-temperature conventional electrolysis, are being actively investigated for steam electrolysis, with a special focus on the long-term stability. The presentation will discuss the up-to-date progress of related research activities at KIST.

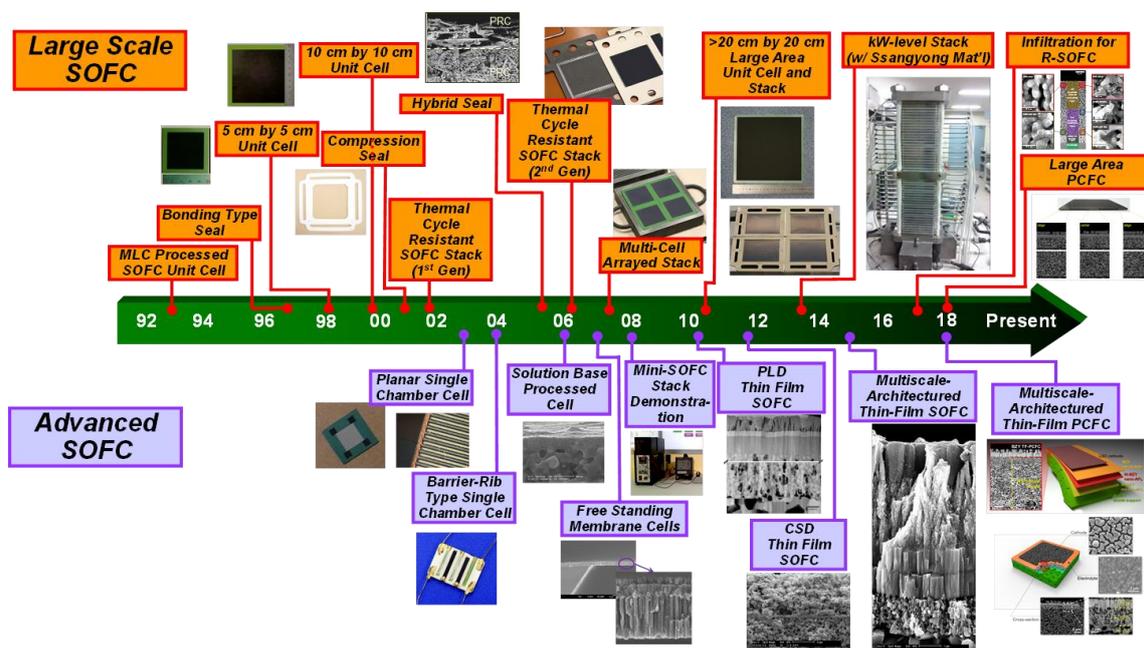


Fig. 1 KIST R&D history and accomplishments

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 2-2 (招待講演2)

座長:福山 陽介(日産自動車)

2019年9月5日(木) 14:30 ~ 15:30 H会場 (M-12)

主催: 燃料電池研究会、共催: SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[1H08] Reaction mechanisms of SOFC and PCFC cathodes investigated by using patterned thin film model electrodes

○Koji Amezawa¹ (1. Tohoku University)

14:30 ~ 15:00

[1H09] Catalyst degradation imaging in PEFCs using nano-XAFS and STEM-EDS same-view measurement method

○Shinobu Takao¹, Kotaro Higashi¹, Takashi Yamamoto², Yasuhiro Iwasawa¹ (1. The University of Electro-Communications, 2. Tokushima University)

15:00 ~ 15:30

1H08

パターン緻密膜電極を用いた SOFC および PCFC カソード反応の機構評価

○雨澤浩史 (東北大学)

Reaction mechanisms of SOFC and PCFC cathodes investigated by using patterned thin film model electrodes
Koji Amezawa (Tohoku University)**1. Introduction**

In fuel cells, such as solid oxide fuel cells (SOFCs) and proton ceramics fuel cells (PCFCs), electrochemical reduction of oxygen gas occurs at the cathode. The fuel cell cathodic reaction basically takes place at triple phase boundaries (TPBs), because ion (oxide ion or proton), electron, and oxygen gas exist in three different phases, *i.e.* the electrolyte, electrode, and gas phase, respectively. When a mixed ionic-electronic conductor (MIEC) is used as an electrode material, the reaction site can be expanded to double phase boundaries (DPBs), that is the interface between electrode and gas. Since the DPB area is considered as larger than the TPB area, it is generally believed that the cathodic reaction dominantly proceeds on DPBs. However, so far, the contributions of DPB/TPB reactions to the total reaction in an MIEC fuel cell cathode have not been experimentally evaluated. In this presentation, we will quantitatively discuss how large the contribution of DPB/TPB reactions in an MIEC cathode in SOFCs and PCFCs are, based on the experimental results obtained with patterned thin film model electrodes.

2. Concepts of experiments

In practical SOFCs and PCFCs, porous electrodes are typically used. But it is not easy to interpret experimental results obtained with a porous electrode, since a porous electrode has complicated microstructures and thus the electrode reaction proceeds inhomogeneously [1]. In order to avoid such experimental difficulties, the model electrodes, such as a dense thin film electrode and a microelectrode, are often applied. However, these conventional model electrodes tend to overestimate the contribution of the DPB reaction and therefore are not appropriate for quantitative investigation on the contributions of the TPB/DPB reactions [2]. In recent years, our group proposed to use patterned thin film electrodes with and without TPBs, as shown in Fig. 1(A) and (B), respectively, as model electrodes [2]. These model electrodes can be regarded as kinds of columnar electrodes, which can simply reproduce the reaction in a practical porous electrode. Using these model electrodes, the contribution of the DPB reaction can be evaluated from the model electrode (A), while the contribution of the TPB reaction from the difference between the model electrodes (A) and (B).

3. Results and discussion

In this work, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) was chosen as a model SOFC and PCFC cathode. The patterned thin film model electrodes were prepared by helps of lithography and pulsed laser deposition techniques. The electrodes were deposited on an oxide ion conducting $\text{Ce}_{0.9}\text{GdO}_{1.95}$ (GDC) or a proton conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ (BZYb) electrolyte. These model electrodes were applied to various electrochemical measurements and *operando* X-ray absorption spectroscopy measurements. For instance, in the DC polarization measurements of the LSC electrode on a GDC electrolyte, higher reaction current was always observed with the model electrode (B) than the model electrode (A). This clearly tells us that the contribution of TPB reaction is significant even when a mixed ionic and electronic conducting material is used as an electrode material. In the presentation, more quantitative discussion will be given, based on the experimental results of both electrochemical and spectroscopic measurements.



Figure 1. Schematic illustration of patterned thin film model electrodes used in this work. (A) Model electrode without triple phase boundary (TPB) and (B) model electrode with (TPB).

- (1) S. B. Adler, *Chem. Rev.*, **104**, 4791 (2004).
 (2) K. Mizuno, *et al.*, *to be submitted*.

Acknowledgements

This work was financially supported by JSPS KAKENHI and NEDO.

1H09

Catalyst degradation imaging in PEFCs using the same-view nano-XAFS and STEM-EDS method

Shinobu Takao¹, Kotaro Higashi¹, Takashi Yamamoto², and Yasuhiro Iwasawa¹
(Univ. Electro-Commun.¹, Univ. Tokushima²)

1. Objective Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is one of clean and efficient power generation systems. For widespread commercialization of hydrogen PEFC vehicles (FCV), performance increase, durability improvement, and cost reduction are still challenges to be solved, and it is mandatory to visualize and understand particularly key factors and mechanism for PEFC degradation at the atomic/molecular level. The DOE target for PEFC durability has become a goal, and the NEDO target for the widespread commercialization of FCVs in 2030 has also become a goal, which demands more than 10 times higher value of (ORR performance x durability)/Pt than the current ones.

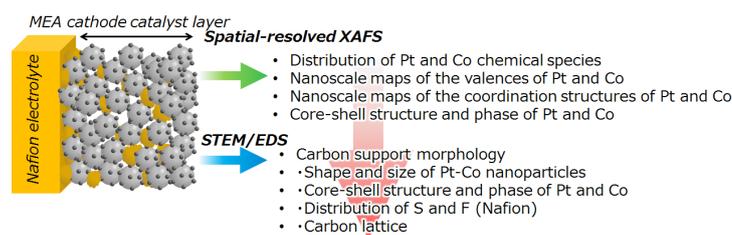
In order to solve the difficult subject, understanding of degradation factors and mechanism for cathode electrocatalysts in PEFC is indispensable for development of next-generation PEFCs. We have developed a new same-view nano XAFS and STEM-EDS technique for visualization and identification of chemical species, their oxidation states and local coordination structures, degradation places and processes, morphologies, etc. during the degradation process of PEFC.¹ Herein, we report the chemical species maps of Pt and Co in Pt₃Co/C cathode electrocatalysts in PEFC during accelerated degradation processes by the same-view nano XAFS–STEM/EDS technique.

2. Experimental MEAs with flat cathode/anode surface layers with few cracks/holes were used in this study. Anode and cathode electrocatalysts were Pt/C (TEC10E50E) and Pt₃Co/C (TEC36E52), respectively. The Pt loadings for the anode and cathode electrocatalysts were 0.3 mg-Pt/cm². MEA Pt₃Co/C samples with different degrees of degradation were produced by the accelerated degradation test (ADT) procedure with rectangular-wave, 5000 and 10000 cycles between 0.6 and 1.0 V_{RHE}. The MEAs were sliced to 200 nm-thick and placed on a SiN membrane in 100 nm-thick under humid N₂ atmosphere. The same-view nano XAFS and STEM-EDS measurements under humid N₂ atmosphere to avoid sample dryness, deformation and oxidation, were performed in a similar way to that described in our previous report.¹ By using the SiN membrane stacking cell containing a sliced MEA Pt₃Co/C piece sample, at first TEM/STEM-EDS of the MEA Pt₃Co/C sample in the membrane cell was measured, and then, nano-XAFS spectra for the same region in the MEA sample as the STEM/EDS measurement region.

3. Results and Discussion The same-view nano XAFS and STEM-EDS methods revealed that no oxidation of Pt occurred in the Pt₃Co/C cathode electrocatalyst after 5000 ADT cycles, whereas Pt in MEA Pt/C was oxidized in the boundary region of the cathode catalyst layer—and in cracks/holes and dissolved as tetrahedral Pt²⁺-O₄ species. The 150 nm x 150 nm nano XAFS analysis suggested that Co dissolved in the whole region of the cathode layer and migrated into the electrolyte as Co²⁺-O₆ structure species, and that its presence suppressed the oxidation and dissolution of Pt. In the MEA Pt₃Co/C after 10000 ADT cycles, many cracks/holes were formed in the cathode catalyst layer, and 90% of Co atoms were dissolved from the cathode layer. A metallic Pt-Co alloy band formed at 300~400 nm electrolyte region far from the cathode edge. We visualized both Pt²⁺-O₄ and Co²⁺-O₆ species were distributed in the region between the Pt-Co band and the edge of the cathode catalyst layer after 10000 ADT cycles. The same-view nano XAFS and STEM-EDS method under humid N₂ atmosphere enabled to visualize the degradation processes of the cathode electrocatalyst in the MEA and revealed the suppress of platinum oxidation and dissolution by cobalt species inside and outside the catalyst particles.

References

- (1) S. Takao, O. Sekizawa, G. Samjeské, T. Kaneko, K. Higashi, Y. Yoshida, X. Zhao, T. Sakata, T. Yamamoto, T. Gunji, T. Uruga, and Y. Iwasawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 27734 (2018).



Distribution of Pt-Co catalyst nanoparticle and degraded species

Fig.1. Information from the same-view nano XAFS and STEM-EDS method

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 2-3 (招待講演3)

座長:鷹尾 忍(電気通信大学)

2019年9月5日(木) 15:30 ~ 16:30 H会場 (M-12)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[1H10] Progress of analytical methods in PEFCs: Combined measurement and quantification for function visualization

○Hideto Imai¹ (1. NISSAN ARC LTD.)

15:30 ~ 16:00

[1H11] Computational Chemistry Study on Fuel Cell Catalysts

○Michihisa Koyama^{2,1} (1. National Institute for Materials Science, 2. Shinshu University)

16:00 ~ 16:30

1H10

**Progress of analytical methods in PEFCs:
Combined measurement and quantification for function visualization**

Hideto Imai¹, (NISSAN ARC LTD. ¹)

Massive efforts have been devoted for establishing new technology for upcoming hydrogen society, such as highly efficient fuel-cell system, energy-carrier system, etc. Among them highly functionalized nano-catalysts play a role to raise performance and efficiency of hydrogen related energy system.

The state of the art nano-catalysts have finely controlled nano-structures, such as “core-shell”, “connected”. Also structures of devices in which above functional catalysts are embedded, are crucial to extract the performance of the catalysts and to maximize reaction efficiency, tuning reactants at catalysts surface in three dimensional device structures. Therefore, understanding the relationship between the complex nano-structures of the catalysts and the performance of the devices are key for developing better catalysts and systems.

Synchrotron x-ray characterizations are one of the most suitable tools for analyzing above, offering operando or in-situ structural information in various conditions, such as, temperature-controlled gas phases, potential-controlled aqueous or non-aqueous environments.

Here, we present our latest research results on synchrotron x-ray characterization for core-shell structure catalysts, nano-connected catalyst, non-platinum oxide-based catalysts, with MEAs (membrane electrode assemblies) for polymer-electrolyte fuel cells, and energy carrier systems, utilizing various techniques, such as, x-ray absorption spectroscopy, hard x-ray photoelectron spectroscopy, small angle x-ray scattering, pair-distribution function analysis.

References :

- 1) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, M. Matsumoto, H. Tanida, M. Arao, H. Imai, J. Inukai, A. Iiyama, H. Uchida, *Catal. Sci. Technol.*, 2017,7, 6124-6131
- 2) H. Kuroki, T. Tamaki, M. Matsumoto, M. Arao, Y. Takahashi, H. Imai, Y. Kitamoto, T. Yamaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, 1, 324-330.

1H11

Computational Chemistry Study on Fuel Cell Catalysts

Michihisa Koyama^{1,2,3} (NIMS,¹ Shinshu Univ.,² Hiroshima Univ.³)

1. Objective

Major directions in theoretical chemistry have been "more rigorous" and "more large-scale". With the development of both theory and massively parallel computer systems, one may tackle the theoretical studies of real systems. The objective of this study is to shape the importance of atomistic structures of real systems, i.e. "more precise structure", through the application examples in fuel cell catalysts.

2. Computational Details

VASP is used for massively parallel first-principles computing of Pt alloy nanoparticles for polymer electrolyte fuel cell (PEFC). LAMMPS is used for reactive force field molecular dynamics simulations of reaction at an active site in solid oxide fuel cell (SOFC) anode reconstructed from HAADF-STEM observations of real-systems.

3. Results and Discussion

Core-shell or skin structures are often used for PEFC electrocatalyst. Assuming that the size of nanoparticles used in real PEFC systems is ca. 3 nm or larger, and the number of shell layers typically considered is not necessarily a unity, but could be two or more, the discussion based on M_{55} , for example, is far from real systems because the compositions of core-shell particle with a single- and two-layer shell are $M_{13}M'_{42}$ and $M_1M'_{54}$, respectively. Figure 1 shows thermodynamic stability of PdPt alloy catalyst with different atomic configurations evaluated in terms of excess energy¹ obtained from massively parallel computing of $Pd_{711-x}Pt_x$ nanoparticle models. Models of M_{13} , M_{55} , M_{201} , M_{405} , M_{711} can be considered for first-principles calculations. Findings based on the models with a size similar to that of real systems^{1,2} will be discussed.

Triple phase boundary of metal, oxide, and gas phases is recognized as an active site for electrochemical reaction in SOFC anode. However, its structure in the real SOFC systems remained unclear until the observation by Liu *et al.*³ As shown in Fig. 2, Liu *et al.* reconstructed on computer the structure from the atomic resolution microscopy observation for the simulation of reaction dynamics at the triple phase boundary. From the simulation, non-conventional reaction pathways have been observed, indicating three dimensional extension of the reaction site, which will be introduced in the presentation.

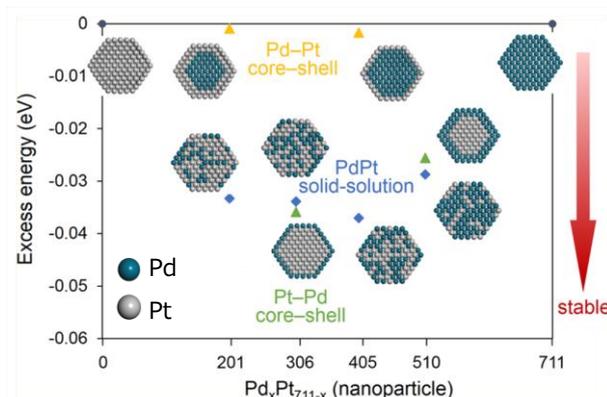
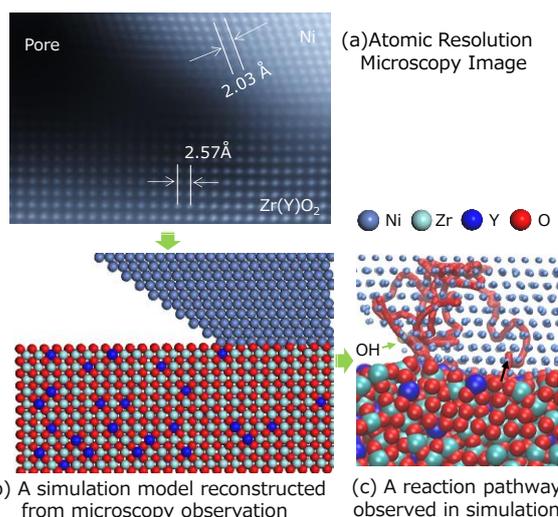
Acknowledgements

Part of this study is supported by JST-CREST (JPMJCR11C2), JST-ACCEL (JPMJAC150), and "Advanced Computational Scientific Program" of the Research Institute for Information Technology, Kyushu University.

(1) T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 736 (2016).

(2) Y. Nanba, D. S. Rivera, T. Ishimoto, M. Koyama, *ECS Trans.*, **75**(14), 717 (2016).

(3) S.-S. Liu, L. C. Saha, A. Iskandarov, T. Ishimoto, T. Yamamoto, Y. Umeno, S. Matsumura, M. Koyama, *Commun. Chem.*, **2**, 48 (2019).

Figure 1 Stability $Pd_{711-x}Pt_x$ nanoparticle¹Figure 2 Scheme of reaction dynamics of real systems based on microscopy observation and reactive force field molecular dynamics³

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

Special Session 2-4 (特別講演4)

座長:今井 英人((株)日産アーク)

2019年9月5日(木) 16:30 ~ 17:15 H会場 (M-12)

主催: 燃料電池研究会、共催: SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[1H12] Interface Engineering for Durable and Efficient SOCs

○John Irvine¹ (1. University of St Andrews)

16:30 ~ 17:15

1H12

Interface Engineering for Durable and Efficient SOCs

John Irvine (University of St Andrews)

The greatest challenge facing Solid oxide cells (SOC), in both fuel and electrolysis cell modes (i.e SOFCs and SOECs) is to deliver high, long-lasting electrocatalytic activity while ensuring cost and time-efficient electrode manufacture. Ultimately, this can best be achieved by growing appropriate nanoarchitectures under operationally relevant conditions, rather than through intricate ex situ procedures.

In our approach, metal particles are grown directly from the oxide support through *in situ* redox exsolution. We demonstrated that by understanding and manipulating the surface chemistry of an oxide support with adequately designed bulk (non)stoichiometry, one can control the size, distribution and surface coverage of produced particles. We also revealed that the emergent particles are generally epitaxially socketed in the parent perovskite which appears to be the underlying origin of their remarkable stability, including unique resistance of Ni particles to agglomeration and to hydrocarbon coking, whilst retaining catalytic activity

We also present the growth of a finely dispersed array of anchored metal nanoparticles via electrochemical poling on an oxide electrode, yielding a sevenfold increase in fuel cell maximum power density. Both the nanostructures and corresponding electrochemical activity show no degradation over 150 hours of testing. These results not only prove that in operando redox treatments can yield emergent nanomaterials, which in turn deliver exceptional performance, but also provide proof of concept that electrolysis and fuel cells can be unified in a single, high performance, versatile and easily manufacturable device. This opens exciting new possibilities for simple, quasi-instantaneous production of highly active nanostructures for reinvigorating Solid oxide cells during operation.

S 6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

正極（一般講演1）

座長: 柴部 比夏里(産業技術総合研究所)

2019年9月5日(木) 10:00 ~ 11:00 I会場 (N-11)

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。

[1I01] 硬 X線発光分光法を用いたリチウムイオン電池電極の酸化状態解析

○西村 友作¹、野中 敬正¹、岡 秀亮¹、牧村 嘉也¹、川浦 宏之¹、堂前 和彦¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)

10:00 ~ 10:15

[1I02] 中性子反射率法による LiCoO_2 正極 / 有機電解液界面の電解液側構造解析○和泉 潤¹、平山 雅章¹、中山 潤平¹、鈴木 耕太¹、根本 文也²、山田 悟史²、菅野 了次¹ (1. 東京工業大学、2. 高エネルギー加速器研究機構)

10:15 ~ 10:30

[1I03] イオン交換体 $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Ti})_{1-\delta}\text{O}_2$ の結晶構造解析による金属欠損の検討と正極特性○淵 智洸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. 国立開発研究法人産業総合研究所)

10:30 ~ 10:45

[1I04] $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ($x = 0.12$) におけるリチウム脱離後の緩和解析○亢 健¹、高井 茂臣¹、藪塚 武史¹、八尾 健² (1. 京都大学エネルギー科学研究科、2. 京都大学)

10:45 ~ 11:00

硬 X 線発光分光法を用いたリチウムイオン電池電極の酸化状態解析

○西村友作, 野中敬正, 岡秀亮, 牧村嘉也, 川浦宏之, 堂前和彦 (豊田中研)

Hard X-ray Emission Spectroscopies for Positive and Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries

Yusaku F. Nishimura, Takamasa Nonaka, Hideaki Oka, Yoshinari Makimura,
Hiroyuki Kawaura, and Kazuhiko Dohmae (Toyota Central R&D Laboratories, Inc.)

1. 目的

リチウムイオン電池の高性能化には, 電極構成元素, 特に充放電に寄与する活性サイトの実作動条件における詳細状態理解が必要である. 実作動条件での酸化状態解析には透過能の高い硬 X 線を用いた X 線分光分析が有効である¹. 活性サイトにおいて充放電に寄与するのはフェルミ準位近傍の電子軌道であり, 正極では通常 $3d$ 遷移金属 M の $3d$ 軌道, 黒鉛負極では C $2p$ 軌道である. これらの電子状態を調べるのに軟 X 線吸収分光法が用いられてきたが, 軟 X 線の透過能の低さが実作動条件での測定, バルク酸化状態の理解を阻む. 本研究では硬 X 線発光分光法(XES)に着目し, セル内に密閉された電極の C $2p$, M $3d$ 軌道状態を観測可能か検証した^{2,3}.

2. 実験

硬 X 線 XES 法として X 線ラマン散乱分光法(XRS, SPring-8 BL33XU にて実施), $1s2p$ 共鳴 XES 法(RXES, SPring-8 BL39XU にて実施)を用いた. XRS には $0.005, 0.12, 2.0$ V vs. Li^+/Li に調整した黒鉛を用いた. X 線回折測定の結果, それぞれ LiC_6 , LiC_{12} , 未充電黒鉛に相当することがわかっている². RXES には $3.5, 3.8, 4.2$ V vs. Li^+/Li に調整した層状 Ni 系酸化物を用いた. 充放電曲線に基づき, それぞれ充電深度 SOC $0, 50, 100\%$ と表記する³. 大気との反応を防ぐため, 黒鉛, 層状 Ni 系酸化物ともに Al ラミネートセル内に密閉された状態で測定した. C K -edge XRS 測定では, 検出する非弾性散乱 X 線エネルギーを $9,793$ eV に固定し, 入射 X 線エネルギーを変化させた. Ni $1s2p$ RXES 測定では, 入射 X 線エネルギーを $8,333.6$ eV に固定し, 検出する蛍光 X 線(Ni $K\alpha_{1,2}$)のエネルギーを変化させた.

3. 結果および考察

Fig. 1 に各電位で測定された黒鉛電極の C K -edge XRS スペクトルを示す. エネルギー移行量(入射 X 線エネルギーと検出する散乱 X 線エネルギーの差) 285.5 eV 付近に見られる構造は C $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移, 290 eV 付近に見られる構造は C $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移にそれぞれ対応する(ともに sp^2 混成軌道の p 成分への双極子遷移). 放電に伴い, 前者のピーク強度が増大し, 後者の構造が高エネルギー側にシフトする傾向は, 軟 X 線を用いた研究報告⁴ と良い一致を示しており, 硬 X 線で C K -edge XAS に相当するスペクトルが得られることを表している. Fig. 2 に各電位に調整した層状 Ni 系酸化物の Ni $1s2p$ RXES スペクトルを示す. エネルギー移行量 857 eV 付近に見られる構造は Ni $K\alpha_1$ 線(Ni $2p_{3/2}$ に電子空孔, Ni L_{3-edge} に相当), 874 eV 付近に見られる構造は Ni $K\alpha_2$ 線(Ni $2p_{1/2}$ に電子空孔, Ni L_{2-edge} に相当)である. SOC の増加とともにピーク構造の重心が高エネルギー側にシフトする傾向は Ni $L_{2,3-edge}$ XAS 測定結果と良い一致を示しており³, $1s2p$ RXES によっても硬 X 線で Ni $L_{2,3-edge}$ XAS と同様のスペクトルが得られることが確認された.

謝辞

本研究は SPring-8 利用研究課題(2014B1574, 2014B1582, 2016A7008, 2016B7008, 2017A7008, 2017B7008)として SPring-8 BL39XU, BL27SU, BL33XU にて実施された.

参考文献

- (1) Y. Makimura *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1450 (2016).
- (2) T. Nonaka, H. Kawaura, Y. Makimura, Y. F. Nishimura, and K. Dohmae, *J. Power Sources* **419**, 203 (2019).
- (3) Y. F. Nishimura, H. Oka, T. Nonaka, Y. Makimura, and K. Dohmae, *J. Power Sources*, **434**, 226721 (2019).
- (4) L. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 104106 (2017).

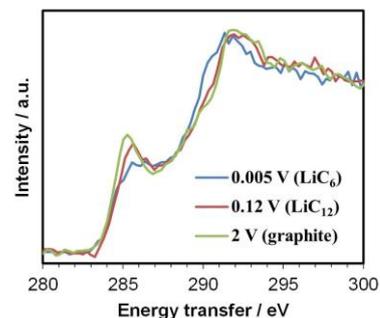


Fig. 1. C K -edge XRS spectra of graphite during discharge.

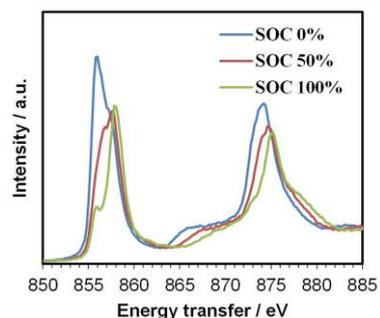


Fig. 2. Ni $1s2p$ RXES spectra of charged $LiNiO_2$ derivatives.

1102

中性子反射率法による LiCoO_2 正極／有機電解液界面の電解液側構造解析

○和泉 潤¹、平山 雅章¹、中山 潤平¹、鈴木 耕太¹、根本 文也²、山田 悟史²、菅野 了次¹ (1.東京工業大学、2.高エネルギー加速器研究機構)

Electrolyte side analysis of LiCoO_2 / organic electrolyte interface by neutron reflectivity method

Jun Izumi¹, Masaaki Hirayama¹, Junpei Nakayama¹, Kota Suzuki¹, Fumiya Nemoto², Norifumi Yamada², Ryoji Kanno¹
(1.Tokyo Institute of Technology, 2.High Energy Accelerator Research Organization)

1. 目的

高性能リチウムイオン電池の開発には、電荷移動、イオン拡散、(脱)溶媒和、副反応が混在する電極／電解液界面現象を解明・制御する必要があり、界面構造変化の直接観察が重要となる。中性子反射率法では、各界面反射の干渉を入射角を関数として解析し、中性子散乱長密度 (SLD) が得られる。電極バルクから電解液バルクにかけての界面イオン濃度分布に基づき、これまで主に電極表面の構造変化で議論されてきた電極特性を電解液側界面での構造情報を含めて調べられる。本研究では、in-situ 中性子反射率法で LiCoO_2 薄膜正極から有機電解液までの構造変化を解析し、出力特性との相関を調べた。

2. 実験

パルスレーザ堆積法で Nb:SrTiO₃(100)単結晶基板上に集電体 SrRuO₃(100)および LiCoO_2 (104)薄膜、さらに修飾層として Li_2ZrO_3 膜を合成した。X線回折測定、X線反射率測定で薄膜の配向、膜厚、表面粗さおよび密度を評価した。 LiCoO_2 膜を正極、リチウム負極、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{EC:DEC}(3:7\text{vol.})$ 電解液を用いて 2032 型コインセルを作製し、充放電レートを 1C から 300C として、電位範囲 3.0 V - 4.2 V(vs, Li/Li⁺)で定電流充放電試験し、レート特性を評価した。中性子反射率測定は d 置換電解液を用いて J-PARC BL16 SOFIA で中性子反射率測定を行った。電池作製時、OCV, 4.2 V, 3.9 V, 3.2 V における界面構造変化を調べた。

3. 結果および考察

Fig.1 に LiCoO_2 薄膜および、 Li_2ZrO_3 膜で修飾した LiCoO_2 薄膜の 3.0 V - 4.2 V までの充放電曲線を示す。充電レートは 1C で固定し、放電レートを 1C から 300C まで変化させた。いずれの膜でも 3.9 V 付近に Li 脱挿入に起因する電位平坦部が観測された。未修飾膜は 10C 以上で放電電圧が顕著に低下した。一方、 Li_2ZrO_3 修飾膜では放電電圧低下が抑制され、300C 放電時にも 120 mAh g^{-1} 程度の容量を維持した。これより修飾による出力向上を確認した。

中性子反射率解析では $\text{SrRuO}_3 / \text{LiCoO}_2 /$ 界面層 / d-EC:DEC のモデルで実測反射率プロファイルとの良好な一致を得た。未修飾、修飾膜ともに LiCoO_2 層の SLD は充電時に増大し、放電時に可逆的に減少した。負の中性子散乱長を持つ Li の脱挿入に対応する。未修飾膜において界面層は電解液バルクよりも低い SLD を示し、充放電状態により値が増減した。測定後に試料を洗浄して X 線反射率解析した結果、表面皮膜の形成は観測されなかった。これより電池動作時の界面層は液側のイオン濃度分布を表すと考えられる。 Li_2ZrO_3 修飾膜においても液側イオン濃度分布に対応する界面層が確認された。一方、電位変化に対する SLD 変化が小さく、表面修飾が液側構造変化に影響することがわかった。以上より、表面修飾による LiCoO_2 正極出力の向上に電解液側界面におけるイオン濃度が関係している可能性を明らかにした。

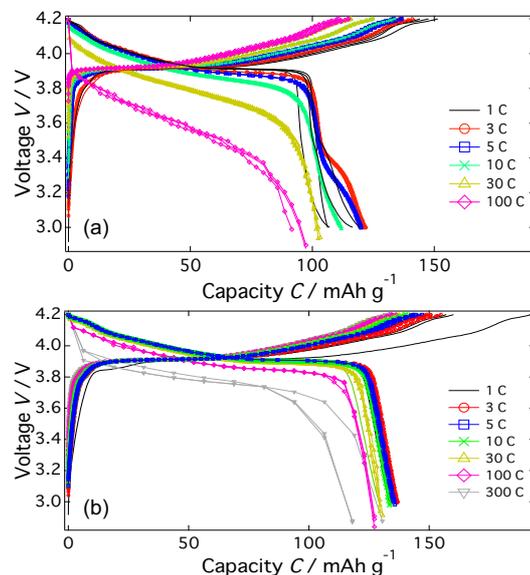


Fig.1 Charge-discharge curves of (a) unmodified and (b) Li_2ZrO_3 modified $\text{LiCoO}_2(104)$ films at different current densities

1103

Na/Li イオン交換された $\text{Li}_x(\text{Mn, Ni, Ti})_{1-\delta}\text{O}_2$ の遷移金属欠損の検討と正極特性

○淵 智洸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)

Transition Metal Defects and Cathode Property of $\text{Li}_x(\text{Mn, Ni, Ti})_{1-\delta}\text{O}_2$ Prepared by Na/Li Ion Exchange

Tomohiro Fuchi,¹ Naoya Ishida,¹ Naoto Kitamura,¹ Junji Akimoto² and Yasushi Idemoto¹
(Tokyo Univ. of Science,¹ AIST²)

1. 目的

現在リチウムイオン電池の正極材料は、高価な Co の代替として Mn を主成分とする材料の開発が進められている。代表的なものに LiMn_2O_4 があるが、低容量であるため、より高容量の新規正極材料が望まれている。層状岩塩型 LiMnO_2 は、希少元素かつ毒性を持つ Co を含まない点で実用化が期待でき、200 mAh/g 以上の高容量が得られる。一方で、固相法で直接合成が困難であり、充放電によりスピネル化することが問題である。本研究では、近年報告された $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ は、遷移金属の組成が 1 にならないことから、空孔の存在が明らかとされているため¹⁾、 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ と P3 型 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ の固溶体を前駆体として合成される $\text{Li}_x(\text{Mn, Ni, Ti})\text{O}_2$ において、化学分析と酸化還元滴定から得た精密な化学組成と、放射光 X 線と中性子を用いた平均・局所構造解析から、遷移金属欠損が導入されるか検討することを目的とした。

2. 実験方法

前駆体を、共沈法により原料を調整して合成した。得られた前駆体を 8 倍モルの LiBr 溶液中で還流することによりイオン交換体を合成した。得られた試料は、XRD と ICP-AES により相を同定した。遷移金属の価数は、酸化還元滴定と XANES (BL14B2, SPring-8) で評価した。電気化学測定は HS セルを用いて、試料と導電材 (SUPER C65) と結着剤 (PTFE) を 5:5:1 の重量比で混合したものを用い、25 °C、定電流 30 mA/g (約 C/8 レート)、カットオフ電位 2.0~4.8 V vs. Li/Li⁺にて充放電サイクル試験(負極: 金属 Li, 電解液: 1 M LiPF₆-EC:DMC(体積比 1:2), セパレーター: PP)を行った。結晶構造解析は、放射光 X 線回折 (BL19B2, SPring-8) 及び中性子回折 (BL20, J-PARC) パターンへの Rietveld 法 (RIETAN-FP 及び Z-code) を用いた。局所構造解析は、放射光 X 線全散乱 (BL04B2, SPring-8) を測定して、PDF 解析にて行った。

3. 結果と考察

XRD パターンにより、前駆体のピークは全て六方晶 $R\bar{3}m$ の P3 構造に、Na/Li イオン交換体は全て六方晶 $R\bar{3}m$ の O3 構造で帰属された。ICP-AES の結果、Na と Li の組成は、既報²⁾と同様にイオン交換されたことが確認され、さらに酸化還元滴定により遷移金属欠損の可能性が示唆された。イオン交換体について充放電試験を行った結果、初回の放電容量は $\text{Li}_{0.7}\text{Mn}_{0.786}\text{Ni}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ において 230 mAh/g の高容量を示した。また、20 サイクル以降において、スピネル構造に転移した可能性を示唆した。各試料について Rietveld 解析を行い、Li の四配位サイトと遷移金属欠損を考慮した場合、 R_{wp} 値が優位に改善されたことから、O3 型 $R\bar{3}m$ とわずかに異なる結晶構造と考えられる (Fig.1)。平均構造による $G(r)$ と、全散乱測定による $G(r)_{obs}$ を比較した結果、結晶周期性を持たない構造の歪みが明らかとなり、Mn, Ni, Ti の λ 、 σ^2 がそれぞれ Mn(1.02, 55)、Ni(1.015, 44)、Ti(1.035, 106) と分かり、Ti の歪みが Mn, Ni に比べ大きいことが分かった。

参考文献

- 1) E. Adamczyk, V. Pralong, *Chem. Mater.*, **29**, 4645-4648 (2017).
- 2) N. Ishida, H. Hayakawa, H. Shibuya, J. Imaizumi, J. Akimoto, *J. Power Sources*, **244**, 505-509 (2013).

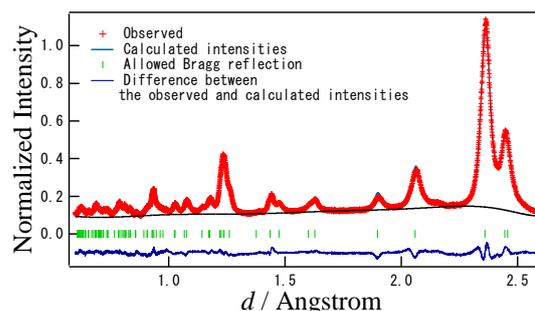


Fig.1 Rietveld analysis of neutron diffraction pattern of ion exchanged material

Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (x = 0.12) におけるリチウム脱離後の緩和解析

○ 亢 健¹, 高井茂臣¹, 藪塚武史¹, 八尾健² (京大院エネ科¹, 京大²)

Structural Relaxation of Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ after Lithium Extraction down to x = 0.12

Jian Kang,¹ Shigeomi Takai,¹ Takeshi Yabutsuka,¹ and Takeshi Yao²
(Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.,¹ Kyoto Univ.²)

1. 目的

これまでに我々はリチウムイオン二次電池電極材料のリチウム挿入・脱離後の構造変化を解析することにより、電極材料における速度論が支配する状態から平衡論が支配する状態への緩和過程を明らかにしてきた。我々はこの手法を緩和解析と名付け、 γ -Fe₂O₃^{1,2} LiNiO₂ および Li(NCA)O₂³⁻⁵ 等について行った結果を報告してきた。

Li(Ni_yCo_zMn_{1-y-z})O₂ (NCM) は高容量、低コストなどの利点を持つため、電気自動車用の電源の正極材料として優れている。Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ (NCM111) は広く研究、実用化されているが、近年は高価な Co の置換量の少ない NCM に注目が集まっている。本研究では、正極材料 Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂ (NCM811) の緩和解析を行った。

2. 実験

正極活物質は LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (住友金属鉱山) を用いた。NCM811, AB (導電助剤) および PVdF (結着剤) を 80:10:10 の重量比で混合し、NMP を加えてアルミニウム箔上に塗布・乾燥して作製した。金属リチウムを対極、1M LiPF₆ (EC:DMC = 2:1) を電解液として、二極式金属セルをアルゴン雰囲気下で電池を組み立て、リチウム脱離を行った。電流密度を 0.01 C として、Li_x(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂ の組成式で x = 0.12 まで充電した。充電終了後直ちにアルゴン雰囲気下でセルを解体し、正極を取出して気密試料台にセットした。X 線回折計を用いて 50 時間までの緩和時間において 15° ≤ 2θ ≤ 75° の範囲で X 線回折測定を行った。得られた XRD プロファイルに対して層状岩塩型構造 (空間群 R $\bar{3}m$) を仮定し、H2 相および H3 相の 2 相共存としてリートベルト解析を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Li_xNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ を x = 0.12 までリチウム脱離した後、緩和 50 時間までの X 線回折測定の結果を示す。18° から 20° までの 003 回折ピークを拡大し、挿入図に示した。挿入図中には 2 つのピークが現れ、18.5° 付近のピークは H2 相のピークで、19.5° 付近のピークは H3 相のピークである。H2 相のピークは大きな変化が見られなかったが、H3 相のピークは緩和時間につれて低角度側へシフトした。Fig. 2 に緩和過程における H2 および H3 相のモル分率の変化を示す。H3 相のモル分率は時間とともにわずかに増加した。これは、充電中において H3 相は H2 相から形成されたが、緩和過程では、Li⁺ が H3 相から H2 相へ移動すると考えられた。

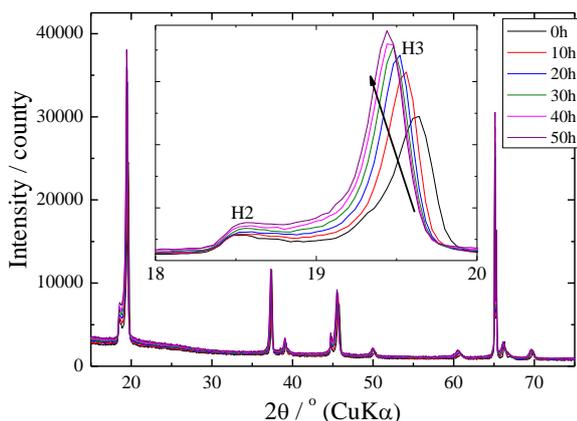


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Li_{0.12}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ obtained during relaxation time after the termination of lithium extraction.

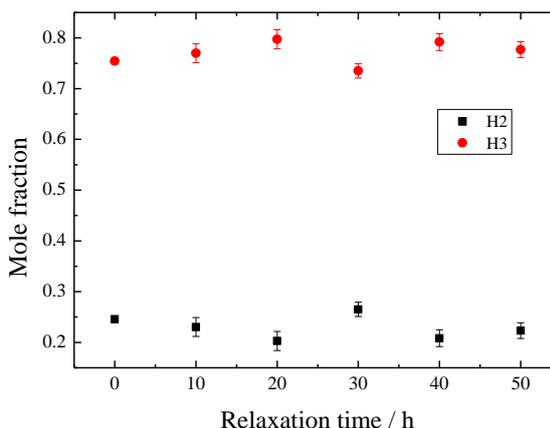


Fig. 2 Obtained mole fraction change of Li_{0.12}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ during the relaxation time.

- (1) S. Park, M. Oda, and T. Yao, *Solid State Ionics*, **203**, 29 (2011).
- (2) S. Park, S. Ito, K. Takasu, and T. Yao, *Electrochem.*, **80**, 804 (2012).
- (3) A. Tamura, S. Takai, S. Yabutsuka, and T. Yao, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1514 (2017)
- (4) J. Kang, S. Takai, T. Yabutsuka, and T. Yao, *Materials*, **11**, 1299 (2018).
- (5) J. Kang, S. Takai, T. Yabutsuka, and T. Yao, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A5153 (2019).

S 6. 電池の新しい展開

正極（一般講演2）

座長:平山 雅章(東京工業大学)

2019年9月5日(木) 11:00 ~ 12:00 |会場 (N-11)

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。

[1105] 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（4）

○山木 孝博¹、岡崎 健一¹（1. 京都大学）

11:00 ~ 11:15

[1106] 第一原理計算に基づく Li過剰不規則岩塩型 $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ 正極の X線吸収スペクトル解析○濱口 基之¹、靱田 浩義^{1,2}、小口 多美夫^{1,2}（1. 大阪大学 産業科学研究所、2. 京都大学 ESICB）

11:15 ~ 11:30

[1107] 異なる負極と組み合わせた高電圧正極 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の電気化学特性○中村 龍哉¹、紺谷 貴之¹、田淵 光春³、小林 陽²（1. 兵庫県立大学、2. 電力中央研究所、3. 産総研関西センター）

11:30 ~ 11:45

[1108] Liイオン電池正極材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.6\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の電極特性、結晶構造に及ぼすセパレータの影響井手本 康¹、○藤島 亮太¹、笠井 誉子¹、石田 直哉¹、北村 尚斗¹（1. 東理大理工）

11:45 ~ 12:00

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 (4)

○山木孝博, 岡崎健一 (京大産官学)

Evaluation of charge/discharge behavior of high potential cathode of Li-ion cell
by Ultra High Precision Charge and Discharge System (4)
Takahiro Yamaki, and Ken-ichi Okazaki (SACI, Kyoto Univ.)

1. 目的

充放電挙動の精密な測定による電池反応の詳細な解析を目的として、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5 Vスピネル(LNMO: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$)正極を対象に、クーロン効率の電極構造依存、またレドックス反応を制限した充放電サイクルにおける副反応や分極挙動の解析結果を報告してきた²⁻⁴。LNMOは熱処理により酸素欠損量が変化し、充放電曲線が変化することが知られている⁵。本報告では、LNMOの副反応・分極挙動に対する熱処理の影響を比較評価・解析した。

2. 実験

市販のLNMO(as-made)と、それを大気中600 °Cで5時間熱処理した活物質(annealed)とを用いて正極を調製した。これらの正極と金属リチウムとからなる10 mAh級のラミネートセルを作製した。電解液は $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{EC3EMC7}$ を用いた。精密充放電装置により、1/20Cで3.0 V – 4.9 Vの充放電サイクルを行った。測定値の取得は1秒毎に行った。

3. 結果および考察

Fig. 1に充放電曲線を、Fig. 2にdQ/dV曲線をそれぞれ示す。熱処理によりMnレドックス容量が低下するとともに、Niレドックスの電圧が約10 mV上昇した。Fig. 3(A)に、充放電サイクルの積算充放電容量(ΣQ)に対するクーロン効率(CE)の推移を示す。熱処理によりサイクル後半のCEの低下が抑えられた。この原因を検討するため、動作電圧範囲によりレドックス反応を制限した充放電サイクル試験を行った^{3,4}(条件I: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ と $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、II: $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ と $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$)。得られた結果をFig. 3(B)に示す。条件IIにより得られたCEは、サイクルにより上昇しかつ熱処理の影響は小さいのに対し、条件Iの場合は、熱処理によりサイクル後半でのCEの低下が抑制された。Mnレドックスを含む充放電を繰り返すことが、サイクルにつれて副反応が増大する一因となることが示唆された。

- (1) T. Yamaki, and Y. Ukyo, *J. Power Sources* **433**, 126677 (2019).
- (2) 山木他、2018年電気化学秋季大会講演要旨集 1F25 (2018).
- (3) 山木他、第59回電池討論会講演要旨集 3D03 (2018).
- (4) 山木他、電気化学会第86回大会講演要旨集 1N04 (2019).
- (5) Qiming Zhong, et al., *J. Electrochem. Soc.* **144**, 205 (1997).

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。

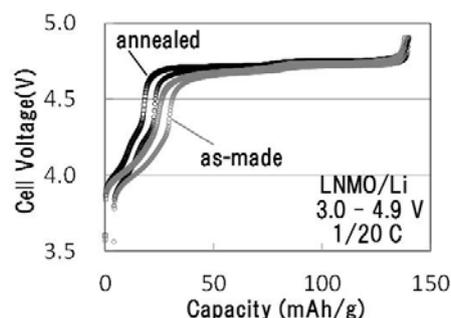


Fig.1 Charge/discharge curves of LNMO half cells.

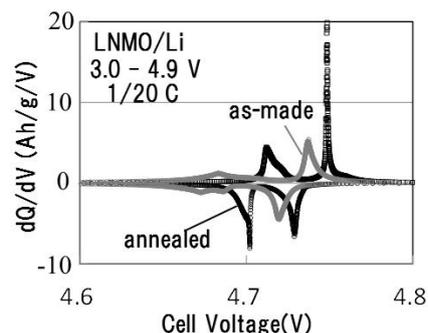
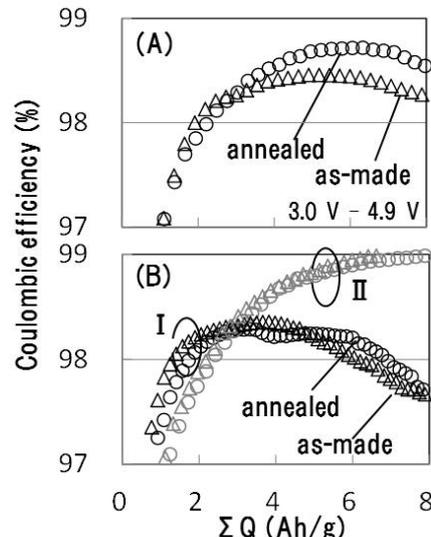


Fig.2 dQ/dV curves of LNMO half cells.

Fig.3 Dependence of CE of LNMO half cells on integrated capacity(ΣQ); (A) full cycle condition, (B) limited redox condition.

第一原理計算に基づく Li 過剰不規則岩塩型 $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ 正極の X 線吸収スペクトル解析

○濱口基之¹, 靱田浩義^{1,2}, 小口多美夫^{1,2} (阪大産研¹, 京大 ESICB²)

First-Principles Study on X-ray Absorption Spectroscopy of
Li-excess Cation-Disordered Rock-Salt Type $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ Cathode
Motoyuki Hamaguchi,¹ Hiroyoshi Momida,^{1,2} and Tamio Oguchi^{1,2} (ISIR, Osaka Univ.,¹ ESICB, Kyoto Univ.²)

1. 目的

不規則岩塩型 Li_2MTiO_4 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 正極は、二電子反応に起因する高容量が期待されるリチウムイオン二次電池正極材料である⁽¹⁾。この物質中では陽イオン Me ($Me = \text{Li}, M, \text{Ti}$) が MeO_6 八面体を構成するため、Li 脱離後も高い熱安定性を有すると考えられる。しかし、これまでの実験的研究では二電子反応分の可逆容量は得られず⁽²⁾、酸素脱離による Li 脱離の抑制が理論的研究から明らかとなった⁽³⁾。この正極材料の一層の高容量化を目指して、Li 過剰組成 $\text{Li}_{2.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ の電気化学測定が実験的に報告された⁽²⁾。X 線吸収端近傍構造(XANES)測定によって、電池反応は Mn と O レドックス反応による二段階反応が示唆された。一方で、Mn および O の K 吸収端に反映される各元素の電子状態変化を直接観測することは困難である。そこで本研究では、正極中 Li 濃度に依存した電池反応機構を電子論的に解明することを目的とした。異なる正極中 Li 濃度に対応するモデルに対して第一原理計算を行い、Li の挿入・脱離に伴う電子状態変化を調べた。得られた電子状態に基づいて、第一原理的に求めた X 線吸収スペクトルを解析した。

2. 計算

Li 脱離量を y として $\text{Li}_{2.4-y}\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ のスーパーセルモデルに対して第一原理計算を行い、電池反応過程における電子状態の変化を解析した。第一原理計算には射影補正波 (PAW) 法に基づく Quantum ESPRESSO コードを使用し⁽⁴⁾、交換相関汎関数はオンサイトクーロン相互作用 U を考慮した一般化勾配近似 (GGA) の元で行った。80 原子/セルのスーパーセルモデルを実験で示された立方格子 (空間群: $Fm-3m$) モデルより作成し、 Me サイトは ATAT コードより Special Quasi-random Structure 法に基づいてランダムに配置した⁽⁵⁾。各 Li 脱離量 y のモデルはインターカレーション反応を仮定し、Mn と Ti サイトを固定した上で Supercell Program より Madelung エネルギーに基づいて Li と空孔サイトを配置した⁽⁶⁾。各原子に働く力は 10 mRy/Bohr まで緩和した。X 線吸収スペクトルの計算には Xspectra を使用した⁽⁷⁾。

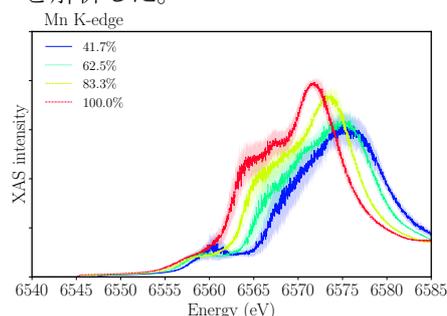


Fig. 1. 正極中 Li 濃度ごとに第一原理計算より計算した Mn-K 吸収端。

3. 結果および考察

正極中 Li 濃度の異なるモデルで計算した Mn-K 吸収端のスペクトルを Fig.1. に示した。正極中 Li 濃度の低下に伴って、正極中 Li 濃度が 62.5% までは最も強度の高いメインピークは高エネルギー側へシフトし、初期充電反応における Mn レドックス反応を示している。しかし、さらに Li 濃度が低下した領域ではスペクトルシフトは小さく、Mn 以外の元素が電荷補償を担っていることを示している。当日は O-K 吸収端と合わせて、計算した X 線吸収スペクトルを各元素の電子状態から検討した結果について発表する予定である。

- (1) L. Sebastian and J. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.* **172**, 171 (2003).
- (2) A. Kitajou, K. Tanaka, H. Miki, H. Koga, T. Okajima, and S. Okada, *Electrochem.* **84**, 597 (2016).
- (3) M. Hamaguchi, H. Momida, and T. Oguchi *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 044805 (2018).
- (4) 第一原理計算コードパッケージ: Quantum ESPRESSO (P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009), P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017)).
- (5) A. van de Walle, The Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) (<http://alum.mit.edu/www/avdw/atat/>).
- (6) K. Okhotnikov, T. Charpentier, and S. Cadars, *J. Cheminf.* **8**, 17 (2016).
- (7) C. Gougoussis *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 075102 (2009)., M. Taillefumier *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 195107 (2002)., C. Gougoussis *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 045118 (2009).

1107

異なる負極と組み合わせた高電圧正極 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の電気化学特性○中村龍哉¹, 紺谷貴之¹, 小林陽², 田淵光春³ (兵庫県立大学¹, 電力中央研究所², 産総研関西³)Electrochemical property of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ high-voltage cathode coupled with different anode materials
Tatsuya Nakamura¹, Takayuki Konya¹, Yo Kobayashi² and Mitsuharu Tabuchi³ (Univ. of Hyogo¹, CRIEPI², AIST³)

1. 目的

高電圧正極として注目されている $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ スピネル酸化物は、高純度・高結晶性の化学量論組成の化合物を作製することが極めて難しい。我々はこれまでの研究の結果、高温での反応で高結晶性のスピネル酸化物を前駆体として調製し、その後 700°C 程度の温度でスピネル化合物の化学組成を制御して化学量論性を確保することで、高純度・高結晶性かつ化学量論組成の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ スピネル酸化物粒子の合成に成功した [1-3]。今回は、この高電圧正極の電気化学特性を、金属リチウム、黒鉛、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 酸化物などの異なる負極を用いて調べたので、その結果を報告する。

2. 実験

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ スピネル酸化物粒子をこれまでに報告している二段階の焼成法にて作製し、結晶構造と低温磁性を測定して、高純度・高結晶性かつ化学量論組成の化合物であることを確認した。この粉末を用いて塗布正極 (正極活物質/AB/PVDF = 86/7/7、極担持量 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 、膜厚 $30\mu\text{m}$) を作製した。電解液として、 $1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体積比 3:7) を採用し、負極としては、金属リチウム、球晶黒鉛 (MCMB)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 酸化物 (新興化学製) を用いて、電気化学セルを構成した。球晶黒鉛 (MCMB)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 酸化物負極を用いた場合は、正極と負極の容量比を 1.0/1.2 となるように調整した。

3. 結果および考察

金属リチウムを負極に用いたセルで、 4.7V 付近においてのみ充放電シグナルを示し、 4.0V 付近でのシグナルは観測されず、化学量論組成のスピネル正極であることがわかった。 0.1C の充放電反応では理論容量の約 97% の $141\text{mAh}/\text{g}$ の容量を示し、高純度の化合物であることもわかった。電流レートを 1.0C として CCCV 充電-CC 放電にてサイクル特性を測定すると、100 サイクル後の容量維持率は 96%、クーロン効率率は 98~99% であった。CV 充電量はサイクルとともにわずかに増加し、セルのインピーダンスがわずかに大きくなったためと考えられる。MCMB を負極に用いたセルでは、初期のクーロン効率率が 86% と低く、SEI 形成の影響が顕著に見られた。100 サイクル後の容量維持率は 89%、クーロン効率率は 98~99% であった。CV 充電量はほぼ一定であったが、正極の低 SOC 領域の容量が小さくなっている様子が認められた。この容量劣化は、負極表面での副反応が継続的に起こっているため、正極-負極間の容量ずれが原因であると考えられる。これらの負極と比べて、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 酸化物負極を用いた場合、負極の電位が高いためセルの動作電圧は 1.5V 程度低くなるものの、100 サイクル後の容量維持率は 97% ともっとも高く、クーロン効率率は 99% 以上を維持しており、極めて安定したサイクル特性を示すことがわかった。

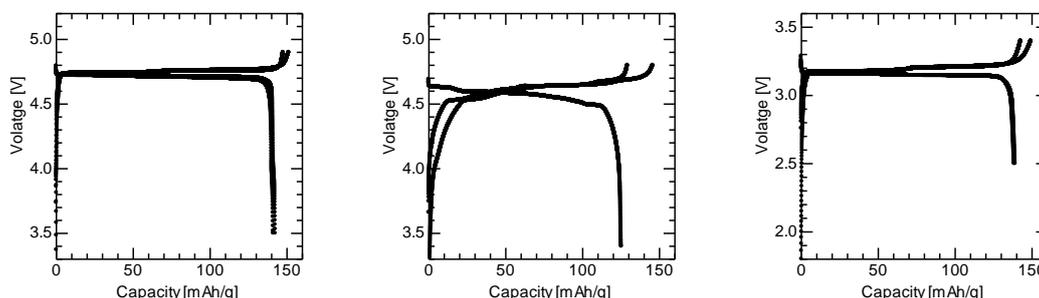


Fig. 1 Charge-discharge profiles of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode with various anodes: Li metal (left), MCMB (middle) and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (right).

[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), 180-183.

[3] T. Nakamura, T. Konya, Y. Shiramata, Y. Kobayashi and M. Tabuchi, Solid State Ionics, vol. 315 (2018), 105-109.

1108

Liイオン電池正極材料 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.6\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の電極特性、結晶構造に及ぼすセパレータの影響

井手本 康、○藤島 亮太、笠井 誉子、石田 直哉、北村 尚斗（東理大理工）

Effect of separator on electrode characteristics and crystal structure of Li-ion battery cathode material

 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.6\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Yasushi Idemoto, Ryota Fujishima, Noriko Kasai, Naoya Ishida, and Naoto Kitamura (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

現在、リチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を示すため多くの小型機器などに用いられている。固溶体材料の $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.6\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ は高エネルギー密度を示すことで注目されているが、問題点として初回充放電過程に不可逆容量が生じることや、レート特性が良くないこと、サイクルに伴う放電電位の低下などが報告されてきた¹⁾。この系について当研究室では組成、レート、温度の各条件を変えた際の充放電特性、及び結晶構造の変化の検討がなされてきた。しかし、これらの研究では、セパレータの種類が充放電特性や充放電後の結晶構造に及ぼす影響は明らかになっていない。よって本研究ではまずセパレータを変えた際の電気化学特性について検討し、さらにセパレータと結晶構造変化の関連性についても検討することを目的とする。

2. 実験

$0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.6\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を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により金属元素の組成を決定した。セパレータは先行研究で使用されてきたものに加えて、不織布系セパレータであるOZ-S25（PET不織布+セラミック塗工）、FPC3012（PET+セルロース不織布）を用いた。負極にはグラファイトを用い二極式セルで充放電試験を行った。このときグラファイト負極はあらかじめ金属Liを対極として充放電を行った後に、正極と組み合わせて使用した²⁾。正極と前処理後のグラファイト負極、各セパレータを用いて、正負極間電圧2.0~4.7V、0.1Cで5サイクル、1Cで50サイクルの充放電を行った。充放電後に正極を取り出し、放射光X線回折測定（BL19B2, SPring-8）を行った。得られた結果についてRietveld法（RIETAN-FP）を用いて解析し、平均構造を検討した。

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 $C2/m$ で帰属できた¹⁾。また、ICPにより組成が制御されていることを確認した。本研究では不織布セパレータを用いた際の充放電特性を調べるために負極に金属Liを用いて試験を行ったが正常な充放電結果が得られなかったため、負極にグラファイトを用いて充放電試験を行った。グラファイト負極をあらかじめ金属Liと充放電することで、固溶体正極と組み合わせた後も安定した電池特性を得ることができた。Fig. 1はその充放電曲線を示している（セパレータ：OZ-S25）。このように安定した充放電が可能になった理由としては、グラファイトを前処理することで、負極表面にSEIが形成されたことが考えられる。他のセパレータを用いた場合も同様の充放電曲線となっていたが、詳細な部分に着目すると、放電容量や放電電位に差があることが分かった。これらの放電後の電極のRietveld解析を行い、平均構造を比較した結果、セパレータによる大きな違いはみられなかったが、結晶構造の歪みの指標となる結合角分散 σ と放電容量の間に相関関係が見られた。さらにXAFS測定から得られたXANESスペクトルやEXAFSスペクトルにおいてもセパレータによる違いは極めて小さいことが分かった。また交流インピーダンス測定を行い、ナイキストプロットを求め、セパレータによる違いを比較した。

参考文献

- 1) Yasushi Idemoto, Takuya Hiranuma, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, *J. Power Sources*, **378**, 198-208 (2018).
- 2) Prasant Kumar Nayak, Tirupathi Rao Penki, Boris Markovsky, and Doron Aurbach, *ACS Energy Lett*, **2**, 544 (2017).

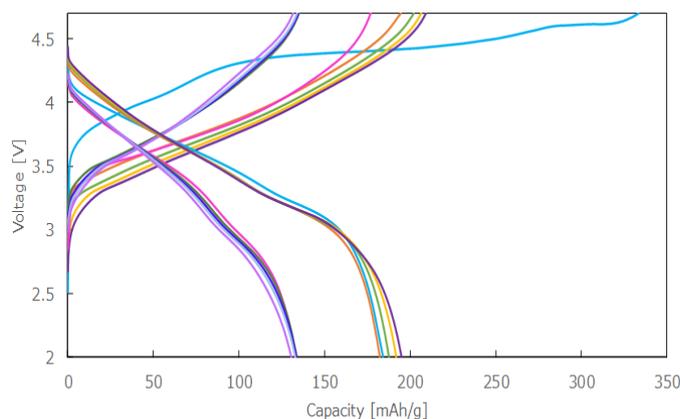


Fig. 1 Charge and discharge curves of $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.6\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ with non-woven separator (OZ-S25) and graphite

S 6. 電池の新しい展開

正極（一般講演3）

座長:駒場 慎一(東京理科大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 14:00 |会場 (N-11)

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.

[1109] メカノケミカル法による VS_4 正極材料への典型元素添加の影響調査○梅村 勇輝¹、柴部 比夏里¹、竹内 友成¹ (1. 産業技術総合研究所)

13:00 ~ 13:15

[1110] 高圧力下における $LiMn_2O_4$ の電池電極特性○亀岡 真祐子¹、吉谷 駿¹、川崎 晋司¹、石井 陽祐¹ (1. 名古屋工業大学大学院 工学研究科)

13:15 ~ 13:30

[1111] リチウムイオン電池用のクロム(III)添加バナジン酸塩ガラス正極活物質の開発

○増田 彩花¹、松迫 駿介²、杉本 亮弥¹、稲田 穂波³、早川 光³、西田 哲明²、岡 伸人² (1. 近畿大学大学院、2. 近畿大学、3. 株式会社MORESCO)

13:30 ~ 13:45

[1112] 固体電解質リアクターにより合成した酸素欠損 Li 過剰系正極の電極特性○中村 崇司¹、太田 健斗¹、木村 勇太¹、鶴田 一樹²、為則 雄祐²、雨澤 浩史¹ (1. 東北大学、2. JASRI)

13:45 ~ 14:00

メカノケミカル法による VS₄ 正極材料への典型元素添加の影響調査○梅村勇輝¹, 栄部比夏里¹, 竹内友成¹ (産総研¹)Investigation of influence of typical elements addition to VS₄ positive electrode material by mechanochemical method
Yuki Umemura,¹ Hikari Sakaebe,¹ and Tomonari Takeuchi¹ (AIST¹)

1. 目的

硫黄は安価で資源が豊富であり、高い理論容量を有することから、次世代の高容量二次電池の正極材料として注目されている。しかし、硫黄の低い導電性や、反応中間体であるリチウムポリスルフィド (Li₂S_n, n>2) の電解液への溶出によるサイクル特性やクーロン効率の低下が課題となっている。そこで我々は、遷移金属多硫化物¹に着目し、硫黄を高含有化した硫化バナジウム (VS₄) に関する検討を行ってきた。VS₄は、高い放電容量 (約 770 mAh g⁻¹) を示し、リチウムポリスルフィド溶出由来の容量劣化が抑制されることを確認した。しかし、充放電に伴う硫化リチウム (Li₂S) の形成や、長期サイクル時の電解液への遊離硫黄の一部溶出による容量劣化が課題である²。本研究では、VS₄のサイクルに伴う容量劣化を抑制することを目的とし、メカノケミカル処理による VS₄ への典型元素の添加を試み、サイクル特性等の改善効果を調べた。

2. 実験

VS₄は、三硫化二バナジウム (V₂S₃) と硫黄 (S) をガラス管内に真空封管を行い、管状炉にて 400°C 環境下で焼成を行うことで合成した。合成した VS₄ と五硫化二リン (P₂S₅) を、メカノケミカル処理を行うことで、リン含有硫化バナジウム (P_xVS_y) を合成した。P_xVS_y とケッチェンブラック (KB) とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を、P_xVS_y : KB : PTFE = 59 : 29 : 12 (wt%) となるように乳鉢を用いて混合し、正極を作製した。作製した正極を、セパレータを用いて金属リチウムと対向させ、1 mol·dm⁻³ LiPF₆ / (EC+DMC) (EC:DMC = 50:50 vol%) を用いてセルを作製し、0.2 C (1 C = 1197 mA g⁻¹) にてサイクル充放電試験を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 にメカノケミカル処理により合成した P_xVS_y の XRD パターンを示す。XRD パターンから、主相として VS₄ が確認され、ピーク位置から求めた格子定数の変化から、P₂S₅ が VS₄ 内にドーピングされていることが確認された。

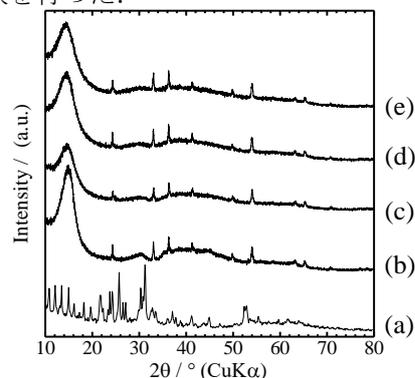
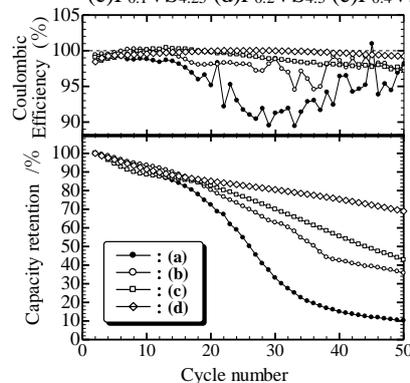
Fig.2 に VS₄ および P_xVS_y を正極活物質として用いた試作セルの、2.6–1.5 V の電圧範囲における定電流充放電時のサイクル特性を示す。P 添加量の増加に伴い、VS₄ 正極で観測された 15 サイクル目近傍での容量の急劣化が抑制され、容量維持率が大幅に改善することを確認した。また、クーロン効率の改善も確認され、P_{0.4}VS_{5.0} 組成では 50 サイクルまで 99% 以上という高いクーロン効率を示した。X 線全散乱測定に基づく PDF 解析の結果から、P_xVS_y 正極活物質は、VS₄ と比較してサイクルに伴う Li₂S の形成が抑制され、また遊離硫黄の電解液への溶出も抑制していることが示唆された。また、ラマン分光測定の結果から、P_xVS_y 正極活物質では PS₄³⁻ に帰属する振動モードが確認され、正極バルク内に形成された PS₄³⁻ が遊離硫黄とチェーン構造として結合することで、遊離硫黄が低減し、Li₂S の形成および遊離硫黄の電解液への溶出を抑制したと考えられる。解析結果の詳細については、当日の講演にて報告する。

参考文献

- (1) K. Koganei, et al., *Solid State Ionics*, **323** (2018) 32.
- (2) 小金井寿人ら, 電気化学会第 85 回大会要旨集, 3C06(2018)

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託研究、革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) により実施いたしました。関係者各位に深く感謝いたします。

Fig.1 XRD patterns of (a)P₂S₅ (b)VS₄ (c)P_{0.1}VS_{4.25} (d)P_{0.2}VS_{4.5} (e)P_{0.4}VS_{5.0}.Fig.2 Cycle characteristics and coulombic efficiencies of (a)VS₄ (b)P_{0.1}VS_{4.25} (c)P_{0.2}VS_{4.5} (d)P_{0.4}VS_{5.0}.

1110

高圧力下における LiMn_2O_4 の電池電極特性

○亀岡真祐子¹, 吉谷駿¹, 川崎晋司¹, 石井陽祐¹ (名工大¹)

Battery electrode properties of LiMn_2O_4 under high pressure
 Mayuko Kameoka,¹ Shun Yoshitani,¹ Sinji Kawasaki, Yosuke Ishii¹ (Nagoya Inst. Tech.¹)

1. 目的

リチウムイオン電池 (LIB) は現在市販されている蓄電池の中で最も大きなエネルギー密度を有し、宇宙や深海探査などの先端領域での利用拡大が期待されているデバイスである。このような特殊環境では、温度や圧力などのパラメータが身の回りとは異なるため、電池反応に大きく影響すると考えられる。しかしながら、電池反応に及ぼす圧力の影響はほとんど解明されていない。ここで我々は、これを明らかにするための高圧力下電気化学測定システムを開発し、検討を進めている。今回は可逆的にリチウムイオンを挿入・脱離することのできるスピネル型リチウムマンガン酸化物 LiMn_2O_4 に注目した。 LiMn_2O_4 は安価であり、LIB の正極材料としての利用が期待されているが、高温 (55°C 以上) でのサイクル特性などが悪いという欠点がある。高圧力下では LiMn_2O_4 電極の高温における電池特性が良くなることを見出したので、これを報告する。

2. 実験

Fig.1 に示すように、シリコンオイルを圧媒体とした高圧容器内に気密セルを設置した。高圧ハンドポンプでシリコンオイルを圧縮することで高圧容器内の圧力を制御することができる。セル内には円盤型の金属電極が対抗して配置されており、電極間の隙間を電解液で満たすことで 2 電極法による各種電気化学測定が可能である。

本研究では、LIB 用電解液として LiPF_6 をエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (体積比 1 : 1) に 1 mol L^{-1} の濃度で溶解させたものを使用した。また、作用極には LiMn_2O_4 (アセチレンカーボンブラックを導電助剤、ポリフッ化ビニリデンを決着材として使用)、対極にリチウム金属箔を使用したハーフセルを構築し、電気化学測定を行った。電池電極特性は定電流充放電測定、交流インピーダンス測定により評価した。測定圧力は 0.1~100 MPa の範囲で変化させた。また、充放電測定後の電極を取り出し、XRD 測定、XAFS 測定により電極の構造や価数を分析した。

3. 結果および考察

25°C と 55°C の温度で圧力が充放電曲線にどのように影響するのかを比較するため、0.1, 100 MPa の圧力下で充放電測定を行った。この結果を Fig.2 に示す。高圧力下でも、スピネル構造へのリチウムイオンの挿入・脱離に伴う明瞭なプラトーが観測された。また 0.1 MPa の圧力下において、常温に比べて高温での容量が低下するが、100 MPa の高圧力下では高温でも容量の低下が見られなかった。当日はこの現象について、電池抵抗や電極の構造分析のデータと共に議論する。

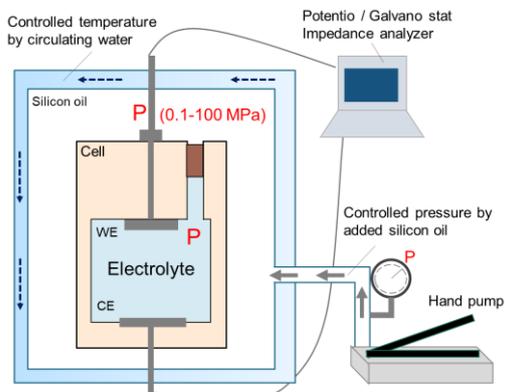


Fig.1 Structure of the high-pressure electrochemical system.

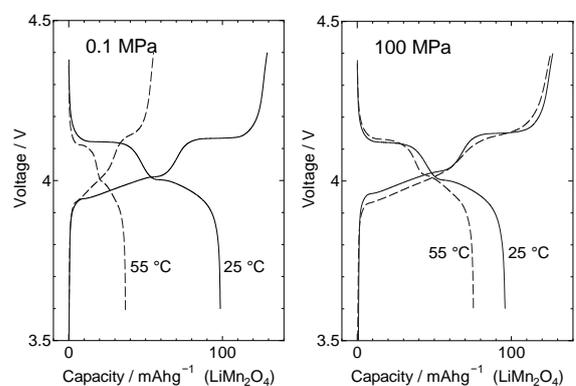


Fig.2 Charge-discharge curves of LiMn_2O_4 at (left) 0.1 MPa and (right) 100 MPa.

1111

リチウムイオン電池用のクロム (III) 添加バナジン酸塩ガラス正極活物質の開発

○増田彩花¹, 松迫駿介¹, 杉本亮弥¹, 稲田帆波², 早川光², 西田哲明¹, 岡伸人¹(近畿大¹, (株) MORESCO²)

Development of cathode active material using Cr^{III}-containing vanadate glass for Li-ion battery

Sayaka Masuda¹, Syunsuke Matsusako¹, Ryoya Sugimoto¹, Honami Inada², Hikaru Hayakawa², Tetsuaki Nishida¹ and Nobuto Oka¹ (Kindai univ.,¹ MORESCO corp.²)

1. 目的

近年、環境配慮の観点からハイブリッド車 (HV) や電気自動車 (EV) の開発が盛んに行われており、より多くの電気を貯蔵できる二次電池が不可欠である。現在、リチウムイオン電池 (LIB) 正極活物質として結晶材料が使用され、例えば LiFePO₄ は約 160 mAh·g⁻¹ の放電容量を有する。一方、ガラスはアモルファス (amorphous) であり、マトリックス中に多くの原子サイズの空隙が存在する。そのため結晶材料よりも Li⁺ の移動が容易であることが期待される。本研究では、15Li₂O·10Fe₂O₃·5P₂O₅·70V₂O₅ ガラス⁽¹⁾ をベースに、V^V もしくは Fe^{III} の一部を Cr^{III} で置換した新規正極活物質を調製し、充放電容量を測定した。

2. 実験

15Li₂O·10Fe₂O₃·5P₂O₅·xCr₂O₃·(70-x)V₂O₅ ガラスおよび 15Li₂O·(10-x)Fe₂O₃·5P₂O₅·xCr₂O₃·70V₂O₅ ガラス (x=0, 1, 3, 5) を作製するため必要量の試薬を精秤し、混合・熔融・急冷を経て、均質なガラス試料を得た。これに適度に熱処理したものを正極活物質としてコイン型ハーフセルを作製し、電流 0.4 mA、測定電圧 4.2 ~ 2.0 V の範囲で 10 サイクルの充放電試験を実施した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 500 °C で 90 分熱処理したクロム含有バナジン酸塩ガラスを正極活物質とする LIB の放電容量を示す。適度に熱処理することにより、バナジン酸塩ガラス骨格の構造緩和と微結晶相の析出が確認され、これに伴い大幅な充放電容量の向上が確認された。Fig. 1 に示した放電容量は、従来の正極活物質、例えば LiFePO₄ の値を大幅に上回っている。また、酸化クロム (III) を適度に添加することにより優れたサイクル特性が達成された。

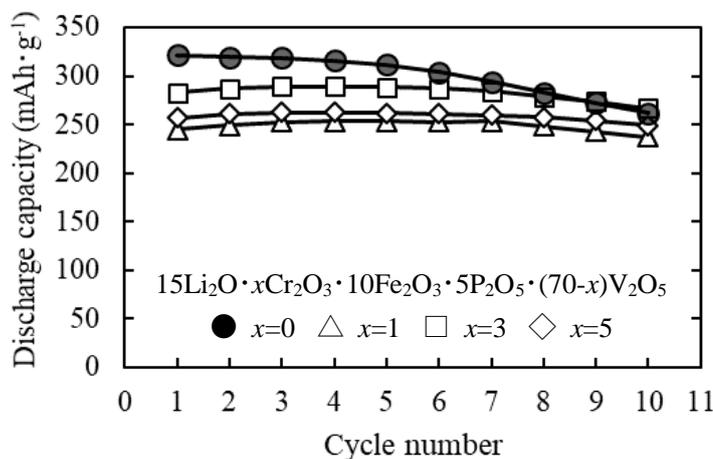


Fig. 1. Discharge capacity of LIB in which Cr^{III}-doped vanadate glass was used as a new cathode active material.

(1) S. Kubuki, H. Masuda, K. Matsuda, K. Akiyama, A. Kitajou, S. Okada, P. Zsabka, Z. Homonnay, E. Kuzmann, T. Nishida, *Hyperfine Interact.*, **226**, 765-770 (2014).

1112

固体電解質リアクターにより合成した酸素欠損 Li 過剰系正極の電極特性

○中村崇司¹, 太田健斗¹, 木村勇太¹, 為則雄祐², 鶴田一樹², 雨澤浩史¹ (東北大¹, JASRI²)

Electrochemistry of heavily oxygen extracted Li-rich cathode materials

Takashi Nakamura,¹ Kento Ohta¹, Yuta Kimura¹, Yusuke Tamenori², Kazuki Tsuruta², Koji Amezawa,¹
(Tohoku Univ.¹, JASRI²)

1. 目的

Li 過剰系正極の電極特性は材料に内包される酸素欠陥と強く結びついている。例えば初回充電時に起こる酸素脱離はその後のサイクルにおける電極活性化と強く結びついており¹, またサンプルを予め還元処理すると電池特性が向上する²ことが報告されている。これらはどちらも結晶格子から酸素が脱離する現象であるものの、前者はサンプルの酸化(脱リチウム)により起こる酸素脱離であり、後者は還元により起こる酸素脱離である。つまりどちらにおいても酸素欠損がサンプルに導入されているが、両者は全く異なる現象である。Li 過剰系正極の特異な電気化学特性を理解しその電極特性を最大化するには、電荷補償機構だけでなく、それぞれの「酸素脱離」が電極特性に与える影響を正しく理解する必要がある。そこで本研究では、著者らが開発した酸化物イオン伝導体を使った固体電解質リアクターを使って³, 予め酸素空孔を導入した $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ を準備し、その電気化学特性から酸素欠陥種が電極特性に与える影響を解明する。

2. 実験

$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ は固相反応法により合成した。これをイットリア安定化ジルコニアチューブに封入し、チューブ内外に Pt 電極を設置することで酸素脱離用固体電解質リアクターを構成した。873 K にて電気化学的に酸素を脱離し、層状岩塩構造を維持したまま酸素空孔を含有する $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.97}$ を合成した。正極に酸素脱離処理前後の活物質を含む合材電極(活物質:AB:PVFD = 80:10:10 wt%), 負極に金属リチウム、電解質に 1 M $\text{LiPF}_6\text{-EC/EMC}$ を用いて電気化学セルを作製し、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定により電極特性の評価を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に Pristine および $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.97}$ の CV 測定結果を示す。図に示すとおり、酸素脱離サンプルでは初回充電の 4.5 V 以上の高電位領域で、Pristine よりも大きな酸化電流が確認された。高電位領域で酸素脱離が顕著に起こること¹を考慮すると、この結果は予め導入した酸素欠損が充電による酸素脱離を促進することを示唆する。またこれを裏付けるように、酸素脱離サンプルでは放電過程の 3 V 以下の低電位領域に Mn の還元を示唆する放電容量が、2 回目以降の充電時には 3.2 V 付近に Mn の酸化を示唆する充電容量が確認された。以上の結果は、酸素欠損導入により、①充電 (Li 脱離) 時の酸素脱離が促進されること、②充放電 (Li 脱挿入) に対応して Mn の酸化還元が促進されること、を示唆する結果である。発表では軟 X 線吸収分光測定および TEM 観察の結果も交えて、Li 過剰系正極における酸素欠損導入の効果について議論する。

- (1) A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8694 (2014).
(2) K. Kubota, *J. Power Sources* **216**, 249 (2012).
(3) T. Nakamura, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 5009 (2019).

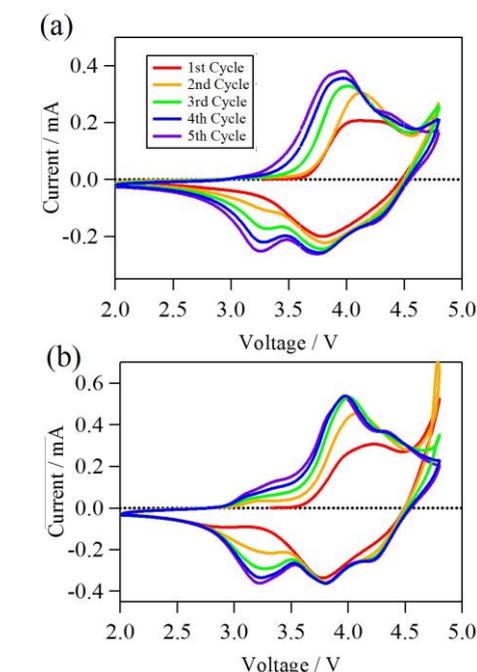


Fig. 1. CV curves of (a) the pristine and (b) $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.97}$.

謝辞

本研究は、JSPS 科研費(JP18K05288)の助成を受けて実施された。

S 6. 電池の新しい展開

正極（一般講演4）

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

2019年9月5日(木) 14:00 ~ 15:00 |会場 (N-11)

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。

[1113] 遷移金属を固溶したリチウム過剰系材料 Li_2TiO_3 のリチウムイオン電池正極特性○立木 菜月¹、園山 範之¹ (1. 名古屋工業大学)

14:00 ~ 14:15

[1114] Water-Assisted Solid-State Reaction法により合成したナノ正極材料の特性評価

○戸田 健司¹ (1. 新潟大学)

14:15 ~ 14:30

[1115] Oxygen Release Behavior of $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ ○侯 雪妍¹、太田 健斗¹、中村 崇司¹、木村 勇太¹、為則 雄祐²、鶴田 一樹²、雨澤 浩史¹ (1. 東北大学、2. 公益財団法人 高輝度光科学研究センター)

14:30 ~ 14:45

[1116] タングステン酸リチウム被覆による $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 多孔活物質の開発○黄 嵩凱¹、林 徹太郎¹、菅沼 慎介¹、加藤 敏弘¹ (1. 住友金属鉱山株式会社)

14:45 ~ 15:00

1113

遷移金属を固溶したリチウム過剰系材料 Li_2TiO_3 のリチウムイオン電池正極特性

○立木菜月, 園山範之 (名工大)

Lithium-ion battery positive electrode characteristics for lithium-excess Li_2TiO_3 base solid solution with transition metal ions

Natsuki Tsuiki, Noriyuki Sonoyama, (Nagoya Institute of Tecnology)

1. 目的

近年、電気自動車の普及に向けて、リチウムイオン電池の更なる性能向上が求められている。リチウムイオン電池正極材料として LiCoO_2 をはじめとする Co 含有層状酸化物が用いられているが、Co 資源が希少であるため代替材料を模索する必要がある。そこで安価かつ高容量であるリチウム過剰系正極材料 Li_2MnO_3 が検討されてきたが、初期充電における酸素脱離によるサイクル性の低下と、放電電圧の低さが問題視されている。

本研究では、 Li_2MnO_3 と同一の結晶構造を有する Li_2TiO_3 に着目した。 Li_2TiO_3 は Ti と O の強い共有結合により安定な構造を有することから良好なサイクル性が期待できるが、電気化学的に不活性化のため容量は得られない。そこで Al を固溶させることで酸素欠損を導入し電気化学的に活性化させ、同時に遷移金属を固溶させることで高容量で可逆な充放電が可能な正極材料としての検討を行った。

2. 実験

Ni-Al 層状複水酸化物 (LDH)、Ti 源、LiOH を乳鉢で混合し焼成して試料を得た。Ni-Al LDH は $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、または NiCl_2 と AlCl_3 を用いて、共沈法やゾルゲル法により合成した。Ti 源には TiCl_4 または TiO_2 の微粒子を用いた。焼成は不活性雰囲気下にて仮焼 600°C 、本焼 800°C で 12 時間行った。得られた試料は X 線回折法により同定を行い、EDS 分析により固溶体の形成を確認した。試料をケッチェンブラック、PTFE とともにペレット成形し、定電流充放電試験により電気化学特性評価を行った。更に X 線吸収微細構造により反応中の電子状態と局所構造を調査した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Ni の固溶量の異なる試料の X 線回折図形を示す。Ni の固溶量と 001 回折ピーク強度に相関がみられ、Ni の固溶量が 30% のときに、母構造である Li_2TiO_3 の層状構造を維持しながら、Ni を最も多く含有する固溶体が形成する示唆が得られた。Fig. 2 に Ni 固溶量 22% の試料の定電流充放電試験の結果を示す。170 mAh/g 程の放電容量と、4 V 付近にプラトーを有する可逆な充放電特性が得られた。これらの試料について X 線吸収微細構造により電子状態と局所構造を調査した。

講演では、これらの結果をもとに新規リチウム過剰系材料の電気化学特性に寄与する因子について議論する。

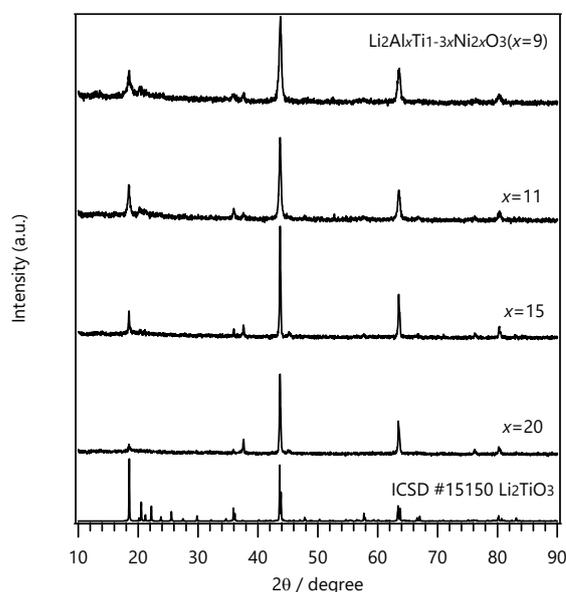


Fig. 1. XRD patterns of Li_2TiO_3 base solid solution with transition metal ions.

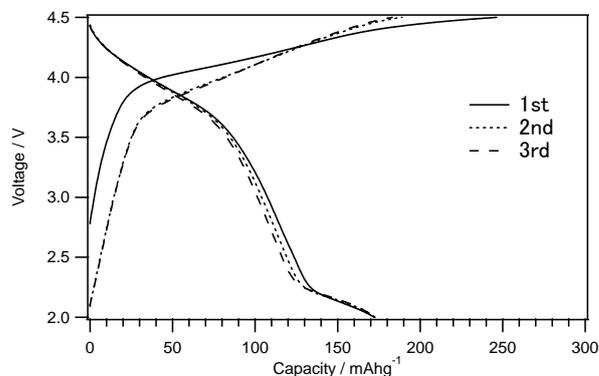


Fig. 2. Charge and discharge curves of $\text{Li}_2(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-3x}\text{Ni}_{2x})\text{O}_3$ ($x=11$) in the voltage range of 2.0-4.5 V at the current density of 10 mA/g at 25°C .

1114

Water-Assisted Solid-State Reaction 法により合成したナノ正極材料の特性評価

○戸田健司 (新潟大)

Characterization of Cathode Materials Synthesized by the Water-Assisted Solid-State Reaction Method
Kenji Toda (Niigata Univ.)

1. 目的

車載用途のリチウムイオン二次電池では急速充電が重要な性能である。リチウムイオンの拡散長の短縮および反応面積の増大を目的として、正極材料のナノ粒子化が検討されている。合成プロセスが簡便かつ製造コストが低い固相反応法は、固体中のイオン拡散を促進させるために高温での焼成を必要とする。結果として、生成される粒子は粒子成長により肥大化するだけでなく粒子同士の焼結が起きるため、粒子形態の厳密な制御には適していない。そのため低温で反応が進行する水熱法や共沈法、ゾルーゲル法といった溶液法が用いられることが多い。溶液法は溶媒に可溶性原料物質を用いる必要がある。多元系の材料に対して、同一pHで安定に存在しうる安価な原料を見出すことは困難である。

この課題に対して、我々は WASSR (Water-Assisted Solid-State Reaction) 法という新規な低温合成法を開発した。酸化物や水酸化物、炭酸塩等の混合物に少量の水を添加して混合する、もしくは水蒸気雰囲気中で保持するだけで、セラミックスナノ粒子を合成することが可能である。本研究では、WASSR 法により合成したリチウムイオン電池用正極材料の電池特性について報告する。

2. 実験

プロセスとして、(1) 常温 25°C の静置条件、(2) 水蒸気雰囲気下において 25~80°C、(3) 密閉容器内において 80~220°C の条件で反応が進行することが確認できた。正極材料としての LiCoO_2 は $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と Co(OH)_2 を密閉容器中で 80°C で 48 時間の加熱を行うことにより単一相での合成に成功した。

3. 結果および考察

WASSR 法で合成した LiCoO_2 はアニーリング処理を行わずとも電気化学特性を有する (80 mAh^{-1} の放電容量) ことが確認できた。図 1 に 80°C WASSR 法により得られた LiCoO_2 とその後 600°C、1 h のアニーリング処理を施した試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。SEM 画像からその平均粒子径はいずれもナノ粒子であることが確認され、アニーリングを施した試料は焼結による顕著な粒成長はみられなかった。アニーリング試料は、固相法と同程度の放電容量を示すだけでなく、高レートにおいても固相法で合成した試料を大きく上回る高い放電容量を示した。

LiCoO_2 以外にも層状構造を有する LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) やオリビン型構造を有する LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) を代表とする多くの正極材料の合成に成功した。これらの WASSR 法で合成した正極材料は全てナノ粒子であり、固相法で高温熱処理を行った粒子より小さいことが確認された。また、熱処理を行わずとも充放電特性を有しており、結晶性の高い粒子が得られている。

以上の結果より、WASSR 法により様々なナノ電極材料が従来よりも低い温度で、簡便に合成可能となることが期待される。

謝辞

本研究は、N-ルミネセンス株式会社の協力の下で行われました。

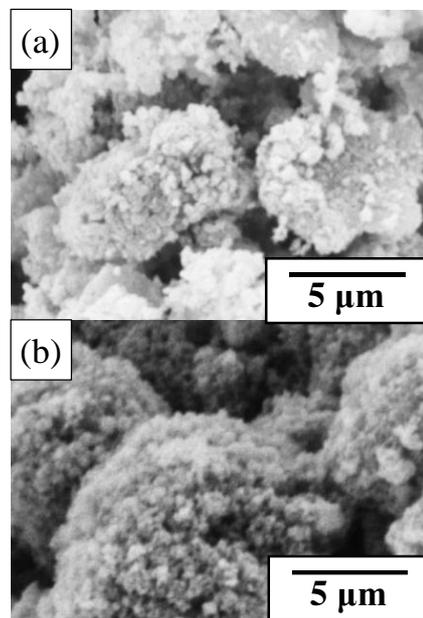


Fig. 1 SEM images of (a) as-prepared LiCoO_2 synthesized by the WASSR method and (b) annealed LiCoO_2 at 600°C for 1h.

Oxygen Release Behavior of Li(Ni,Co,Mn)O₂

Xueyan Hou,¹ Kento Ohta,¹ Takashi Nakamura,¹ Yuta Kimura,¹
Yusuke Tamenori,² Kazuki Tsuruta,² and Koji Amezawa¹ (Tohoku Univ.,¹ JASRI²)

1. Introduction

Establishing both high energy density and safe battery operation is an important technological challenge for next-generation Li ion batteries. To solve safety problem, understanding the mechanism of oxygen release from cathode active materials is essential, because exothermic reactions between organic liquid electrolytes and oxygen from cathode materials may trigger catastrophic thermal runaway¹. In this work, we investigated the oxygen release behavior of ternary lithium transition metal oxides Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ (NCM111) by thermogravimetry and coulometric titration. The charge compensation due to the oxygen release was also studied by soft X-ray absorption spectroscopy.

2. Experimental

NCM111 powder was synthesized by a solid state reaction route using carbonate precursors prepared by co-precipitation method. The oxygen release was evaluated by thermogravimetry (TG) and coulometric titration using yttria stabilized zirconia as an oxide ion conductor. Slightly oxygen-extracted NCM111 sample with $\Delta(O/M) > -0.01$ was obtained by annealing the sample at 1173 K in Ar for 48 h and quenching, and sample with $\Delta(O/M) \approx -0.03$ was collected after coulometric titration. The crystal structures and electronic structures of pristine and oxygen-extracted samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) and soft X-ray absorption spectroscopy (SXAS) in fluorescence yielding (FY) mode.

3. Results and discussion

The variation in the molar ratio of oxygen and metals (Li, Ni, Co and Mn) of NCM111, $\Delta O/M$, is shown as a function of $\log P(O_2)$ in Fig. 1-a. A noticeable plateau area appeared around -0.01 of $\Delta O/M$. A moderate slope of $\Delta O/M$ vs. $\log P(O_2)$ suggests that NCM111 accepted oxygen vacancies until $\Delta O/M$ reached -0.03 while keeping the original rock salt structure. Fig. 1(b) shows the XRD patterns of the pristine and the oxygen extracted NCM111 ($\Delta O/M \approx -0.03$). Both samples showed only diffraction peaks assigned to the α -NaFeO₂ structure, indicating no significant phase transition nor reduction decomposition until $\Delta O/M \approx -0.03$. In Fig. 1-c, transition metal *L*-edge spectra of the pristine and the slightly oxygen extracted NCM111 ($\Delta(O/M) > -0.01$) were summarized. The higher energy peaks in the Ni *L*_{III} and *L*_{II} edges spectra decreased significantly, and the shoulder at lower energy in the Co *L*_{III} edge spectra increased slightly. These indicate that Ni and Co are the major cation species of charge compensation due to the oxygen release, while no observable valence change was detected by the Mn *L*-edge spectra.

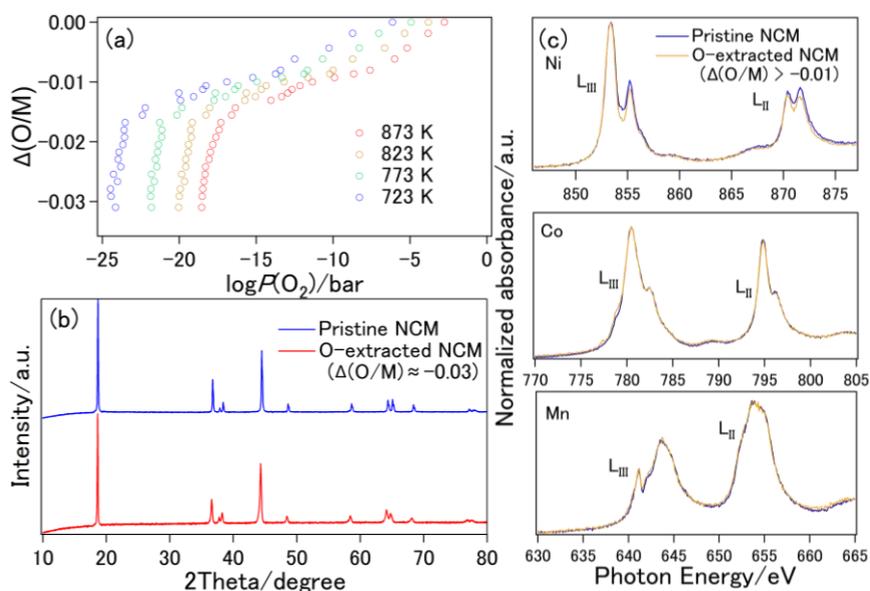


Fig. 1. (a) Oxygen content variation of NCM111 at 723 – 873K. (b) XRD patterns of the pristine (blue) and the oxygen extracted (red) NCM111. (c) Ni, Co and Mn *L*-edge X-ray absorption spectra in FY mode of the pristine (blue) and the slightly oxygen extracted (yellow) NCM111.

The higher energy peaks in the Ni *L*_{III} and *L*_{II} edges spectra decreased significantly, and the shoulder at lower energy in the Co *L*_{III} edge spectra increased slightly. These indicate that Ni and Co are the major cation species of charge compensation due to the oxygen release, while no observable valence change was detected by the Mn *L*-edge spectra.

Acknowledgements

This work was financially supported by JSPS KAKENHI Grant No. JP18K05288, and Iketani Science and Technology Foundation.

(1) I. Belharouak, W. Lu, D. Vissers, K. Amine, *Electrochemistry Communications*, **8** (2006) 329–335.

1116

タングステン酸リチウム被覆による $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 多孔活物質の開発

○黄 嵩凱, 林 徹太郎, 菅沼 慎介, 加藤 敏弘
(住友金属鉱山株式会社)

Development of lithium tungsten oxide coated $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode material with porous structure

W.S.K. Bong, T. Hayashi, S. Suganuma, T. Katou
(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

1. 目的

活物質粒子の内部を多孔化した $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 多孔活物質 (多孔質 NCM と略す) は、ハイブリッド自動車用などの高い出力特性を要求される用途に有望な高い出力特性を有している¹。この高い出力特性は、多孔質活物質の構造に由来する反応面積の高さや、Li 拡散距離の短さが要因と考えられる。また、正極材の表面に高イオン電導性であるタングステン酸リチウム(LWO)で被覆させることで、電池の内部抵抗が低減されるという優れた特徴を持っていることが過去の研究で明らかとなっている^{2,3}。本研究では、多孔質 NCM の更なる高出力化を目的とし、多孔質 NCM に LWO を被覆させ、LWO 被覆後の活物質の表面状態を調査し、LWO 被覆前後の活物質の電池特性を比較評価した結果について報告する。

2. 実験

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ の前駆体となる $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ は、Ni・Co・Mn の硫酸塩を原料として、水酸化ナトリウムとの中和反応により合成した。多孔質活物質の前駆体を得る中和反応において、反応槽内の遷移金属イオンの過飽和度を切り替えることによって、低密度領域と高密度領域の積層構造からなる前駆体を得た。この前駆体を所定量の LiOH と混合して、焼成することによって、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 多孔質活物質を合成した。この活物質を用いて、所定量の WO_3 と水を添加し、混合・乾燥工程を経て、活物質表面の余剰水酸化リチウムとの中和反応により LWO 被覆した $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 多孔質活物質を作製した。LWO の被覆状態を把握するため、得られた活物質の表面を SEM で観察し、断面を Cs-STEM で観察し、表面の W の分布を EDS で分析を実施した。LWO の結晶形態を把握するため、XRD 測定を行った。電気化学特性の評価として、上記正極活物質を正極、Li を負極、 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ を電解液とするコインセルを作製し、室温、SOC 20% 条件下での充放電カーブと交流インピーダンス測定によって評価した。また、レート特性について、上記正極活物質を正極、C を負極、 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ を電解液とするラミネートセルを作製し、0.5C~20C のレートで合計 70 サイクルのサイクル試験を行った。

3. 結果および考察

LWO 被覆後の多孔質 NCM 活物質の表面の反射電子像観察により、活物質の表面に、輝度の高い微粒子が確認された。この活物質を単色 XRD 測定で測定した結果、LWO 水和物 $[\text{7}(\text{Li}_2\text{WO}_4) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ の回折ピークが検出され、輝度の高い粒子は LWO 粒子であることが分かった。また、Cs-STEM の観察結果及び EDS の W マッピング図を Fig.1 に示す。これらの分析により、LWO 被覆した NCM 活物質の表面に厚みが約 2nm の W 被覆層が存在することが分かった。

電気化学特性を評価するため、LWO 被覆前後の交流インピーダンスを測定した。25° C、SOC 20% 条件下で、測定した結果、LWO 被覆した多孔質 NCM 活物質は、LWO 被覆なし多孔活物質に対し、電荷移動抵抗が大幅に低減し、約 31% の低減効果があることが分かった。この低減効果は高 Li イオン電導性を持つ LWO を被覆することにより、Li イオンの挿入・脱離がし易くなることによる効果が、電気化学特性に反映されたものと考えられる。

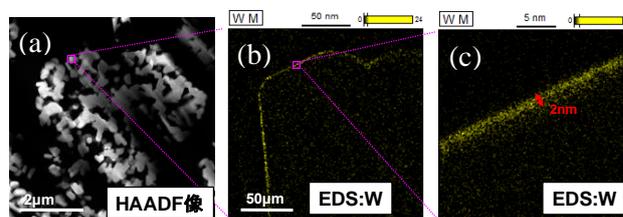


Fig.1 (a)HAADF image of LWO coated NCM. (b),(c)EDS mapping on the surface of LWO coated NCM, showing the distribution of W.

(1) 菅沼, et. al., 化学工学会第 82 回大会(2017)
(2) T. Hayashi, et. al., J. Power Sources, 285(2015), 559-567
(3) T. Hayashi, et. al., J. Power Sources, 305(2016), 46-53

S 6. 電池の新しい展開

正極（一般講演5）

座長:久保田 圭(東京理科大学)

2019年9月5日(木) 15:00 ~ 16:00 |会場 (N-11)

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。

[1117] Mg二次電池正極材料 $\text{MgCo}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ の合成と電池特性、結晶・電子・局所構造○平田 悠貴¹、石田 直哉¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹ (1. 東理大理工)

15:00 ~ 15:15

[1118] Mg二次電池正極材料 $\alpha \text{MgCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4-(1-\alpha)\text{Mg}(\text{Mg}_{0.33}\text{V}_{1.57}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_4$ の電池特性と充放電後の結晶・電子構造○岡田 錬¹、石田 直哉¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹ (1. 東理大理工)

15:15 ~ 15:30

[1119] 核生成・成長モデルによる MgMn_2O_4 のインサージョン反応速度の解析○増田 俊平¹、有吉 欽吾¹ (1. 大阪市立大学大学院)

15:30 ~ 15:45

[1120] ソルボサーマル法により作製した MgMn_2O_4 ナノ粒子のマグネシウム電池正極特性○横崎 理花¹、小林 弘明¹、本間 格¹ (1. 東北大学)

15:45 ~ 16:00

1117

Mg 二次電池正極材料 $\text{MgCo}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ の合成と電池特性、
結晶・電子・局所構造

○平田 悠貴、石田 直哉、北村 尚斗、井手本 康 (東理大理工)

Synthesis, battery characteristics and crystal, electronic and local structure of Mg secondary battery cathode material $\text{MgCo}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$

Yuki Hirata, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

二電子反応であるマグネシウム二次電池は、次世代電池として期待されている。本研究では、新規正極材料として $\text{MgCo}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ に注目した。当研究室ではこれまでに、リチウムイオン電池正極材料では、Ni を置換するとエネルギー密度が増加する傾向があることから、 MgCo_2O_4 に Ni の置換した系について検討した¹⁾。また、 MgCo_2O_4 に Mn 置換することで初回放電容量が増加することが明らかとなった²⁾。本研究では、Ni と Mn の利点を合わせて、 MgCo_2O_4 に Ni, Mn を共置換した新規正極材料 $\text{MgCo}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ を合成した。また得られた物質について電池特性の評価と結晶・電子・構造解析を行い、電池特性と結晶構造の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

全ての試料は逆共沈法にて合成した。二次蒸留水中に各金属硝酸塩を所定比で混合、さらに 100 mL にメスアップし 70°C で炭酸ナトリウム水溶液に滴下し、沈殿物を乾燥後、焼成した。得られた試料について、粉末 X 線回折及び ICP-AES を用いて相の同定を行った。合成した試料は三極セル (東洋システム(株)) を使用した充放電試験 (90°C, 参照極: Ag, 負極: AZ31), 電解液: 1 M Mg(TFSA)₂/triglyme, 0.3 M [Mg(G4)][TFSA]₂/P13TFSA, セパレーター: glass fiber filter) により評価し、そして放射光 X 線回折 (BL19B2, SPring-8) と中性子回折 (BL20, J-PARC) より得られた結果に対してリートベルト法により結晶構造解析を行った。さらに、XAFS 測定 (BL14B2, SPring-8) から遷移金属の価数を検討した。

3. 結果および考察

試料は、 $\text{MgCo}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ について x, y を変化させて合成した。合成した各試料について粉末 X 線回折を行った結果、ピークはすべて立方晶 ($Fd-3m$) のスピネル型構造に帰属され、単一相が得られた。ICP-AES より、おおそ仕込み組成通りであったが、Mg がどの試料でも若干少なくなる傾向を示した。充放電試験の結果より Ni 置換のみの試料は放電電位の増加が見られ、さらに Ni と Mn を共置換したものは放電容量が増加することが分かった。Ni 置換体の Rietveld 解析の結果、比較的良いフィッティングが得られ、置換された Ni は Mg の拡散経路 8a にも入ることが分かった。したがって Mg の拡散が阻害され無置換体よりも放電容量が低下したと考えられる¹⁾。一方、MEM による電子密度の観点からは、Ni 置換量の増加とともに、Mg (8a)-O (32e) 間の電子密度が低くなり Mg の挿入・脱離がしやすくなる事が分かった。酸化耐性の高い [Mg(G4)][TFSA]₂/P13TFSA で試験した結果、2 サイクル以降の充電容量が増加して、それに伴い放電容量も増加した (Fig1)。中性子回折データを利用した解析により遷移金属の区別がしやすくなり、Mn, Ni, Co の 8a サイトへのミキシングがより精密化された。Mn 置換の効果は Mn^{4+} のイオン半径が Mg^{2+} と離れているためカチオンミキシングの低減に寄与すると考えられる²⁾。XAFS 測定により各遷移金属の充放電過程における価数を検討した結果、初回充放電後には、Co, Ni, Mn のいずれも価数が低下したことから、全ての遷移金属が充放電に寄与している事が分かった。

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) 葛西 宏毅, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康 電気化学会第 85 回大会, 3E04 (2018),
- 2) 一山 舞, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康, 電気化学会第 86 回大会, 3020 (2019),

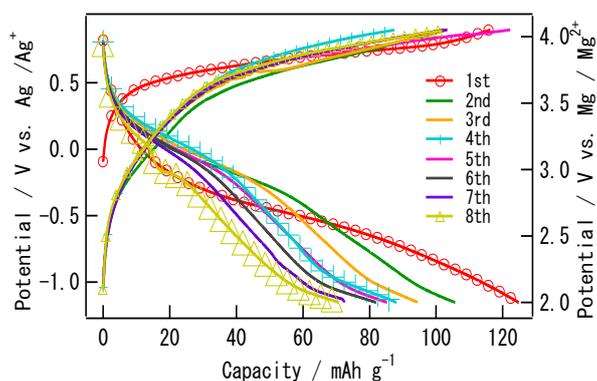


Fig. 1 Charge and discharge curves of $\text{MgCo}_{1.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$,

1118

Mg 二次電池正極材料 α MgCo_{2-x}Mn_xO₄-(1- α)Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄ の電池特性と充放電後の結晶・電子構造

○岡田 錬, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康 (東理大理工)

Crystal and Electronic Structure after Charge and Discharge and Battery Properties of Spinel-Type α MgCo_{2-x}Mn_xO₄-(1- α)Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄ for Mg Rechargeable Battery Cathode Materials

Ren Okada, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

現在、次世代二次電池として高い体積エネルギー密度が期待される Mg 二次電池が注目されている。しかし、Mg イオンの拡散が困難であり未だに実用化に至っていない。当研究室ではこれまでにスピネル型構造を持つ正極材料 MgCo_{2-x}Mn_xO₄ (x= 0.5)¹⁾と、Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O₄ (y= 0.1)²⁾を報告しており、前者は初回放電容量の大きさに優れるが容量維持率が低く、後者は容量維持率が高いことが分かっている。

本研究ではこれらの 2 つの材料の利点を生かすことを目的に、新規正極材料である固溶体 α MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O₄-(1- α)Mg(Mg_{0.33}V_{1.57}Ni_{0.1})O₄ ($\alpha = 0.5$) (=Mg_{1.165}Co_{0.75}Mn_{0.25}V_{0.785}Ni_{0.05}O₄)の合成と電池特性の評価を行った。さらに結晶・電子構造を解析して電池特性との関係について検討した。

2. 実験

固溶体の合成には次の 3 つの方法を検討した：(1)固相法、(2)メカノケミカル法、(3)逆共沈法。合成方法(1)では予め合成した各端成分を等モル量秤量し、これらを乳鉢により粉碎混合し焼成することで目的の試料を得た。合成方法(2)では予め合成した各端成分を等モル量秤量し、これらをボールミルでメカニカルミリングすることにより目的の試料を得た。合成方法(3)では各金属硝酸塩水溶液を所定比で混合した後、炭酸ナトリウム水溶液に滴下し生じた沈殿物を乾燥し、ボールミル後焼成することで目的の試料を得た。上記により得られた試料について粉末 X 線回折による相の同定、ICP-AES による金属組成の決定、三極式セルを用いた充放電試験を行った。また一部の試料に対しては、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するとともに、XAFS(BL14B2, SPring-8)により粉末と充放電後電極の遷移金属元素の価数を検討した。

3. 結果および考察

得られた試料に対して粉末 X 線回折を行った結果、合成方法(1)の試料については検討した焼成温度のいずれにおいても単一相は得られなかった。一方、合成方法(2)の試料についてはボールミル混合時間が 92 h の際に単一相であることが確認され、合成方法(3)の試料については焼成条件を 500 °C, Air とすることで単一相の合成が確認された。また ICP-AES により合成方法(1), (2)についてはおよそ仕込み組成通りに制御されていたが、合成方法(3)については仕込み組成に対して Mn 組成が大きく、また V 組成が小さい組成比を示した。Rietveld 解析の結果、合成方法 (2),(3)の試料について良好なフィッティングが得られた。充放電試験の結果、合成方法(2)の試料では初回放電容量が約 80 mAh/g であり 15 サイクル目まで容量維持率が高く、合成方法(3)の試料では初回放電容量が約 110 mAh/g であり 25 サイクル目まで容量維持率が高い曲線が得られた(Fig.1)。

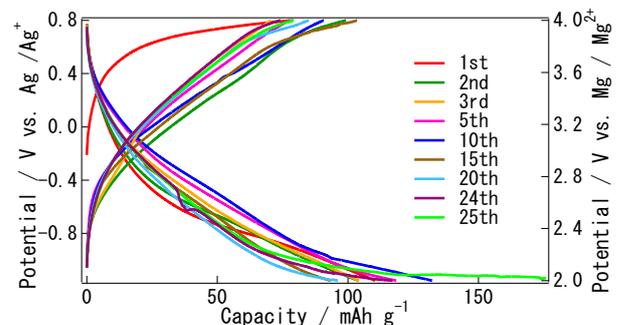


Fig.2 Charge and discharge curves of Mg_{1.165}Co_{0.75}Mn_{0.25}V_{0.785}Ni_{0.05}O₄ prepared by reverse coprecipitation method at 500°C: electrolyte : 0.3M Mg[Mg(G4)]TFSA₂/P13TFSA

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) 一山 舞, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康, 電気化学会第 86 回大会要旨集, 3O20(2019).
- 2) 川上 菜津美, 石田 直哉, 北村 尚斗, 井手本 康, 第 59 回電池討論会要旨集, p.375 (2018).

核生成・成長モデルによる MgMn_2O_4 のインサージョン反応速度の解析

○増田 俊平, 有吉 欽吾 (阪市大院工)

Analyses of Lithium Insertion Kinetics of MgMn_2O_4 based on the Nucleation-Growth Model
Shumpei Masuda and Kingo Ariyoshi (Osaka City Univ.)

1. 目的

インサージョン材料のレート特性は、電極の厚みや導電助剤の含有量といった電極構造に由来する因子と、活物質の種類や粒子サイズといった電極材料に由来する因子が影響する。本研究では、電極構造には依存しないインサージョン材料本来の反応速度について検討するため、リチウムインサージョン反応および固体内イオン移動速度が遅い MgMn_2O_4 に着目した。この材料についてクロノアンペロメトリー測定を行った結果、その反応が核生成・成長 (Avrami) モデルで進行することを明らかにした。

2. 実験

MgMn_2O_4 は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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。クロノアンペロメトリー測定は、対極に Li 金属、電解液に 1 M の LiPF_6 (EC/DMC=3/7wt%) を用いた電気化学セルを用いて、種々の印加電圧および温度において行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に $\text{Li}/\text{MgMn}_2\text{O}_4$ セルを種々の印加電圧で定電位放電を行ったときの電流-時間曲線を示す。いずれの印加電圧においても電流が減衰するのに 30 時間以上も要したことから、 MgMn_2O_4 への Li 挿入反応が極めて遅い反応であることが分かる。応答電流は初期に急激に増大してピークが出現した後、時間とともに指数関数的に減衰した。このような電流 (反応速度) におけるピークの出現は、核生成・成長 (Avrami) モデルの典型的な特徴である。つまり、 MgMn_2O_4 の Li 挿入反応では、その初期段階において核生成・成長反応で進行していることがわかる。また印加電圧を 1.0 から 0.8 V へと下げるほど、ピーク電流は大きくなり、かつピーク電流が出現する時間は短くなった。このことは Li 挿入反応の核生成・成長機構において印加電圧が重要な因子であることを示している。

Fig. 2 には印加電圧を 1.0 V とし、種々の温度でクロノアンペロメトリーを行った結果を示す。温度を上げた時の電流の経時変化は、印加電圧を下げたときと同様の傾向を示した。このことから核生成・成長機構において、温度を上昇させることが印加電圧を下げる (過電圧を大きくする) ことと同様に反応速度を加速させることが明らかとなった。

発表では、これらの電流-時間曲線についての Avrami モデルを用いた速度論的解析の結果について報告するとともに、その核生成・成長速度と過電圧および温度との関係について論じる。

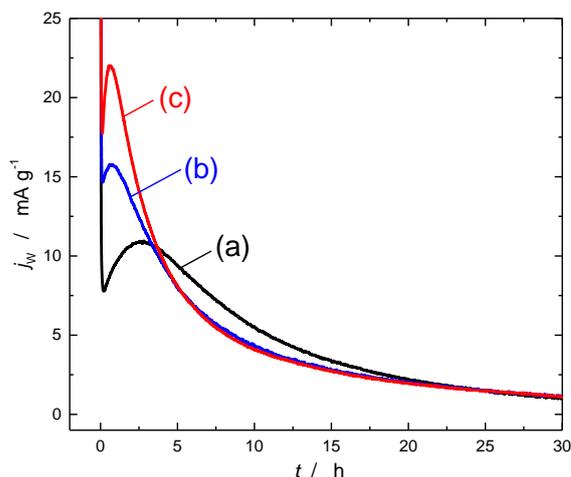


Fig. 1 Chronoamperograms of $\text{Li}/\text{MgMn}_2\text{O}_4$ cells applied to (a) 1.0 V, (b) 0.9 V, and (c) 0.8 V at 25°C .

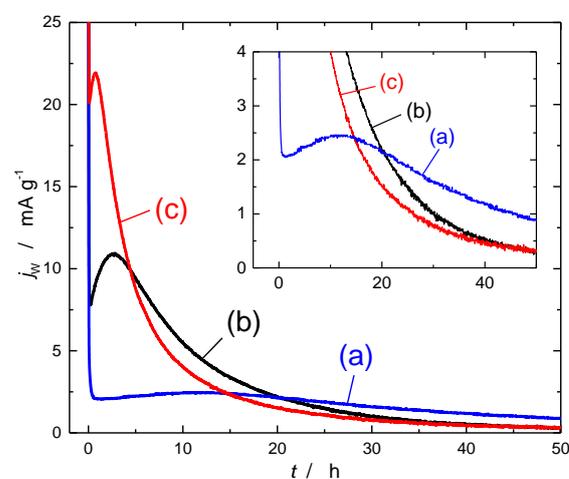


Fig. 2 Chronoamperograms of $\text{Li}/\text{MgMn}_2\text{O}_4$ cells applied to 1.0 V at (a) 10, (b) 25, and (c) 40°C .

1120

ソルボサーマル法により作製した MgMn_2O_4 ナノ粒子のマグネシウム電池正極特性○横崎理花¹, 小林弘明¹, 本間格¹ (東北大¹)Solvothermal synthesis of MgMn_2O_4 nanospinels and their cathode performances for Mg-ion battery
Rika Yokozaki,¹ Hiroaki Kobayashi,¹ and Itaru Honma¹ (Tohoku Univ.¹)

1. 目的

従来使用されている二次電池は、高い電圧とエネルギー密度の点で優れた Li イオン電池が主だが、Li の埋蔵量が少ないために高コストであり、また負極に金属リチウムを使用できないという欠点がある。そこで資源が豊富で低コストであり、Li より高い体積エネルギー密度を持つ Mg 二次電池が近年注目されている。しかし Mg^{2+} イオンは正極固体内拡散が遅い等の課題を有し、その解決策の一つとして正極材料のナノ粒子化が挙げられる。本研究では Mg 二次電池正極に利用可能なナノサイズのマグネシウム複酸化物の合成を目指した。マンガン酸化物を前駆体としたソルボサーマル法を用いて MgMn_2O_4 ナノ粒子を合成、正極特性評価を行った。

2. 実験

MgCl_2 と MnO_2 を乳鉢で混合し、還元剤兼溶媒としてエタノールを加え、テフロン製耐圧容器に入れ 175°C で 90 分加熱した。反応物を蒸留水で洗浄、ろ過後 120°C で乾燥させ試料を得た。対照実験として、水溶媒に還元剤としてアスコルビン酸を溶解し、水熱条件で合成を行った。試料: Acetylene black(AB): Polytetrafluoroethylene (PTFE) = 6:3:1 の重量比で混練し Al メッシュに圧着し正極とした。負極は活性炭(MSC-30):AB:PTFE=8:1:1 で混練し電極とした。電気化学測定には $0.5\text{ M Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 電解液を用いたコインセルを使用し、 25°C 、 10 mA/g で充放電測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に XRD パターンを示す。いずれもスピネル型に帰属可能なピークが得られた。ソルボサーマル法で得られた試料は、水熱法で合成した試料と比べてブロードな XRD パターンを示した。酸化物の溶解再析出による粒子成長が抑制されたためと考える。また水熱法で合成した試料では、酸化物に Mg^{2+} イオンが導入されず、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と Mn_3O_4 が生成した。一方で、ソルボサーマル法では MgMn_2O_4 が得られた。 Mg^{2+} イオンがスピネル骨格に導入されるには、 Mg^{2+} イオンの脱溶媒和が必要となるが、水溶媒の場合は脱溶媒和が困難であり、 Mn^{4+} の還元のみが進行し Mn_3O_4 が生成したと考えられる。一方水に比べエタノールからの Mg^{2+} イオンの脱溶媒和が容易だったために、ソルボサーマル法では MgMn_2O_4 が生成したと考えられる。

Fig.2 にそれぞれの試料の充放電曲線を示す。水熱法と比較し、ソルボサーマル法により合成した試料では高い容量密度を示した。これは粒子の縮小により、 Mg^{2+} イオンの拡散パスが短くなり、レドックス反応電容量が増加したことや、表面積の増加により電気二重層容量が増したことが考えられる。当日は反応時間と粒径、電気化学特性の関係も合わせて報告する。

謝辞

本研究は JST 先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING) の援助により実施されました、関係各位に深く感謝いたします。

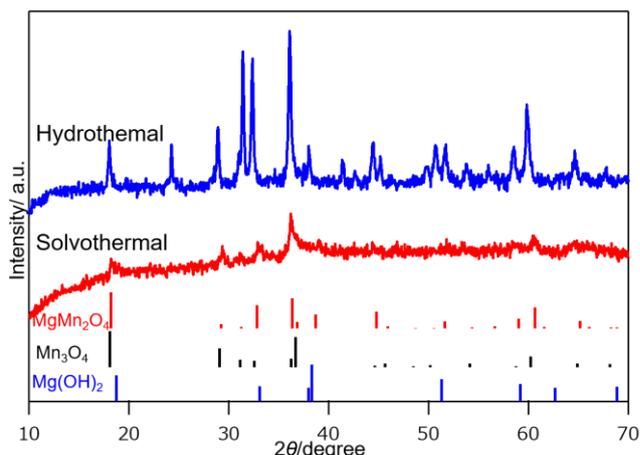


Fig.1 XRD patterns

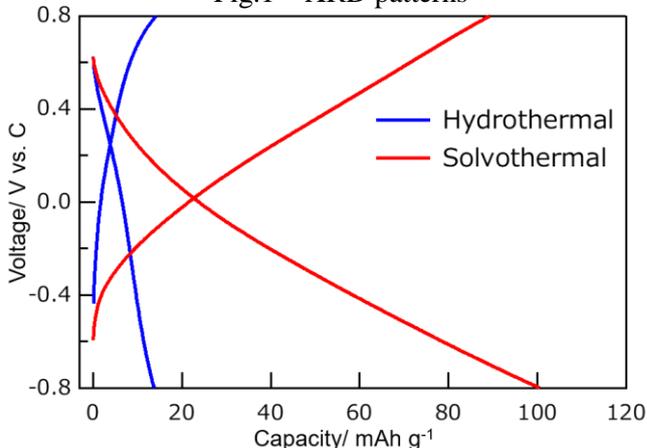


Fig.2 Charge/discharge properties

S 6. 電池の新しい展開

正極（一般講演6）

座長:井手本 康(東京理科大学)

2019年9月5日(木) 16:00 ~ 16:45 |会場 (N-11)

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。

[1I21] 2D-ultrathin nanosheet-assembled spinel MgIn_2S_4 cathode for high-temperature Mg batteries○張 永¹、沓間 礼華¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹ (1. 首都大学東京)

16:00 ~ 16:15

[1I22] カリウムイオン二次電池用正極材料の合成、構造解析と電気化学特性

○マセセ タイタス¹、吉井 一記¹、加藤 南¹、内田 悟史¹、妹尾 博¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

16:15 ~ 16:30

[1I23] KFePO_4F の合成とカリウム電池特性○高橋 哲也¹、保坂 知宙¹、久保田 圭^{1,2}、駒場 慎一^{1,2} (1. 東京理科大学、2. 京都大学, ESICB)

16:30 ~ 16:45

1121

2D-ultrathin nanosheet-assembled spinel MgIn₂S₄ cathode for high-temperature Mg batteries

Yong Zhang, Ayaka Kutsuma, Hirokazu Munakata and Kiyoshi Kanamura* (Department of Applied Chemistry for Environment, Tokyo Metropolitan University)

1. Introduction

Spinel MgIn₂S₄ microflower-like (MIS-F350) material assembled by 2D-ultrathin (≈ 5.0 nm) nanosheets is reported and firstly used as cathode material for high-temperature Mg batteries with an ionic liquid electrolyte. The nonflammable ionic liquid electrolytes ensure the safety of magnesium-ion storage under high temperature, even up to 150 °C. As prepared MgIn₂S₄ exhibited wide-temperature-range adaptability (50~150 °C), ultrahigh capacity (~ 500 mAh g⁻¹ under 1.2 V vs. Mg/Mg²⁺), fast Mg²⁺ diffusibility ($\sim 2.0 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹) and excellent cyclability (without capacity decay after 450 cycles). These excellent electrochemical properties were due to the fast kinetics of magnesium by the 2D nanosheets spinel structure and safe high temperature operation environment. The excellent performance and superior security make it promising as high-temperature batteries for practical applications.

2. Experimental

The electrode composites were prepared by grinding MIS-F350 with acetylene black and PTFE binder with a weight ratio of 6:2:2. 0.3 mol dm⁻³ [Mg(G4)][TFSI]₂ in [MPPyr][TFSI] electrolyte was used as an electrolyte. Galvanostatic discharge/charge and cyclic voltammetry were carried out at the temperature of 50~150 °C. In the cycle life test, galvanostatic discharge/charge of MIS-F350 was under a cut-off protocol of discharge voltage to 1.2 V vs. Mg/Mg²⁺ and charge capacity to 130 mA h g⁻¹ at rate 100 mA g⁻¹. Using this method, the discharge capacity of MIS-F350 cathode was studied.

3. Results and Discussion

Figure 1 showed MgIn₂S₄ had a stable spinel structure. Here, 2D-ultrathin nanosheet-assembled spinel MgIn₂S₄ were synthesized by the solvothermal method and used for Magnesium battery for first the time. MIS-F350 had the largest specific surface area of 153 m² g⁻¹.

The galvanostatic discharge/charge tests were performed at a current density of 20 mA g⁻¹ at the temperature range from 50 to 150 °C. The MIS-F350 cathode exhibited the capacity of ~ 235 mAh g⁻¹, ~ 340 mAh g⁻¹, ~ 450 mAh g⁻¹ and ~ 500 mAh g⁻¹ at 50 °C, 70 °C, 100 °C and 150 °C, respectively, as shown in **Figure 2**. The discharge potential shifted to more anodic side with increasing temperature. The potential plateau was observed at ~ 1.6 V vs. Mg/Mg²⁺ with ~ 500 mAh g⁻¹ capacity at 20 mA g⁻¹ under 150 °C.

References

- (1) T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi, T. Doi, *J. Mater. Chem.* **21**, 11764 (2011).
- (2) X. Sun, L. Blanc, G. M. Nolis, P. Bonnick, J. Cabana, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **30**, 121-128 (2017)
- (3) Y. Zhang, M. Konya, A. Kutsuma, S. Lim, T. Mandai, H. Munakata, K. Kanamura, *Small*, 1902236 (2019)

Acknowledgement This work was partly supported by Advance Low Carbon Technology Research and Development Program (ALCA-SPRING) of Japan Science and Technology Agency (JST).

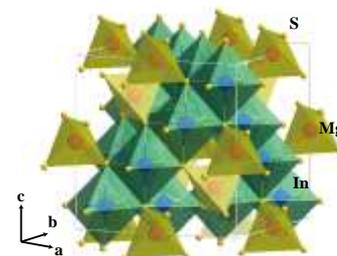


Fig.1 Spinel MgIn₂S₄ Fd3m (227)

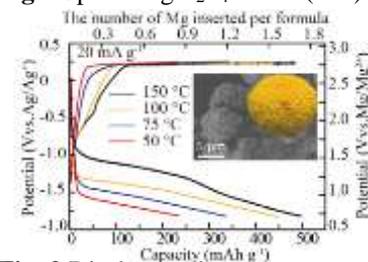


Fig. 2 Discharge-charge curves at different temperatures for MIS-F350

カリウムイオン二次電池用正極材料の合成、構造解析と電気化学特性

(産総研) ○マセセ タイタス、吉井一記、加藤南、内田悟史、妹尾 博

Layered Orthotellurate Cathode Materials for Potassium-ion Battery

Titus Masese, Kazuki Yoshii, Minami Kato, Satoshi Uchida, and Hiroshi Senoh

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

Potassium-ion (K-ion) batteries have emerged as low-cost alternatives to lithium-ion batteries, owing to the abundance of potassium resources. However, the development of high performance K-ion battery is a challenge because of the higher mass and larger ionic size of K-ion, which makes it difficult to identify for instance high-voltage and high-capacity cathode materials. Only few potential cathode materials are reported to date for K-ion batteries; thus at this early stage it is necessary to design cathode materials that can facilitate reversible (de)insertion of the large K ions. Here, we report on a layered orthotellurate cathode material (namely, $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$) as a promising high-voltage cathode material for K-ion batteries.

1. 緒言

現在実用に供されているリチウムイオン電池は、電力・車載向け需要に対応した大型化や急速な普及による量産化により、Li原料の希少性や市場不安定性の問題が中長期的に顕在化する可能性がある。地球上の限られた資源を有効活用し、持続的な社会を構築するためには、多量に存在する汎用元素の利用についての検討が必要である。資源面での優位性のみならず、リチウムイオン電池に比類する高電圧電池系が実現可能な利点から、次世代大型蓄電池の現実解としてカリウムイオン電池があり、その研究開発、特に電極材料においては近年、急激に加速している^{1,2)}。このカリウムイオン電池において我々は、新規正極化合物として数多くのカリウム含有ポリアニオン骨格等を持つ物質を合成、カリウムイオン電池として充放電可能であることを報告している³⁻⁶⁾。今回はその中で、層状構造を有する $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ を用いた電池を作製し、電気化学反応について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

$K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ 活物質は固相法にて合成した。得られた試料の相の同定は、粉末X線回折測定により実施し、直接法により結晶構造モデルを決定し、Rietveld法によりその精密化を行った。ICP-AES法により試料の金属組成を決定し、SEMにより試料の粒子形態を観察した。合成した活物質を用いて、活物質：導電助剤：バインダー=85.0：7.5：7.5 wt.%にて正極を作製した。露点-70℃以下に調整されたAr雰囲気下にて作製した正極と金属Kを、セパレータを挟んで対向させ、電解液を加えて電池を作製し、電気化学特性を評価した。

3. 結果と考察

合成した $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ 新規カリウム含有正極化合物のXRDパターンをリートベルト法によって解析したものをFig. 1に示す。 $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ の結晶構造についてはFig. 1に示すように、稜共有のNiO₆八面体がTeO₆八面体を囲んだ形のハニカム格子を形成し、K⁺層と交互に積層している構造を有する。講演では $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ の充放電反応機構と電気化学特性についても合わせて報告する。

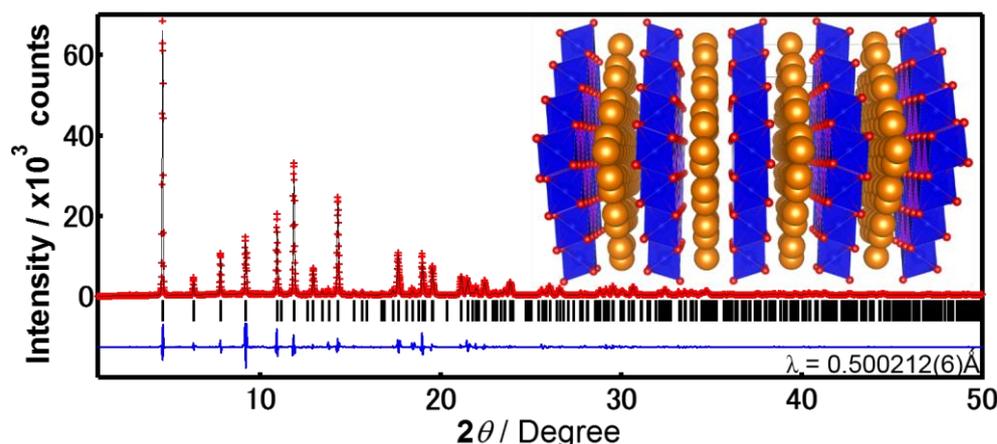


Fig. 1 Structure and Rietveld Refinement of layered $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$. The observed and calculated peaks are indicated in red and black, respectively. The difference between the observed and calculated intensity is indicated in blue, while black ticks indicate the position of the Bragg peaks of the orthotellurate phase. Inset shows the stacking of Ni/TeO₆ octahedra with K layers in the honeycomb structure. K atoms are shown in brown spheres, while the statistically distributed NiO₆ and TeO₆ octahedra are shown in purple and blue, respectively.

参考文献

- 1) S. Komaba, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **60**, 172 (2015).
- 2) K. Chihara, *et al.*, *Chem. Commun.*, **53**, 5208 (2017).
- 3) T. Masese, *et al.*, *Nat. Commun.*, **9**, 3823 (2018).
- 4) T. Masese, *et al.*, *Chem. Commun.*, **55**, 985 (2019).
- 5) K. Yoshii, *et al.*, *ChemElectroChem.*, **6**, 1 (2019).

KFePO₄F の合成とカリウム電池特性

○高橋 哲也¹, 保坂 知宙¹, 久保田 圭^{1,2}, 駒場 慎一^{1,2} (東京理科大¹, 京大 ESICB²)

Synthesis and potassium battery properties of KFePO₄F

Tetsuya Takahashi,¹ Tomooki Hosaka,¹ Kei Kubota,^{1,2} and Shinichi Komaba^{1,2} (¹Tokyo Univ. Sci., ²ESICB-Kyoto Univ.)

1. 目的

近年、自動車の電動化や定置型蓄電技術の普及が進んでおり、リチウムイオン電池の需要が高まっているが、希少金属である Li や Co が必要である。我々は、資源の豊富な K を利用し、希少金属を必要としないカリウムイオン二次電池に注目している。カリウムイオン電池の負極には黒鉛が利用可能であるが、リチウムイオン電池と同等のエネルギー密度を達成しうる正極活物質の開発は十分に行われていない。そこで、イオン半径の大きい K⁺イオンの脱挿入に適した三次元骨格構造として知られる KTiOPO₄ (KTP)型構造に着目した¹。我々はすでに KTP 構造を有する KVPO₄F、KVOPO₄、KFeSO₄F が 4 V 級正極として 100 mAh g⁻¹の充放電容量を可逆的に示すことを見出している²。本研究では、新規な KTP 型電極材料として KFePO₄F を合成し、その K 挿入脱離特性を調査した。

2. 実験

KFePO₄F の合成には、FeC₂O₄·2H₂O と (NH₄)₂H₂PO₄ を出発物質として用い、ボールミルで粉碎混合し、550 °C で 6 時間、酸素雰囲気下で焼成して、前駆体である三斜晶系 FePO₄ を得た。得られた FePO₄ を KF と混合し、700 °C で 24 時間、Ar 雰囲気下で焼成することで目的物質を合成した。電気化学特性の評価には、合成試料を電極活物質として導電剤(KB)および結着剤(PVdF)と 8 : 1 : 1 の重量比で混合し、Al 箔上へ塗布・乾燥した合剤電極を作用極、K 金属を対極、電解液に 1.0 mol dm⁻³ KPF₆/EC:PC (= 1:1 v/v)を用いたコインセルを用いた。

3. 結果および考察

合成して得られた KFePO₄F の X 線回折図形を Fig. 1(a)に示す。主要な回折線は斜方晶系空間群 Pna2₁ で指数付けでき、Belokovena らによって報告された KTP 型 KFePO₄F のシミュレーション図形³と一致することを確認した。KTP 型 KFePO₄F の充放電曲線を Fig. 1(b)に示す。初回充電(K 挿入)過程において、約 2.0 V vs. K に電位平坦部が観測され、108 mAh g⁻¹の容量を可逆的に示すことを見出した。この容量は 1 電子反応分に相当し、KFePO₄F への K 挿入によって K₂FePO₄F が形成されたと予想される。講演では K 挿入脱離過程における構造変化について XRD 測定の結果と合わせて議論する。

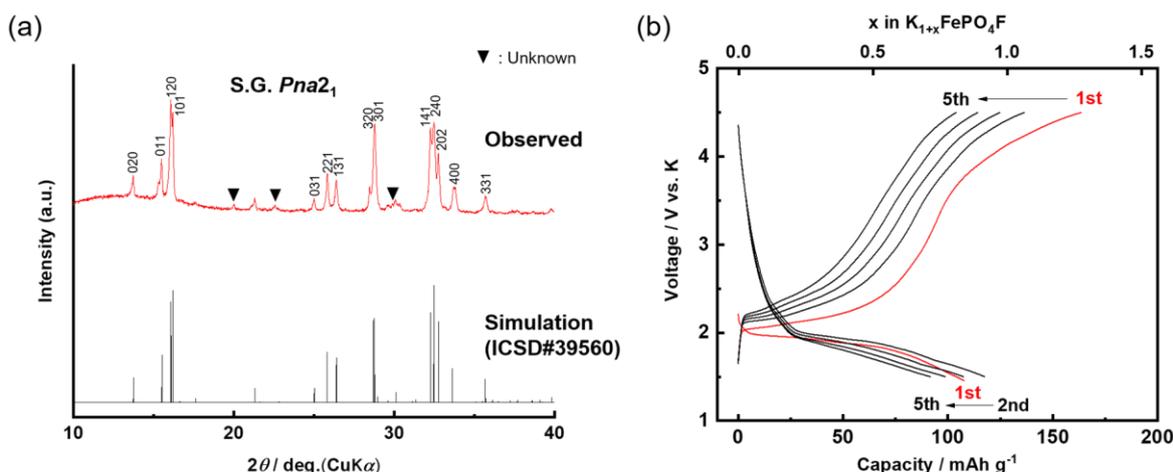


Fig. 1 (a) Observed and simulated XRD patterns of KFePO₄F and (b) charge/discharge curves of a K//KFePO₄F cell.

- (1) S. S. Fedotov, E. V. Antipov, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 14420 (2018).
- (2) T. Hosaka, S. Komaba, *et al.*, *Chem. Rec.*, **19**, 735 (2019).
- (3) E. L. Belokovena, V. S. Urusov, *et al.*, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, **26**, 595 (1990).

S 6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

電解液（一般講演7）

座長:関 志朗(工学院大学)

2019年9月5日(木) 10:00 ~ 11:00 J会場 (N-12)

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。

[1J01] リチウム塩/スルホン系溶媒濃厚電解液の基礎物性とリチウム硫黄電池への応用

○岸田 夏輝¹、宇賀田 洋介¹、渡辺 大樹¹、仲西 梓¹、上野 和英¹、獨古 薫¹、渡邊 正義¹ (1. 横浜国立大学大学院)

10:00 ~ 10:15

[1J02] 硫黄種難溶性電解液の設計とリチウム硫黄電池への適用

○芳賀 翔平¹、柳 逸人¹、清田 大勝¹、仲西 梓¹、上野 和英¹、獨古 薫¹、渡邊 正義¹ (1. 横浜国立大学)

10:15 ~ 10:30

[1J03] ポリエーテル系電解質におけるリチウムイオン輸送特性への側鎖アルキル鎖長の影響

○崔 亮秀¹、片山 祐¹、堤 宏守¹ (1. 山口大学大学院)

10:30 ~ 10:45

[1J04] ポリエーテル系電解質における複数の極性基による側鎖間相互作用への影響とその電解質特性への寄与

○山田 耕輝¹、片山 祐¹、崔 亮秀¹、堤 宏守¹ (1. 山口大学大学院)

10:45 ~ 11:00

1J01

リチウム塩/スルホン系溶媒濃厚電解液の基礎物性とリチウム硫黄電池への応用

○岸田 夏輝¹, 宇賀田 洋介¹, 上野 和英¹ 獨古 薫¹ 渡邊 正義¹ (横浜国大院理工¹)

Highly concentrated sulfone-based electrolytes for Li-S battery

Natsuki Kishida,¹ Yosuke Ugata,¹ Kazuhide Ueno,¹ Kaoru Dokko,¹ and Masayoshi Watanabe¹
(Yokohama National Univ.)

1. 目的

当研究室では、環状スルホンであるスルホラン(SL)を溶媒として用いたリチウム塩濃厚電解液(~3 M)において、Li⁺イオンが溶媒やアニオンよりも速く拡散する特異なイオン輸送機構が発現することを見出している。^{1,2}この系においては、低いイオン伝導率にもかかわらず、電池試験において1 M程度の電解液を用いた場合より高いレート性能を示すことが明らかとなった。また、我々は電解液のリチウム塩濃厚化により、リチウム硫黄電池の放電反応中間体であるリチウムポリスルフィド(Li₂S_m)の溶出を抑制し、充放電サイクルに伴う容量低下やLi₂S_mのレドックスシャトルを抑制することが可能であることを報告している。^{2,3}本研究では、鎖状構造を有するスルホンを溶媒に用いたリチウム塩高濃度電解液の基礎物性と輸送特性の関係について調査を行い、リチウム硫黄電池への適用についても検討を行った。

2. 実験

ジメチルスルホン(DMS), エチルメチルスルホン(EMS), エチルイソプロピルスルホン(EiPS)を用いて、リチウム塩 LiN(SO₂CF₃)₂ (Li(TFSA))を様々なモル比で混合して電解液を調製し、イオン伝導率、粘度、密度を測定した。電解液中の溶媒、アニオン、リチウムカチオンの自己拡散係数は、磁場勾配NMR (PGF-NMR)により測定した。また、電解液中のリチウムカチオン輸率を、直流分極法と交流インピーダンス法を組み合わせる手法により見積もった。電解液の電池適用については、正極に炭素・硫黄複合正極、負極にリチウム金属を用いたコインセルを作製し、定電流充放電試験を行うことで検討した。

3. 結果および考察

Figure 1に、Li⁺イオンと溶媒の自己拡散係数比 ($D_{\text{solvent}}/D_{\text{Li}}$)とLi⁺イオンとアニオンの自己拡散係数比 ($D_{\text{anion}}/D_{\text{Li}}$)を示す。いずれの溶媒を用いた電解液においても、 $D_{\text{solvent}}/D_{\text{Li}}$ と $D_{\text{anion}}/D_{\text{Li}}$ は、Li(TFSA)濃度の増大とともに減少することが分かる。DMS系とSL系の電解液では、高濃度領域において、 $D_{\text{solvent}}/D_{\text{Li}}$ および $D_{\text{anion}}/D_{\text{Li}}$ が1を下回り、Li⁺イオンが溶媒やアニオンよりも相対的に速く拡散することが分かった。一方、EMS系とEiPS系電解液では高濃度領域においても $D_{\text{solvent}}/D_{\text{Li}}$ は1より大きな値であり、 $D_{\text{anion}}/D_{\text{Li}}$ はLi(TFSA):EMS = 1:2 (モル比)の組成ではわずかに1を下回った。

電解液中ではLi⁺イオンに溶媒が配位することで溶媒和イオンが生成しているが、高濃度領域においては、Li⁺イオンの配位にアニオンも参加したコンタクトイオン対が生成している。DMS系およびSL系の高濃度電解液中においてLi⁺イオンが溶媒やアニオンよりも速く拡散する現象は、Li⁺イオンが配位子(溶媒及びアニオン)を交換しながら伝導する、すなわち、ホッピング伝導が発現していることを示唆している。EMS系、EiPS系においても同様のイオン輸送機構が発現していると考えられるが、溶媒の分子サイズがLi⁺イオンの配位子交換速度や溶媒和構造に影響を及ぼしている可能性がある。これらの電解液を硫黄電池に適用し、定電流充放電試験を行ったところ、EiPS系を除き100サイクルに渡り安定した充放電挙動を示し、高いクーロン効率と容量維持率を示した。当日は、リチウム塩/スルホン系溶媒濃厚電解液のLi⁺イオン輸送メカニズムがリチウム硫黄電池性能に及ぼす影響について詳しく報告する。

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)の助成を受けて実施した。関係各位に謝意を表す。

- (1) K. Dokko et al., *J. Phys. Chem. B*, **122**, 10736 (2018).
- (2) A. Nakanishi et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229 (2019).
- (3) K. Dokko et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160** (8) (2013).

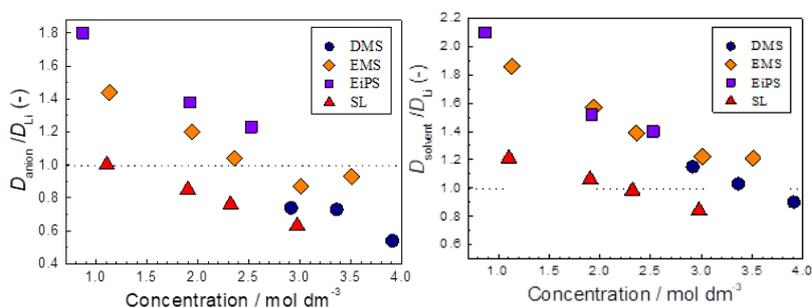


Fig. 1 Concentration dependence of self-diffusion coefficient ratio.
(a) $D_{\text{solvent}}/D_{\text{Li}}$, (b) $D_{\text{anion}}/D_{\text{Li}}$.

1J02

硫黄種難溶性電解液の設計と硫黄電池への適用

○芳賀 翔平, 柳 逸人, 清田 大勝, 仲西 梓, 上野 和英, 獨古 薫, 渡邊 正義 (横浜国立大学)

Design of sparingly solvating electrolytes for Li-S batteries

Shohei Haga, Masato Yanagi, Taisho Seita, Azusa Nakanishi, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe (Yokohama National Univ.)

1. 目的

リチウム硫黄電池(Li-S 電池)では, 充電状態の活物質である分子状硫黄 S_8 が放電時には反応中間体であるリチウムポリスルフィド(Li_2S_m)を経由して最終的に Li_2S まで還元される反応機構をとる. これらが電解液中に溶出する事で, サイクルに伴う容量劣化やレドックスシャトル現象による低クーロン効率などの問題が生じてしまう. これらの問題を解決するために, Li_2S_m の溶解度が低い硫黄種難溶性電解液の開発が進められている. ¹ 本研究では, 様々な有機電解液に関して Li_2S_m の溶解度を測定し, 溶媒や電解液のどのパラメーターが硫黄種の溶解度に関係しているかについて調査を行った. 溶解度の調査結果から, Li-S 電池に用いるのに適した電解液設計を行い Li-S 電池への適用を行ったので報告する.

2. 実験

様々な溶媒を用いて, 1 M Li[TFSA]溶液を調製した. 得られた溶液に Li_2S_8 を溶解させ, 飽和溶液を調製した. 吸光度測定から, 各電解液に対する Li_2S_8 の飽和溶解度を決定した. 二重管を用いた ^{23}Na NMR 測定を行うことで各電解液のドナーナンバー(DN_{NMR})を見積もった. ² Li_2S_8 の溶出が抑制できることが分かった電解液の中でもイオン伝導率 (1.13 mS cm^{-1}), Li 金属への安定性が比較的良かった 1 M Li[TFSA] / *n*-butyl methyl ether (*n*-BME)を Li-S 電池の電解液として適用した. 充放電試験の条件としては, 正極に S_8 , ケッチェンブラック (KB), CMC バインダーを重量比 6:3:1 で混合した複合電極, 負極に Li 金属を用いて 2032 型コインセルを作製し, カットオフ電位 1.0 -3.3 V, 30°C, 電解液の適用性確認のため低い電流密度 $60 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1/50 C)で行った.

3. 結果および考察

Fig. 1 に ^{23}Na NMR から求めた 1 M Li[TFSA]溶液の DN_{NMR} に対する, Li_2S_8 の溶解度を示した. ^{23}Na NMR から求めた 1 M Li[TFSA]溶液の DN_{NMR} が 14 付近を下回ったところで Li_2S_8 の溶解度が著しく減少し, 硫黄原子あたりの溶解度として 100 mM_S を下回った. このことから, DN_{NMR} が 14 以下の電解液を用いれば, Li_2S_m の溶出をある程度抑制できることが分かった. Fig. 2 に 1 M Li[TFSA] / *n*-BME の充放電曲線を示した. 1300 mAh g^{-1} と非常に高い容量を示した. また, 1 M Li[TFSA] / *n*-BME 電解液はイオン伝導率が低いものの, 密度は 0.945 g cm^{-3} と電解液としては比較的小さく, 電解液質量の削減が大きく期待される.

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. 関係各位に謝意を表す.

- (1) K. Dokko *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013).
- (2) M. Schmeisser *et al.*, *Chem. Eur. J.* **18**, 10969 (2012).

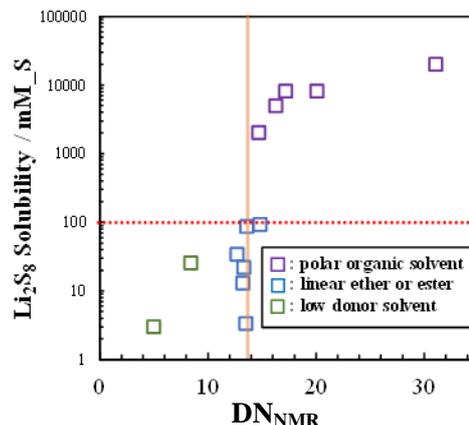


Fig. 1 Correlation between DN_{NMR} of 1 M Li[TFSA] electrolytes estimated from ^{23}Na NMR and Li_2S_8 solubility.

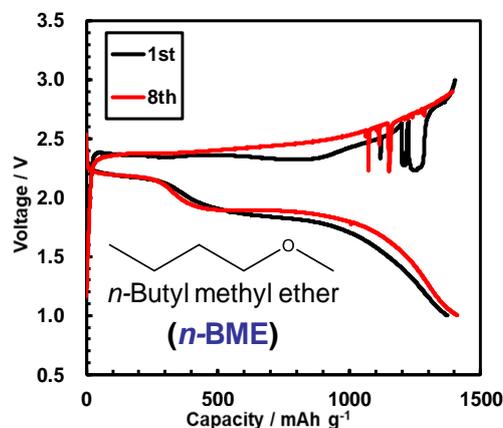


Fig. 2 Charge and discharge curves of [Li]1 M Li[TFSA]/ *n*-BME| S_8 :KB:CMC = 6:3:1 cell with a current density of $60 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1/50 C) operated at 30 °C. Voltage range is 1.0 -3.3 V.

1J03

ポリエーテル系電解質におけるリチウムイオン輸送特性への側鎖アルキル鎖長の影響

○崔亮秀¹, 片山祐¹, 堤宏守¹ (山口大院¹)The effect of alkyl side-chain length on lithium ion transport properties in polyether-based electrolytes
Ryansu Sai¹, Yu Katayama¹, and Hiromori Tsutsumi¹ (Yamaguchi Univ.¹)

1. 目的

種々の電子デバイスに搭載されているリチウムイオン電池の安全性向上のため、難燃性の固体電解質が研究されている。中でも、高い電極親和性を有し、取り扱いが容易な、ポリマーをマトリックスとする電解質(SPE)が期待されている。しかし、そのリチウムイオン(Li⁺)伝導度の低さが課題である。この解決のためには、イオン輸送機構のさらなる理解と、それに立脚したポリマー構造の設計が必要である。本研究では、Li⁺周りに形成される配位構造の、イオン輸送特性への寄与に着目した。エーテル系ポリマーに種々の長さを持つアルキル側鎖を導入することで配位構造の制御を試み、イオン輸送特性への影響を評価した。

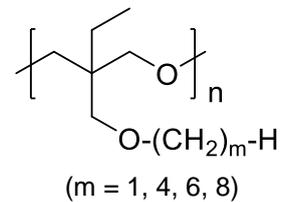


Fig. 1 Structure of PCmEO.

2. 実験

Fig. 1 に本研究で用いたマトリックスポリマーの構造を示す。側鎖アルキル鎖長の異なるポリマーを PCmEO (m = 1, 4, 6, 8) と表記する。各ポリマーに LiTFSA^{*1} THF 溶液を添加し、キャスト法によりポリマー電解質を調製した。この際、1 mol の LiTFSA に対してポリマーのユニット数が 5 mol となるように混合した。この SPE を用いて、配位構造の解析のためにラマン分光、及び赤外分光(IR)測定を行った。また、示差走査熱量測定(DSC)によってポリマー単体及び SPE のガラス転移温度(T_g)を、交流インピーダンス測定によってイオン伝導度(σ)を測定した。

3. 結果および考察

Fig. 2(a)にポリマー構造中のエーテル基に帰属される ν_{as}(COC)のIR スペクトルを示す⁽¹⁾。アルキル鎖が短くなるにつれて、エーテル-Li⁺の配位性(Bound)ピークが増大し、非配位性(Free)ピークが減少した。これより、側鎖アルキル基の立体障害が小さくなることで、エーテル基が Li⁺へと配位しやすくなったことが示唆された。Fig. 2(b)に、TFSA アニオンに帰属される δ_s(CF₃)のラマンスペクトルを示す⁽²⁾。アルキル鎖が短くなるに伴い、アニオン-Li⁺の Bound ピークが減少し、Free ピークが増大しており、アルキル鎖が短くなることによる塩の解離性上昇が示唆された。これは、エーテル基が Li⁺へと配位しやすくなったことで、アニオンと Li⁺が相互作用しにくくなったためだと考えられる。

DSC の結果より、SPE の T_g はそれぞれ -16.6 °C (m=1) > -50.4 °C (m=4) > -57.2 °C (m=6) > -68.3 °C (m=8) となり、アルキル鎖が短くなることによる、ポリマー鎖運動性の低下が示唆された。これは、アルキル鎖が短くなることで、①側鎖アルキル基の可塑効果の低下、②エーテル-Li⁺の配位によるイオン性の擬似架橋形成による効果の2つの効果によるものと考えられる。

Fig. 3 に σ のアレニウスプロットを示す。アルキル鎖長の短い SPE でいずれの温度域でも σ が高くなった。したがって、本系においては、アルキル鎖長が短くなることによるポリマー鎖の運動性の低下よりも、塩の解離性の向上による σ への寄与が大きいことが明らかとなった。

*1 Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide

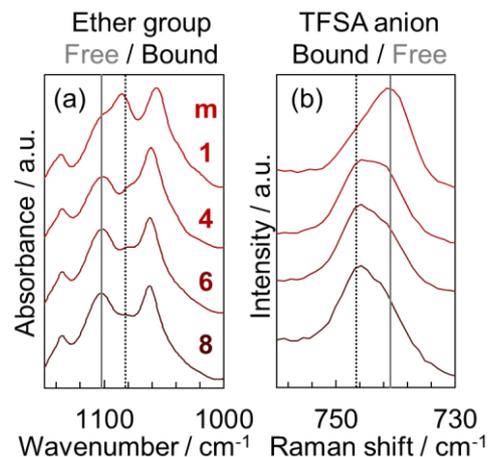
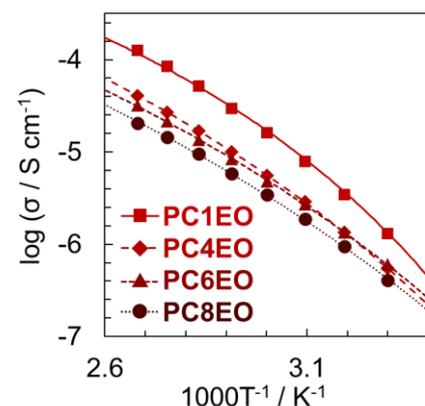
(1) B. L. Papke, *et al.*, *J. Phys. Chem. Solid*, **41**, 493-500 (1981).(2) Y. Umebayashi, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 13028-13032 (2007).Fig. 2 (a) IR spectra of ν_{as}(COC) and (b) Raman spectra of δ_s(CF₃) for PCmEO (m = 1, 4, 6, 8).

Fig. 3 Temperature dependence of ionic conductivities (σ) for PCmEO (m = 1, 4, 6, 8).

1J04

ポリエーテル系電解質における複数の極性基による側鎖間相互作用への影響とその電解質特性への寄与

○山田 耕輝¹, 片山 祐¹, 崔 亮秀¹, 堤 宏守¹ (¹山口大院)Effect of side-chain interaction on (electro)chemical properties of polyether-based electrolyte
Koki Yamada¹, Yu Katayama¹, Ryansu Sai¹, and Hiromori Tsutsumi¹ (¹ Yamaguchi Univ.)

1. 目的

固体高分子電解質 (SPE) は従来の液体電解質と比較して高い安全性を有しており、次世代の電解質として注目されている。しかし、SPE はそのイオン伝導度の低さから、実用化には至っていない。SPE のイオン伝導度は、ポリマーの運動性に依存していることが知られている^[1]。ポリマーの運動性は、極性基同士や極性基と Li⁺ との間の相互作用と関連がある^[2]。そこで本研究では、ポリマー側鎖と Li⁺ との相互作用に着目し、その詳細を解明するために、極性基であるシアノエトキシ (CE) 基の導入数が異なる 3 つのポリマー (Table 1) を合成した。種々の (電気) 化学的手法を用いて、側鎖構造が分子間相互作用に与える影響とその電解質特性への寄与の解明を試みた。

2. 実験

電解質調製: 合成したポリマーに、⁶LiTfSA を、polar group : Li = 16 : 1 となるように加え電解質を調製した。

示差走査熱量 (DSC) 測定: Ar 雰囲気下、-70–80°C の温度範囲で昇温速度 20°C min⁻¹ にて測定を行った。

イオン伝導度測定: 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 100°C で 1 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 (σ) を算出した。測定は周波数範囲: 500 kHz–1 Hz, 温度範囲: 30°C–120°C で行った。

3. 結果及び考察

Table 1 に DSC 測定によって得られた各ポリマーおよびその電解質のガラス転移点 (T_g) の値を示す。各ポリマー単体の T_g の序列は PtBuOA > P3CEOA > P2CEOA となった。アミド基間の水素結合が T_g に影響するとの報告^[3]より、観察された T_g の差異は、CE 基の導入数によるアミド基同士の相互作用の程度の違いを示唆するものと考えられる。また、CE 基の導入数が多いほど CE 基間で相互作用しやすくなり、 T_g が上昇したと考えられる。一方、Li 塩の添加により各電解質の T_g は低下した。これは、Li⁺ を添加することでアミド基間、及び CE 基間の相互作用が緩和されたためだと考えられる。P3CEOA の Li 塩添加後の T_g の顕著な低下は、Li⁺ 添加によるこれらの側鎖間相互作用の緩和効果が大きかったことを示唆している。

Fig. 2 に、イオン伝導度 (σ) のアレニウスプロット及び 90°C におけるナイキストプロットを示す。ナイキストプロットにおけるバルク抵抗を示す円弧はいずれの温度域でも確認され、そこから σ を算出した。アレニウスプロットより、どの温度においても σ は P3CEOA > P2CEOA > PtBuOA であることが明らかとなった。 σ の序列は T_g の序列と一致しており、本系ではイオン輸送特性がポリマーの運動性と相関していることが示唆された。

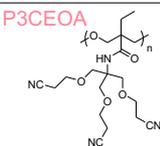
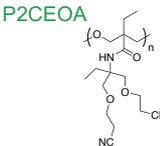
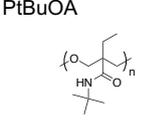
以上より、側鎖への CE 基の導入による側鎖間相互作用の変化がポリマーの運動性に影響を与え、CE 基の導入数が多いほどイオン伝導度が上昇することが明らかとなった。

4. 参考文献

- [1] Borodin, O. *et al. Macromolecules*, **2006**, 39, 1620-1629.
[2] Sai, R. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 5185-5194.
[3] John, W. *et al. J. Poly. Sci.* **1972**, 9, 1693-1702.

⁶LiTfSA: Lithium bis (trifluoromethane-sulfonyl) amide

Table 1 Glass transition temperature (T_g) of each polymer with and without LiTfSA. ΔT shows the difference in T_g before and after the addition of LiTfSA.

Polymer	T_g (°C)	ΔT (°C)
P3CEOA 	9.4 -19.5	-28.9 +LiTfSA
P2CEOA 	-9.6 -14.7	-5.1 +LiTfSA
PtBuOA 	42.8 41.7	-1.1 +LiTfSA

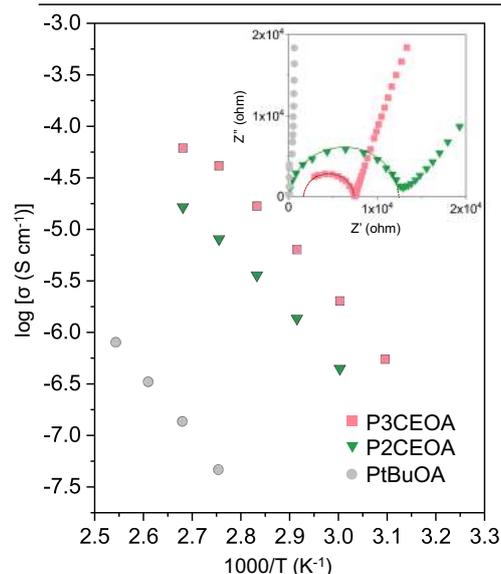


Fig. 2 Arrhenius plots of ionic conductivity for PtBuOA, P2CEOA, and P3CEOA electrolytes. Inset shows Nyquist plots of each electrolytes at 90°C.

S 6. 電池の新しい展開

電解液（一般講演8）

座長: 獨古 薫(横浜国立大学)

2019年9月5日(木) 11:00 ~ 12:00 J会場 (N-12)

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。

[1J05] 高性能リチウム電池の実現に向けた電解液中のスルホラン溶媒/塩組成の影響○稲葉 航平¹、高橋 圭太郎¹、石野 優貴¹、潮田 祐丞¹、関 志朗¹ (1. 工学院大学大学院)

11:00 ~ 11:15

[1J06] 非水二元系溶媒を含む $\text{LiCoO}_2/\text{LiClO}_4$ 溶液共存系における溶媒和の濃度依存性○鈴木 良将¹、牧 秀志¹、松井 雅樹¹、水畑 稔¹ (1. 神戸大学)

11:15 ~ 11:30

[1J07] フッ素化リン酸エステル系超濃厚電解液中の溶媒和 Liイオンの構造操作と充放電特性の制御○澤山 沙希¹、三村 英之²、森田 昌行¹、藤井 健太¹ (1. 山口大学、2. 東ソー・ファインケム(株))

11:30 ~ 11:45

[1J08] 濃厚電解液を用いたリチウムイオン電池の充放電特性と電解液の反応生成物の相関評価○青木 靖仁¹、織田 真美¹、辻 洋悦¹、石濱 泰平²、土井 貴之²、稲葉 稔² (1. 東レリサーチセンター、2. 同志社大学)

11:45 ~ 12:00

1J05

スルホランを溶媒として用いた電解液の物性評価

○稲葉航平¹, 高橋圭太郎¹, 石野優貴¹, 潮田祐丞¹, 渡辺正義², 関志朗¹ (工学院大院工¹, 横浜国立大院工²)

Evaluation of physicochemical properties for sulfolane-based electrolytes
 Kohei Inaba¹, Keitaro Takahashi¹, Yuki Ishino¹, Yusuke Ushioda¹, Masayoshi Watanabe², Shiro Seki¹
 (Kogakuin Univ.¹ Yokohama National Univ.²)

1. 目的

近年エネルギー問題に対し蓄電池の需要増加が見込まれ, 二次電池の更なる高性能化が望まれている. 一般的ナリチウムイオン電池の平均作動電圧は約 3.8 V であり, 電池のエネルギー密度向上のためには, より高い電圧での作動が求められる. しかし, 従来の有機電解液では 4.0 V 以上の電圧領域において, 正極/電解液界面で酸化分解が起こり, 性能の著しい低下につながる可能性がある. そのため, 耐酸化性に優れた電解液の開発が求められている. これまで, 各種電解液 (エーテル系¹, アセトニトリル², スルホラン³) の Li 塩を高濃度化させることにより, 電解液の安定性が著しく向上することが報告されている. しかし, 一般的に高 Li 塩組成に伴い粘度は増大し, 高粘度の電解液は電池の内部抵抗の増大に繋がる. 本研究では, 耐酸化性に優れた溶媒としてスルホラン(SL)に着目し³, 高電圧で作動可能な電池の電解液設計として, ①溶媒として SL を適用, ②Li 塩の高濃度化を提案し, その物性, 電池特性を評価した.

2. 実験

Ar 不活性雰囲気下のグローブボックス内で SL と Li 塩 (LiN(SO₂CF₃)₂ : LiTFSA) を攪拌混合し, 電解液 ([Li (SL)_x]TFSA) を調製した. 電解液組成は $x=0.4 \sim 4$ の間で変化させた. 常温において固化する組成 ($x=0.4 \sim 1$) は, ホットスターラーを用いて加熱, 溶解させたものを用いた. 調製したサンプルの熱物性を熱重量分析(TG), 電気化学的安定性を [Ni | 電解液 | Li] セルを用い, サイクリックボルタンメトリー, 高電圧電池としての特性を [LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNM) | 電解液 | Li] セルを用いてそれぞれ評価した.

3. 結果および考察

図 1 (a) に各サンプルの TG 曲線を示す. Li 塩濃度の増加に伴い, SL の揮発温度が上昇した. これは SL のスルホニル酸素と Li カチオンとの強い相互作用 (溶媒和) により, 熱安定性が向上したためと考えられる. 図 1 (b) に $x=1.5, 2, 3, 4$ のボルタモグラムを示す. 0V 近傍での Li 溶解・析出が確認できた. 電解液中の Li 塩組成の増大に伴い, 酸化電流が抑制され, 4V 以上の高電圧域における安定化が確認された. 図 1 (c) に [LNM | 電解液 | Li] セルの 1 サイクル目の充放電試験を示す. 5V 級正極活物質を用いた電池において安定な充放電が可能であることを確認した. 初期充放電容量の値に差があることから, 高電圧による電解液の酸化分解が起きていることが示唆された. クーロン効率 η は $x=3, 2, 1.5, 4$ の順で高い値を示し, 粘度と酸化分解による影響が示唆された. $x=4$ は粘度が最も低いが, Li 塩低濃度であることから, ボルタンメトリーの結果と同様に, 4 組成の中で最も酸化分解が起きた可能性が示唆された. 発表当日は, 粘度低減を目的として (1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether : HFPE) を添加した電解液についての結果も併せ報告する.

(1) K. Yoshida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13121.

(2) Y. Yamada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5039.

(3) K. Dokko *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 10736.

謝辞

本研究は JST-ALCA (特別重点領域 次世代蓄電池) 研究の一環として行われました. 関係各位に謝意を表します.

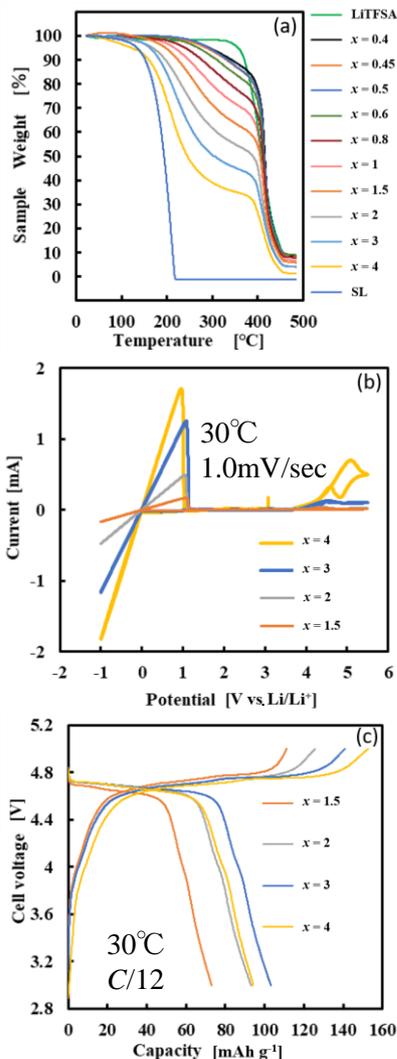


図 1. 電解液の TG 曲線(a), ボルタモグラム(b), 充放電試験結果(c).

1J06

非水二元系溶媒を含む LiCoO₂/LiClO₄ 溶液共存系における溶媒和の濃度依存性○鈴木 良将¹, 牧 秀志¹, 松井 雅樹¹, 水畑 穰¹ (神戸大学¹)Effect of solid phase on ionic conduction and solvation structure
of concentration dependence of solvationin LiCoO₂/LiClO₄ solution coexistence system containing non-aqueous binary solventYoshimasa Suzuki,¹ Hideshi Maki,¹ Masaki Matsui¹ and Minoru Mizuhata¹ (Kobe Univ.,¹)

1. 目的

電池用電解質は電気伝導率の向上や電位窓の拡大等を目的として混合溶媒が用いられることが一般的である。高誘電率溶媒である炭酸プロピレン (PC) へ低粘性溶媒である 1,2-ジメトキシエタン (DME) を添加すると電解液の粘性低下によって電気伝導率が向上する¹。しかしながら LiCoO₂ を 1 mol L⁻¹ LiClO₄-PC_{1-x}DME_x 溶液に加えた場合 DME 添加の効果はなく、また、高塩濃度溶液中では溶媒和の効果は固相より優位に影響することを報告した²。本研究では LiClO₄-PC_{1-x}DME_x 溶液に LiCoO₂ 粉末を混合したスラリー試料の FT-IR 測定、および固相にヒュームドシリカ (FS) を用い、ゲル状に混合した試料のプロトンの定量 NMR(¹H-qNMR)測定を行うことで固相近傍での溶媒分子の挙動について検討を行った。さらに、LiClO₄ の濃度を変化させることで塩濃度が溶液と固体間の相互作用に及ぼす影響についても検討した。

2. 実験

PC-DME 混合溶媒に LiClO₄ を溶解させ、1-3 mol L⁻¹ LiClO₄-PC_{1-x}DME_x 溶液を調製した。この溶液に FS および LiCoO₂ と所定の液相体積分率 (5-30, 95-100 vol%) となるように混合することで試料とし、¹HNMR 測定および FTIR 測定を行った。FTIR 測定は、溶液試料では KRS-5 窓板を用い透過法で測定し、固体と液体の混合試料は拡散反射法で測定した。FTIR 測定から得られた PC のカルボニル基のピークについて、溶媒和している PC のピークと溶媒和していない PC のピークに波形分離し、その強度比から PC の平均溶媒和分子数を算出した。

3. 結果および考察

FTIR 測定により得られた LiCoO₂/PC、1 mol L⁻¹ LiClO₄-PC での PC のカルボニル基の波形分離結果および、そこから算出された PC の平均溶媒和分子数の DME 含有量依存性を Fig. 1 に示した。1 mol L⁻¹ と 2 mol L⁻¹ LiClO₄ 溶液を用いた時、バルクでは既報¹ のように Li⁺イオンに対する DME の優先的溶媒和が DME の添加とともに進むため溶媒和している PC の平均溶媒和分子数は大幅に減少するが、固相近傍では DME を添加してもバルク溶液と比べ、PC の溶媒和分子数は大きく減少しないことが確認された。このことから DME が固相との相互作用を受け、リチウムイオンが DME から脱溶媒和し、PC と溶媒和することが明らかとなった。一方、3 mol L⁻¹ LiClO₄ 溶液では、固体の有無により、PC の溶媒和分子数に変化が見られなかった。以上のことから、塩濃度を増加させると溶媒分子が安定な溶媒和構造をとるようになるため、溶媒分子と固体間の相互作用は弱くなることが明らかとなった。

FS/3 mol L⁻¹ LiClO₄-PC_{0.6}DME_{0.4} の固液共存系における ¹H-qNMR 検出比の液相体積分率依存性を Fig. 2 に示した。図中に示した破線は、固体を添加していった際に、液相体積分率から予想される ¹H-qNMR 検出量を示している。Fig.2 より 3 mol L⁻¹ LiClO₄ 溶液に固体を添加すると、¹H-qNMR 測定により検出された量が予想される理論値よりも増加することが確認された。これより、塩濃度を増加させることで、固相表面に塩が濃縮されることにより、塩と溶媒和していた溶媒分子の運動性が増加することが示唆された。

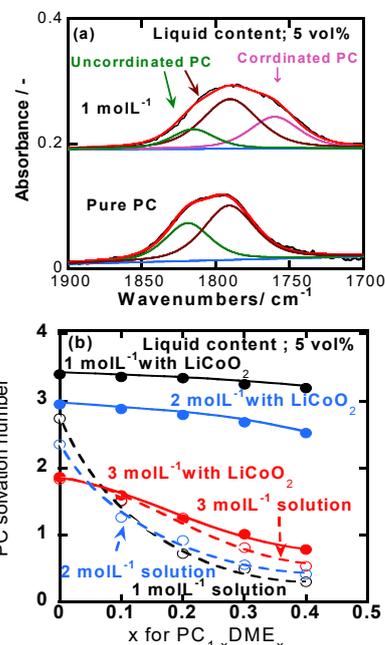
1) Y. Matsuda et al. *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 101 (1983)2) Y. Suzuki et al., *Electrochemistry*, in press,<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.19-00044>.

Fig. 1 (a) FT-IR spectra and their deconvoluted absorption bands for C=O stretching of PC molecule for pure PC and its 1.0 mol L⁻¹ LiClO₄ solution coexisting with LiCoO₂. (b) Dependence of the average solvation number of PC on the DME content.

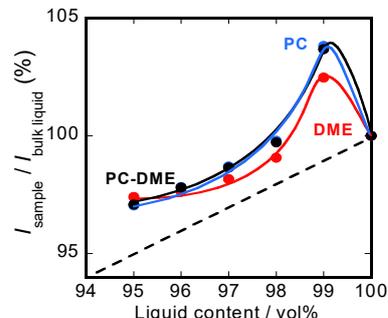


Fig. 2. Liquid volume fraction dependences of the ¹H-qNMR detection ratios for PC and DME in FS/ 3 mol L⁻¹ LiClO₄ -PC_{0.6}DME_{0.4}.

1J07

フッ素化リン酸エステル系超濃厚電解液中の溶媒和 Li イオンの構造操作と充放電特性の制御

○澤山沙希¹, 三村英之², 森田昌行¹, 藤井健太¹ (山口大¹, 東ソー・ファインケム(株)²)
 Fluorinated Alkyl-Phosphate-Based Concentrated Electrolytes with Controlled Lithium-Ion Solvation Structure and Charge-discharge Performance
 Saki Sawayama,¹ Hideyuki Mimura,² Masayuki Morita,¹ and Kenta Fujii²
 (Yamaguchi Univ.,¹ TOSOH FINECHEM Corporation.²)

1. 目的

Li 塩の濃度を極限まで高めた“超濃厚電解液”は、従来型カーボネート系電解液に代わる新規電解液材料として注目を集めており、基礎・応用の両面から活発に研究が進められている。この超濃厚電解液中では、複数の Li イオンが対アニオンを介して長距離スケールで秩序化したネットワーク構造(多核錯体)を形成しており、この特殊構造が電極反応と密接に関係していると考えられている。^{1,2} これまでに様々な Li 塩と溶媒を組み合わせた超濃厚電解液の電気化学的研究が多数報告されているが、溶液化学(実験・計算化学)に立脚した多核錯体の溶存構造に関する分子レベルでの研究はほとんど報告されていない。本研究では、超濃厚電解液中の溶媒和 Li イオンに焦点を当て、これを溶媒分子サイズ(溶媒和の立体効果)の観点で制御し、電気化学特性との相関関係について議論した。

2. 実験

モデル溶媒として TFEP (tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate, 分子体積: 286.6 Å³) および AN (acetonitrile, 60.5 Å³)、Li 塩には LiFSA (FSA:bis(fluorosulfonyl)amide) を選択し、これら混合組成を調節した 3 成分系電解液 LiFSA/TFEP+AN を調整した (Li:TFEP:AN (mol) = 1.0 : 1.5 : 0 および 1.0 : 1.0 : 2.0, $c_{Li} = 2.5 \text{ mol dm}^{-3}$ で固定)。これらの電解液に対して、グラファイト負極に対するサイクリックボルタンメトリー (CV) および定電流充放電試験を行ない、電気化学特性を評価した。また、高エネルギー X 線全散乱 (HEXTS) 実験と分子動力学 (MD) シミュレーションを組み合わせた精密構造解析法により、電解液中の Li イオンの溶媒和状態および長距離秩序構造を分子レベルで可視化した。

3. 結果および考察

超濃厚電解液に対して CV 測定を行なったところ、2 成分 LiFSA/TFEP 系 (Li:TFEP:AN = 1.0 : 1.5 : 0) では電極反応が起こらなかったのに対し、AN を加えた 3 成分系 (Li:TFEP:AN = 1.0 : 1.0 : 2.0) では可逆的な Li イオンの挿入脱離反応が起こった (Fig. 1a および b)。3 成分系電解液に対する充放電試験では、グラファイト負極の理論容量 (~ 370 mAh/g) に匹敵する理想的な充放電特性を示し、優れたサイクル特性 (50 サイクル) およびクーロン効率 (約 99%) が得られた。HEXTS 実験から X 線動径分布関数を決定し、MD シミュレーションによる精密構造解析を行ったところ、3 成分系では希薄系電解液では見られない近距離 Li⁺-Li⁺相関 (3.5 Å) が現れ、Li⁺...FSA...Li⁺を 1 ユニットとする連続イオン秩序構造 (多核錯体) を形成していることが分かった。これに対し、2 成分系では近距離 Li⁺-Li⁺相関は見られず、Li イオン錯体の構造秩序性は低い (単核および二核) ことが分かった。この違いは溶媒分子の高さにより誘発される溶媒和の立体効果に起因する。すなわち、(1) 2 成分 LiFSA/TFEP 系では、嵩高い TFEP により Li イオンの溶媒和圏内に立体反発が生じ、複数の Li イオンを取り込んだ複雑構造 (多核錯体) を形成することができないが、(2) 小さい溶媒である AN を加えることにより、溶媒和の立体効果が緩和され、結果としてコンパクトかつ連続的な錯体形成が可能となり、Li イオンの秩序構造が顕著化したと考えられる。電気化学特性との相関については当日議論する。

[1] Yamada et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039-5046 (2014).

[2] Fujii et al., *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17196-17204 (2016).

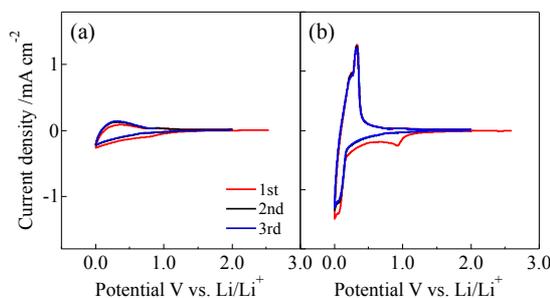


Fig. 1 Cyclic voltammograms for graphite electrode in the 2.5 mol dm⁻³ LiFSA/TFEP solutions without and with AN; Li:AN (by mol.) = (a) 1:0 and (b) 1:2.

1J08

濃厚電解液を用いたリチウムイオン電池の充放電特性と電解液の反応生成物の相関評価

○青木靖仁¹, 辻洋悦¹, 織田真美¹, 石濱泰平², 土井貴之², 稲葉稔²
 (東レリサーチセンター¹, 同志社大学²)

Correlation between electrochemical properties and electrochemical reaction products for lithium ion batteries with concentrated electrolyte solutions

Yasuhito Aoki¹, Hironobu Tsuji¹, Mami Oda¹, Taihei Ishihama², Takayuki Doi², Minoru Inaba²
 (Toray Research Center¹, Doshisha Univ.²)

1. 目的

リチウムイオン電池の高電圧化と安全性確保の観点から、濃厚電解液を用いたリチウムイオン電池が有力な候補として研究されており、良好なサイクル特性を示すことがこれまで報告されている⁽¹⁾。充放電の過程では、活物質と電解液の様々な反応が知られており、その生成物は電池特性に影響を与えらる。本報告では、電解液濃度と、反応生成物量や組成を比較することで、それらの化合物が電池特性与える影響を評価した。

2. 実験

通常電解液 (1M LiPF₆ (溶媒: EC/DEC=1:1 (vol))), および、濃厚電解液 (5.36M LiPF₆ (溶媒: PC)) を用いた正極、負極ハーフセル、および、フルセルでの充放電特性を評価した。負極には天然黒鉛、正極には NCM523 を使い、充放電条件は、負極ハーフセル: 0.01 – 1.5 V (0.1C)、充電: CCCV、放電: CC で 15 サイクル、正極ハーフセル: 3.0 – 4.6 V (0.1C)、充電: CCCV、放電: CC で 15 サイクル、フルセル: 3.0 – 4.5 V (0.1C)、充電: CCCV、放電: CC で 15 サイクルとした。

充放電試験後の電池を解体し、反応生成物の定性分析を目的として、電極表面、および深さ方向分析を XPS で実施した。また、反応生成物を電極から抽出・回収し、NMR、IC 分析を用いて定量評価を実施した。

3. 結果および考察

濃厚電解液を用いた負極ハーフセルの電池特性評価の結果を Fig.1 に示す。15 サイクルまでの充放電試験において、良好なサイクル特性が確認された。また、容量はほぼ一定に推移しており、10 サイクル目からはクーロン効率が向上する傾向が確認されており、サイクルに伴い安定な被膜が形成された可能性が示唆される (Fig.2)。同様の特徴は、正極ハーフセル、および、フルセルにおいても確認された。

電極の表面組成分析を行ったところ、濃厚電解液では、炭酸塩や炭酸エステルは検出されておらず、電解液の分解は抑制されていると推定された (Fig.3)。その一方で、フッ化物など無機成分を主体とした反応生成物が確認されており、これは、濃厚電解液に特徴的な傾向として、正極ハーフセル、フルセルでも類似の傾向であった。このような被膜成分の違いがリチウムイオンの拡散抵抗に及ぼす影響を、交流インピーダンス測定を用いて評価した結果と合わせて、当日は報告予定である。

(1) T. Doi, R. Masuhara, M. Hashinokuchi, Y. Shimizu, M. Inaba, *Electrochimica Acta* **209**, 219–224(2016)

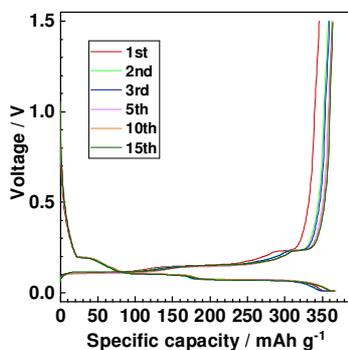


Fig.1 Charge/discharge curves of anode half cell with concentrated electrolyte

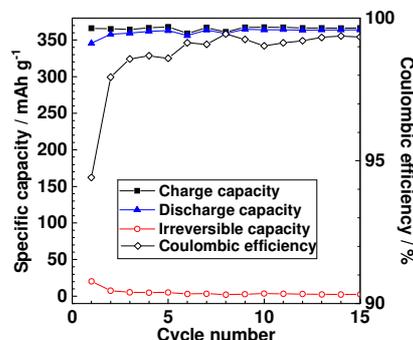


Fig.2 Capacity and coulombic efficiency of anode half cell with concentrated electrolyte

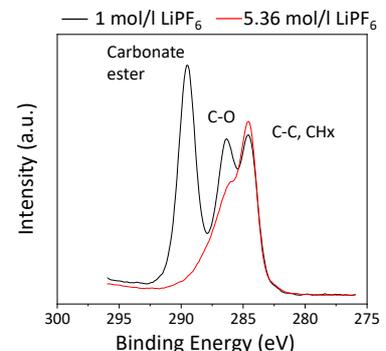


Fig.3 XPS spectra of anode surface

S 6. 電池の新しい展開

電解液（一般講演9）

座長:藤井 健太(山口大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 14:00 J会場 (N-12)

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。

[1J09] γ -ブチロラク톤を溶媒に用いた Na系高濃度電解液の溶液構造と電気化学特性○西村 笙¹、岡本 幸紘¹、上野 和英¹、獨古 薫^{1,2}、渡邊 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）

13:00 ~ 13:15

[1J10] ポロキシソ骨格を有する超分子電解質の合成と評価（VI）-電気化学特性に及ぼす塩濃度の効果-○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）

13:15 ~ 13:30

[1J11] 有機イオン性柔粘性結晶を用いた蓄電デバイスの開発（I）-リチウム電池の作製-○山口 将平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）

13:30 ~ 13:45

[1J12] NMC-Graphite二次電池特性向上のための FSI系イオン液体電解液組成の検討○松井 由紀子¹、石川 正司¹（1. 関西大学）

13:45 ~ 14:00

1J09

γ-ブチロラク톤を溶媒に用いたNa系高濃度電解液の溶液構造と電気化学特性

○西村 笙¹, 岡本 幸紘¹, 上野 和英¹, 獨古 薫^{1,2}, 渡邊 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)

Liquid structure and electrochemical properties of highly concentrated Na salt/γ-butyrolactone electrolyte

So Nishimura,¹ Yukihiro Okamoto,¹ Kazuhide Ueno,¹ Kaoru Dokko,^{1,2} and Masayoshi Watanabe¹ (Yokohama National Univ.¹, ESICB Kyoto Univ.²)

1. 目的

Li塩を3 M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報告されており、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が期待されている¹。当研究室では、スルホランを溶媒に用いた高濃度電解液中でLiイオンがホッピング伝導により、溶媒やアニオンよりも速く拡散することを報告している²。本研究では、ナトリウムイオン二次電池の電解液として、γ-ブチロラク톤(GBL)を溶媒に用いたNa塩高濃度電解液を調製し、その基礎物性について検討した。GBLは融点が低く、酸化安定性および還元安定性が比較的良好であり、高電圧電池への適用が期待できる。今回は、Na[FSA]/GBL (Fig. 1)の高濃度電解液を調製し、熱物性、イオン輸送特性、溶液構造および電気化学特性を解析した。

2. 実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内でNa[FSA]とGBLを様々なモル比で混合して電解液を調製し、示差走査熱量測定(DSC)やイオン導電率・粘度・密度測定を行った。また、ラマン分光によりNa⁺イオンの溶媒和構造を解析した。

3. 結果および考察

Fig. 2 にNa[FSA]/GBLのイオン導電率および粘度を示す。Na[FSA]:GBL=1:7 (1.59 M)でイオン伝導率は極大値15.3 mS cm⁻¹を示し、さらに高濃度の領域では、粘度の増大とともにイオン導電率は減少し、Na[FSA]:GBL=1:1 (5.89 M)では0.56 mS cm⁻¹となった。Fig. 3に電解液にNa[FSA]/GBL=1:1 (5.89 M)を用いて対称セル[Na||Na]を作製し、直流分極測定(印加電圧:8.5 mV)を行った結果を示す。この対称セルの直流分極測定とインピーダンス測定の結果から電解液中のNa⁺イオン輸率を見積もったところ、 $t_{Na^+} = 0.7$ という比較的高い値となった。これは電解液中でNa⁺イオンがアニオンを交換しながら伝導する特異な輸送機構が発現していることを示唆している。発表当日は、ラマン分光法による溶液構造の解析結果、電位窓の評価および電池試験の結果についても報告する。

4. 参考文献

- (1) Y. Yamada et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2406-A2423 (2015).
- (2) K. Dokko, et al., *J. Phys. Chem. B*, **122**, 10736-10745 (2018).

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。

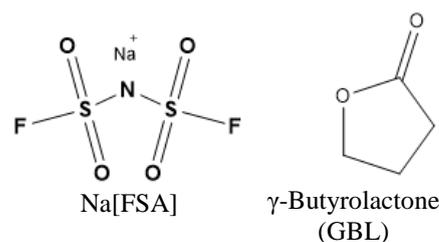


Fig.1 Structures of Na[FSA] and GBL.

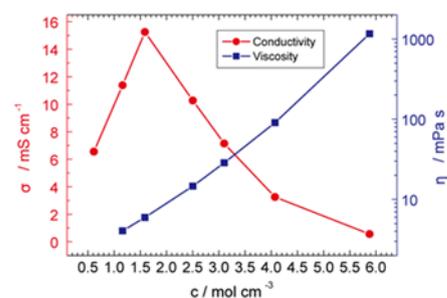


Fig.2 Ionic conductivity and viscosity of Na[FSA]/GBL measured at 30 °C.

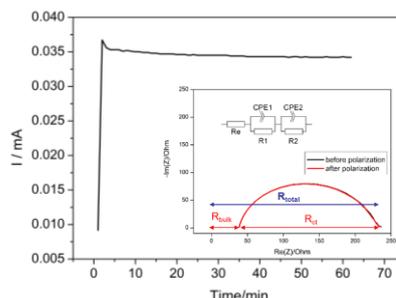


Fig.3 Chronoamperogram for a symmetric [Na | Na[FSA]:GBL=1:1 | Na] cell measured at cell voltage of 8.5 mV at 30 °C.

1J10

ボロキシン骨格を有する超分子電解質の合成と評価 (VI) -電気化学特性に及ぼす塩濃度の効果-

○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 (VI)

- Effect of salt concentration on electrochemical properties -

Tamao Uemiyu, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, and Masahiro Yoshizawa-Fujita (Sophia Univ.)

1. 目的

ボロキシン環を構成するホウ素原子は空の p 軌道を有するため、アミンやアニオンをトラップすることができる。これまで、ボロキシン環のネットワークが平面上に拡張した 2 次元高分子と両末端にアミノ基を有するポリエーテル誘導体 Jeffamine® (ED-2003)を組み合わせた超分子電解質 (SME) を合成し、Li 電池用電解質として評価してきた¹。今回は、SME に Li 塩及びイオン液体(IL)を添加することで、それら塩濃度が SME の電気化学特性に及ぼす効果を調査した。

2. 実験

(1) ボロキシン骨格を有する SME の合成 1,4-Benzenediboronic acid (BDBA)と Jeffamine®を 3:1 の物質質量比で混合し、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、加熱攪拌することで 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) SME/ LiTFSA/IL 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 $[\text{Li}]/[\text{EO}] = 0.17, 0.13, 0.08$ となるよう混合した。これら SME/LiTFSA 複合体に、[P13][FSA]を質量比で 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 となるように添加した。使用した Li 塩、IL を図 1 に示す。(3) 評価 複合体の Li イオン輸率測定、イオン伝導度測定を行った。

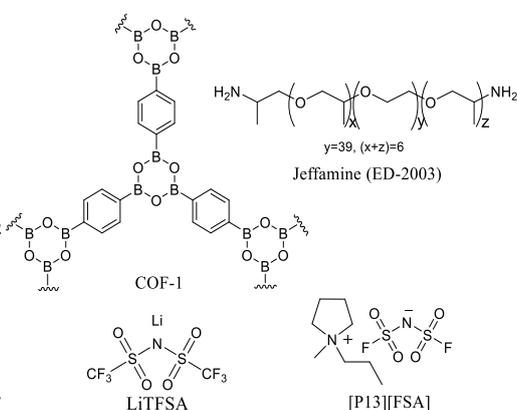


Fig. 1. Structures of COF-1, Jeffamine, LiTFSA, and [P13][FSA].

3. 結果および考察

SME/LiTFSA ($[\text{Li}]/[\text{EO}] = 0.17, 0.13, 0.08$)の 25°C におけるイオン伝導度は、それぞれ $9.8 \times 10^{-5}, 1.25 \times 10^{-6}, 1.16 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であった。Li 塩濃度の増加に伴い、イオン伝導度が向上した。 $[\text{Li}]/[\text{EO}] = 0.17$ の時、Li イオン輸率は 0.20 であった。図 2 に、SME/LiTFSA ($[\text{Li}]/[\text{EO}] = 0.17$) およびその複合体に所定量の [P13][FSA] を添加した系のイオン伝導度のアレニウスプロットを示す。今回測定したサンプルのイオン伝導度の温度依存性は、上に凸の曲線となった。SME/LiTFSA は 80°C 以上の温度域において $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の値を示し、IL を添加した系よりも高い値を示した。SME/LiTFSA のイオン伝導度は、 25°C において $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以下まで低下した。一方、SME/LiTFSA に [P13][FSA] を添加した系のイオン伝導度は、SME/LiTFSA:IL = 4:1, 3:1, 2:1 のとき、同等であり、 80°C 以上の温度域において $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の値を示した。 25°C において、SME/LiTFSA:IL = 1:1 のイオン伝導度は、4 つのサンプルの中で最も高い値であり、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であった。IL の添加により低温領域におけるイオン伝導度が向上した。

4. References

1) 上宮瑞央, 竹岡裕子, 陸川政弘, 藤田正博, 2018 年電気化学秋季大会, 2F11 (2018).

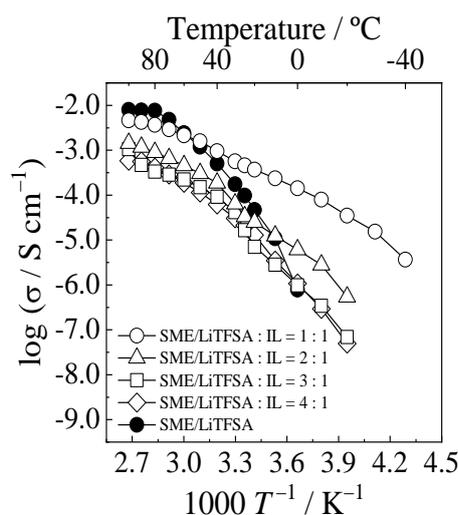


Fig. 2. Arrhenius plots of ionic conductivities for SME/LiTFSA and SME/LiTFSA/[P13][FSA].

1J11

新規有機イオン性柔粘性結晶を用いた蓄電デバイスの開発 (I) -リチウムイオン電池の作製-

○山口将平, 山田大雅, 竹岡裕子, 陸川政弘, 藤田正博 (上智大理工)

Development of rechargeable devices with organic ionic plastic crystals (I) -Fabrication of Li ion batteries-
Shohei Yamaguchi, Hiromasa Yamada, 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、イオン伝導性を示すことから新規フレキシブル固体電解質として期待される。これまで当研究室では種々のイオン構造からなる OIPC を合成し、イオン構造とイオン伝導度の関係を調査してきた^{1,2}。本研究では OIPC に Li 塩を添加し、それら複合体の諸特性評価を行った。さらに、イオン伝導性に優れた OIPC/Li 塩複合体を電解質として用いたリチウムイオン電池を作製し、充放電挙動を調査した。

2. 実験

(1) OIPC/Li 塩複合体の作製 *N*-Ethylpyrrolidine 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 正極(NMC)及び負極(グラファイト)活物質分散溶液を、それぞれ Al 及び Cu 集電箔上に塗布し、80°C で 1 時間減圧乾燥した。これらを 70°C、6 MPa で 1 時間プレスし、正極及び負極を作製した。[P22][FSA]/LiFSA(5 mol%) 複合体を Li 電極及び LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂(NMC)またはグラファイトで挟み、セルを作製した。NMC/Li セルにおける定電流充放電試験を充放電レート 0.1 C (32.0 μA cm⁻¹)、カットオフ電圧 3.0 - 4.6 V vs. Li/Li⁺で行った。Li/グラファイトセルにおける定電流充放電試験を充放電レート 0.1 C (113.2 μA cm⁻¹)、カットオフ電圧 0.005 - 3.0 V vs. Li/Li⁺で行った。測定温度は 60°C で行った。

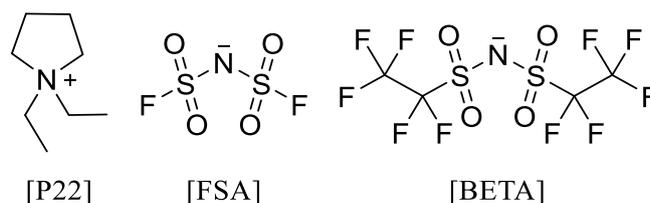


Fig. 1. Chemical structures of [P22]-based OIPCs with various anion species.

3. 結果および考察

Li/グラファイトセルの定電流充放電試験の結果を図 2 に示す。1st サイクルの充電過程において電圧は緩やかに低下した。1st サイクルの放電容量は 141 mA h g⁻¹であった。グラファイト表面において、電解質成分の不可逆反応が生じたものと推察される。2nd サイクル以降、約 0.3 V vs. Li/Li⁺において平坦域が観測された。放電容量は、サイクル数の増加に伴い増加した。5th サイクルの放電容量は 246 mA h g⁻¹であった。クーロン効率は 70%程度であった。一方、NMC/Li セルの定電流充放電試験の結果、1st サイクルにおける放電容量は 62.5 mA h g⁻¹であった。放電容量は、サイクル数の増加に伴い減少し、グラファイト/Li セルとは異なる挙動を示した。5th サイクルにおいて、放電容量は 50.3 mA h g⁻¹であった。クーロン効率は 70%程度であった。

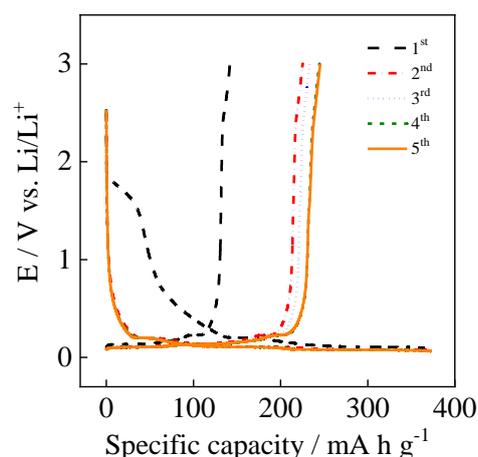


Fig. 2. Charge-discharge curves for Li | [P22][FSA]/LiFSA | graphite cell.

4. References

- 1) Yamada, H.; Miyachi, Y.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M. *Electrochim. Acta* **2019**, *303*, 293-298.
- 2) Yamaguchi, S.; Yamada, H.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M. *New. J. Chem.* **2019**, *43*, 4008-4012.

1J12

NMC-Graphite 二次電池特性向上のための FSI 系イオン液体電解液組成の検討

○松井由紀子, 石川正司 (関西大)

FSI ionic liquid electrolyte composition for the improvement of NMC-graphite rechargeable battery performance
Yukiko Matsui, Masashi Ishikawa (kansai Univ.,)

1. 目的

リチウムイオン二次電池 (LiB) の車搭載用や定置用電源のニーズ拡大により高エネルギー密度化と安全性が求められている。我々はこれまでに難燃性・難揮発性を示すイオン液体の中でも, bis(fluorosulfonyl)imide (FSI) で構成されたイオン液体を LiB 電池用電解液に用いて報告を行ってきた¹⁾。中でも graphite 負極/Li 金属における EMImFSI (EMIm⁺ = 1-ethyl-3-methylimidazolium)電解液の Li 塩の最適化の結果, レート試験, 0°C環境試験において Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI)塩は Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) 塩よりも高い容量維持率を示し, 塩濃度は低濃度よりも高濃度の方が良好であった²⁾。本研究では LiFSI 塩濃度をさらに濃厚化した EMImFSI 電解液を調製し, 電極は 4V 級正極材料 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}(NMC) と graphite 負極を組み合わせた LiB 電池にて各種充放電試験を行った結果を報告する。

2. 実験

電解液は LiFSI 塩を 1.5, 2.5 mol dm⁻³ 溶解させた EMImFSI を用いた。比較として一般有機溶媒である 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆/EC:DMC (1:1 v/v)を用いた。NMC に導電助剤(アセチレンブラック AB), 結着剤 PVdF を重量比 85:8:7 で混合してスラリーを作り, アルミ箔上に正極を作製した。負極は活物質として graphite, 導電助剤 2 種, PVdF を重量比 91:3:6 の割合で配合し Cu 箔上に作製した。まず NMC/Li, graphite/Li の 2 極式セルで単極それぞれの充放電特性を評価した。次に NMC/graphite のフルセルを構築し, 各種充放電特性を評価した。充電は C.C.-C.V.モード(C.V.は設定電流値の 1/10 まで充電), 放電は C.C.モード, 1.0/1.0 C-rate(=150 mAh g⁻¹), 電圧範囲は 3.0-4.5 V で行った。低温環境試験では 25°C で 10 cycle 作動後 0°C で 50 cycle 充放電試験を行った。

3. 結果および考察

273~333K 温度範囲における 1.5, 2.5 mol dm⁻³ LiFSI/EMImFSI および 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆/EC:DMC 電解液の粘度とアレニウスプロットを Fig.1 に示す。0°C (3.66 K⁻¹) での 1.5, 2.5 mol dm⁻³ LiFSI/EMImFSI, 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆/EC:DMC の粘度はそれぞれ 124.0, 286.0, 7.4 mPa s を示し, 2.5 mol dm⁻³ LiFSI/EMImFSI 電解液は 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆/EC:DMC 電解液に比べ約 39 倍の高粘度となった。0°C でのイオン伝導度はそれぞれ 0.29, 0.16, 0.60 mS cm⁻¹ を示し塩の高濃度化によって低伝導度となった。

Fig.2 (a)に NMC/graphite 2 極式セルの 0°C環境試験結果を示す。50 cycle 後の放電容量は 1.5, 2.5 mol dm⁻³ で 131, 152 mAh g⁻¹, 1.0 mol dm⁻³ LiPF₆/EC:DMC では 112 mAh g⁻¹の放電容量を示した。また(b)に 50 cycle 目の充放電曲線を示す。EMImFSI 系は電圧降下が起こらず, 充放電分極も EC:DMC より小さく抑制されているのが観察された。高濃度化した LiFSI/EMImFSI 電解液は, 低温環境による高粘度化と低伝導度化にも関わらず, 優れた放電容量とサイクル安定性を示し EMImFSI 電解液系セルの性能向上に寄与した。

参考文献

- 1) Y. Matsui *et al.*, *Electrochemistry*, 80, 10 (2012)
- 2) Y. Matsui *et al.*, *J. Power Sources*, 279, 766 (2015)

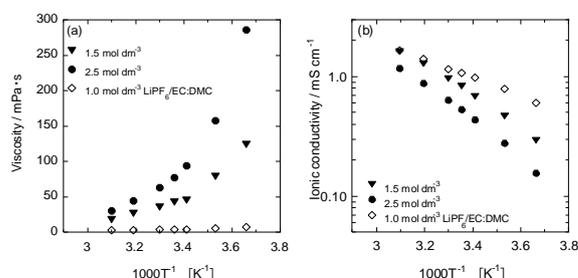


Fig.1. (a) Temperature dependence of the viscosity and (b) ionic conductivity of various electrolytes.

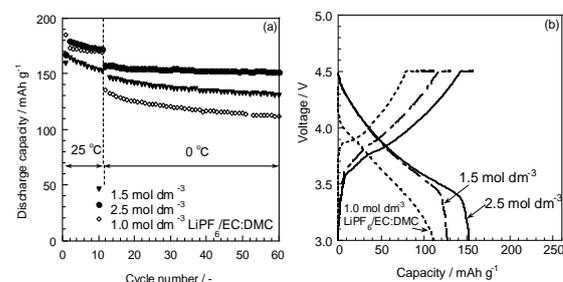


Fig.2. (a) Operation temperature dependences of discharge capacity of NMC/graphite cells with various electrolytes (b) charge-discharge curves of MNC/graphite cells after 50 cycles at 0°C.

S 6. 電池の新しい展開

固体電解質 全固体電池 (一般講演10)

座長:山田 博俊(長崎大学)

2019年9月5日(木) 14:00 ~ 15:00 J会場 (N-12)

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。

[1J13] 多分岐高分子を用いた Li電池用イオンゲルのゲル化メカニズムと電気化学特性

○松浦 沙樹¹、韓 智海¹、藤井 健太¹ (1. 山口大学大学院)

14:00 ~ 14:15

[1J14] 水系リチウム-空気電池用 NASICON型固体電解質 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.8-x}(\text{PO}_4)_3$ の電氣的機械的特性Fan Bai¹、森 大輔¹、田港 総¹、武田 保雄¹、○山本 治¹、南 浩成²、今西 誠之¹ (1. 三重大学、2. スズキ自動車)

14:15 ~ 14:30

[1J15] NaIをベースとしたゲスト Li⁺伝導の合成とイオン伝導特性○宮崎 怜雄奈¹、野田 泰斗²、日原 岳彦¹ (1. 名古屋工業大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院理学研究科)

14:30 ~ 14:45

[1J16] Flexible Composite Sheet Electrolyte for Li-metal Anode

○程 建鋒¹、木村 豪志¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹ (1. 首都大学東京)

14:45 ~ 15:00

1J13

多分岐高分子を用いた Li 電池用イオンゲルのゲル化メカニズムと電気化学特性

○松浦 沙樹、韓 智海、藤井 健太(山口大)

Gelation mechanism and electrochemical properties of TetraPEG ion gel electrolytes
Saki Matsuura, Jihae Han, and Kenta Fujii (Yamaguchi Univ.)

1. 目的

イオン液体(IL)を溶媒とする高分子ゲル電解質は、高いイオン伝導性、不揮発性、安全性を兼ね備えた蓄電デバイス用電解質として注目を集めている。一般的に、ある程度の機械的強度をもつ自立ゲルを合成するには高い高分子濃度(> 20 wt%)を必要とし、これはゲルの高分子網目構造が本質的に不均一であることに起因する。我々のグループではこれまで、極めて少ない高分子量 (~3 wt%) でも結合欠陥をほとんど含まない均一網目高分子ゲルに着目し、有機電解液および IL 電解液中で合成した均一網目ゲルを蓄電デバイス用ゲル電解質として応用する研究を進めてきた。^[1,2] 本研究では、IL の中でも特に優れた電気化学的安定性を示す四級ホスホニウム型 IL を溶媒とする IL 電解液中における4分岐ポリエチレングリコール (TetraPEG) のゲル化過程を反応速度論的に調べ、得られた均一網目ゲル電解質の力学特性および電気化学特性を評価した。

2. 実験

Triethylpentylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([P₂₂₂₅][TFSA])と LiTFSA 塩からなる IL 電解液 (Li 塩濃度: $c_{Li} = 0.6$ M) 中にマレイミド基およびチオール基を有する TetraPEG (TetraPEG-MA および TetraPEG-SH; $M_w = 20,000$) を溶解した2種の TetraPEG/IL 溶液を調製し、これらを室温下で等量混合することでゲル化を行った。このゲル化反応の時間依存性を紫外可視吸収スペクトルによりモニターし、反応速度論的に解析した。得られたゲル電解質に対して、引張試験、イオン伝導度測定、サイクリックボルタンメトリー (CV; 試験極: Cu, 参照極・対極: Li) を行い、電解質特性を総合的に評価した。

3. 結果および考察

TetraPEG-MA/IL および TetraPEG-SH/IL 電解液を混合するのみではゲル化反応は起こらなかった。そこで、この架橋反応 (Michael 付加反応) の触媒として働く中性塩基^[3] (1-ethylimidazole, 4.7×10^{-3} M) をを加えたところ、速やかに反応が進行し、自立したゲル電解質を得ることができた。吸収スペクトルの時間依存性を詳細に解析したところ、反応は TetraPEG 末端濃度の二次式 ($-d[-MA]/dt = k_{gel}[-MA][-SH]$) に従い、見かけの反応速度定数 k_{gel} を定量的に決定することができた。決定した k_{gel} を用いて架橋率 p を算出したところ、ゲル化完了時間 (14 h) では $p > 95\%$ を示し、IL 電解液中でも均一網目を形成することが示唆された。

TetraPEG ゲル電解質 (高分子濃度: 3 wt%) に対して引張試験を行ったところ、最大延伸倍率 3.9、破断応力 11 kPa を示し、均一網目ゲルに特徴的な靱性の高いゲルであることが分かった。この 3 wt% TetraPEG ゲルの電気化学特性を評価したところ、(1) ゲル化によるイオン伝導度の低下が見られず、その値は対応する IL 電解液とほぼ同程度であること (ゲル: 0.68 mS cm^{-1} , 298 K)、(2) 可逆的な Li の溶解析出反応が可能であり (Fig.1)、対応する IL 電解液系に比べてクーロン効率が改善されることが分かった (ゲル: 75%、電解液: 50%)。電極の界面抵抗も含めて、詳細は当日に議論する。

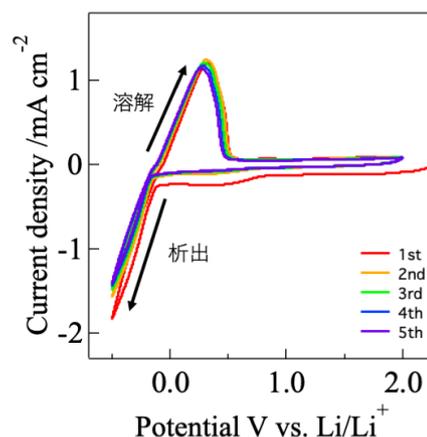
[1] Yoshitake et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 29984-29990 (2017).[2] Yoshitake et al., *Chem Lett.*, 48, 704-707 (2019).[3] Ishikawa et al., *Polymer*, 166, 38-43 (2019).

Fig.1 Cyclic voltammogram for the Cu electrode in the 3 wt% TetraPEG gel electrolyte containing 0.6 M LiTFSA in [P₂₂₂₅][TFSA]. Scan rate: 5 mV s⁻¹

電極の界面抵抗も含めて、詳細は当日に議論する。

1J14

Electrical and mechanical properties of water stable NASICON-type



Fan Bai¹, Osamu Yamamoto¹, Daisuke Mori¹, Sou Taminato¹, Yasuo Takeda¹, Hironari Minami², Nobuyuki Imanishi¹ (¹ Graduate School of Engineering, Mie University, ² Suzuki Motor Corporation)

1. Introduction

Water stable and high lithium-ion conductivity solid electrolytes have a potential application for the separator in aqueous lithium-air batteries as well as the electrolyte in all solid batteries. Herein we have systematically examined the electric and mechanical properties of water stable NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGTP-x) sintered at 900 °C ~ 1000 °C as a function of x at 0.25 – 0.55 to obtain the high lithium-ion conductivity solid electrolyte with excellent mechanical property.

2. Experimental

LAGTP-x was prepared by a modified two-step solid-state reaction methods similar to the previously paper [1]. Rietveld Refinement of XRD spectra were conducted using Bruker-attached TOPAS 4.2 software. The relative densities samples were estimated from the ratio of the densities observed from the weight and volume of the sintered body and those calculated from the lattice constants. The electrical conductivities with gold sputtered electrodes were measured using an impedance phase analyzer (Solartron 1260).

3. Results

LAGTP-x solid electrolyte exhibited nonlinear electric and mechanical performance to x value as shown in Table 1. The highest lithium-ion conductivity of 1.58×10^{-3} S/cm at 25 °C was observed in LAGTP-0.35 sintered at 950 °C, the conductivity of which is the highest in the NASICON-type lithium-ion conductivity solid electrolytes reported previously. The high conductivity could be explained by the high grain boundary conductivity of 6.58×10^{-3} S cm⁻¹ at 25 °C. Figure 1 shows the 3-point bending strength of LAGTP-x as a function of x. The 3-point bending strength of 110 N mm⁻² was recorded for LAGTP-0.35 with the highest lithium-ion conductivity

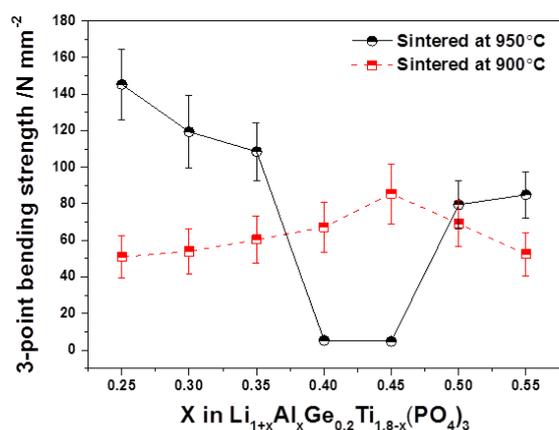


Fig. 1 3-point bending strength of LAGTP-x

Table 1 Lithium-ion conductivity of LAGTP-x at 25 °C and relative density

Sample	Conductivity (S/cm)			Relative density (%)
	Bulk	Grain boundary	Total	
LAGTP-x				
Sintered at 900 °C				
0.25	1.30×10^{-3}	6.70×10^{-4}	4.42×10^{-4}	86.9
0.30	1.22×10^{-3}	6.83×10^{-4}	4.39×10^{-4}	88.9
0.35	1.79×10^{-3}	1.70×10^{-3}	8.72×10^{-4}	89.5
0.40	1.54×10^{-3}	2.01×10^{-3}	8.74×10^{-4}	91.3
0.45	1.58×10^{-3}	2.35×10^{-3}	9.43×10^{-4}	92.8
0.50	8.92×10^{-4}	1.23×10^{-3}	5.18×10^{-4}	91.4
0.55	6.36×10^{-4}	3.48×10^{-4}	2.25×10^{-4}	87.6
Sintered at 950 °C				
0.25	1.44×10^{-3}	1.97×10^{-3}	8.32×10^{-4}	94.6
0.30	1.69×10^{-3}	2.37×10^{-3}	9.52×10^{-4}	94.7
0.35	2.09×10^{-3}	6.58×10^{-3}	1.58×10^{-3}	93.9
0.40	2.16×10^{-3}	7.34×10^{-5}	7.10×10^{-5}	89.3
0.45	9.08×10^{-4}	2.04×10^{-5}	2.00×10^{-5}	90.6
0.50	1.52×10^{-3}	2.51×10^{-3}	9.45×10^{-4}	92.9
0.55	1.20×10^{-3}	1.94×10^{-3}	7.41×10^{-4}	93.6

Reference

[1] P. Zhang P. et al. *J. Electrochem. Soc.* 162, A1265-1267 (2015). •

1J15

NaI をベースとしたゲスト Li⁺伝導体の合成とイオン伝導特性○宮崎怜雄¹, 野田泰斗², 日原岳彦¹ (名工大¹, 京大²)Fabrication of the guest Li⁺ ion conductors based on NaI and their ion conduction propertiesReona Miyazaki,¹ Yasuto Noda,² and Takehiko Hihara¹(Nagoya Institute of Technology¹, Kyoto Univ.,²)

1. 目的

一般に固体電解質は、可動イオンを含む化合物をベースとして合成される。これらは自身の結晶を構成するイオンが伝導することから、ホストイオン伝導体と言える。一方で我々は、化合物中にドーブされた“ゲストイオン”に着目して、新規固体電解質を合成している。これまでに NaI や KI などの Li フリー化合物が、LiBH₄ と固溶体を形成し、ゲスト Li⁺ 伝導体となることを報告した¹⁻³。特に NaI では、LiI を超える Li⁺ 伝導特性が観測されており、ホスト Li⁺ よりもゲスト Li⁺ の方が伝導に優れる場合があることを意味している²。しかしながら NaI-LiBH₄ 系固溶体では、XRD 測定の結果から未反応の LiBH₄ が示唆されている⁴。NaI は岩塩型構造であり、LiBH₄ はウルツ鉱型の結晶構造を有する⁵。したがって結晶構造の違いが、NaI-LiBH₄ 系の固溶体形成がスムーズに進行しない原因の一つと考えられる。今回は、岩塩型構造である NaI-NaBH₄ 系固溶体へ、同じく岩塩型の LiI をドーブすることで、NaI-NaBH₄-LiI 系の単相試料の作製を試みた。

2. 実験

試料作製や伝導度測定用のセル組みは、全て Ar 雰囲気グローブボックス中で行った。原料試薬は Aldrich 社より購入した。試料作製は、NaBH₄ ドープで NaI 中の BH₄⁻ 組成を制御した上で、LiI または LiBH₄ をドーブし、ゲスト Li⁺ を導入した。クロム鋼製のミリング容器(45 ml)と φ10 のボール 10 個を用い、5 時間、400 rpm でミリングすることで試料を作製した。また合成温度による未反応相の割合を調べるため、試料容器の温度を変化させながら同様の条件でミリングを行った。試料の結晶・微細構造は XRD、⁷Li MAS NMR 測定で評価した。MAS NMR 測定は、3.2mm の試料管に粉末を封入し、回転速度は 15 kHz とした。伝導度測定のため、粉末試料を 450 MPa で 30 秒間 1 軸プレスし、φ10、厚さ 1 mm 程度のペレットに成型した。伝導度測定は、SUS 電極を用いて、交流インピーダンス法により、30 °C から 150 °C の温度範囲で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、9NaI·LiBH₄ の ⁷Li MAS NMR スペクトルを点線で示している。観測される 3 つのピークは、NaI 中でヨウ素が 6 配位した Li、1 つ BH₄⁻ が配位した Li、および LiBH₄ 中の Li と帰属されている⁶。この結果は、NaI 中に Li⁺ が固溶する一方で、未反応の LiBH₄ が存在することを意味しており、過去の報告と一致する⁴。全て岩塩型の原料から作製した、9(15NaI·NaBH₄)·LiI の結果を実線で示している。いずれの試料でも Li⁺ の仕込み組成は 10 mol% であるが、第二相である LiBH₄ の割合が低減している。ここで原料に用いていない LiBH₄ が出現した理由は、LiI と NaI-NaBH₄ の間のアニオン交換反応が原因と考えている。アニオン交換反応を抑制しつつ、Li⁺ の固溶を促進させるために合成条件の検討を行ったので、詳細は当日発表する。

4. 参考文献

(1) R. Miyazaki, H. Maekawa and H. Takamura, *APL Materials*, **2** 056109 (2014). (2) R. Miyazaki, D. Kurihara and T. Hihara, *J. Solid State Electrochem.*, **20** 2759 (2016). (3) R. Miyazaki, I. Sakaguchi, K-M. Weitzel, T. Hihara, *Electrochimica Acta.*, **283** 1188-1194 (2018). (4) R. Miyazaki *et al.*, *MRS Advances.*, **20** 389 (2017). (5) J-Ph. Soulie *et al. J. Alloys. Compd.*, **346** 200-205 (2002). (6) 野田ら、第 42 回固体イオニクス討論会、3A-02 (2016)

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。

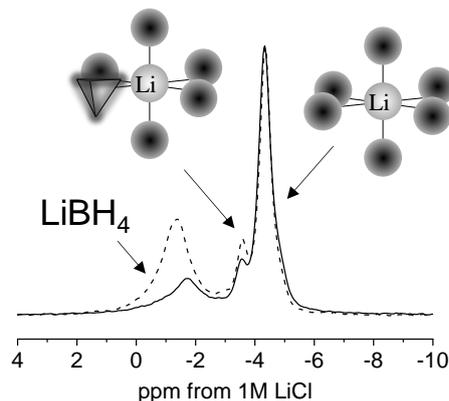


Fig. 1: ⁷Li MAS NMR spectra for 9NaI·LiBH₄ (dash line) and 9(15NaI·NaBH₄)·LiI (solid line).

1J16

Flexible Composite Sheet Electrolyte for Li-metal Anode

Eric Jianfeng Cheng, Takeshi Kimura, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura* (Tokyo Metropolitan University)

1. Introduction

The increasing demand for high energy density batteries has resulted in the renaissance of research interest in Li metal batteries. This is because metallic Li is the most attractive negative electrode with a high theoretical specific capacity of 3860 mA h g^{-1} and the lowest negative electrode potential of -3.04 V vs. standard hydrogen electrode. Replacing graphite (theoretical specific capacity: 372 mA h g^{-1}) with Li metal anodes is likely to improve the energy density of Li-ion technology. Ceramic solid electrolyte could not only physically stabilize the electrolyte-Li metal interface, but could also reduce the risk of fires and explosions from flammable organic liquid electrolytes. As a result, garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) has attracted tremendous interest as a promising solid-state electrolyte. Though numerous solid-state fast ion conductors have been discovered, few are stable against metallic Li. LLZO is one of the few solid-state fast ion conductors (about $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 25°C) that are compatible with Li metal¹. However, the high resistance of the solid electrolyte-electrode interface prevents the practical operation of all-solid Li metal batteries with LLZO electrolytes. In addition, high-temperature sintering for large scale production of thin and fragile ceramic electrolytes is impractical and the device integration of brittle ceramic electrolytes is also difficult.

One effective strategy to overcome these limitations of ceramic electrolytes is to integrate them into PEO polymer electrolytes, producing hybrid solid electrolytes with good flexibility. Here we report a new way to produce LLZO-based flexible sheet electrolytes. An Al-LLZO composite flexible sheet electrolyte was synthesized by doctor-blade casting and ionic liquid-impregnation. The process requires no high-temperature sintering and is suitable for industrial production.

2. Experimental Procedure

An Al-LLZO powder and an elastomeric binder were weighted into a plastic jar and were ball-mixed in toluene for 15 min at 2000 rpm in vacuum. The slurry was cast onto a PET substrate using a doctor blade. The as-cast tape was dried at 80°C for 8 h in vacuum. Circular sheet samples were punched from the dried sheet and were cold isostatically pressed (CIP) at 150 MPa for 5 min. The samples were then immersed in an equimolar Li(G4)FSI ionic liquid (IL) and the sample surface was dried with glass fiber papers in an Ar-filled glove box. The microstructure was observed by scanning electron microscopy (SEM). The conductivity was measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at room temperature. Charge and discharge performance of a LiCoO₂ (LCO)/LLZO sheet/Li foil full cell was tested at 60°C .

3. Results and Discussion

A flexible Al-LLZO sheet electrolyte ($75 \mu\text{m}$ thick) was synthesized by tape casting and IL-impregnation. No high-temperature sintering was involved. The ceramic-based electrolyte is highly flexible and shows a high ionic conductivity around $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 25°C (Fig 1). The non-volatile solvated IL, equimolar Li(G4)FSI, that was impregnated in the composite sheet electrolyte (about 10 wt%), connected the Al-LLZO particles, forming an efficient Li-ion pathway, and also reduced the solid electrolyte-electrode interfacial resistance effectively. A LCO/sheet Al-LLZO/Li full cell delivered a discharge capacity of about 110 mA h g^{-1} at 0.1 C and 60°C within the voltage range of 2.5-4.2 V. This result demonstrated the potential of the composite flexible sheet electrolyte for Li metal batteries. The synthesis of the composite flexible electrolyte is simple, and suitable for industrial production. We believe this work would benefit the practical design of Li metal batteries.

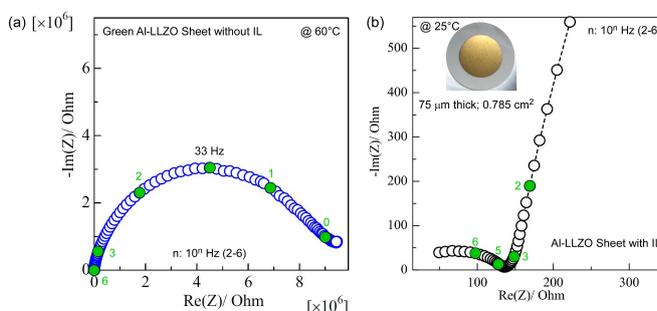


Fig. 1 EIS spectra of the flexible Al-LLZO sheet electrolytes. (a) as-cast green Al-LLZO sheet, (b) IL-impregnated composite Al-LLZO sheet

(1) M. Kotobuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.* **11**, 157 (2010).

Acknowledgement

Research and Development Program—Specially Promoted Research for Innovative Next Generation Batteries—(ALCA-SPRING) from Japan Science and Technology Agency (JST).

S 6. 電池の新しい展開

固体電解質 全固体電池（一般講演11）

座長:入山 恭寿(名古屋大学)

2019年9月5日(木) 15:00 ~ 16:00 J会場 (N-12)

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。

[1J17] Li-Sr-Ta-Zr系ペロブスカイト型固体電解質の高導電率化○高野 俊¹、鈴木 渉平²、岡本 直之¹ (1. 日立金属株式会社、2. 株式会社日立製作所)

15:00 ~ 15:15

[1J18] 水溶液系イオン交換法による Li_4SnS_4 固体電解質の合成と全固体電池への応用○小久保 拓実¹、松田 麗子¹、Nguyen Huu Huy Phuc¹、引間 和浩¹、武藤 浩行¹、松田 厚範¹ (1. 豊橋技術科学大学)

15:15 ~ 15:30

[1J19] リチウムイオン伝導性硫化物系固体電解質を用いたシリコン溶射膜の負極材料特性評価○中川 十志¹、町田 信也¹ (1. 甲南大学)

15:30 ~ 15:45

[1J20] X線 CT計測に基づく全固体電池内応力分布解析○兒玉 学¹、植村 豪¹、幸 琢寛²、平井 秀一郎¹ (1. 東京工業大学、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

15:45 ~ 16:00

1J17

Li-Sr-Ta-Zr 系ペロブスカイト型固体電解質の高導電率化

○高野 俊, 鈴木 渉平, 岡本直之 (日立金属株式会社)

Improvement in Conductivity of Perovskite-type Li-Sr-Ta-Zr Solid Electrolyte
Shun Takano, Shohei Suzuki, and Naoyuki Okamoto (Hitachi Metals, Ltd.)

1. 目的

安全で高耐熱、高入出力密度を持つ次世代型の二次電池として、発火性の有機電解液を不燃性の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が注目されている。特にペロブスカイト型 (ABO_3) の固体電解質は、 $Li_{3-x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLT) において高いバルク導電率 1×10^{-3} S/cm を示すことが報告されており¹、近年注目を集めている。しかし LLT は 1.6~1.8 V 以下の電位で還元する²ため、 $LiTi_5O_{12}$ などの負極と直接組み合わせることは困難である。当社が着目したペロブスカイト型固体電解質である $Li_{3/8}Sr_{7/16}Ta_{3/4}Zr_{1/4}O_3$ (LSTZ) は、LLT よりも広い電位窓を持つことが報告されている^{3,4}が、元素置換などによる高導電率化の検討は行われておらず、導電率の格子定数依存性も明らかにされていない。本発表では、LSTZ における導電率の格子定数依存性を明らかにすることを目的とした研究結果を報告する。

2. 実験

LSTZ 焼結体は Li_2CO_3 , $SrCO_3$, Ta_2O_5 , ZrO_2 , Al_2O_3 , $La(OH)_3$, Ga_2O_3 , $CaCO_3$ を出発原料として組成式 $Li_{3/8}Sr_{7/16-x}A_xTa_{3/4+z}Zr_{1/4-y-2z}Al_zB_yO_3$ ($A = Ca, La, B = Ga$) となるように秤量・混合した後に、仮焼成・粉砕・成型・本焼成を経る固相反応法により作製した。組成式はキャリア濃度が最大となり、チャージバランスが保たれ、B サイトの原子数の合計が 1 となる様に決定した。結晶相の同定と格子定数の解析には X 線回折 (XRD) を用いた。導電率測定には交流インピーダンス法を用い、100 kHz における抵抗値からバルク導電率を算出した。

3. 結果および考察

Fig.1 に (a) LSTZ-Al, Ca ($A = Ca, x = 0 \sim 0.05, z = 0.01$) と、(b) LSTZ-Al, La, Ga ($A = La, B = Ga, x = y = 0 \sim 0.02, z = 0.01$) 焼結体の XRD 回折パターンを示す。すべてのピークが立方晶のペロブスカイト相に帰属しており、異相なく目的のペロブスカイト構造を得ることができた。Fig.2 に LSTZ-Al, Ca, LSTZ-Al, La, Ga 焼結体におけるバルク導電率の格子定数依存性を示す。格子定数の低減に伴ってバルク導電率は向上し、Ca を 1 mol% 置換した組成 ($x = 0.01$) と La, Ga を 2 mol% 置換した組成 ($x = y = 0.02$) において、それぞれバルク導電率 4.3×10^{-4} S/cm と 3.9×10^{-4} S/cm を得た。さらに Li-Sr-Ta-Zr のバルク導電率は、置換元素によらず同一の格子定数依存性を示しており、格子定数 $a = 3.98 \sim 3.99$ Å で極大値を持つことを見出した。

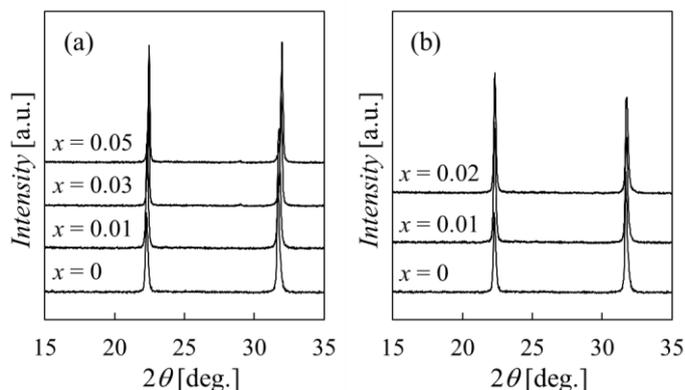
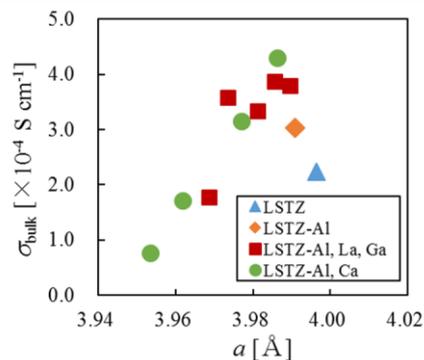


Fig.1 XRD pattern of (a) LSTZ-Al, Ca and (b) LSTZ-Al, La, Ga

Fig.2 Lattice constant (a) dependence of bulk conductivity (σ_{bulk}) of Li-Sr-Ta-Zr

- (1) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, and T. Nakamura, *Solid State Commun.* **86** 689-693 (1993)
- (2) M. Kingler, W. F. Chu, and W. Weppner, *Ionics* **3** 289-291 (1997)
- (3) C.H. Chen, S. Xie, E. Sperling, A.S. Yang, G. Henriksen, and K. Amine, *Solid State Ionics*, **167** 263-272 (2004)
- (4) R. Inada, K. Kimura, K. Kusakabe, T. Tojo, and Y. Sakurai, *Solid State Ionics* **261** 95-99 (2014)

1J18

水溶液系イオン交換法による Li_4SnS_4 固体電解質の合成と全固体電池への応用

○小久保拓実, 松田麗子, Nguyen Huu Huy Phuc, 引間和浩, 武藤浩行, 松田厚範 (豊橋技術科学大学)

Synthesis of Li_4SnS_4 solid electrolyte by aqueous ion-exchange method and application in all-solid-battery
 Takumi Kokubo, Reiko Matsuda, Nguyen Huu Huy Phuc, Kazuhiro Hikima, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda
 (Toyohashi University of Technology)

1. 目的

現在、高信頼かつ高エネルギー密度を有する全固体 Li イオン二次電池の研究が広く行われている。全固体電池の実用化には、高い Li イオン伝導性を有する固体電解質の開発と共に、安定したイオン輸送のための固体電解質と活物質間の良好な界面形成も必要不可欠である。最も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い Li イオン伝導性と高い加工性を示すが、大気下で不安定であることが知られている。近年、硫化物系固体電解質でありながら大気安定性を示す Li_4SnS_4 固体電解質を固相法によって調製可能であることが報告された^[1,2]。一方で当研究室は、全プロセスを水溶液中で行う新規調製方法として、水溶液系イオン交換法による Li_4SnS_4 および $\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-Li}_3\text{SbS}_4$ 系固体電解質の調製および電気化学的特性を報告をした^[3,4]。本研究では、水溶液系イオン交換法により調製した Li_4SnS_4 固体電解質の特性評価を行い、全固体 Li イオン二次電池への応用を試みた。

2. 実験

出発材料である 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通じることで Na イオンを Li イオンに交換して Li_4SnS_4 溶液を調製し、凍結乾燥および真空下で熱処理することで Li_4SnS_4 固体電解質を作製した。X 線回折(XRD)、交流インピーダンス測定などにより固体電解質の特性評価を行った。

正極複合体の作製では、正極活物質である TiS_2 と Li_4SnS_4 固体電解質を所定の重量比となるように秤量し、イオン交換水中で混合した。その後、凍結乾燥と熱処理を行い正極複合体を作製した。得られた正極複合体を用いて全固体電池を試作し、特性評価を行った。

3. 結果および考察

調製した試料の XRD 測定結果より、イオン交換後は交換前駆体である Na_4SnS_4 のピークが消失し、新しく Li_4SnS_4 結晶相が認められた。このことから、イオン交換法により Li_4SnS_4 固体電解質が調製可能であることが実証された。また、そのときの導電率温度依存性を測定した結果を Fig.1 に示す。得られた Li_4SnS_4 固体電解質は室温で $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高い導電率を示した。

作製した正極複合体を SEM-EDX で観察した結果、正極活物質に固体電解質が複合化されていることが確認できた。また、その正極複合体を用いた全固体電池の初回充放電曲線を Fig.2 に示す。初回放電容量において理論容量と同等の約 239 mAh g^{-1} を示した。これは、液相中で複合化することで良好な伝導パスが形成できたためであると推察される。より詳細な評価および分析を行った内容は当日報告する。

【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)により実施された。

[1] Choi, Park et al., *ChemSusChem*, **10**, [12] 2605-26611 (2017).

[2] Kanazawa et al., *Inorg. Chem.* **57** [16] 9925-9930 (2018).

[3] Kokubo et al., 電気化学会第 85 回大会, PBT-04(2018).

[4] Kokubo et al 電気化学会秋季大会, 2F14(2018).

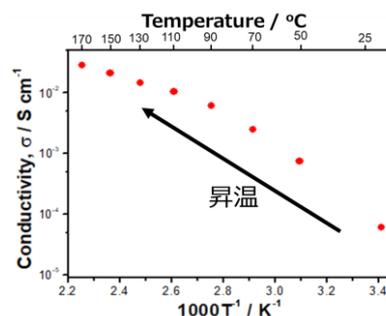


Fig.1 Temperature dependence of ionic conductivity of Li_4SnS_4 obtained by ion-exchange and drying at 240°C .

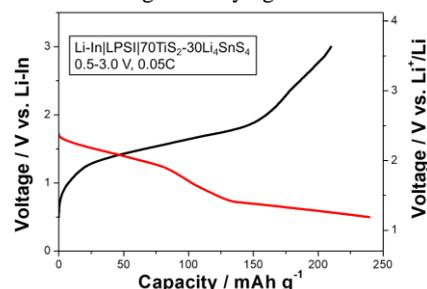


Fig.2 Charge-Discharge curves of the all-solid-state battery composed of the $\text{TiS}_2\text{-Li}_4\text{SnS}_4$ composite cathode.

1J19

リチウムイオン伝導性硫化物系固体電解質を用いたシリコン溶射膜の負極材料特性評価

○中川十志¹, 町田信也¹ (甲南大¹)

Negative electrode properties of Si films prepared by a plasma spraying method for all-solid-state-batteries with a sulfide-based solid electrolyte

Toshi Nakagawa,¹ Nobuya Machida,¹ (Konan Univ.)

1. 目的

近年、電気自動車や大型蓄電システムの普及に伴いリチウムイオン電池のさらなる高容量化が課題となっており、高容量負極材料としてシリコン系負極材料が注目されている。一般に電解質溶液を用いたリチウムイオン電池の負極材料としてシリコン系材料を用いた場合、充放電サイクルに伴う電気化学容量の低下が著しく、解決すべき課題となっている。一方、硫化物系固体電解質を用いた全固体電池におけるシリコン負極の特性は不明な部分が多い。本研究ではシリコンをニッケル基板へと溶射した溶射 Si 電極を試作し、その電気化学特性について検討した。溶射法を用いることで、集電体である基板との密着性を高めることが可能である。また得られたシリコン溶射膜の表面は数 μm 程度凹凸があるため、ロールプレス処理を施し、より均一な膜とすることを試み、これが電気化学的特性に与える影響について検討した。

2. 実験

粗面化処理をしたニッケル箔上に Si 溶射膜を形成した。この Si 溶射膜を $\phi 9\text{ mm}$ に打ち抜き、その電気化学的評価に用いた。全固体型試験セルには、固体電解質として硫化物系非晶質体である a-40LiI · 60Li₃PS₄ (mol%) を、対極には Li-In 合金を用いた。セル構成は、Si 溶射膜 | a-40LiI · 60Li₃PS₄ | In-Li とし、電流密度 0.1 mAcm⁻²、定電流条件で試験を行っている。初回の Li⁺ イオンの挿入において、2000 mAhg⁻¹ の容量まで Li⁺ を挿入し、このときの到達電圧を 2 回目以降のサイクルでの下限打ち切り電圧とした。上限打ち切り電圧は In-Li 電極に対して 1.0 V である。さらにこの Si 溶射膜について、ロールプレス処理を施した試料についても、同様に電気化学的特性を評価した。

3. 結果および考察

ロールプレス処理前の断面 SEM 像を Fig. 1 に示す。比較のためにロールプレスを施した電極断面についても併せて示している。溶射法により作製した Si 厚膜の膜表面には、凹凸が見られ、膜厚が不均一となっている。これに対して、ロールプレス処理を施すことで溶射膜表面の均一性が向上していることがわかる。また、基板に用いた Ni 箔は表面を粗面化したものを用いているが、その粗面化されたくぼみにも Si が埋め込まれており、溶射膜の密着性が高いことがわかった。ロールプレス処理前の膜厚は約 20 μm であることに対し、ロールプレス処理後は約 15 μm に減少していた。これにより、ロールプレス処理を行うことでシリコン塗布膜表面が均一になるとともに、緻密となり、集電体との密着性が向上することがわかった。

シリコン溶射膜を用いた試験電池について、その充放電容量のサイクル依存性を Fig. 2 に示す。ロールプレス処理を施していない Si 膜 (図中、▲印) では、2 回目以降のサイクルで約 1400 mAhg⁻¹ の容量を示し、約 10 サイクル目以降で徐々に電気化学容量が低下しはじめた。一方、ロールプレス処理を施した (■印) では、2 回目以降のサイクルで電気化学容量はほとんど変化せず、20 回程度の充放電サイクルにおいては、容量劣化がほとんどないことがわかる。このようにロールプレス処理を施した Si 溶射膜は、硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池用負極として有望であると考えられる。

この成果の一部は、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)の委託業務(SOLiD-EV)の結果得られたものです。

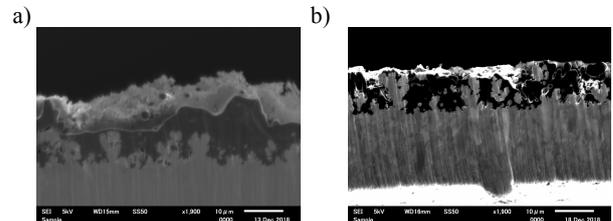


Fig 1. SEM images of the cross-sections of the Si films, (a) before roll-press and (b) after roll-press.

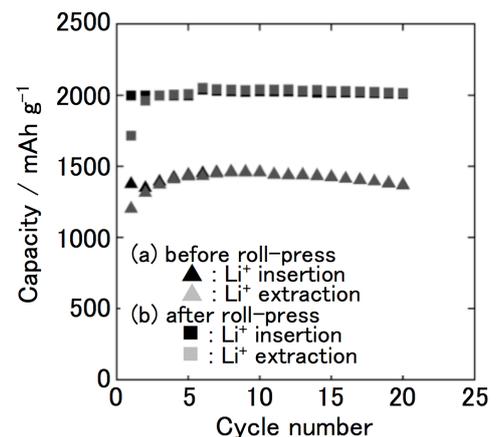


Fig 2. Cycle number dependences of the charge-discharge capacities: (a) before roll-press (▲) and (b) after roll-press (■).

1J20

X線CT計測に基づく全固体電池内応力分布解析

○兒玉 学¹, 植村 豪¹, 幸 琢寛², 平井 秀一郎¹ (東工大¹, LIBTEC²)

X-ray CT Imaging Based Internal Stress Calculation of All Solid State Lithium-ion Battery
 Manabu Kodama,¹ Suguru Uemura,¹ Takuhiro Miyuki,² and Shuichiro Hirai¹ (Tokyo-tech.,¹ LIBTEC²)

1. 目的

硫化物系固体電解質を用いた全固体電池は充放電特性の改善手段として、加圧による固体電解質間ならびに固体電解質-活物質間接触性向上が行われる。全固体電池の電極層はヤング率の異なる複数の材料により構成されることから、加圧時の内部応力の不均一が想定され、応力分布は電池性能と相関があると考えられる。そこで本研究では加圧時の内部応力分布を明らかにすることを目的として、正極層ならびに負極層を対象にX線CT撮影により内部構造・部材分布計測とその結果を元にした有限要素法による内部応力分布解析を実施した。

2. 計測・解析手法

硫化物系全固体電池の正極層ならびに負極層を対象としたX線CT撮影を実施し、その3次元構造・部材分布を取得した。固体電解質(SE)には三井金属鉱業製アルジロダイト型硫化物系固体電解質を、正極活物質は北京当升製 NCM523 を、負極活物質には三菱ケミカル製天然黒鉛を使用した。高コントラストかつ高S/N比のCT像を既報⁽¹⁾の撮影条件により取得した。撮影された3次元像について、X線吸収率ならびに断面SEMにより取得した活物質粒子形状情報を用いて、部材識別を行い、イメージベース構造解析ソフトウェアVoxelconのGPUを用いたボクセル有限要素法による静応力解析を行った。底面を完全拘束、側面を厚さ方向以外の5軸を拘束させ、上面を微量厚さ方向に変位させた際の内部応力を算出した。正極活物質、負極活物質、SEのヤング率はそれぞれ200GPa, 4.6GPa, 20GPaとし、ポアソン比は0.3とした。

3. 結果および考察

各部材の圧縮状態の指標として、最小主応力(小さいほど応力大)により応力場を評価した。Fig.1に正極層(Fig.1(a))ならびに負極層(Fig.1(b))に於ける各部材毎の最小主応力の確率密度関数と3次元分布を示す。ここで確率密度分布は3次元応力分布において、各最小主応力に該当するボクセル数をカウントすることにより求めた。正極層では活物質と比較してSEの応力の絶対値が小さく、一方で負極では活物質と比較してSEの応力の絶対値が大きい。これは各々の電極中の高ヤング率の部材により電極の力学的な構造が形成され、正極ではそれが正極活物質により、負極ではSEにより力学的な構造が形成されるからである。SEのイオン伝導率は圧力の増加に伴い増加することから、曲路率や体積分率が同一の場合、正極と比較して負極ではSEによるイオン輸送能力が高くなると考えられる。

謝辞

本研究はNEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第2期)(SOLiD-EV)」の委託受け実施されました。ボクセル有限要素解析には株式会社くいんと様にご協力いただきました。関係各位に深く感謝いたします。

(1) 兒玉学, 植村豪, 幸琢寛, 平井秀一郎, 電気化学会大86回大会, 3P18 (2019)

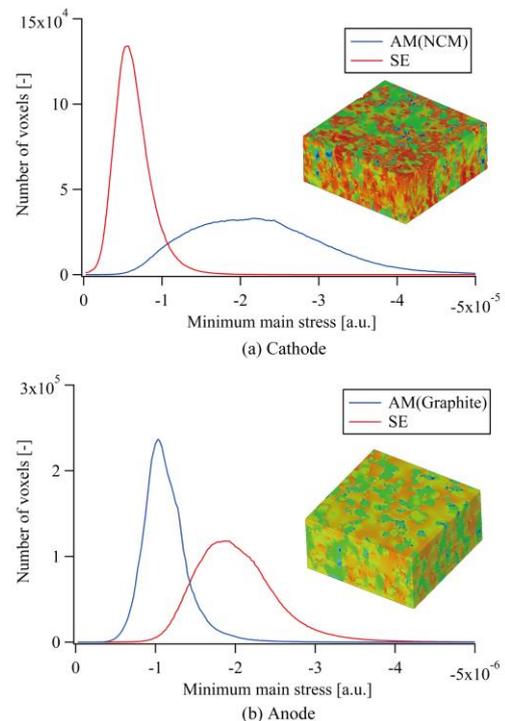


Fig.1 Probability density functions of minimum main stress in (a)Cathode and (b)Anode

S 6. 電池の新しい展開

固体電解質 全固体電池（一般講演12）

座長:森 大輔(三重大学)

2019年9月5日(木) 16:00 ~ 17:00 J会場 (N-12)

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。

[1J21] ガーネット型固体電解質の表面と金属リチウムの濡れ性向上○山田 博俊¹、伊藤 知子¹、Amardeep Amardeep¹ (1. 長崎大学)

16:00 ~ 16:15

[1J22] $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ の短絡に及ぼす温度と圧力の影響○本山 宗主¹、北川 瑞貴¹、山本 貴之¹、入山 恭寿¹ (1. 名古屋大学)

16:15 ~ 16:30

[1J23] エアロゾルデポジション法を用いた” Li-free”全固体電池の作製とその充放電特性○藤井 智紀¹、坂倉 美雪¹、鈴木 康広¹、藤井 泰久²、山本 貴之¹、本山 宗主¹、入山 恭寿¹ (1. 名古屋大学、2. KRI (株))

16:30 ~ 16:45

[1J24] 電極／固体電解質界面におけるリチウム濃度のその場測定○山本 貴之¹、土屋 文²、平田 泰章¹、大西 純慈¹、森田 健治³、本山 宗主¹、入山 恭寿¹ (1. 名古屋大学、2. 名城大学、3. 名古屋産業科学研究所)

16:45 ~ 17:00

1J21

ガーネット型固体電解質の表面と金属リチウムの濡れ性向上

○山田 博俊¹, 伊藤 知子¹, Amardeep¹ (長崎大¹)Surface Chemistry of Garnet-type Solid Electrolytes and Wettability of Lithium
Hirotooshi Yamada,¹ Tomoko Ito,¹ and Amardeep¹ (Nagasaki Univ.¹)

1. 目的

ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導体は、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 近くのイオン導電率と、金属リチウムに対する安定性から、金属リチウムを負極にした全固体二次電池への応用が期待されている。しかし、金属リチウムに対する濡れ性が悪く、電荷移動抵抗が大きくなることが知られている。濡れ性を向上させるため、Au, Si, Al_2O_3 など、様々な界面層の挿入が試みられている⁽¹⁾。一方で、金属リチウム電極は充電（析出）時に固体電解質内部に成長し、短絡を生じることが知られている。濡れ性の向上は、耐短絡性の向上に寄与するが、短絡が生じる臨界電流密度は 0.6 mA cm^{-2} 程度と十分ではない⁽²⁾。近年、Sharafi らは、ガーネット型固体電解質の表面を湿式研磨し、熱処理することで、濡れ性が向上することを報告した⁽³⁾。固体電解質表面の炭酸リチウムの存在が濡れ性を低下させていることを示した。我々も異なるアプローチで、表面の炭酸リチウム相を除去することで非常に良好な濡れ性を示すことを明らかにした。表面分析の結果および、電荷移動抵抗および耐短絡性の変化について、報告する。

2. 実験

ガーネット型固体電解質は、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZT)の組成の粉末を固相法により合成し、通電焼結により緻密なペレットを得た⁽²⁾。表面を#1000 程度の研磨紙にて研磨した後、酸素気流中で $500\sim 800^\circ\text{C}$ にて熱処理した。大気非曝露のまま、グローブボックス内に搬送し、再度 #1000 程度で磨いた後、リチウム融液に浸してペレット両面に金属リチウム電極を形成した。ステンレス製の気密セルに封入し、電気化学測定を行った。電荷移動抵抗は、交流インピーダンス測定 ($1 \text{ M} \sim 0.1 \text{ Hz}$) から求めた。耐短絡性は、直流分極法により評価した。電気化学測定はすべて 25°C で行った。

また、表面状態の分析は、X線高電子分光 (XPS) により行った。電気化学測定後のセルをグローブボックス内で分解し、リチウム電極を除去したペレットを大気非曝露の搬送容器に入れ、XPS 装置に搬送して分析した。

3. 結果および考察

700°C で酸素アニールしたペレット表面に Li を融着させて形成した Li 電極の画像を、Figure 1 に示す。Li は研磨したペレット表面にのみ良好に濡れ広がっている様子が分かる。電荷移動抵抗は、 $10 \Omega \text{ cm}^2$ 以下と低かった。

Figure 2 は直流分極による、耐短絡試験の結果を示す。電流密度が 0.8 mA cm^{-2} までは、セル電圧は電流密度に対応して変化しており、可逆な溶解・析出が進行していることが分かる。 1.0 mA cm^{-2} では、セル電圧が急低下しており、短絡が示唆された。これより臨界電流密度は 1.0 mA cm^{-2} と従来の報告よりも高い結果が得られた。

熱処理温度の影響や、表面分析の結果は、講演時に報告する。



Figure 1. Digital camera images of a Li electrode on a garnet-type solid electrolyte pellet.

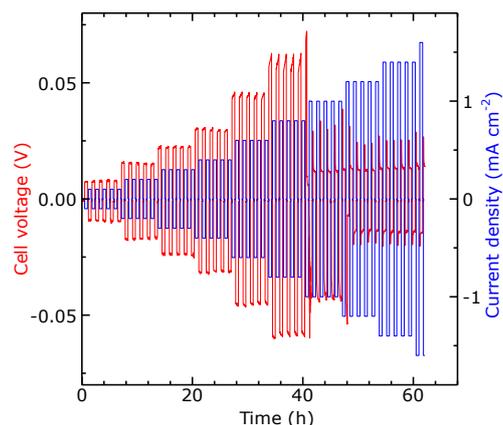


Figure 2. Cell voltage curves during a Li stripping/plating test.

(1) X. Han, et al., *Nature Mater.* **16**, 572 (2017).

(2) R.H. Basappa, et al., *J. Power Sources* **363**, 145 (2017).

(3) A. Sharafi, et al., *Chem. Mater.* **29**, 7961 (2017).

1J22

Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂の短絡に及ぼす温度と圧力の影響

○本山宗主, 北川瑞貴, 山本貴之, 入山恭寿 (名大)

Effects of Temperature and Pressure on Short Circuiting of Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂
Munekazu Motoyama, Mizuki Kitagawa, Takayuki Yamamoto, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)**1. 目的**

Li 硫黄電池, Li 空気電池, 全固体型 Li 電池など, Li 金属負極を利用した革新型蓄電池の開発が期待されている. Li 金属負極側に無機固体電解質を配した電池構造は, 全固体型 Li 電池だけでなく, Li 硫黄電池や Li 空気電池でも検討されており, 無機固体電解質上における Li の析出溶解反応の制御は, 革新型蓄電池の開発に向け必須課題であると考えられる. 立方晶 Li₇La₃Zr₂O₁₂ (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無機固体電解質である. しかし, LLZ 上で Li の析出溶解反応を繰り返すと, LLZ が短絡する現象が報告されている. そのため, 短絡を引き起こす因子の解明が求められている. 本研究では, LLZ の短絡機構の理解を目的とし, 異なる温度・圧力条件下で, LLZ の短絡実験を行なった.

2. 実験

電解質には 0.5 mm の厚みを持つ 1.0 cm 四方の Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂ (LLZT) 板を用いた. LLZT の表面は, グローブボックス中で 400 番の研磨紙を用いて研磨した. その後, すぐに LLZT の両面に Li を真空蒸着した. Li 作用極は, 直径を 2.0 mm もしくは 3.0 mm とし, 蒸着膜の厚みを 2 μm とした. 裏面の対極側には, 約 20 μm の厚みの Li 膜を蒸着した. 最終的に Li/LLZT/Li セルを Li 箔で挟み, 対称セルを作製した. 作製したセルは測定中, 150 kPa から 1 MPa の範囲の圧力で加圧した. 測定温度は, 25 °C から 100 °C の範囲で制御した. 作用極側に, 一定の電流密度で 200 nm の厚みの Li を析出させた. 測定が終了するまで短絡が起こらなかった場合には, セルを 175 °C で 3 時間加熱し, 電流密度を 50 μA cm⁻² だけ増大させ, 同様の実験を繰り返した. 測定はすべて乾燥 Ar を充填したグローブボックス内 (露点 < -70 °C) で行った.

3. 結果および考察

Fig. 1 に, 25 °C, 150 kPa の条件で, 各電流密度のもと, 200 nm の厚みの Li を析出させたときの電圧の時間変化を示す. 電流密度は, 50 μA cm⁻² から 50 μA cm⁻² ずつ増加させた. 電流密度の増加とともに, 電圧の値が増加した. 電流密度が 400 μA cm⁻² よりも小さい場合には, 電圧は概ね一定の値を示した. さらに電流密度を増加させたところ, 測定中, 次第に電圧の上昇が認められ, 1350 μA cm⁻² のとき, セルが短絡した. また, 電圧が急落し始めてから 0 V に達するまで, 約 5 秒要していることがわかった. 短絡の原因が, LLZT 内の Li の成長によるものとするれば, この時間は, Li が LLZT 内を成長し, 対極と接触するまでの時間を意味すると考えられる. 別の対称セルを作製し, 同様の実験を行なったところ, 25 °C, 150 kPa では, すべて 1.2~1.5 mA cm⁻² の電流密度で短絡した. なお, 電圧の値は, 短絡が起こる直前に最大値を示すわけではないことも明らかとなった. そのため, 電圧の絶対値が短絡を招く直接的な原因であるとは考えにくい. 次に, 温度を 100 °C に上げ, 同様の実験を行なったところ, 1.7 mA cm⁻² でも短絡が起こらなかった. LLZT は電流密度が特定の値に達すると短絡する傾向があり, その臨界値は温度の上昇にともない増大すると考えられる.

謝辞: LLZ(Ta0.4)の提供には(株)豊島製作所に協力を賜りました. 深く感謝いたします.

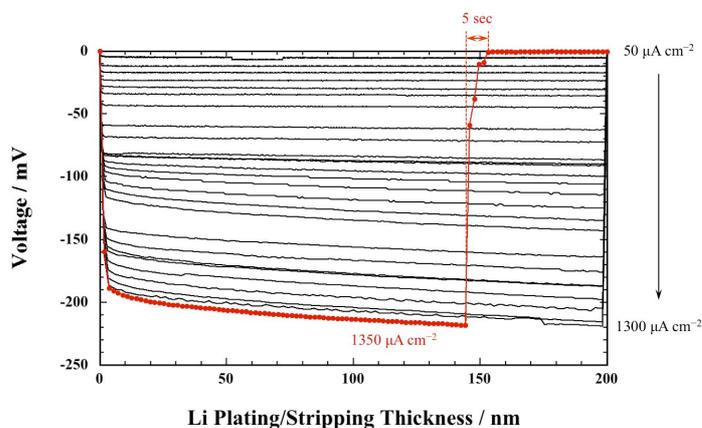


Figure 1. Voltage transient during Li plating at 50 to 1350 μA cm⁻² with a Li/LLZT/Li cell (25 °C, 150 kPa).

1J23

エアロゾルデポジション法を用いた“Li-free”全固体電池の作製とその充放電特性

○藤井智紀¹, 坂倉美雪¹, 鈴木康広¹, 藤井泰久², 山本貴之¹, 本山宗主¹, 入山恭寿¹
(大院工¹, KRI (株)²)

A Li-free inverted-stack all-solid-state thin film battery using crystalline cathode material

Tomoki Fujii,¹ Miyuki Sakakura,¹ Yasuhiro Suzuki,¹ Yasuhisa Fujii,² Takayuki Yamamoto,¹ Munekazu Motoyama,¹ and Yasutoshi Iriyama¹ (Nagoya Univ.,¹ KRI, Inc.²)

1. 目的

IoTの電源として小型で高エネルギー密度な酸化物薄膜全固体Li電池(薄膜電池)が期待されている。一般に薄膜電池は基板/正極(LiCoO₂: LCO)/固体電解質(リン酸リチウムオキシナイトライド(LiPON)/Li金属の積層構造を備えるが、Li金属の代わりに金属集電膜(Cu等)を成膜し、LiPON/Cu界面にLi金属を充電過程で電析して負極とする“Li-free”薄膜電池が報告されている。電析した金属Liは微量の水や酸素とも容易に反応して失活するため、集電膜の上に更にLiPONを保護膜に被覆する手法が提案されている¹⁾。これに対し、上記の積層構造を逆転させて基板/集電膜/LiPON/正極の逆積層構造の“Li-free”薄膜電池も提案されている²⁾。逆積層構造の場合、電析したLiが固体電解質であるLiPONで保護されるため、保護層を別途形成しなくても安定した充放電反応が起こる。しかし、LiPONは250°C以上で結晶化してイオン伝導率が低下するため、LiPONの上に成膜出来る正極はアモルファスLi-V-Oのような非晶質材料に限られ、作動電位も2.5V程度であった²⁾。そこで本研究は、常温でセラミックス膜を成膜できるエアロゾルデポジション法(AD法)に着目し、高結晶性のLCOをアモルファスのLiPON膜の上に常温成膜することで、4Vで作動する逆積層“Li-free”薄膜電池を作製し、その充放電特性を評価した³⁾。

2. 実験

AD法の出発粒子には、粒径2μmのLCO粒子を使用した。ステンレス板(SUS)或いは酸化膜を備えたSiウエハーの基板の上にPt(30nm)、LiPON(~7μm)をRFスパッタリング法で順次成膜した試料の上に、LCO粒子をArガスを用いて噴射し、LCO膜を成膜した。成膜の際に基板は加熱していない。作製したLCO膜上にAu膜(200nm)を集電膜として成膜し、基板/Pt/LiPON/LCO/Auの積層体を作製した。

作製したLCO膜の結晶性はXRD、ラマン分光法を用いて調べた。また、SUS基板上に形成した積層体の充放電測定(CCCV)をグローブボックス内において25°Cで行った。充電は5μA cm⁻²、放電は1-50μA cm⁻²の電流密度で行った。

3. 結果および考察

作製したSi/Pt/LiPON/LCO/Au積層体の断面SEM像をFig. 1に示す。厚さ7.4μmのLiPON膜上に2μm程度のLCO膜が成膜されている。ラマン分光測定の結果、高結晶性のLCOが成膜されていることがわかった。SUS基板上に作製した積層体の充放電曲線(充電・放電ともに5μA cm⁻²)をFig.1の内挿図に示す。初回の充電容量は125mAh g⁻¹、放電容量は110mAh g⁻¹を示した。充電時に3.8V付近で認められる電位平坦部はPtの合金化反応に起因するが、放電反応では対応する電位平坦部が認められないことから、一部のLiがLi-Pt合金として取り残されることで容量損失したと考えられる。LiPON/LCO膜の4.0Vでの界面抵抗は300Ω cm²であった。その後、放電電流値を様々変えながら充放電測定を繰り返し、100回後の放電容量は5μA cm⁻²で89mAh g⁻¹を示した。以上から、AD法を用いて逆積層構造の4V級“Li-free”薄膜電池が作製でき、安定した充放電反応が起こることを見出した。

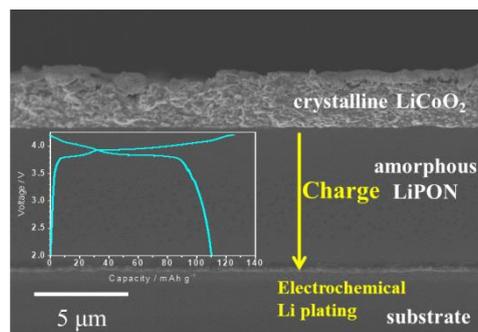


Fig. 1 Cross-sectional SEM image of Si/Pt/LiPON/LCO/Au. The inset shows the charge-discharge curve of a stack using SUS substrate.

謝辞: 本研究は第13回KRI萌芽研究、及び一部をJST ALCA-SPRINGとJSPS科研費JP19H05813新学術領域研究「蓄電固体界面科学」の助成を受けて実施しました。関係各位に感謝いたします。

(1) B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 517 (2000).

(2) S. H. Lee, P. Liu and C. E. Tracy, *Electrochem. Solid State Lett.*, **6**, A275 (2003).

(3) T. Yamamoto, H. Iwasaki, Y. Suzuki, M. Sakakura, Y. Fujii, M. Motoyama, and Y. Iriyama, *Electrochem. Commun.*, DOI: 10.1016/j.elecom.2019.106494

1J24

電極／固体電解質界面におけるリチウム濃度のその場測定

○山本貴之¹, 土屋 文², 平田泰章¹, 大西純慈¹, 森田健治³, 本山宗主¹, 入山恭寿¹
(名古屋大¹, 名城大², 名古屋産業科学研³)

In-Situ Measurements of Lithium Concentration around Electrode/Solid Electrolyte Interfaces
Takayuki Yamamoto,¹ Bun Tsuchiya,² Yasuaki Hirata,¹ Junji Ohnishi,¹ Kenji Morita,³ Munekazu Motoyama,¹ and
Yasutoshi Iriyama² (Nagoya Univ.,¹ Meijo Univ.,² Nagoya Industrial Science Research Inst.)

1. 目的

高エネルギー密度, 長寿命, 高安全な革新電池の候補の一つに, 酸化物型全固体 Li 二次電池が挙げられる。電極／固体電解質界面で生じる大きな界面抵抗が実用化に向けての課題であり, 界面抵抗の低減手法が求められている。界面近傍で形成する Li⁺欠乏層 (空間電荷層) が界面抵抗に寄与していると考えられているが, 体系的な理解は得られていない。界面現象を理解するためには電池作動環境下における界面 Li 濃度変化のその場測定が有効な手段である。そこで本研究では, Li 濃度の深さ方向の分布を調べることのできるイオンビームを用いた反跳粒子検出法 (ERD) 及びラザフォード後方散乱法 (RBS) に着目した。酸化物型全固体 Li 二次電池に対してその場 ERD/RBS 測定を行うことで, 界面近傍における Li 濃度変化を調べた¹。

2. 実験

Li⁺伝導性結晶化ガラス電解質シート (LATP, 厚さ 150 μm, オハラ社製) の片面に LiCoO₂ (LCO, 65 nm) を PLD 成膜した。LCO の上面に Au (24 nm), LATP シートの反対面に Pt (16 nm) を RF マグネトロンスパッタリング法で成膜し, Pt/LATP/LCO/Au からなる全固体電池を作製した。電圧を印加しない状態で, 下記の手順で ERD/RBS 測定を行なった。9 MeV に加速した O⁴⁺イオンビームを入射角 75°で試料に照射し, 散乱角 75°で反跳してくる粒子を検出することで ERD 測定を行なった。その際, 検出器の手前に厚さ 6 μm の Al 箔を設置することで, Li よりも重い粒子が検出器に入らないようにした。また, 散乱角 165°で散乱してくる O⁴⁺を検出することで, RBS 測定を行なった。続いて, 所定の電圧 (1.65, 1.80, 2.03, 2.20 V) で 15 min 保持した後, 同様の手順で ERD/RBS 測定を行ない, 界面における Li 濃度の変化をその場測定した。

3. 結果および考察

電圧を印加していない状態で測定した ERD スペクトルを基準にし, 各電圧で測定した ERD スペクトルの相対強度をプロットすることで, 界面における Li 濃度の変化を調べた (Fig. 1)。LCO 内部に対応する 420–650 チャンネルでは, 電圧の上昇とともに LCO 内部の Li 濃度が減少する様子が観測され, かつ各電圧において LCO 内部の Li 濃度は均一であることが明らかとなった。LCO 内部の Li 濃度の変化を電圧に対してプロットすると, 電気化学測定で得られた LCO の開回路電圧曲線と良い一致を示した。一方, LATP 内部に対応する 100–420 チャンネルでは, 電圧の上昇に伴って Li 濃度に分布が生じた。300–400 チャンネルに H 由来のピークが観測されるため濃度についての定量的な議論は難しいが, Li 欠乏層の厚さが電圧に依らず 120 nm 程度であることが示唆された。当日は負極側での測定結果も含めて, 界面 Li 濃度変化について議論する。

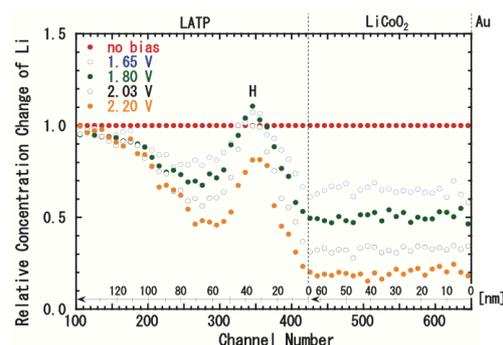


Fig. 1. Relative Li concentration change around Au/LCO/LATP in an all-solid-state battery at different voltages.

謝辞 本研究は JSPS 科研費基盤研究 (C) 17K06846 と, 一部は NIMS GREEN の助成を受けて実施しました。関係各位に感謝いたします。

(1) B. Tsuchiya, J. Ohnishi, Y. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Yamamoto, M. Motoyama, Y. Iriyama, and K. Morita, *Adv. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.201900100.

一般学術講演分類

【一般学術講演分類】

電気化学基礎 1 (一般講演1)

座長:山本 雅博(甲南大学)

2019年9月5日(木) 10:00 ~ 11:00 K会場 (N-32)

[1K01] MHD電極を用いたイオン空孔反応熱測定法

○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、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. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、11. キーンズランド大学)

10:00 ~ 10:15

[1K02] MHD電極による銅の酸化還元反応中の正負二価イオン空孔の反応熱測定

○三浦 誠¹、押切 剛伸²、杉山 敦史^{3,4,5}、高木 智士⁶、森本 良一⁷、茂木 巖⁸、三浦 美紀⁹、山内 悠輔^{10,5}、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、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. 福島大学大学院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. キーンズランド大学、11. 職業能力開発総合大学校)

10:15 ~ 10:30

[1K03] MHD電極によるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応中の正負1価イオン空孔の反応熱測定

○杉山 敦史^{1,2,3}、三浦 誠⁴、押切 剛伸⁵、森本 良一⁶、三浦 美紀⁷、逢坂 哲彌²、茂木 巖⁸、山内 悠輔^{3,9}、青柿 良一^{3,10} (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. キーンズランド大学、10. 職業能力開発総合大学校)

10:30 ~ 10:45

[1K04] 高磁場中の銅のピット形成における磁気ドリル効果

○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}、三浦 美紀⁶、森本 良一⁷、茂木 巖⁸、山内 悠輔^{9,10}、青柿 良一^{10,11} (1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 福島大学大学院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、5. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、6. ポリテクセンター君津、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. キーンズランド大学、10. 物質・材料研究機構、11. 職業能力開発総合大学校)

10:45 ~ 11:00

1K01

MHD 電極を用いたイオン空孔反応熱測定法

○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・ライフ研究機構³, 北海道能開大⁴, 山形産技短大⁵, ホリテセンター君津⁶, 埼玉県産業技術総合センター⁷, 東北大金研⁸, 福島大共生システム理工学研究科⁹, 物材機構¹⁰, Univ. of Queensland¹¹)

Measurement of reaction heat of ionic vacancy by MHD electrode

R. Aogaki^{1,10}, A. Sugiyama^{2,3,10}, M. Miura⁴, Y. Oshikiri⁵, M. Miura⁶, R. Morimoto⁷, I. Mogi⁸, S. Takagi⁹, Y. Yamauchi^{10,11} (Polytechnic Univ.¹, Yoshino Denka Kogyo, Inc.², Waseda Univ. Nano & Life Innovation³, Hokkaido Polytechnic Coll.⁴, Yamagata College of Industry and Technology⁵, Polytechnic Center Kimitsu⁶, Saitama Industrial Technology Center⁷, Tohoku Univ.⁸, Fukushima Univ.⁹, NIMS¹⁰, Univ. of Queensland¹¹)

1. 目的 電極反応の副生成物であるイオン空孔は溶液中で生成する溶媒和エネルギーを自分自身の空孔核に蓄積する。高磁場中で作動する MHD 電極を用いることによりアノードとカソード上で生成する正負一対のイオン空孔を同時に形成される MHD 流れにより衝突させることで、この溶媒和エネルギーを反応熱の形で測定することができる。ここではこの測定方法について解説する。

2. 理論 図 1 に測定に使用される循環型 MHD 電極を示す。この電極は両端を解放した矩形通路の内側に一対の電極を埋め込んだもので溶液入りの狭い容器に設置されている。電極に平行な磁場のもとで電解で生じる Lorentz 力により通路に沿った溶液の流れ(MHD 流れ)が生み出される。この流れによりカソード, アノードで生じた $\pm n$ 単位分極電荷をもつ空孔 V_{n-} と V_{n+} が容器内壁で混合・衝突して対消滅し、蓄積した溶媒和エネルギーを熱として放出する。



ここで γ_{col} は衝突効率, Q_{ami} は一対の空孔の有するモル溶媒和エネルギーである。

反応熱による温度上昇は矩形通路の外側につけた温度センサーにより測定できる。問題は反応熱の測定である。従来、反応熱は断熱型や等温型の熱量計で測定されてきた。熱測定では熱力学的に均一な等温条件を満たす必要がある。しかしながら通常の電極系では反応熱を急速に均一化する手段がないために、正確な熱量測定は不可能といえる。一方、MHD 電極では高速で流動する MHD 流れが生み出す強力な攪拌混合により等温条件を作り出すことができる。また、カソードとアノードに同じ材料の電極を用い、可逆な酸化還元反応を行わせることで各電極上で生じる反応エントロピーを相殺することができる。同時に電極/電解質接合部で生じるゼーバック効果などによる可逆熱発生も相殺できる。さらに MHD 流れのエネルギー解析から、MHD 流れで発生する逃散熱はジュール熱に比べて無視できることもわかっている。したがって熱測定は電解により生じるジュール熱と対消滅による熱発生から容器の外に逃げる逃散熱を差し引いたものが、この電極系に蓄積される熱量に等しいとする熱収支式を作って測定値の解析を行えばよいことになる。逃散熱をあらかじめこの系に加えて見かけ上熱の逃げない系(断熱系)であるように温度を補正すれば、より簡単な式が求まる。発熱原因のジュール熱と対消滅による反応熱を式の上で区別するために、実験は電流を時間とともに掃引する電流掃引法を適用する。

謝辞 本研究の一部は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用重点研究課題(19H0047)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。

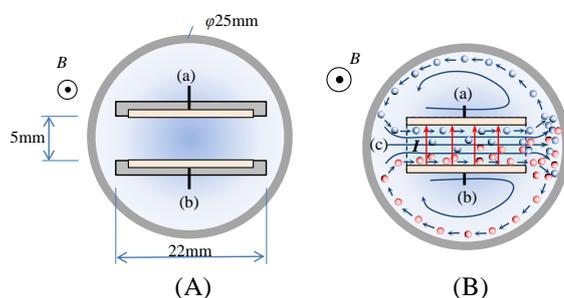


Fig. 1 C-type MHDE.

(A) Dimensions, (B) Collision of vacancies.

(a) Cathode, (b) Anode, (c) Streamlines,

I , Electrolytic current; B , Magnetic flux density;

●, Negative vacancy; ●, Positive vacancy.

1K02

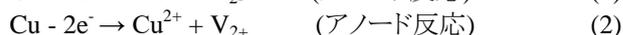
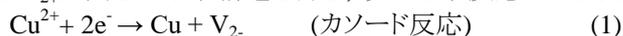
MHD 電極による銅の酸化還元反応中の正負二価イオン空孔の反応熱測定

○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・イノベーション研究機構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, ホリテセンター君津⁸,
 物質・材料研究機構⁹, Univ. of Queensland¹⁰, 職業大¹¹)

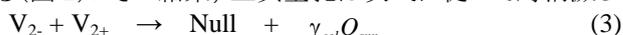
Measurement of reaction heat of ionic vacancies with ± 2 unit charges in copper redox reaction by MHD electrode
 M. Miura¹, Y. Oshikiri², A. Sugiyama^{3,4,9}, S. Takagi⁵, R. Morimoto⁶, I. Mogi⁷, M. Miura⁸, Y. Yamauchi^{9,10}, R. Aogaki^{9,11}
 (Hokkaido Polytechnic College¹, Yamagata College of Industry and Technology², Yoshino Denka Kogyo, Inc.³, Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation⁴, Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Science and Technology⁵, Saitama Industrial Technology Center⁶, Tohoku Univ.⁷, Polytechnic Center Kimitsu⁸, National Institute for Materials Science⁹, Univ. of Queensland¹⁰, Polytechnic Univ.¹¹)

1. 目的 電極反応の副生物であるイオン空孔はカソード反応ではマイナス、アノード反応ではプラスの分極電荷を獲得すると同時に溶媒和エネルギーを蓄積することができる。そこでこの点を実験的に明らかにするために、MHD 電極により銅の酸化還元反応において生じる正負の二価イオン空孔を衝突させて反応熱を測定した。その結果、蓄積された溶媒和エネルギーに等しい反応熱が得られたので報告する。

2. 理論 実験には循環型 MHD 電極(c-type MHDE)を用いた。狭い容器中に閉じ込められた電極上での銅の酸化還元反応により生成する正負二価の分極電荷をもつ空孔 V_{2-} と V_{2+} は図 1 に示す構造を持ち、次に示す反応式により生成する^{1,2}。



二種類の空孔はローレンツ力により生じる MHD 流れにより運ばれ、容器の壁で混合・衝突する(図 2)。その結果、正負空孔は次式に従って対消滅して反応熱を生成する。



ここで γ_{col} は衝突効率、 Q_{ann} はモル発熱量で溶媒和エネルギー 410 kJmol^{-1} に等しい。残った空孔は溶液とともに 1 秒の空孔寿命内で循環して、酸素・水素発生反応抑制に寄与する。またこの循環により測定に必要な均一温度状態を作りだすことができる。発熱量は電極側面につけられた温度センサーにより温度上昇として測定される。電流掃引条件の下で、容器から外界に逃げる熱の補正を行って温度を測定すると、外界と溶液の温度差 ΔT^* は掃引電流の三次式で表される。

$$\Delta T^* = a_0 + a_2 I^2 + a_3 I^3 \quad (4)$$

式(4)を用いて測定結果に曲線あてはめを行うことにより反応熱 $\gamma_{col} Q_{ann}$ が求まる。

3. 実験 側壁に縦 10 mm, 横 20 mm, 厚さ 1 mm の銅板の MHD 電極をもちいて、掃引速度 0.2 mA s^{-1} で電流掃引により銅の酸化還元反応を行った。溶液は $500 \text{ molm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ を支持塩とする $300 \text{ molm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ 溶液を用いた。磁場印加には東北大金研強磁場超伝導材料研究センターの 15T マグネット (15T-CSM) を用いた。

4. 結果と考察 図 3 に 10T 磁場の下での掃引電流 I に対する測定温度差 ΔT^* (最大 21°C) のプロットを示す。点線はジュール熱による寄与を示す。両者の差が対消滅による温度上昇である。いろいろな磁場の下で正負二価イオン空孔を衝突させることで、衝突効率の異なる場合の反応熱を測定することができる。すなわち様々な磁場中で求めた ΔT^* vs. I プロットに式(4)による曲線あてはめを行うことで、各磁束密度 B における反応熱が求まる(図 4)。磁束密度 0T では衝突効率ゼロなので反応熱はゼロとなるが、15T では衝突効率が 1 に近づくために理論反応熱 410 kJmol^{-1} が求まる。

謝辞 本研究の一部は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題(19H0047)および物質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた。

(1) R. Aogaki et al, *Sci. Rep.*, **6**, 28927 (2016).

(2) M. Miura et al, *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017).

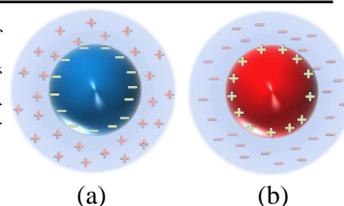


Fig. 1 Ionic vacancy.
a, negative; b, positive.

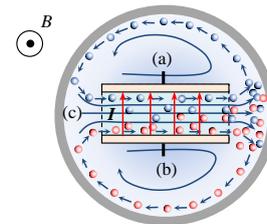


Fig. 2 c-type MHDE

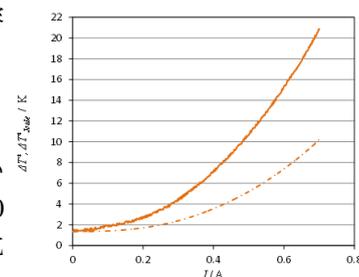


Fig. 3 ΔT^* vs. I plot at 10T

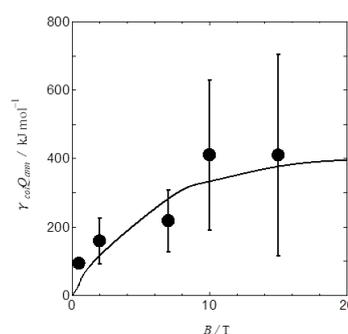


Fig. 4 $\gamma_{col} Q_{ann}$ vs. B plot.

1K03

MHD 電極によるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応中の正負一価イオン空孔の反応熱測定

○杉山敦史^{1,2,3}, 三浦 誠⁴, 押切剛伸⁵, 森本良一⁶, 三浦美紀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 Queensland⁹, 職業大¹⁰)

Measurement of reaction heat of ionic vacancies with ± 1 -unit charges
in ferricyanide/ferrocyanide redox reaction by MHD electrode

Atsushi Sugiyama,^{1,2,3} Makoto Miura,⁴ Yoshinobu Oshikiri,⁵ Ryoichi Morimoto,⁶ Miki Miura,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 銅反応における二価イオン空孔の反応熱測定に続いて、ここではより基本的な電極反応であるフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応で生じる一価イオン空孔の反応熱測定を行った。一価空孔の溶媒和エネルギーは二価空孔に比べてずっと小さく反応効率も悪いことから、この反応ではより正確な測定が必要となる。ここでは測定精度を保証する新しい方法を用いることで反応熱測定に成功したので報告する。

2. 理論と実験 正負一価の空孔 V_+ , V_- を含むフェリシアン・フェロシアン酸化還元反応は次式となる。



正負の空孔が衝突により対消滅すると次式により内蔵する溶媒和エネルギーを熱として放出する。



ここで γ_{col} は衝突効率 Q_{ann} はモル反応熱で溶媒和エネルギーに等しい。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 (空孔核) の周りをイオンの雲が覆う構造をとる。また、その寿命はおよそ 1 秒と非常に長い¹。一価の空孔の対消滅による反応熱は二価の空孔の場合の 1/4 ほどの小さい値 (112 kJ mol⁻¹) となる。さらに空孔核半径も二価空孔の 1/2 となるので衝突効率も小さくなり、結果として反応熱は二価空孔に比べて一桁小さくなる。そのため一価空孔の反応熱測定には二価空孔の場合よりも正確な方法が必要となり、新しいジュール熱容量法を組み立てて、熱測定を行った。この方法では熱測定に必要な均一温度条件が成立することを確認しながら測定が可能であるのと同時に、標準物質による測定の正確さと精度についての検定を行うことができる。実験は銅の酸化還元反応と同様に循環型の MHD 電極 (白金電極) を用いて行う。電流 I を時間掃引して、溶液と外界の温度差 ΔT_l^* を温度センサーにより測定する。電流値の二乗を温度差で割った変数 x に対してジュール熱を温度差で割ったジュール熱容量 $R_f(I)$ をプロットした場合に、反応熱 $\gamma_{col} Q_{ann}$ は負勾配を持つ直線から求まる。溶液には 100 molm⁻³ 塩化カリを支持塩とする 50 molm⁻³ 等モル溶液を用いた。磁場印加装置としては東北大金研の 15 テスラ超伝導磁石を使用した。

3. 結果 図 1 に 15 T における温度差 ΔT_l^* vs. 電流 I プロットを示す。図 2 に 15 T におけるジュール熱容量 $R_f(I)$ vs. x プロットを示す。負の勾配の直線部分から反応熱が求まる。図 3 に反応熱 vs. 磁束密度 B プロットを示す。7 T 以下の磁束密度では溶液流れ (MHD 流れ) が弱く空孔衝突が無く反応熱は得られない。

(1) 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 (19H0047) 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。

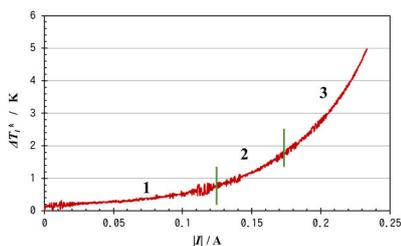


Fig. 1. Plot of ΔT_l^* vs. I at 15 T.

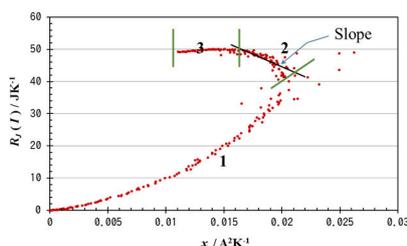


Fig. 2. Plot of $R_f(I)$ vs. x at 15 T.

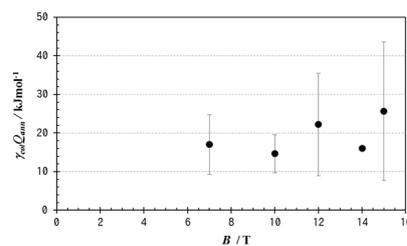


Fig. 3. Plot of reaction heat vs. B .

1K04

高磁場中の銅のピット形成における磁気ドリル効果

○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², 北海道職業大³, 吉野電化工業⁴, 早大ナノライフ研究機構⁵, ポリテクセンター
君津⁶, 埼玉県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 Queensland¹¹)

Magneto-drill effect in copper pit formation under a high magnetic field

○Y. Oshikiri¹, S. Takagi², T. Asada², M. Miura³, A. Sugiyama^{4,5,10}, I. Mogi⁸, Y. Yamauchi^{10,11}, R. Aogaki^{9,10}
(Yamagata College of Industry and Technology¹, Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Science and
Technology², Hokkaido Polytechnic College³, Yoshino Denka Kogyo, Inc.⁴, Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life
Innovation⁵, Polytechnic Center Kimitsu⁶, Saitama Industrial Technology Center⁷ Tohoku Univ.⁸, Polytechnic Univ.⁹,
National Institute for Materials Science¹⁰ Univ. of Queensland¹¹)

1. 目的 垂直磁場中で電極反応を行うと電極（垂直 MHD 電極）上に垂直 MHD 流れと呼ばれる竜巻状の回転運動が現れる。この巨視的回転の下にはマイクロ MHD 流れと呼ばれる多数の微視的渦流とともに電極上では粘度ゼロのイオン空孔層が形成される。ここではこの微視的渦流を磁気的なドリルとして用いることを目的として、銅電極表面において高アスペクト比をもつ微細ピットの形成を試みたので報告する。

2. 理論 垂直磁場中では微視的な渦流（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キラな光学活性触媒が作られる。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¹、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。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）。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。

3. 方法 上述のように垂直 MHD 電極表面にはイオン空孔層が形成される。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。比較のために同じ大きさの銅回転円盤電極（RDE）でアノード溶解を行った。実験では 500 molm⁻³ 硫酸を支持塩とする 100 molm⁻³ 硫酸銅溶液を用いた。また垂直 MHD 電極としては幅 2 mm のフリッジ付き直径 2 mm の銅電極から 30 mm 離して設置した直径 9 mm の銅板を対極とした。磁場印加には東北大金研の 10T 超伝導マグネットを使用した。

4. 結果と考察 図 1 に 10 T 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。10 T 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り、イオン空孔層が消失することによる。図 2 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。図 3 は比較のための回転円盤（RDE）による銅のアノード溶解の結果である。こちらには同心円状のピットは存在しない。

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（19H0047）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) Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83**, 549 (2015).

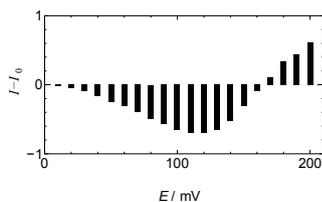


Fig. 1 Current response against overpotential at 10 T. I , current at 10T; I_0 , current at 0T.

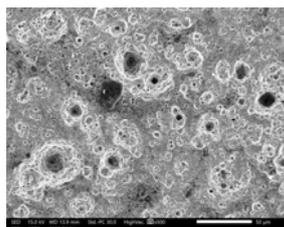


Fig. 2 Magneto-pits on copper electrode formed at 10T.

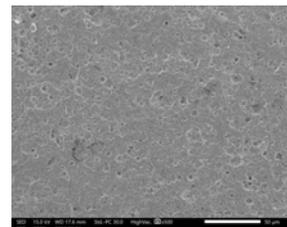


Fig. 3 Copper RDE surface after anodic dissolution.

一般学術講演分類

電気化学基礎 2 (一般講演2)

座長:青柿 良一(職業能力開発総合大学校)

2019年9月5日(木) 11:00 ~ 12:00 K会場 (N-32)

[1K05] 半導体 | 電解質溶液界面の電気二重層

○山本 雅博¹ (1. 甲南大)

11:00 ~ 11:15

[1K06] 水の酸化による過酸化水素生成における BiVO_4 電極への異種元素添加効果

○奥田 創太^{1,2}、宮瀬 雄太^{1,2}、奥中 さゆり²、三石 雄悟²、郡司 天博^{1,2}、佐山 和弘^{1,2} (1. 東京理科大学、2. 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

[1K07] 白金電極上での過酸化水素の還元反応に対するアルカリ金属イオンと pH の影響

○岡田 知樹¹、久下 晃雅¹、菊池 光延¹、水落 隆介¹、中西 周次²、向山 義治¹ (1. 東京電機大学、2. 大阪大学)

11:30 ~ 11:45

[1K08] イオン液体|油界面における電気化学の開拓と電気化学反応場としての応用

○黒山 遥平¹、張¹、西 直哉¹、作花 哲夫¹ (1. 京都大学)

11:45 ~ 12:00

1K05

半導体 | 電解質溶液界面の電気二重層

○山本雅博 (甲南大理工)

Electrical double layer structure at semiconductor | electrolyte solution (Konan Univ.)

1. 目的

金属 | 電解質溶液界面での電気二重層は、ヘルムホルツ、グイー・チャップマン、シュテルン、グレアムらによって議論された 100 年の歴史がある。金属では、遮蔽に関わる電子の密度が高いため比誘電率も実質無限大になり金属内での電位は一定となるが、半導体ではキャリアの密度も小さく、誘電率も水溶液より小さくなり、電気二重層はかなりの厚みをもって半導体内部に侵入する。代表的なシリコンの場合、比誘電率は 11.8 で有機溶媒の比誘電率に等しい。帯電した電極表面上の電荷を遮蔽するのは、電解質溶液中の溶液中の支持電解質と半導体中のドーパントから発生した伝導帯の電子あるいは価電子帯の正孔である。¹ 不純物半導体を考えると、そのドーパントの数密度は 10^{14} – 10^{18} cm^{-3} であり、 10^{16} cm^{-3} であれば $17 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 相当の希薄電解質溶液にすぎない。0.1 V の電位差があれば、いわゆる半導体側の電気二重層は 100 nm の厚みをもつこととなる。¹

本研究では、pn 接合に使われている半導体界面の理論を電気化学系に拡張し、溶液と半導体内での Poisson-Boltzmann 方程式を解くことである。本報告では、近似解についてのべる。PB 方程式の数値解については当日報告する。半導体 | 溶液界面のみならず、半導体 | 半導体等の固体 | 固体界面への拡張を行うことが真の狙いである。

2. モデル

半導体 | 電解質溶液界面が帯電し、電解質側と半導体がそれを遮蔽するとし、それ Poisson-Boltzmann (PB) 方程式で数値的に解いた。金属 | 電解質溶液界面の電気二重層の数値解は以前に報告した計算方法を用いた。² 問題は電極界面から半導体内部の電荷密度と電位分布である。半導体は n 型半導体側を仮定し、一定のキャリア濃度をもつものとした。

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon}$$

$$\rho(x) = e[N_d(x) - N_a(x) - n_c(x) + p_v(x)]$$

ここで、 $\phi(x)$ は位置 x での電位、 ρ は電荷密度、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ は比誘電率である。ドナーの数密度、アクセプターの数密度は $N_d(x)$, $N_a(x)$ とした。電解質中の支持電解質イオンと異なり、これらキャリアーのカウンターイオンは電位がかかっても移動しない。 $n_c(x)$, $p_v(x)$ は伝導帯の電子、価電子帯の正孔の数密度である。半導体を n 型とすれば、 $N_a(x)$, $p_v(x)$ は無視できる。半導体のバルクである $x=-\infty$ は、 $N_a(x=-\infty) = n_c(x=-\infty)$ となり電気的に中性となる。電極界面での境界条件は、ガウスの法則より、

$$\epsilon_0\epsilon_- \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_- - \epsilon_0\epsilon_+ \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_+ = \sigma$$

となる。 $-$ は半導体電極側、 $+$ は電解質溶液側で σ は電極界面での表面電荷密度である。 σ をあたえ、OHP 面での電位、内部層での電位勾配から電極表面の電位を決定できる。上の境界条件で半導体内部の電位を計算すればよい。

3. 結果および考察

電気二重層の厚みを 100 nm とし、そこに存在する伝導帯の電子が、正に帯電した半導体界面に蓄積すると考えるとその表面電荷は 1.6×10^{-8} C cm^{-2} となる。通常、金属電極では $\pm 30 \mu\text{C cm}^{-2}$ 程度まで帯電させるので、半導体のキャリアからの影響は 1/2000 程度となり無視できる。半導体のドナーは完全解離するとし、キャリアの電荷を表面に集中させて無視すると、それは通常の半導体デバイスの空乏層 (すなわち電荷はドナーの数密度に電気素量を乗じたもの) の計算となり、電気二重層は x の二乗に比例した電位プロファイルをもち、それは $[2\epsilon_0\epsilon\Delta\phi/(eN_d)]^{1/2}$ の幅をもつ。

参考文献 (1) N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (New York : Holt, Rinehart and Winston, 1976).

(2) 山本 雅博, 電気二重層 : チュートリアル Rev. Polarography, 2010 年 56 巻 1 号 p. 11-30

1K06

水の酸化による過酸化水素生成における BiVO_4 電極への異種元素添加効果

○奥田創太^{1,2}, 宮瀬雄太^{1,2}, 奥中さゆり², 三石雄悟², 郡司天博^{1,2}, 佐山和弘^{1,2}
(東京理科大学¹, 産業技術総合研究所²)

Effect of heteroelement addition to BiVO_4 for hydrogen peroxide production via water oxidation
Sota Okuda,^{1,2} Yuta Miyase,^{1,2} Sayuri Okunaka,² Yugo Miseki,² Takahiro Gunji,^{1,2} and Kazuhiro Sayama^{1,2}
(Tokyo Univ. of Sci.,¹ AIST²)

1. 目的

過酸化水素はクリーンな酸化剤として知られ広く利用されている。現在、過酸化水素はアントラキノン法によって工業生産されているが環境負荷が大きいことが問題となっている。そこで、近年過酸化水素製造のクリーンな代替法が求められており、電気化学反応による手法が模索されている。電気化学反応による過酸化水素生成には酸素の電解還元と水の電解酸化による手法があり、酸素の電解還元と水の電解酸化を組み合わせることにより両極で過酸化水素を生成できるシステムも構築することができる。しかし、水の電解酸化による手法は研究途上であり、更なる効率の向上が求められている。当研究室では、これまでに、 KHCO_3 水溶液を電解液として用いることで、FTO 電極を用いた水の電解酸化により、過酸化水素を酸化的に生成できることを報告してきた¹。また FTO 電極上に半導体である BiVO_4 を修飾することで過酸化水素生成の選択率が向上することも明らかにしている¹。本研究では BiVO_4 / FTO 電極の電流-電圧特性が BiVO_4 の価電子帯の位置に依存するという考えのもと、価電子帯準位の制御を目的とした BiVO_4 への異種元素添加効果を調べた。

2. 実験

様々な元素を添加した BiVO_4 電極(M: BiVO_4 / FTO, M = Ca or Cu)は SYMETRIX 社製の EMOD 塗布液を用いて作製した。予め目的組成となるよう原料溶液を混合し、その前駆体溶液を FTO 電極上にスピコートした後、電気炉を用いて空气中で焼成した(873 K for 30 min)。過酸化水素生成反応は三電極法で評価した。Nafion 膜で仕切られた二室セルを用い、アノード極に M: BiVO_4 / FTO、カソード極に Pt ワイヤ、参照極に Ag / AgCl 電極をそれぞれ用いた。電解液には 0.5 MKHCO_3 水溶液を用い、水温は氷浴で 5°C 付近に制御した。生成した過酸化水素は Fe^{2+} を用いた呈色反応によって定量した。

3. 結果および考察

本研究では添加元素として様々な元素を検討し、Ca もしくは Cu を添加して作成した電極は未添加の BiVO_4 / FTO と比べ高い過酸化水素生成能を有することを明らかにした。Ca、Cu の添加量の最適化を行ったところ、それぞれ 9%、3% 添加したものが最も高い性能を示した。Fig.1 に、最適化後の Ca: BiVO_4 / FTO, Cu: BiVO_4 / FTO 電極を用いた酸化的な過酸化水素生成反応を評価した結果を示す。電流-電圧特性を評価した結果、Ca もしくは Cu を添加して作製した場合に、未添加の BiVO_4 と比べ、相対的に高い電流密度が得られた(A))。さらに電流値を 2 mA に固定し、1.8 C 通電後の過酸化水素生成に対するファラデー効率を比較した結果、Ca もしくは Cu を添加して作製した場合に未添加の BiVO_4 と比べ、相対的に高いファラデー効率が得られた(B))。一定電圧(3.0 V vs RHE)へ電圧を固定し、同じく 1.8 C 通電後の過酸化水素生成に対するファラデー効率を比較した結果も同様の序列となり、過酸化水素の蓄積速度は未添加の BiVO_4 と比べて両電極ともに 2 倍程度に上昇した。

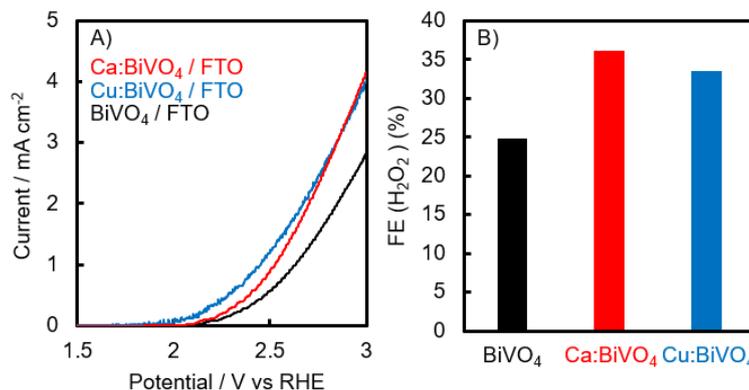


Fig.1 Comparison electrode property of BiVO_4 / FTO, Ca: BiVO_4 / FTO, Cu: BiVO_4 / FTO: A) Electrochemical property, B) Faraday efficiency for H_2O_2 production at an electric charge of 1.8 C and a constant current of 2 mA. Electrode area 6 cm^2 .

1) K. Fuku, Y. Miyase, Y. Miseki, T. Gunji, K. Sayama, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 5721 – 5726

1K07

白金電極上での過酸化水素の還元反応に対するアルカリ金属イオンと pH の影響

○岡田知樹¹, 久下晃雅¹, 菊池光延¹, 水落隆介¹, 中西周次², 向山義治¹ (東京電機大¹, 大阪大²)

Effects of alkali metal ions and pH on electrochemical reduction of H₂O₂ at Pt electrodes.
 Haruki Okada,¹ Terumasa Kuge,¹ Mitsunobu Kikuchi,¹ Ryusuke Mizuochi,¹ Shuji Nakanishi,²
 and Yoshiharu Mukouyama¹ (Tokyo Denki Univ.¹, Osaka Univ.²)

1. 目的

塩基性溶液中では白金電極上にアルカリ金属イオン M⁺ (M: Li, Na, K など) が吸着することが報告されている¹。これは水和したアルカリ金属イオン (M⁺(H₂O)_x) と表面酸素種 (Pt-OH など) が非共有結合性相互作用によって結合するためとされている。この相互作用によって塩基性溶液中の白金電極上における酸素の還元反応や過酸化水素 (H₂O₂) の還元反応 (H₂O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → 2H₂O) が阻害されることも報告されている^{1,2}。

一方、我々は、白金電極で H₂O₂ の還元反応が進行すると、電解液が強酸性であっても電極近傍の溶液が塩基性になることを見出している³。この pH 上昇は溶液中にアルカリ金属イオンが存在すると発現する。そこで、本研究では、酸性溶液中で H₂O₂ の還元反応が進行したとき非共有結合相互作用が発現するかを調べた。

2. 実験

三電極方式で電気化学測定を行った。作用極に Pt-wire (直径 0.5 mm, 長さ 12 mm), 対極に Pt-wire (直径 0.5 mm, 長さ 30 mm) を、参照極には硫酸水銀電極を用いた。ただし、電位は標準水素電極 (SHE) 基準に換算した。電解液は 0.05 M H₂SO₄ + 0.01 M H₂O₂, 0.01 M H₂SO₄ + 0.05 M H₂O₂ もしくは 0.05 M MOH + 0.01 M H₂O₂ とした。酸性の電解液には 0.05 M の M₂SO₄ を添加した。M は Li, Na, K のいずれかを示す。

3. 結果および考察

図 1 に電流 (I) - 電位 (E) 曲線を示す。電位を正側に掃引すると、H₂O₂ の還元電流が一定を示す領域が出現する。電解液の pH が約 2.0 の場合 (a1), この一定電流がアルカリ金属イオンによって影響を受ける。Li⁺ < Na⁺ < K⁺ の順に H⁺ の電気泳動が阻害される効果が大きくなるため、その順に一定電流値も小さくなる。一方、pH が約 12.8 の場合 (b), 非共有結合性相互作用のために自然電位がアルカリ金属イオンによって影響を受ける。すなわち、相互作用が強くなる順 (K⁺ < Na⁺ < Li⁺ の順^{1,2}) に自然電位が負にシフトしていく。

電解液の pH が約 2.1 の場合 (a2), H₂O₂ の還元反応が進行すると電極近傍が塩基性になり、電流が一定を示す領域が 2 つ出現する。負側の領域 (0 V 以下) では、H⁺ の電気泳動が阻害される効果が明瞭に現れている。正側の領域 (0.3 V ~ 0.6 V) でも、僅かであるが電気泳動阻害効果が現れている。すなわち、H⁺ の電気泳動の阻害は、溶液バルクに由来する効果であるので、電解液が酸性であれば常に発現する。

一方、0.15 V 付近では (赤破線), アルカリ金属イオンの種類によらず、同じ電流値を示している。これは、電解液が塩基性の場合に出現する自然電位の負のシフトに由来する。すなわち、電解液が酸性であったとしても、電極近傍が塩基性であるならば、非共有結合性相互作用が発現するのではないかと考えられる。

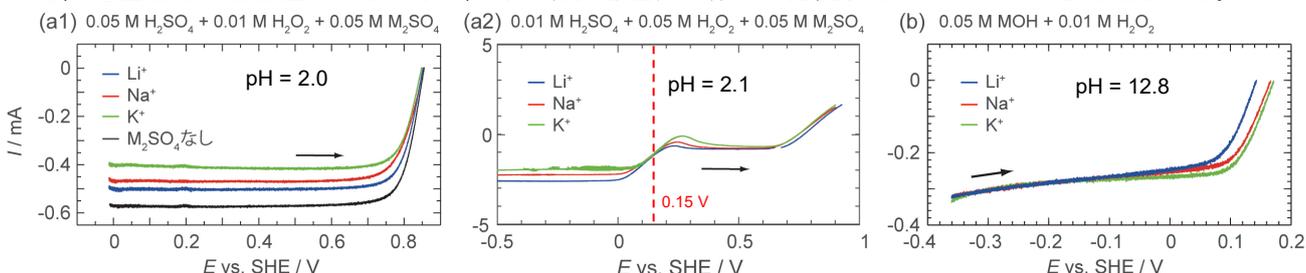


Fig. 1. *I*-*E* curves for (a1 and a2) strongly acidic and (b) strongly basic solutions. Scan rate is 0.01 Vs⁻¹.

- (1) D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, *Nat. Chem.*, **1**, 466-472 (2009).
- (2) I. Katsounaros and K. J. J. Mayrhofer, *Chem. Commun.*, **48**, 6660-6662 (2012).
- (3) Y. Mukouyama, H. Kawasaki, D. Hara, Y. Yamada and S. Nakanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H1 (2017).

1K08

イオン液体 | 油界面における電気化学の開拓と反応場としての応用

○黒山 遥平¹, 張 鈺¹, 西 直哉¹, 作花 哲夫¹ (1.京大院工)

1. 目的

非混和な二つの電解質溶液間界面は電気化学反応場となることが知られており、例えば、水(W)|油(O)界面における酸化還元反応による金属ナノ粒子の作製が行われている^{1,2}。我々はOの代わりに疎水性イオン液体(IL)を用いることで、IL|W界面を反応場としてAu³⁺、Pt⁶、Pd⁷の還元析出によりナノファイバーなど特異な金属ナノ構造が作製できることを見出している。本研究では新規な電気化学液液界面として親水性ILとOとの間のIL|O界面に着目した。IL|O界面については電位窓(PW)を測定した⁸という報告が一例あるものの、反応場としての利用はおろか界面を横切るイオン移動(IT)や電子移動(ET)の報告例もなく、未開拓な電気化学液液界面と言える。

本研究ではIL|O界面における電気化学系を構築し、界面を横切るITやETを電流として測定した。また界面でのAuの電析を行い、電気化学的考察を通じて同界面における電気化学過程の解明と応用を試みた。

2. 実験

ILに1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium chloride (C₃OHmimCl)を、Oに1,6-dichlorohexane (DCH)あるいはdichloromethane (DCM)を使用した。IL|O界面におけるPWと界面を横切るITとを測定するために、マイクロ液液界面サイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。O相にイオン伝導性を持たせるために10 mMのtetraoctylammounium tetraphenylborate (TOATPB)を支持電解質として加えた。IT測定では、C₃OHmimClにAuCl₃を56 mmol/kg加え溶解存量をAuCl₄⁻とした。ET測定では金属によりIL|O界面を隔ててITを遮断した。O相に還元剤であるdecamethylferrocene (DMFc)を5 mM、IL相に酸化剤AuCl₃を56 mmol/kg添加した。

Auの電析では、ET測定時と同様に二相にそれぞれ酸化剤、還元剤を添加し、IL|O界面で自発反応させた。

3. 結果および考察

結果に示すOはCVではDCH、Au析出ではDCMである。

IL|O界面におけるPW、IT、ETのCVをFig. 1に示した。150 mVのPWが得られた。PW正端における正電流はC₃OHmim⁺(IL→O)、負端における負電流はCl⁻(IL→O)もしくはTOA⁺(O→IL)によるものと考えられる。IT測定からPW全域で負電流が流れていることが分かった。これはPW正端より負電位側でのAuCl₄⁻(IL→O)のITに起因すると考えられる。ET測定ではPWより負電位側から正電流が流れた。ETは以下の式で表される。



PW内で負電流のITと正電流のETのカップリングにより電気的中性を保ちながら酸化還元反応(Auの還元)が自発的に進行していくと考えられる。

Auの還元析出ではナノサイズの樹枝状構造を持つAuの析出物を得た。樹枝状構造の形成はILカチオンのキャッピングによるものと考えられる。反応開始直後O相が即座にDMFc⁺由来の緑色に変色し、式(1)のETが進行していることが確認できた。一方、時間が経つとIL相も次第に緑色に変色したことから、Fig. 1で測定されたAuCl₄⁻(IL→O)のITだけでなく、DMFc⁺(O→IL)のITも起きたと考えられる。このETと2つのITのカップリングによりAuの還元析出が進行したと考えられる。

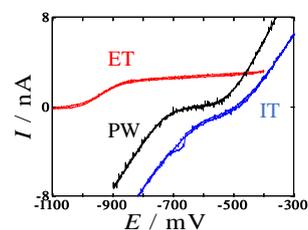


Fig. 1. IL|O界面におけるCV. 掃引速度 20 mV/s.

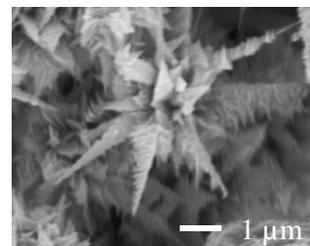


Fig. 2. AuのSEM画像.

(1) Y. Cheng and D. J. Schiffrin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 3685-3871.

(2) R. A. W. Dryfe, A. Uehara, S. G. Booth, *Chem. Rec.*, 14 (2014) 1013-1023. (3) N. Nishi et al., *Chem. Commun.*, 51 (2015) 13638-13641. (4) N. Nishi et al., *Langmuir*, 34 (2018) 2441-2447. (5) S. Takagi et al., *Chem. Lett.*, 48 (2019) 589-592. (6) Y. Zhang et al., *Electrochim. Acta.*, 208 (2018) 886-891. (7) Y. Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019) 23731-23740. (8) N. E. A. Cousens et al., *Electrochem. Commun.*, 31 (2013) 63-66.

一般学術講演分類

電気化学基礎 3 (一般講演3)

座長:向山 義治(東京電機大学)

2019年9月5日(木) 13:15 ~ 14:15 K会場 (N-32)

[1K09] 電極界面におけるイオン液体構造の電位依存性：電気化学 SPRによる解析

○張 詩偉¹、西 直哉¹、江澤 健太¹、作花 哲夫¹ (1. 京都大学)

13:15 ~ 13:30

[1K10] 粘度応答性蛍光分子プローブを用いるイオン液体界面の粘性評価

○山澤 隆史¹、高橋 浩三²、天野 健一³、作花 哲夫¹、堀田 弘樹⁴、花岡 健二郎⁵、西 直哉¹ (1. 京都大学院、2. システム・インスツルメンツ(株)、3. 名城大学、4. 神戸大学院、5. 東京大学院)

13:30 ~ 13:45

[1K11] 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溶解度および拡散係数の解析

○山田 裕久¹、東 敏和¹、阪口 祐紀¹、酒井 智香子¹、野水 大輝²、綱島 克彦²、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)

13:45 ~ 14:00

[1K12] イオン液体ースパッタリング法を用いて作製した酸素還元触媒の導電性材料の導入による高活性化

○井上 聖都¹、泉 礼子¹、津田 哲哉¹、桑畑 進¹ (1. 大阪大学大学院)

14:00 ~ 14:15

1K09

電極界面におけるイオン液体構造の電位依存性：電気化学 SPR による解析

○張 詩偉¹、西 直哉¹、江澤 健太¹、作花 哲夫¹ (京大院工¹)

Potential Dependence of the Ionic Liquid Structure at the Electrode Interface: Analysis using Electrochemical Surface Plasmon Resonance

Shiwei Zhang,¹ Naoya Nishi,¹ Kenta Ezawa,¹ and Tetsuo Sakka¹ (Kyoto Univ.¹)

1. 目的

イオン液体(IL)は、不揮発性、難燃性、耐熱性、電気化学的安定性といった優れた性質を持つため、電気化学デバイスの電解液への応用が期待されている。電極表面における IL の電気二重層(EDL)構造は、IL を用いる電気化学システム全体の特性を決定づける重要な要素である。IL は、強力な「クーロン相関」を示す高濃度・高密度な室温イオンプラズマのユニークな例であり、従来の希薄電解質系とは大きく異なる EDL 構造を持つ。電気化学表面プラズモン共鳴法(SPR)により、IL の EDL 構造の電位依存性を調べることができる。我々は電気化学 SPR を用いて IL の EDL 構造の緩慢緩和を報告している^{1,2}。本研究では、電気化学 SPR により、時間依存性と電位依存性から電極界面における IL の EDL 構造変化を調べた。

2. 実験

カチオンとして 1-butyl-3-methylimidazolium(C₄mim⁺)、アニオンとして bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TfSA⁻)を IL 構成イオンとして選んだ。波長 670 nm のレーザーを、屈折率 1.6911 のプリズムを通じて、金薄膜(膜厚 50 nm)を蒸着させたガラス基板に裏面から入射した。その金薄膜を作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl 線を擬似参照電極に用いて、0.005、0.050、0.500 V/s の三つの掃引速度でサイクリックボルタンメトリーと同時に SPR 共鳴角の変化量を測定した。セル内に二時間以上 Ar ガスを吹き込み続け、測定は Ar 雰囲気下で行った。実験結果と比較するため、all-atom モデルの分子動力学シミュレーション(MD)も行った。

3. 結果および考察

図 1 にサイクリックボルタモグラムと同時に記録した共鳴角変化を示す。-0.6 V 付近で変化率が最大になるシグモイド形の共鳴角変化が得られた。Fc(フェロセン)/Fc⁺を参照電位にしたゼロ電荷電位(PZC)の測定結果³と、本系で測定した Fc/Fc⁺の酸化還元電位を比較し、本系での PZC は -0.6 V を見積もられた。共鳴角の変化率が PZC で最大になるのは後述のように、微分容量が PZC で最大になることを反映している。

共鳴角の変化幅は高速掃引ほど順掃引で大きく、逆掃引で逆に小さかった。これは EDL 構造の緩慢緩和の挙動である²。

共鳴角変化は、EDL 内のイオン濃度変化と金薄膜の表面電荷密度変化で説明できる。MD の結果により、電位変化に伴うカチオンとアニオンの EDL 内の濃度の増加量と減少量はほぼ等しく、量子化学計算により見積ったカチオンとアニオンの分極率もほぼ同じであるから、イオン濃度変化による寄与は小さく、無視できることがわかった。平均場理論⁴によると IL の EDL の微分容量は PZC で最大となるベル形で、その電位積分である表面電荷密度は実験で得られた共鳴角変化と同じようにシグモイド形になる。実験で得られたシグモイド形の共鳴角変化は表面電荷密度変化を反映している。定量的な解析結果は発表で報告する。

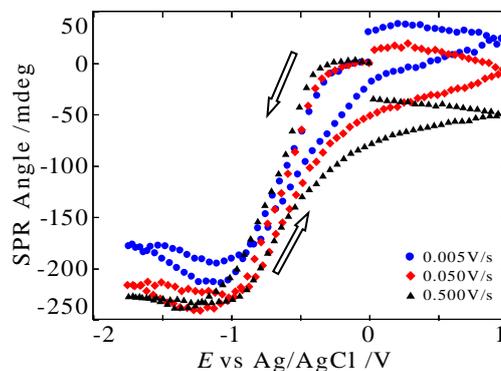


図 1. 共鳴角の電位依存性.

(1) N. Nishi, Y. Hitano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 28 (2013).(2) N. Nishi, Y. Ikeda, T. Sakka, *J. Electroanal. Chem.*, **817**, 15 (2018).(3) K. Motobayashi, K. Minami, N. Nishi, T. Sakka, M. Osawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 18 (2013).(4) A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 20 (2007).

1K10

粘度応答性蛍光分子プローブを用いるイオン液体界面の粘性評価

○山澤 隆史¹, 高橋 浩三², 天野 健一³, 作花 哲夫¹, 堀田 弘樹⁴, 花岡 健二郎⁵, 西 直哉¹
 (1.京大院工、2.システム・インスツルメンツ(株)、3.名城大、4.神大院海事、5.東大院薬)

1. 目的

我々はイオン液体(IL) | 電極界面において、電位変化に対して電気二重層が緩慢に構造緩和することを見出している^{1,2}。しかし、電気二重層内でイオンの並進が遅くなっていることの定量的な評価は行えていなかった。本研究では、粘度に応じて蛍光強度が大きく変化する蛍光分子プローブを用い、全反射蛍光測定により IL 界面の粘性を評価することを目的とした。光導波路分光法により光導波路内で光を全反射させ、入射角を変化させることでエバネッセント波のしみこみ深さ(δ)に対する IL の蛍光強度を評価した。

2. 実験

イオン液体には trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide (TOMAC₄C₄N, $\eta = 2000$ mPa s (20°C))を用いた。また、比較用にグリセリン($\eta = 1300$ mPa s (20°C))も用いた。これらに粘度応答性蛍光分子プローブである *N,N*-diethyl-*N'*-phenyl-rhodamine (Ph-DER)を加えて測定を行った。また内部参照としてローダミン B も加えた。ローダミン B に対する Ph-DER の相対蛍光強度($I_{\text{PhDER}}/I_{\text{ref}}$)を求めることで、入射角依存の装置関数をキャンセルアウトできる。測定装置はシステム・インスツルメンツ(株)の SIS-5100 を用いた。光導波路となるガラスの上に液体試料を置き、光学研磨したガラスの端面からレーザー光($\lambda = 532$ nm)を導入した。ガラス | 液体界面でレーザー光が全反射する条件内で入射角を変化させて蛍光スペクトルを測定した。2つの色素からの蛍光を含んだ混合スペクトルに対してそれぞれの $\delta = 120$ nmにおける純スペクトルを用いて最小二乗フィッティングすることで Ph-DER, ローダミン B の蛍光強度を求めた。

3. 結果および考察

Fig.1 に示すように、グリセリンでは($I_{\text{PhDER}}/I_{\text{ref}}$)は δ に依存しなかったが、TOMAC₄C₄N では δ が小さくなるにつれて($I_{\text{PhDER}}/I_{\text{ref}}$)は増加した。グリセリンには界面に高粘度層がないこと、TOMAC₄C₄N では界面の方がバルクよりも粘度が高いことが示唆される。TOMAC₄C₄N について、界面に高粘度層があると仮定したモデルを考え、高粘度層の厚み(d_{int})とバルクに対する蛍光強度比(f)を変数としたモデル関数をフィッティングした。Fig.1 の実験結果に d_{int} と f をパラメータに含む以下で示す式でフィッティングを行い、それぞれのパラメータを求めた。

$$G(\delta) = k \frac{f \int_0^{d_{\text{int}}} (E_0 e^{-\frac{z}{\delta}})^2 dz + \int_{d_{\text{int}}}^{\infty} (E_0 e^{-\frac{z}{\delta}})^2 dz}{\int_0^{\infty} (E_0 e^{-\frac{z}{\delta}})^2 dz}$$

ここで、 z 軸は界面を $z=0$ とし、 $z>0$ を液体とする界面法線方向を表し、 E_0 は $z=0$ におけるエバネッセント波の電場強度である。 k は、 $\lim_{\delta \rightarrow \infty} G(\delta) = k$ となる定数であり、Fig.1の実験結果より1.58に固定した。また、 d_{int} と f は独立パラメータでなかったため、 $d_{\text{int}}=1.5$ nmに固定してフィッティングを行った。 $d_{\text{int}}=1.5$ nmはTOMAC₄C₄Nの界面において形成されるイオン多層構造の中で特に強く構造化された³第一イオン層の厚さ⁴に相当する。フィッティングの結果 $f=12$ となった。別途測定した溶媒粘度と Ph-DER の蛍光強度の関係より、TOMAC₄C₄Nの界面層の粘度は82000 mPa sとなり、バルクより40倍大きいと推定される。

参考文献

- (1) S. Makino, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 1365.
- (2) N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 11615.
- (3) S. Katakura, N. Nishi, K. Kobayashi, K. Amano, T. Sakka, *to be submitted*.
- (4) N. Nishi, Y. Yasui, T. Uruga, H. Tanida, T. Yamada, S. Nakayama, H. Matsuoka, T. Kakiuchi, *J. Chem. Phys.*, 132 (2010) 164705.

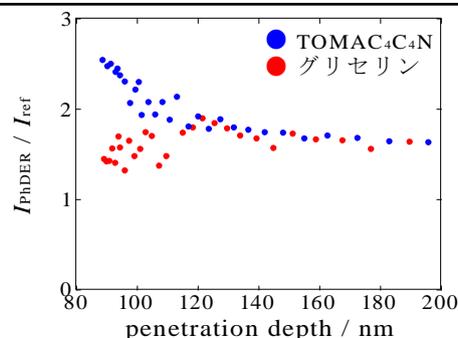


Fig.1. Dependence of the fluorescence intensity on the penetration depth.

1K11

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溶解度および拡散係数の解析

○山田裕久¹, 東敏和¹ 阪口祐紀¹, 酒井智香子¹, 野水大輝², 綱島克彦², 片倉勝己¹
(奈良高専¹, 和歌山高専²)

Studies on Oxygen reduction reaction in low-viscosity ionic liquids based on quaternary phosphonium cations with Ultra Micro Electrode Technique

¹H. Yamada, ¹T. Higashi, ¹Y. Sakaguchi, ²C. Sakai, ¹D. Nomizu, ²K. Tsunashima, ¹ and K. Katakura¹
(National Institute of Technology, Nara College, ¹ National Institute of Technology, Wakayama College²)

1. 目的

イオン液体は、稀有な物性(高イオン伝導性、広い電位窓、難燃性・難揮発性)から Li-air 二次電池用電解質への応用が期待されている。4級オニウム塩からなるイオン液体では、ホスホニウム系においてアンモニウム系よりも高いイオン導電性が報告されている。一方で、Li-air 二次電池の放電反応である酸素還元反応(ORR)について、イオン液体中での報告例は少ないのが現状である。そこで、本研究では四級ホスホニウムカチオンからなるイオン液体中での ORR について微小電極法を用いて解析した。

2. 実験

イオン液体には、四級ホスホニウムまたは四級アンモニウムカチオンおよび、TFSA⁻アニオンを用いた。イオン液体は真空雰囲気下に保ったグローブボックス内で、120℃で24時間加熱することで脱水を行った。

電気化学測定には三電極式セルを用い、作用極には微小カーボンファイバー電極($\Phi = 33 \mu\text{m}$)、対極に Pt 線、参照極に Ag / 0.1 M $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ -TFSA を使用した。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

酸素飽和イオン液体中で CV を行い酸素還元反応電流を解析した。ターフェルプロットの傾きから反応電子数を 1 としたときの電荷移動係数 α を算出した。側鎖がアルキル鎖のみで構成されたイオン液体では、およそ 0.4~0.5 であった。一方、メトキシ基置換型イオン液体である $\text{P}_{222(201)}$ -TFSA では、 $\alpha = 0.25$ と低い値が得られた。各イオン液体中で確認された還元ピークについて、それぞれ CA 測定を行い、酸素の溶解度と拡散係数を算出した。イオン液体中の酸素拡散係数は、アインシュタイン・ストークス式に従わないことが報告されており²⁾、依存する要素は未知である。我々の研究室では過去に、イオン液体の非占有モル体積に対してプロットしたものを報告した (Fig. 1)。側鎖の炭素数によって、異なる傾向を示した。また、溶解度と拡散係数の積で表される酸素透過率に関しても、側鎖の炭素数により異なる線形関係が得られた。(Fig. 2)

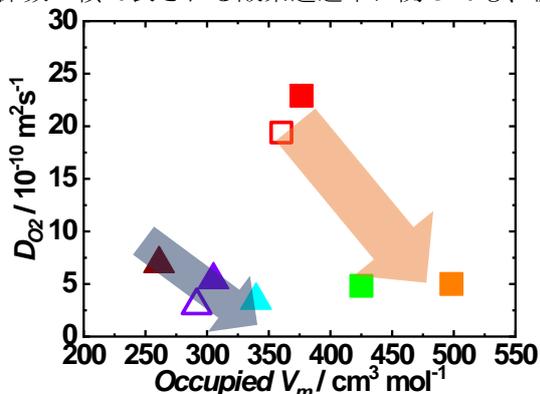


Fig. 1 Diffusion coefficient of oxygen vs. occupied molar volume of ionic liquids.

■ [P444Y][TFSA]; ▲ [P222Y][TFSA].

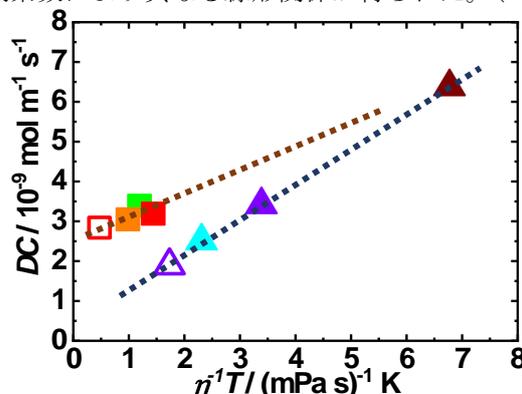


Fig. 2 Permeability of oxygen vs. $\eta^{-1}T$ of ionic liquids.

■ [P444Y][TFSA]; ▲ [P222Y][TFSA].

1) K. Tsunashima, et al., *Electrochem. Solid-state. Lett.*, **12**(3), A54- A57, (2009).

2) X.-J. Huang, et al., *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8953-8959, (2009).

1K12

イオン液体ースパッタリング法を用いて作製した酸素還元触媒の
導電性材料の導入による高活性化

○井上 聖都, 泉 礼子, 津田 哲哉, 桑畑 進 (阪大院工)

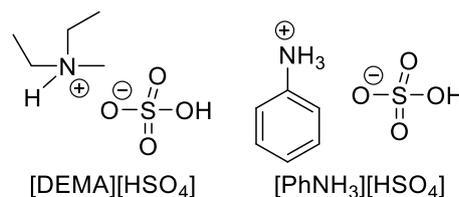
High activation approach for oxygen reduction catalyst prepared by ionic liquid-sputtering method
Setsu Inoue, Reiko Izumi, Tetsuya Tsuda and Susumu Kuwabata (Osaka Univ.)

1. 目的

イオン液体は不揮発性・導電性など様々な性質をもち、多岐にわたる分野で利用されている。当研究グループではイオン液体の特徴を巧みに利用し、簡便に金属ナノ粒子単分散イオン液体を調製することに成功している(イオン液体ースパッタリング法)。¹ 本手法により得られた Pt ナノ粒子単分散イオン液体を用いて酸素還元触媒を作製すると、市販の触媒よりも耐久性が向上するだけでなく、導電性材料前駆体の添加によって活性が向上することも報告されている。² 本研究では、導電性材料の触媒特性に対する効果を調べるため、電解重合性添加剤および触媒作製条件の検討を行い、得られた触媒を評価した。

2. 実験

Phenylammonium hydrogen sulfate ([PhNH₃][HSO₄]) およびイオン液体 (IL) N,N-diethyl-N-methylammonium hydrogen sulfate ([DEMA][HSO₄]) (Fig. 1) は既報²に従って合成した。Pt スパッタリングを行った[DEMA][HSO₄]に、電解重合性添加剤である[PhNH₃][HSO₄]およびカーボンブラック (Vulcan[®]) を加えた。これを 200°C で加熱攪拌または常温で攪拌し、洗浄および乾燥して得られた Pt ナノ粒子担持炭素触媒をそれぞれ触媒 1、触媒 2 とした。比較のため、市販の燃料電池触媒も実験に使用した。それぞれの触媒について、TEM での形態観察、ICP による Pt 担持率の測定および 0.1 M HClO₄ 水溶液中での電気化学挙動を調べた。耐久性の評価は 1.00 ~ 1.50 V vs. RHE の電位域を 0.5 V s⁻¹ で連続的に掃引する電位サイクル試験 (15000 サイクル) により行った。

Fig. 1 Chemical structures of [DEMA][HSO₄] and [PhNH₃][HSO₄].

3. 結果および考察

触媒 1 および触媒 2 の TEM 像を Fig. 2 に示す。既報³と同様、プロトン性 IL である [DEMA][HSO₄] を用いると、攪拌するだけで Pt ナノ粒子を炭素担体に常温で担持することができた。各触媒の Pt 担持量は触媒 1 が 25.0 wt%、触媒 2 では 19.5 wt% であり、それぞれ平均粒径は 2.4±0.4 nm、1.7±0.3 nm であった。触媒 1 は加熱による Pt ナノ粒子の粒成長があったためか、常温担持した触媒 2 よりも平均粒径は明らかに大きかった。触媒活性については、耐久性試験後に市販触媒は 235 A g⁻¹ → 110 A g⁻¹ と減少した。一方、触媒 1 : 113 A g⁻¹ → 323 A g⁻¹、触媒 2 : 186 A g⁻¹ → 386 A g⁻¹ とそれぞれ耐久性試験前よりも活性が 2 倍以上増加することがわかった。これは Pt ナノ粒子と炭素担体の界面において、耐久性試験時にアニリン由来の導電性ポリマーが形成し、電荷移動抵抗の減少に寄与したためだと考えられる。これらの結果から、常温条件で作製した触媒についても加熱担持触媒と同程度の触媒活性が得られることが明らかとなり、より穏和な条件で触媒作製する手法の開発に繋がる重要な知見が得られた。

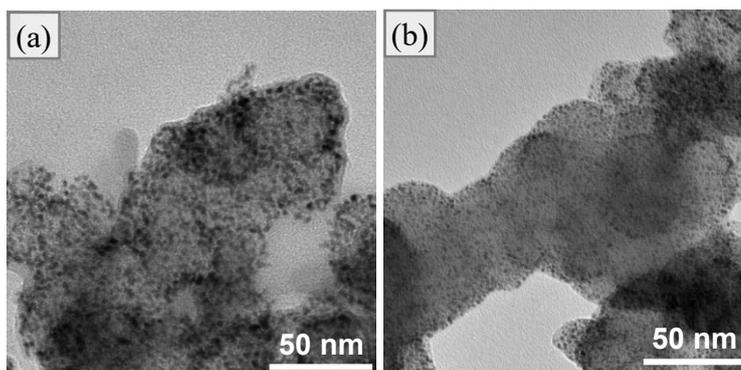


Fig. 2 TEM images of Catalyst 1 (a) and 2 (b) before durability test.

(1) K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda and S. Kuwabata, et al., *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12512 (2016).(2) R. Izumi, Y. Yao, T. Tsuda, T. Torimoto and S. Kuwabata, *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 1701123 (2018).

(3) 佐々木 友弥 他, 電気化学会第 86 回大会, 1G15 (2019)

一般学術講演分類

電気化学基礎 4 (一般講演4)

座長:西 直哉(京都大学)

2019年9月5日(木) 14:15 ~ 15:15 K会場 (N-32)

[1K13] イオン液体中における Sn合金化反応を用いた Na, Rbおよび Csの分離・回収

○芹澤 信幸¹、佐野 真於子¹、立川 直樹¹、片山 靖¹ (1. 慶應義塾大学)

14:15 ~ 14:30

[1K14] Na塩-スルホン系溶媒高濃度電解液の物性と電気化学特性

○岡本 幸紘¹、上野 和英¹、獨古 薫^{1,2}、渡邊 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)

14:30 ~ 14:45

[1K15] ジニトリルを溶媒に用いた Li塩高濃度電解液の基礎物性と電気化学特性

○宇賀田 洋介¹、上野 和英¹、獨古 薫¹、渡邊 正義¹ (1. 横浜国立大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[1K16] 高濃度アルカリ金属塩水溶液の¹H qNMRの信号強度に対する水和構造の影響

○牧 秀志¹、松田 玲依¹、松井 雅樹¹、水畑 穰¹ (1. 神戸大学)

15:00 ~ 15:15

1K13

イオン液体中における Sn 合金化反応を用いた Na, Rb および Cs の分離・回収

○芹澤信幸¹, 佐野真於子¹, 立川直樹¹, 片山 靖¹ (慶大¹)Separation and Recovery of Na, Rb, and Cs using Alloy Formation Reaction with Sn in an Ionic Liquid
Nobuyuki Serizawa,¹ Maoko Sano,¹ Naoki Tachikawa, and Yasushi Katayama¹ (Keio Univ.¹)

1. 目的

原子力発電所の使用済核燃料の再処理時に排出される高レベル放射性廃液 (HLLW) の発熱および放射能低減には放射性的 Cs を分離・回収することが有効である。これまでに HLLW 中の Cs⁺ をゼオライトを用いて吸着分離し, (NH₃)₂CO₃ 水溶液により脱着した後, イオン液体 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMPTFSA) に可溶性 CsTFSA に転換する Cs の乾式分離プロセスを提案してきた¹。CsTFSA を溶解した BMPTFSA 中において Sn 電極を用いて -3.5 V vs. Ag|Ag(I) で陰極還元することで Cs-Sn 合金として Cs を回収できることを報告したが², HLLW 中に含まれる Na および Rb が Cs の回収を妨害することが示唆されている。本研究では Na, Rb および Cs の TFSA 塩を溶解した BMPTFSA 中において, これらアルカリ金属と Sn との合金形成反応を調べ, 合金化電位による Cs の分離・回収について検討した。

2. 実験

RbTFSA はエタノール中で Rb₂CO₃ を HTFSA と反応させて合成した。NaTFSA と CsTFSA は市販の塩を用いた。電気化学測定には三電極式セルを用い, 作用極に Ni または Sn, 対極に Pt, 参照極に 0.1 M AgCF₃SO₃/BMPTFSA に浸漬した Ag 線をそれぞれ用いた。陰極還元後の Sn 電極は Ar 雰囲気グローブボックス中において 1, 2-ジメトキシエタンで洗浄後, 走査型電子顕微鏡 (SEM), エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) および X 線回折 (XRD) によって大気非暴露で分析した。

3. 結果および考察

0.5 M の NaTFSA または RbTFSA を溶解した BMPTFSA 中の Sn 電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す。いずれの電解液中でも -2.4 V 付近より卑な電位域で複数の還元電流ピークが観測された。Ni 電極上では -3.7 および -4.0 V にそれぞれ金属 Na および Rb の析出に帰属される還元電流のみが観測されることから, Fig. 1 に見られる還元電流はそれぞれ Na-Sn および Rb-Sn 合金の形成に対応すると考えられる。

NaTFSA を含む BMPTFSA 中において -3.4 V で定電位陰極還元後の Sn 電極の XRD パターンには NaSn₃ に帰属可能な回折線が観測された (Fig. 2)³。また, RbTFSA を含む BMPTFSA 中における -3.4 V での電解では既知の Rb-Sn 合金相に帰属できる回折線は観測されなかったが, 電極断面の SEM/EDX では表面近傍に Rb を含む相の生成が確認された。これらから, BMPTFSA 中で Na-Sn および Rb-Sn 合金化反応が進行し, -3.4 V での電解によって BMPTFSA 中の Na⁺ および Rb⁺ を回収できることがわかった。一方で, CsTFSA を溶解した BMPTFSA 中においてはより卑な -3.5 V での電解によって Cs-Sn 合金に帰属される XRD パターンが得られた。

0.2 M の NaTFSA, RbTFSA および CsTFSA を溶解した BMPTFSA 中における -3.4 V での電解後には NaSn₃ に帰属される回折線が観測され, EDX スペクトルでは Na のみが検出され, Rb および Cs は観測されなかったことから, Na-Sn 合金が形成することで, Rb の合金化が阻害された可能性がある。次に RbTFSA および CsTFSA を溶解した BMPTFSA 中において -3.4 V で電解した Sn 電極断面の SEM/EDX では Rb を含む相の生成が確認されたが Cs は電極表面付近にしか存在しなかった。以上のことから, BMPTFSA 中の Na⁺ と Rb⁺ を -3.4 V での Sn 合金化反応により回収した後に -3.5 V で電解することで BMPTFSA 中の Cs⁺ を分離・回収できることが示唆された。

- (1) 村上, 他, 第 46 回溶融塩化学討論会, 2A05 (2015).
- (2) Y. Katayama, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **84**, 61 (2017).
- (3) L.D. Ellis, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1801 (2012).

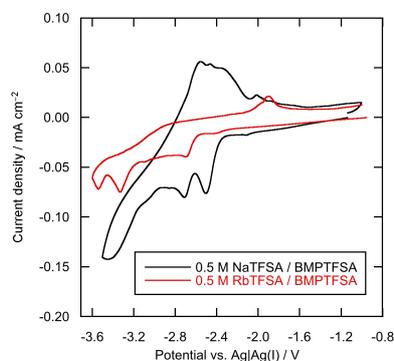


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a Sn electrode in BMPTFSA containing 0.5 M NaTFSA or RbTFSA at 298 K. Scan rate: 0.5 mV s⁻¹.

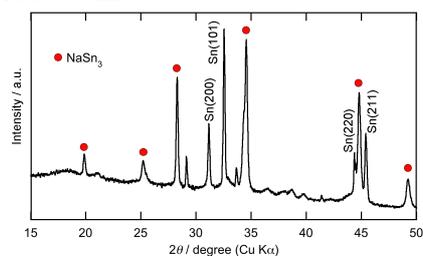


Fig. 2 XRD pattern of a Sn electrode after potentiostatic reduction at -3.4 V in 0.5 M NaTFSA / BMPTFSA.

1K14

Na 塩-スルホン系溶媒高濃度電解液の物性と電気化学特性

○岡本 幸紘¹, 上野 和英¹, 獨古 薫^{1,2}, 渡邊 正義¹ (横浜国大¹, 京大触媒・電池元素戦略ユニット²)

Transport and electrochemical properties of highly concentrated Na salt/sulfone electrolytes.
Yukihiro Okamoto,¹ Kazuhide Ueno,¹ Kaoru Dokko,^{1,2} and Masayoshi Watanabe¹ (Yokohama National Univ.,¹ ESICB-Kyoto Univ.²)

1. 目的

Li 塩を 3 M 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報告されており、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。また当研究グループでは、スルホン系溶媒であるスルホラン(SL)を溶媒に用いた Li 系高濃度電解液において、特異な Li⁺ホッピング伝導機構が存在する事を報告している²。本研究では、Na 塩とスルホランを含めたスルホン系溶媒混合物による高濃度電解液を調製し、その基礎物性、溶媒和構造および電気化学特性を評価した。

2. 実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内で Na[FSA] (FSA=bis(fluorosulfonyl)amide)と、SLまたは3-メチルスルホラン(MSL) (Fig. 1)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 Na[FSA]:MSL=1:2 電解液について、サイクリックボルタンメトリー(CV)を行い、還元安定性と Na 金属の溶解・析出可逆性を評価した。

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、Na[FSA]/MSL 混合物の転移温度を示す。Na[FSA]:SL=1:7, 4, 3, 2($X_{\text{Na[FSA]}} = 0.125\sim 0.333$)の領域では、融点は室温以上であり、30 °C で固体状態となった。その一方、Na[FSA]:MSL=1: 7, 4, 3, 2 ($X_{\text{Na[FSA]}} = 0.125\sim 0.333$)では、ガラス転移点のみが-40 °C 以下に現れ、30 °C では液体状態となった。30 °C において液体である Na[FSA]:MSL = 1:2 (3.1 mol dm⁻³)の、0~3 V vs. Li/Li⁺における CV の結果を Fig. 3 に示す。20 サイクル目においても 0.3 V vs. Li/Li⁺付近に酸化電流・還元電流が観測された。20 サイクル目における Na 金属溶解・析出のクーロン効率は、12.8%と比較的低い値ではあるが、20 サイクルにわたる Na 金属の溶解・析出が可能であった。発表当日は、他の Na 塩やスルホン系溶媒を用いた混合物の基礎物性、溶媒和構造、酸化・還元安定性評価、Na⁺輸率測定結果についても報告する。

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。

4. 参考文献

- (1) Y. Yamada et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2406-A2423 (2015).
- (2) K. Dokko, et al., *J. Phys. Chem. B*, **122**, 10736-10745 (2018).

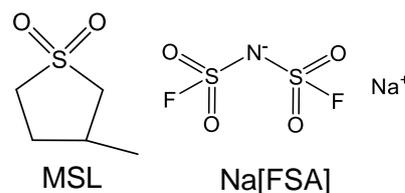


Fig. 1 Structures of MSL and Na[FSA].

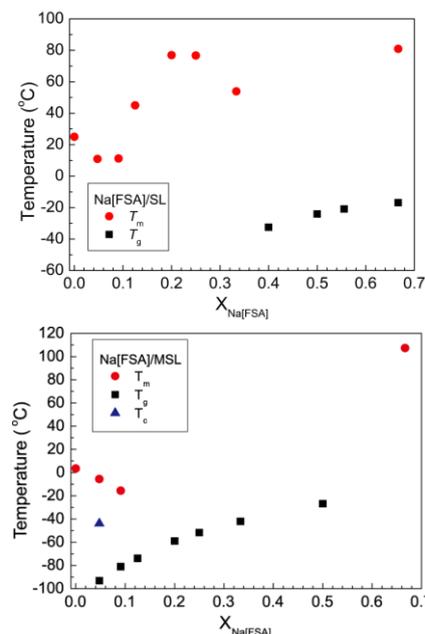


Fig. 2 DSC results of Na[FSA]/SL (upper) and Na[FSA]/MSL (bottom).

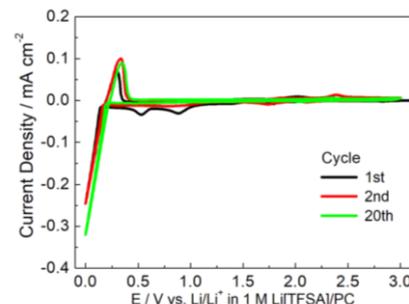


Fig. 3 Cyclic voltammograms of Na[FSA]:MSL=1:2 measured at 30 °C.

1K15

ジニトリルを溶媒に用いた Li 塩高濃度電解液の基礎物性と電気化学特性

○宇賀田洋介¹, 上野和英¹, 獨古薫¹, 渡邊正義¹, (横浜国大院工¹)Physicochemical and electrochemical properties of highly concentrated Li salt/dinitrile electrolytes
Yosuke Ugata,¹ Kazuhide Ueno,¹ Kaoru Dokko,¹ and Masayoshi Watanabe¹ (Yokohama National Univ.¹)

1. 目的

Li 塩を高濃度に溶解させた電解液が特異な物理化学的および電気化学的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当研究室では、スルホランやジニトリルのような、一分子内に二つの配位サイトを有する溶媒を用いた Li 塩高濃度電解液において、Li⁺が溶媒やアニオンよりも速く拡散する Li⁺ホッピング伝導が発現することを報告している。^{2,5}本研究では種々のジニトリルを溶媒に用いた高濃度電解液の基礎物性および溶媒和構造を評価した結果、特異な Li⁺輸送機構の存在が示唆されたので報告する。

2. 実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内でLi[TFSA](TFSA=bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)と種々のジニトリル(SN (= Succinonitrile), GN (= Glutaronitrile), ADN (= Adiponitrile))を任意の割合で混合し、試料を調製した。調製した溶液の熱的性質を調べるために、示差走査熱量測定(DSC)を行った。磁場勾配NMR法によって、30 °CでのLi[TFSA]:SN = 1:1.5, 1:2における各化学種の自己拡散係数を測定した。

3. 結果および考察

Fig.1にLi[TFSA]/SN, Li[TFSA]/GNおよびLi[TFSA]/ADN二元混合物のDSCの結果を示す。SN系はLi[TFSA]:SN = 1:1.5の組成で、ADN系はLi[TFSA]:ADN = 1:1.5と1:2の組成で安定な溶媒和物を形成することがわかった。GN系では、高塩濃度領域においてもガラス形成液体であり融点は観測されず、室温で液体状態であった。GN系高濃度電解液中の各化学種の自己拡散係数を測定した結果、Li⁺がアニオンよりも速く拡散することがわかった。発表当日は、Li[TFSA]/GN二元混合物の溶媒和構造および電気化学特性などに関しても報告する。

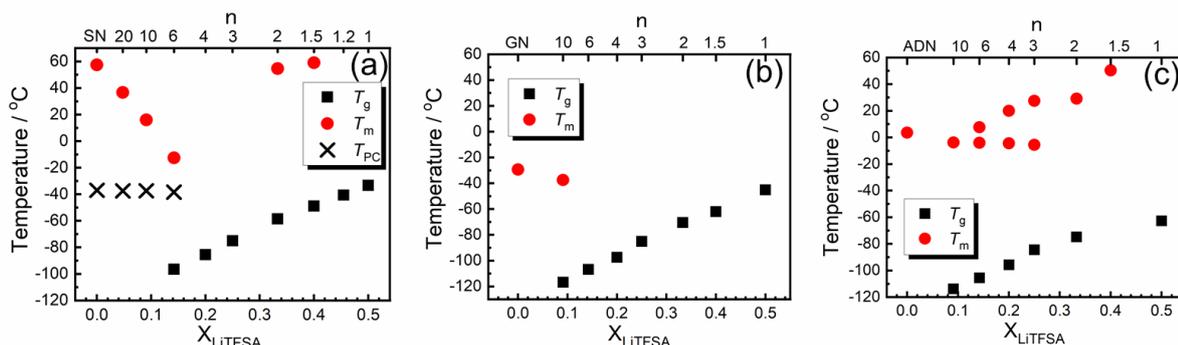


Fig. 1. DSC results of binary mixtures of (a) Li[TFSA]/SN, (b) Li[TFSA]/GN, and (c) Li[TFSA]/ADN (molar ratio of Li[TFSA] : Dinitrile = 1 : n).

4. 参考文献

1. Y. Yamada *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406–A2423 (2015).
2. K. Dokko *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **122**, 10736–10745 (2018).
3. S. Kondou *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 5097–5105 (2019).
4. A. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229–14238 (2019).
5. Y. Ugata *et al.*, *Phys. Chem. Phys. Chem.* **21**, 9759–9768 (2019).

1K16

高濃度アルカリ金属塩水溶液の ^1H qNMR の信号強度に対する水和構造の影響

○牧 秀志, 松田 玲依, 松井雅樹, 水畑 穰 (神戸大)

Influence of hydration structure on ^1H qNMR signal intensity of high concentration alkali metal salt aqueous solution
Maki Hideshi, Rei Matsuda, Masaki Matsui, and Minoru Mizuhata (Kobe Univ.)

1. 目的

高濃度電解質水溶液や水和物溶融体のイオン水和構造等に関する知見は、溶融塩の化学的性質や電解質の溶液化学の観点から重要である。特に近年、燃焼性の有機電解液に変わって安全な水系電解液を用いたリチウムイオン二次電池 (LIBs) の研究開発が行われているが、そこでは大きな起電力環境下でも水が容易に電気分解しないことが要求される。そこで濃厚電解質溶液を用いて水の活量を低減させ、脱水和を容易にすると共に、電位窓を速度論的かつ平衡論的に拡張する試みが行われている[1]。それには水分子が減少するため十分な水和圏が構成されていない濃厚状態での溶液の様々な物性の解釈が有用であるがその知見は十分ではない。そこで本研究では、高濃度アルカリ金属塩化物水溶液の ^1H 核やアルカリ金属核の定量 NMR (qNMR) による自由水分子や電解質の定量、並びに ^1H NMR 緩和時間観測等を行い、イオン水和構造やイオン間および水-イオン間の相互作用に関する議論を行う。当研究室では以前、高濃度アルカリ土類金属塩水溶液の ^1H qNMR 測定を行った結果、 MgCl_2 や CaCl_2 濃厚水溶液では、第一水和圏に束縛される H_2O は運動性が極めて制限されるため ^1H NMR では検出できず、 H_2O の検出率が低下することを見出した[2]。本研究では特にアルカリ金属塩水溶液の水和構造が ^1H qNMR の信号強度に対する影響について考察する。

2. 実験

LiCl , NaCl , KCl の濃厚水溶液を試料溶液とし、Varian INOVA 400 FT-NMR 装置 (磁場強度 9.39 T) を用い、フリップ幅 90° の RF パルス照射によって ^1H , ^7Li , ^{23}Na qNMR 観測を行った。さらに、 ^1H NMR 緩和時間観測専用装置である Acorn Area (磁場強度 0.3 T) を用い、水の ^1H 核のスピン-格子緩和時間 (T_1) およびスピン-スピン緩和時間 (T_2) を観測した。

3. 結果および考察

図 1 に LiCl 濃厚水溶液中の水の ^1H 核の T_1 および T_2 の電解質濃度依存性を示した。 T_1 および T_2 は電解質濃度の増加に伴って減少したが、その減少傾向は単調ではなく、 LiCl 濃度が約 3 mol L^{-1} において T_1 の特異的な減少が観測された。これは比較的希薄な水溶液中 (約 3 mol L^{-1} 以下) では Li^+ イオンは安定な水和構造を形成しているが、 LiCl 濃度の増大によって相対的に自由水が減少してくると安定的な Li^+ イオン水和構造を維持できなくなり、溶媒共有イオン対を形成し始めるためと考えられる。さらに約 8 mol L^{-1} 以上では、 T_1 のさらなる減少によって T_1 と T_2 がほぼ等しい値となった。 T_1 の減少は核スピンとフォノン (量子力学的に粒子として表現された結晶や溶液の格子振動) 間の相互作用の増大に起因し、これは溶液中のフォノンの増大を意味する。接触イオン対の活発な形成によるイオン水和水の一層の解放に加え、接触イオン対の増大が Li^+ イオンと Cl^- イオンの水和構造を破壊し、水の水素結合ネットワークが活性化したことを示唆している。一方、 ^1H qNMR 測定では、 Li^+ イオンの濃度上昇に伴うイオン水和構造やイオン間および水-イオン間の相互作用の変化に従う H_2O の検出率の変化が観測された。また二価の正電荷を有するアルカリ土類金属イオンと比べて H_2O の検出率の低下が穏やかである傾向が見出された。講演では高濃度 NaCl および KCl 水溶液系の議論も併せて行う。

[1] Y. Yuko, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A3299 (2018).

[2] H. Maki, et al., 日本化学会第 99 春季年会講演予稿集, 1D3-04. 2019.

[3] H. Maki, et al., *Electrochemistry*, **87**, 139 (2019).

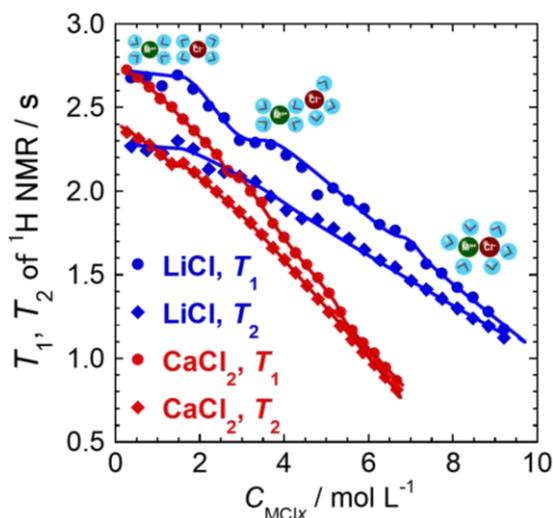


Fig. 1 Electrolyte concentration dependence of T_1 and T_2 of ^1H nucleus of water in LiCl highly concentrated aqueous solution. The CaCl_2 data were presented in the 99th chemical society of Japan annual meeting in 2019.

一般学術講演分類

電気化学基礎 5 (一般講演5)

座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)

2019年9月5日(木) 15:15 ~ 16:30 K会場 (N-32)

[1K17] リチウムイオン電池電解液中の拡散係数と輸率を決定する新たな解析手法の開発

○岡垣 淳¹、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)

15:15 ~ 15:30

[1K18] A study of Nitrogen doping mechanism on MWCNTs for fuel cell application

○LIAN YUAN¹、陳 九廷¹、脇 慶子¹ (1. 東京工業大学)

15:30 ~ 15:45

[1K19] 硫黄-炭素コンポジット正極を用いたアルミニウム二次電池の開発

○佐々木 淳也¹、上村 祐也¹、津田 哲哉¹、小島 敏勝²、安藤 尚功²、妹尾 博²、桑畑 進¹ (1. 大阪大学、2. 産業技術総合研究所)

15:45 ~ 16:00

[1K20] 高温高圧環境用水質センサの開発

○平山 祐太¹、岡崎 慎司¹、砂場 敏行²、平野 奨² (1. 横浜国立大学、2. 国際石油開発帝石株式会社)

16:00 ~ 16:15

[1K21] 水道メーター用全固体型残留塩素センサの開発

○岡村 昂汰¹、氏家 俊太郎¹、吉田 和之¹、岡崎 慎司¹、田中 善人²、五明 智夫² (1. 横浜国立大学大学院、2. 愛知時計電機株式会社)

16:15 ~ 16:30

1K17

リチウムイオン電池電解液中の拡散係数と輸率を決定する新たな解析手法の開発

○岡垣 淳¹, 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 diffusion coefficient and transference number of electrolyte of lithium ion battery

Jun Okagaki,¹ Hirofumi Matsuda,¹ Hirofumi Daiguji,² and Tetsuichi Kudo² (AIST,¹ Univ. Tokyo²)

1. 目的

電解液の輸送特性を規定する拡散係数 D と輸率 t を、電気化学測定により決定する手法の開発に取り組んでいる。従来の手法では、異なる拡散場に対する測定結果を組み合わせて D および t を得ていた¹。本研究では、定電圧印加時の電流測定のみから D および t 両方の評価を可能とする、新たな手法の開発を目指している。今回は、電圧印加から定常状態に至る広範囲な時間領域で解析し、その有効性について検討したので報告する。

2. モデル式

金属 Li の平板電極を平行に配置した対称セルに定電圧を印加した際の、濃度分布と電流の時間変化を拡散方程式から定式化しモデルとした。今回は、境界条件として対極からの濃度勾配を考慮²した Finite-Length Diffusion, FLD モデルを中心に検討を行った。一方前回の報告は、FLD モデルの近似として濃度勾配が無限に成長する Semi-Infinite Diffusion, SID モデル¹を用い、電圧印加直後の過渡電流を解析したものである。Fig. 1 に示すように電解液濃度が希薄域から実用濃度に近づくにつれ D が増大し、既報³とは矛盾する結果であった。

3. 実験

金属 Li 箔 (本城金属) および、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 電解液 (濃度: 5 mM, 10 mM, 0.1 M, 1 M) を用い、測定用セルとした。Solartron1470 を用い、定電圧 (2-10 mV) 印加後の電流の時間変化を計測した。FLD および SID モデル式を用いた最小二乗フィッティングにより D と t を評価し、モデルの成立する条件を検討した。

4. 結果および考察

濃度 10 mM 以下では FLD, SID 両モデルともよく測定結果を表現できた。一方、濃度 0.1 M 以上では、SID モデルは測定結果を表現することが困難であった (Fig. 2)。電圧印加直後の初期領域では、疑似容量等の充放電に伴う電流の重量が予想されるが、特に 0.1 M 以上の電解液では、初期領域をよく表現する SID モデルに対し拡散以外の電流として強く影響を及ぼし、一方 FLD モデルでは長時間領域までよく表現するため影響が軽微であったと考えられる。

(1) A.Ehrl, J.Landesfeind, W.A.Wall, and H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, 2716 (2017)

(2) A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, and E.V. Antipov, *Electrochimica Acta*, **55**, 2939 (2010).

(3) A.Ehrl, J.Landesfeind, W.A.Wall, and H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A826 (2017)

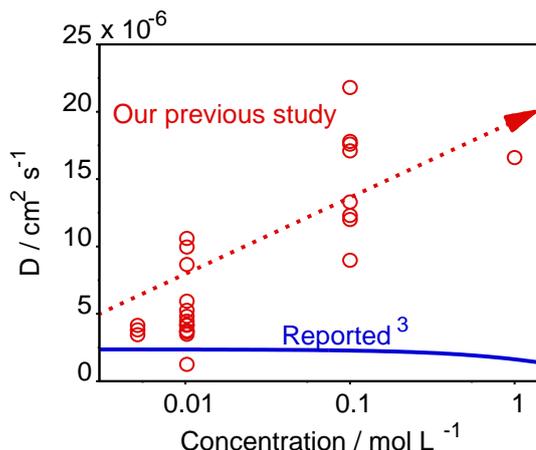


Fig. 1. Concentration dependency of diffusion coefficient D analyzed by SID model.

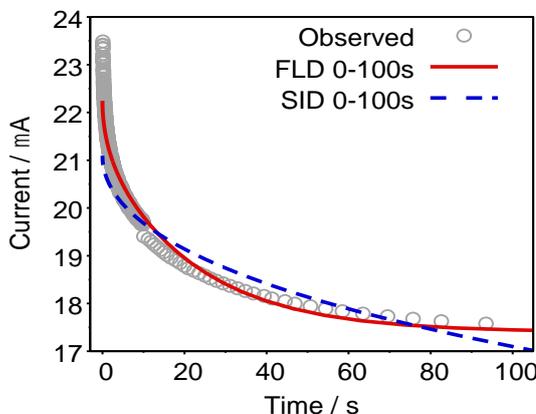


Fig. 2. Chronoamperogram of Li / 0.1 M LiClO_4 in PC / Li cell. Black circles: Observed current, Red: FLD fitting in time range 0 – 100 s. Blue: SID fitting in 0 – 100 s.

1K18

A study of Nitrogen doping mechanism on MWCNTs for fuel cell application

OLIAN YUAN¹, 陳 九廷¹, 脇 慶子¹ (東京工業大学¹)A study of Nitrogen doping mechanism on MWCNTs for fuel cell
Yuan Lian,¹ Jiuting Chen,¹ and Keiko Waki² (Tokyo Tech.¹)

1. Introduction

Carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) attract much attention because of its potential to be used as an alternative catalyst of platinum for fuel cell application. It is well known that nitrogen doping is required to achieve high activity for carbon-based catalysts and the active sites are proposed as MN_x moieties or carbon next to the doped nitrogen (NC). In any case, understanding how nitrogen incorporate into the carbon structure is important for optimization the catalysts. In this study, we focus on the ORR activity of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) after nitrogen doping. Considering the inert nature of the basal plane, we investigate the defective structure with and without oxygen-containing functional groups (OFGs) to study the effect of OFGs on the nitrogen doping process and the ORR activity.

2. Experiment

The raw material we used is industrial grade MWCNTs provided by Showa Denko KK, Japan. Raw MWCNTs undergo heat treatment and acid treatment to remove amorphous carbon and Fe impurities. Then, we use Cobalt(II) nitrate, heat treatment and acid treatment to create defect structure on nanotube skeleton and we name them as Def-MWCNTs. Part of the Def-MWCNTs are annealed in argon atmosphere to remove the OFGs on the defect edges, named as Def-Ar900-CNTs, as control group. Two groups are both heated in ammonia atmosphere to dope nitrogen on the nanotube skeleton and the products are named as Def-N-doped-MWCNTs and Def-Ar900-N-doped-MWCNTs respectively.

3. Results and Discussion

First, in order to investigate the type of MWCNTs that nitrogen doping could take place, we tested the ORR activity of raw MWCNTs after nitrogen doping and the result shows that the ORR activity of the sample didn't increase much, which indicates that the nitrogen doping could not undergo on the MWCNTs containing no edges or OFGs. Furthermore, we tested the nitrogen doping on other samples. Figure 1 shows LSV results of Def-N-doped-MWCNTs and Def-Ar900-N-doped-MWCNTs. Nitrogen doping on Def-MWCNTs performs well and shows a good activity which could reach to 0.88V vs RHE, however, if the OFGs has been removed from the Def-MWCNTs by annealing, the nitrogen doping shows almost same ORR activity as raw MWCNTs and cause no effect. These results indicate that the OFGs effectively help the nitrogen doping take place on MWCNTs. The details on the nitrogen doping will be discussed in the presentation.

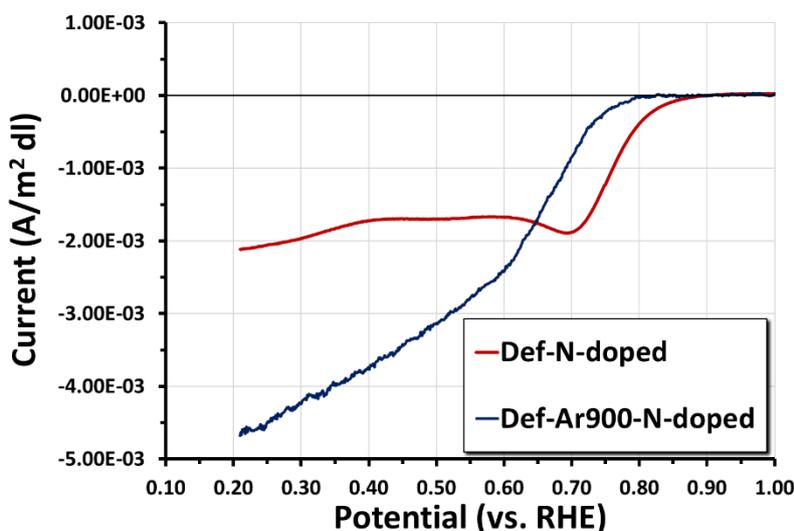


Fig. 1 LSV results of Def-N-doped and Def-Ar900-N-doped.

1K19

硫黄-炭素コンポジット正極を用いたアルミニウム二次電池の開発

○佐々木淳也¹, 上村祐也¹, 津田哲哉¹, 小島敏勝², 安藤尚功², 妹尾博², 桑畑進¹
(阪大院工¹, 産総研関西²)

Development of aluminum secondary battery with sulfur-carbon composite positive electrode
Junya Sasaki,¹ Yuya Uemura,¹ Tetsuya Tsuda¹, Toshikatsu Kojima², Hisanori Ando², Hiroshi Senoh²
and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.,¹ AIST²)

1. 目的

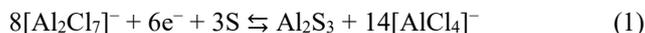
二次電池は様々な分野で利用されており、更なる需要の拡大が見込まれている。それに伴い、新規二次電池に関する研究が活発化しており、資源量が豊富で理論体積容量の大きなアルミニウム (8046 Ah L⁻¹) を用いた二次電池の開発もその対象の一つである。AlCl₃系溶融塩・イオン液体電解液中において、アルミニウムが電気化学的に析出・溶解できることは古くから知られており、これを負極反応に利用することで高性能な電池系が構築できると考えられている¹。しかしながら、正極反応については、グラファイト材料へのアニオン種の挿入・脱離反応を利用することが多く²、次世代を担う電池系の構築は困難な状況にある。このような背景から本研究では、理論体積容量が大きな硫黄 (3467 Ah L⁻¹) に着目し、硫黄と炭素から構成されるコンポジット材料を正極活物質に利用した際の電気化学挙動の調査とアルミニウム-硫黄二次電池系の評価を行った。

2. 実験

100 °C以下に共晶点を持つ AlCl₃-NaCl-KCl 溶融塩を電解液とし、負極には金属 Al を用いた。正極活物質には硫黄とポリエチレングリコールの混合物を窒素雰囲気下 288 °C で還流し、400 °C で残留硫黄を除去することで得られる硫黄-炭素コンポジット材料³を使用した。そこへ導電助剤、PTFE (polytetrafluoroethylene) を加えて混練した合材電極を正極とした。電気化学測定用セルは、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内 (H₂O, O₂ < 1 ppm) で組み立てた。

3. 結果および考察

本実験で用いた 61.0-26.0-13.0 mol% AlCl₃-NaCl-KCl 溶融塩の共晶点は 93 °C 付近であるが、この温度付近では電気化学反応時に生じる電極界面での組成変化によって、液相を維持することが困難となる可能性が高いため、全ての実験は 120 °C で行った。Fig. 1 はこの電解液中で得られたモリブデン電極および硫黄-炭素コンポジット電極のサイクリックボルタモグラムである。モリブデン電極では掃引電位域において電気化学反応を確認することはできなかったが、硫黄-炭素コンポジット電極では、開回路電圧 (1.28 V) から還元方向へ電位を掃引すると、1.05 V 付近に還元波が現れ、それに対応すると考えられる酸化波が 1.25 V 付近に確認できた。AlCl₃-[C₂mim]Cl (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) イオン液体中では、式(1)に示す硫黄の関与する反応が起こるとの報告⁴があり、今回の酸化還元反応も同様の反応である可能性が高い。



この電極反応を利用したアルミニウム-硫黄二次電池を作製し、充放電測定を行ったところ、電流密度が 2000 mA g⁻¹ を超える高速充放電条件においても、グラファイト系正極の容量を大きく超える値を示すことがわかった。また、サイクル特性についても調査したところ、初期に容量の減少が認められるものの、その後 200 サイクルまで容量の大きな低下は無く、新たなアルミニウム-硫黄二次電池用正極として利用可能であることが明らかとなった。

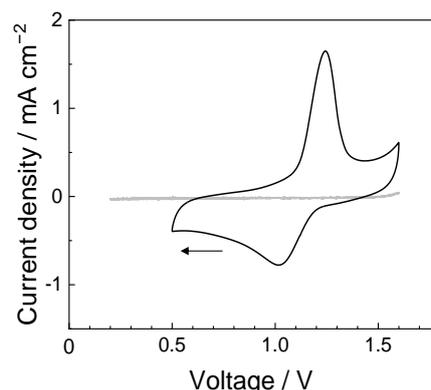


Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded at (gray) Mo and (black) C-S composite electrodes. The scan rate was 1 mV s⁻¹. The experiment was conducted at 393 K.

(1) C.-Y. Chen, T. Tsuda, S. Kuwabata, and C. L. Hussey, *Chem. Commun.*, **54**, 4164 (2018).

(2) Y. Uemura, C.-Y. Chen, T. Tsuda, H. Matsumoto, S. Kuwabata, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2269 (2018).

(3) T. Kojima, H. Ando, N. Takeichi, and H. Senoh, *ECS Trans.*, **75**, 201 (2017).

(4) T. Gao, X. Li, X. Wang, J. Hu, F. Han, M. Noked, C. Wang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9898 (2016).

1K20

高温高圧環境用水質センサの開発

○平山祐太¹, 岡崎慎司¹, 砂場敏行², 平野奨² (横浜国立大¹, 国際石油開発帝石株式会社²)

Development of Water Quality Sensor for High Temperature and Pressure Environments
Yuta Hirayama,¹ Shinji Okazaki,¹ Toshiyuki Sunaba,² and Susumu Hirano² (Yokohama Nat. Univ.,¹ INPEX Corp.²)

1. 目的

我が国において、設備の腐食現象は産業災害の25~30%をも占める要因となっており、腐食の状況をインラインでリアルタイムに把握することは重要であるといえる。腐食現象を決定づける要因のひとつとして溶液のpHは大きな役割を果たしていることから、pHを測定することで間接的にその腐食の状況を推測することが可能となる。pHの測定手法として広く用いられるのが、ガラス電極等を利用した電位差測定法であり、現在様々な種類のpH電極を用いた測定が行われている。ところが、原子炉水や化学プラントのような高温高圧環境では、高温にさらされることによって電極の性質が変化し、あるいは高圧に耐えられる構造を有していないなどの問題から、ガラス電極のような一般に用いられている電極を使用できないことが多い。現在、そのような溶液のpHを測定する際には、その被検液を外部に取り出してから測定する手法や熱力学的な理論計算から予測する手法などが用いられるが、これらは実環境におけるpHの値とは大きく異なる可能性や、設備の稼働中に測定をすることが困難であるという問題点が存在する。また、高温条件でも使用可能な参照電極を用いたpH測定も行われているが、現在実用化されているものは、電極の寿命やコストといった点でリアルタイムモニタリングには適用しにくいと考えられる。本研究では、高温高圧環境でのインラインリアルタイムモニタリングに適した、電位差測定法を用いた全固体型pHセンサの開発を目的とする。

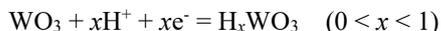
2. 実験

自然電位測定をオートクレーブ内にて行った。溶液は0.1 M KClおよび種々のpH緩衝液を用いた。作用極としてW, Ta, Ti, Zr, Nb, Pt線(いずれも直径1 mm)を20 mm露出させ、エメリー紙(#1200)で研磨したのちエタノールで脱脂したものを、参照極にはオートクレーブ外部に設置されたAg/AgCl電極を用いた。

3. 結果および考察

予備実験として、室温(25 °C)における自然電位測定を行った。本稿では、タングステンのpH依存性をFig. 1に一例として示す。

pH > 7の領域では、再現性のある直線的な応答が観察され、これはNernst式から求められる理論的な傾きと近い値であった。電極界面での反応は、次式で表されると考えられる¹。



pH < 7の領域においては、複数回の試行により、観察される電位が卑に移行した。

タンタルにおいてはpHと電位の関係に直線性が見られなかったが、既往の研究ではNernst式に従った関係が報告されており²、実験条件の再検討を要すると考えられる。

他の電極材料や温度依存性に関しては、本発表にて報告する。

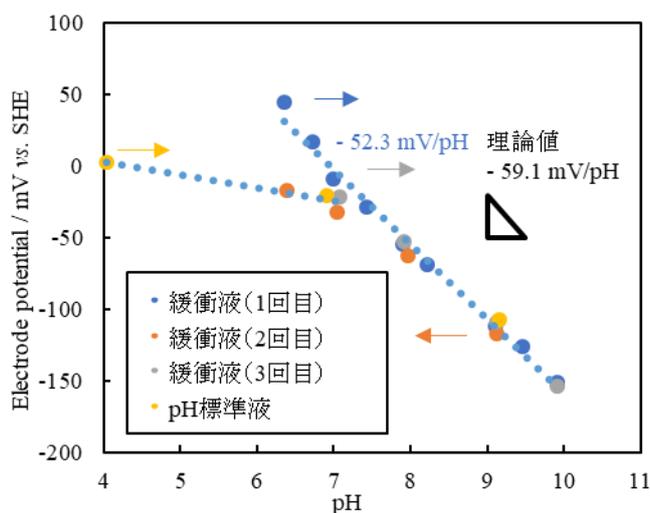


Fig. 1 Plot of tungsten electrode potential against measured pH at room temperature and ordinal pressure

- (1) C. Fenster, A. J. Smith, A. Abts, S. Milenkovic, and A.W. Hassel. *Electrochem. Commun.*, **10**, 1125 (2008)
 (2) V. Macagno, and J. W. Schulze. *J. Electroanal. Chem.*, **180**, 157 (1984)

1K21

水道メーター用全固体型残留塩素センサの開発

○岡村昂汰¹, 氏家俊太郎¹, 吉田和之¹, 岡崎慎司¹, 田中善人², 五明智夫² (横浜国立大学¹, 愛知時計電機株式会社²)

Development of an all-solid-state residual chlorine sensor for tap water meter

Kota Okamura,¹ Shuntaro Ujiie,¹ Kazuyuki Yoshida,¹ Shinji Okazaki, Yoshito tanaka² and Tomoo Gomei² (Yokohama Nat Univ.,¹ Aichi tokei denki co.,Ltd.²)

1. 目的

塩素は水道水の消毒に必要不可欠であり、様々な病原生物（赤痢菌、コレラ菌、ウイルス等）の発生を防ぐ。しかし、塩素剤による消毒は、トリハロメタン等の消毒副生成物を生成することで、味の低下や臭い発生等の問題を引き起こす。現在、日本では浄水場において水質検査が行われ、残留塩素濃度の定期的な監視を行っているが、装置も非常に大がかりなものである。そこで、塩素消毒の効率化を目指し、発表者らは水道末端である蛇口付近で残留塩素を低コストで常時モニタリングできる無給電式残留塩素センサの開発を行っている。具体的な手法としては、異なる金属の自然電位の差分を利用したものに注目した。一般に金属表面上では、アノード反応とカソード反応が生じている。残留塩素濃度が変化するとカソード分極が変化し、それに伴い自然電位も変化する。この変化量の大きい金属と小さい金属を組み合わせることにより、残留塩素濃度の変化に対し、2 電極間の電位差が変化する。さらに、他の水質因子に対して同じ挙動を示せば、出力信号の補正も必要なくなる。このような電極対を見出し、電位差をモニタリングすることで、低コストで残留塩素濃度測定が可能になると期待される。本研究では、安定な不動態被膜を形成する様々な金属電極 (Ta,Ti,W) および Pt の残留塩素濃度に対する応答を詳細に調べ、全固体型センサを実現するための最適な電極組み合わせについて検討を行った。加えて、各電極について4つの条件下 (①溶存酸素 無、残留塩素 無 ②溶存酸素 有、残留塩素 無 ③溶存酸素 無、残留塩素 有 ④溶存酸素 有、残留塩素 有) で分極測定を行い、電極反応に対する溶存酸素、および残留塩素の影響を調査することで、残留塩素に対する詳細な応答メカニズムについての検討を行った。

2. 実験

試験溶液として、活性炭フィルターを通して残留塩素を除去した水道水を使用した。調査する金属電極の表面をアルミナ研磨した後、試験溶液中で分極測定を行った。なお、対極として Pt 電極、参照電極として飽和 Ag|AgCl 電極を用い、電位域は水の安定域、走査速度は 1 mV/s で、2~3 時間程度測定を行った。その後、電極電位を安定させるために電極を試験溶液中で 15 時間程度放置した。電極電位が定常化したことを確認した後、次亜塩素酸ナトリウムを添加することで残留塩素濃度を変化させながら自然電位を測定した。残留塩素濃度が 1 ppm 程度になったら添加をやめ、再度上述した条件で分極測定を行った。なお、溶存酸素を含まない状態で測定を行う際は、上述した工程中常に窒素ガスを試験溶液中に流し、溶存酸素を脱気しながら測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に溶存酸素を含んだ試験溶液における残留塩素濃度と自然電位の関係を示す。いずれの金属電極においても直線関係 ($R^2=0.9$ 以上) が得られ、傾きの大きさは Pt が最も大きく、ついで Ta、Ti、W の順になった。この傾きの大きさは残留塩素に対する感度を表すため、今回調査した金属では Pt が最も残留塩素濃度の変化に応答し、W が最も応答しないことが確認された。

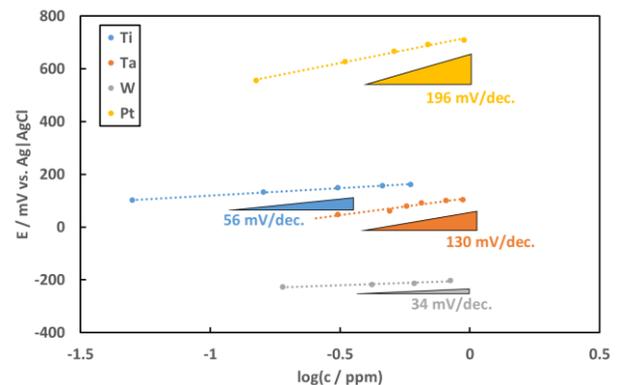


Fig.1 溶存酸素を含んだ溶液における残留塩素と自然電位の関係

一般学術講演分類

材料・デバイス（一般講演）

座長:三浦 誠(北海道職業能力開発大学校)

2019年9月5日(木) 16:30 ~ 17:00 K会場 (N-32)

[1K22] 電気化学発光における高位励起状態形成の可能性

○石松 亮一¹、中野 幸二¹ (1. 九大院工)

16:30 ~ 16:45

[1K23] 酸化電位の異なるトリフェニルアミン誘導体と Au 電極界面におけるホール注入障壁

○伊藤 真理¹、中曾根 康明¹、片桐 光彦¹、松田 翔風¹、梅田 実¹ (1. 長岡技術科学大学)

16:45 ~ 17:00

1K22

電気化学発光における高位励起状態形成の可能性

○石松亮一¹, 中野幸二¹ (九大院工¹)Possibility of Direct Formation of Higher Excited States Such as S₂ and T₂ States in Electrogenerated ChemiluminescenceRyoichi Ishimatsu,¹ Koji Nakano¹ (Kyushu Univ.¹)

1. 目的

最近、われわれは、図1に示す3種類の pyrrolopyrrole aza-BODIPY (PPABs) が、共反応体である tripropylamine (TPA) を用いることによって、近赤外(NIR)領域において高効率の電気化学発光 (ECL) を示すことを見出した⁽¹⁾。一般的には、ECL の効率 (ϕ_{ECL}) と蛍光量子収率 (ϕ_{PL}) には正の相関があるとされるが、PPABs/TPA の系ではそれらの ϕ_{ECL} と ϕ_{PL} との間に明確な相関関係が確認できなかった。そこで、われわれは、励起状態を形成する際の電子移動速度をマーカスのモデルを用いて解析をすることによって、PPABs の S₂ や T₂ 状態が ϕ_{ECL} に影響を与えている可能性があることを見出した。

2. 実験

電気化学測定は、Pt disk を作用極に、Pt coil を対極に、Ag wire を参照極に用いた3電極式セルを用いて行った。20 mM の TPA を含む 50 μ M の PPAB 溶液 (溶媒: ジクロロメタン) を用いて、正電位方向に電位を掃引あるいはステップすることによって ECL を発生させた。

3. 結果および考察

TPA を電気化学的に酸化すると、脱プロトン化が起り、TPA[•] が生成する。この時、電気化学的に酸化された PPABs が存在すると、以下の電子移動反応が起り、PPAB の励起状態が形成される。



この時、PPAB*は一重項と3重項状態を含んでいる。マーカスのモデルによると、(1)式の電子移動反応速度 k_{et} は

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{if}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_0 k_B T}} \exp(-S) \times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{S^j}{j!} \exp\left(-\frac{(\lambda_0 + \Delta G^0 + j\hbar\nu_i)^2}{4\lambda_0 k_B T}\right) \quad (2)$$

と表される。ここで $\hbar = h/2\pi$ であり、 h はプランク定数である。 k_B はボルツマン定数、 λ_0 は再配向エネルギー、 T は絶対温度、 S は振電相互作用パラメーター、 ν_i は平均した振動数である。 H_{if} と ΔG^0 はそれぞれ始状態と終状態の混合エネルギーとギブズエネルギーの差である。図2に、PPAB-Th-Flにおける拡散を考慮した電子移動速度 ($k_{d/et}$) と ΔG^0 の関係を示している。また、PPAB^{•+} と TPA[•] が持つエネルギーと PPAB の S_n と T_n (n=1 および 2) とのエネルギーギャップをそれぞれ $\Delta G^0(S_n)$ 、 $\Delta G^0(T_n)$ として示している。この図から、電子移動によって速度論的に S₂ と T₂ 状態の形成が可能であることが示唆される。同様の解析を行ったところ、PPAB-Ph と PPAB-Th において、電子移動によって T₂ 状態の形成は可能だが、S₂ 状態の直接形成は速度論的に不利であることが分かった。したがって、PPAB-Th-Fl の S₂ 状態の直接形成が、その ϕ_{ECL} を向上させたと考えられる。詳細については当日報告する予定である。

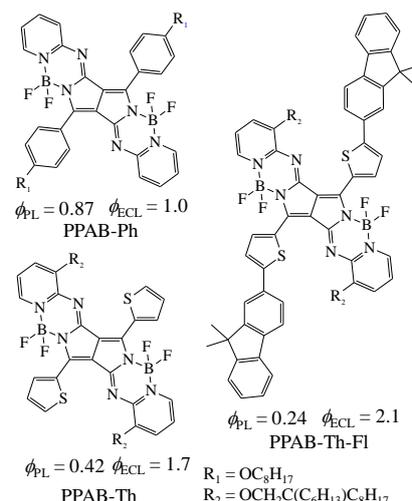


Fig. 1. Structures of PPABs. ϕ_{ECL} is relative value compared to that of Ru(bpy)₃²⁺/TPA.

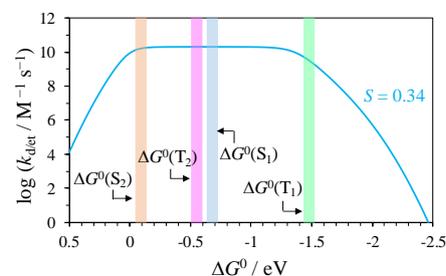


Fig. 2. $k_{d/et}$ vs ΔG^0 for PPAB-Th-Fl. $H_{if} = 0.016$ eV, $\lambda_0 = 0.58$ eV, $\nu_i = 1340$ cm⁻¹.

(1) 石松亮一、新宅浩聡、鹿毛悠冬、清水宗治、古田弘幸、中野幸二、今任稔彦、2018年電気化学秋季大会2018年9月、金沢大学角間キャンパス。

1K23

酸化電位の異なるトリフェニルアミン誘導体と Au 電極界面におけるホール注入障壁

○伊藤真理¹, 中曽根康明¹, 片桐光彦¹, 松田翔風¹, 梅田実¹ (長岡技術科学大学¹)

Hole-Injection Barrier at Au Electrode Interface Triphenylamine Derivatives having Different Oxidation Potentials
Masamichi Ito¹, Yasuaki Nakasone¹, Mitsuhiko Katagiri¹, Shofu Matsuda¹ and Minoru Umeda¹
(Nagaoka Univ. Technol. ¹)

1. 目的

トリフェニルアミン誘導体(TPA)はホール輸送材料として有機デバイスに用いられている¹⁾。今後の展開として低電圧駆動素子などへのさらなる応用を考えた場合、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 TPA/Au 電極界面に C₆₀ ドープ TPA 層を設け、ホール注入障壁低減を報告している²⁾。本検討では、酸化電位の異なる2種類の TPA1(Fig. 1 挿入図、 $E_{1/2}$: 0.845 V vs. Ag/AgCl)、TPA2(Fig. 1 挿入図、 $E_{1/2}$: 0.756 V vs. Ag/AgCl)を用いて、Au/C₆₀-doped TPA/TPA/Au 素子を作製し、Au 電極から TPA へのホール注入におけるエネルギー障壁の低減効果を論ずる。

2. 実験

ガラス基板上に Au 電極を真空蒸着した後、C₆₀ を 0.01 mol% ドープした 10 wt. % TPA トルエン溶液をスピコート (3000 rpm, 30 s) することによって厚さ 0.3 μm の C₆₀-doped TPA 膜を作製した。次に、50 wt. % TPA テトラヒドロフラン溶液をスピコート (3000 rpm, 30 s) することによって厚さ 2.5 μm の TPA 膜を積層した。その上に、Au 電極 (2×2 mm) を真空蒸着し、Au/C₆₀-doped TPA/TPA/Au というサンドイッチ素子を作製した (Fig. 1)。このとき、TPA に 2 種類の TPA1, TPA2 を用い、上記の方法で素子を作製した。作製した素子を、ソースメータ (Keithley 2612A) に接続した導電チャンバー内で、-40°C から +40°C のいくつかの温度で電流密度-電界強度 ($J-E$) 特性を測定した。また、得られた $J-E$ データからショットキープロット ($\log J-E^{0.5}$) を作成し、直線領域から各温度での飽和電流密度 J_0 を外挿した上で、それらの値からリチャードソンショットキープロット ($\ln J_0/T^2-1/T$) を作成することでホール注入のエネルギー障壁 Φ_B を算出した。

3. 結果および考察

Fig. 2 に示す $J-E$ 特性結果より、non-doped (Au/TPA/Au) において、TPA1 より TPA2 の方が閾値電圧が低くなることがわかった。この結果から、冒頭で示した酸化電位の低い TPA2 は TPA1 に比べ、ホール注入が容易であることが明らかである。また、この関係は Au/C₆₀-doped TPA/TPA/Au における TPA1 と TPA2 の差にも表れた。 $J-E$ 特性の温度依存性から求められた Φ_B を比較すると、non-doped TPA1 および TPA2 では各々 0.43 eV および 0.37 eV、0.01 mol% C₆₀-doped TPA1 および TPA2 では各々 0.41 eV および 0.33 eV となり、C₆₀-doped TPA 層の導入によりホール注入が円滑になることが示された。総じて、C₆₀-doped TPA 層を導入することは Au 電極から TPA へのホール注入障壁低減に有効であり、さらに酸化電位の低い TPA のほうが低い Φ_B を示すことを確認した。 Φ_B の C₆₀ ドープ量依存性については当日議論する。

謝辞 TPA1 と TPA2 は株式会社 RICOH により提供された。

(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.

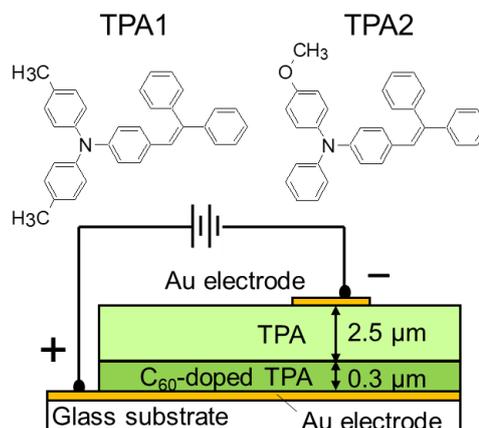


Fig. 1 Chemical structures of TPA molecules and schematic cross-section of the Au/C₆₀-doped TPA/TPA/Au layered device.

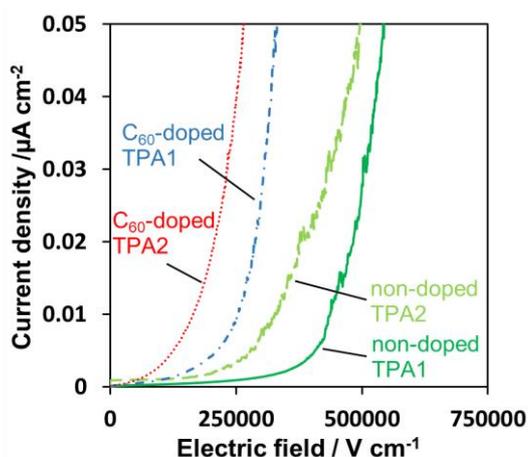


Fig. 2 $J-E$ characteristics of the layered device without C₆₀ and 0.01 mol% C₆₀ doping.

S14. 電極構造・デバイス

【電極構造・デバイス】

触媒反応（一般講演1）

座長:千坂 光陽(弘前大学)

2019年9月5日(木) 10:00 ~ 11:00 L会場 (N-41)

※会員提案シンポジウム

本シンポジウムは、エネルギーデバイスの種類、対象材料、対象反応にとらわれずマイクロからマクロまでの広範な視点で捉え、構造体設計をキーワードにデバイス応用を意識した多面的な議論を行います。具体的には燃料電池、電解槽、二次電池、電気化学キャパシタなどのデバイスに対するマイクロレベルの電極触媒、電極材料設計、マクロレベルのセル構造設計等の他、触媒合成手法、分子軌道計算等のシミュレーション、解析手法まで幅広い研究発表を募集します。加えて、その他周辺分野からの発表を歓迎致します。招待講演および一般講演で企画します。

[1L01] Au基単結晶電極表面上における二酸化炭素電解還元反応

○轟 直人¹、程 宏輝¹、宮川 拓¹、鶴巻 碩人¹、和田山 智正¹ (1. 東北大学)

10:00 ~ 10:15

[1L02] 単分子層モデル電極における結晶構造と酸素還元能の関係

○増山 美優¹、丹羽 悦子¹、丸山 隆弘¹、才田 隆広¹ (1. 名城大学)

10:15 ~ 10:30

[1L03] 酸素還元活性を示す白金合金ナノ構造体への担体効果

○加藤 優¹、中干場 亮太¹、小倉 和也¹、李 天馳¹、庄 宇¹、八木 一三¹ (1. 北海道大学)

10:30 ~ 10:45

[1L04] 積層数を制御した酸化ルテニウムナノシート電極における電気化学インピーダンス測定

○田地 諒子¹、丸山 隆弘¹、才田 隆広¹ (1. 名城大学)

10:45 ~ 11:00

1L01

Au 基単結晶電極表面上における二酸化炭素電解還元反応

○轟 直人、程 宏輝、宮川 拓、鶴巻 碩人、和田山 智正 (東北大学)

Electrochemical CO₂ reduction reactions on Au-based single crystal electrodes

Naoto Todoroki, Hiroki Tei, Taku Miyakawa, Hiroto Tsurumaki and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

1. 目的

温室効果ガスの一つである CO₂ を一酸化炭素(CO)や炭化水素類(C_xH_y)などの有価物質に変換する手法の一つとして、電気化学的 CO₂ 還元(ECR)法の開発が進められている。ECR によって得られる生成物は主にカソード材料の種類によって決定づけられ、例えば Au では CO が、Cu では CH₄ や C₂H₄ が主生成物として得られることが知られる。しかしながら、電極触媒の反応性を決定づける因子の一つである表面原子配列や、異種金属元素の添加が ECR 活性や生成物選択性に与える影響は不明な点が多い。また、ECR は水素発生反応(HER)と競合し、その反応選択性は電極電位に大きく依存することから、ECR 特性と印加電位との関係を調べることも重要である。そこで本研究では、オンライン電気化学質量分析(OLEMS)を用い、Au 電極の表面原子配列と表面合金化がその ECR 特性に及ぼす影響を調査することを目的とした。

2. 実験

超高真空環境でスパッタリング、アニーリングを繰り返し行い、Au(hkl)試料表面を清浄化した。Co, Sn の蒸着は電子ビーム蒸着法を用い、堆積速度 0.3nm/min で清浄 Au(110)表面に基板温度室温で 0.1 原子層相当堆積した。作製試料は大気曝露することなく不活性雰囲気としたグローブボックス中に搬送し、H 型セルを組み立て、N₂脱気した 0.1M KHCO₃ 中でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。その後溶液を CO₂ 飽和し、RHE 基準で 0.0 V から -1.4 V にカソード掃引し ECR 特性を評価した。このとき、生成物分析には H 型セルに接続した OLEMS システムを用いた。電極表面上の微量気相生成物をポーラステフロンを介して捕集し、真空中の四重極型質量分析計(QMS)に導入することで還元生成物の電極電位依存性をその場評価可能となる。

3. 結果および考察

Fig.1 に CO₂ 飽和 0.1M KHCO₃ 中で測定した Au(hkl)のカソード分極曲線(a)と、対応する H₂(m/z=2), CO(m/z=15)についての QMS のイオン電流(b)をまとめた。(a)から、Au(110)の立ち上がり電位が最も高電位であり、電流密度値も(111), (100)に比較し大きいことが明らかである。また、H₂ のイオン電流強度は全ての試料であまり差が無い一方で、CO については Au(110)が最も立ち上がり電位が高く、電流強度も大きい。Fig.1 および 0.1 原子層の Co および Sn を堆積した Au(110)試料について同様の実験を行った結果から、-0.76 V における CO 生成についての部分電流密度を算出し、Fig.2 にまとめた。Au(hkl)では(110)が(111), (100)に対し約 20 倍の電流密度値を示した(1)。更に、Co 堆積によりその電流値が約 1.1 倍になる一方で、Sn 堆積では半減し水素生成反応の選択性が向上した(2)。以上の結果より、Au 電極では(110)面が低指数面では最も CO 生成活性が高く、その活性は微量 Co の表面添加により向上することが示された。

参考文献

- (1) N. Todoroki et al., *ACS Catal.*, 9 (2019) 1383.
- (2) N. Todoroki et al., *ChemElectroChem*, 6 (2019) 3101.

謝辞

本研究は、JSPS 科研費基盤研究(A)の助成により行われました。関係各位に感謝いたします。

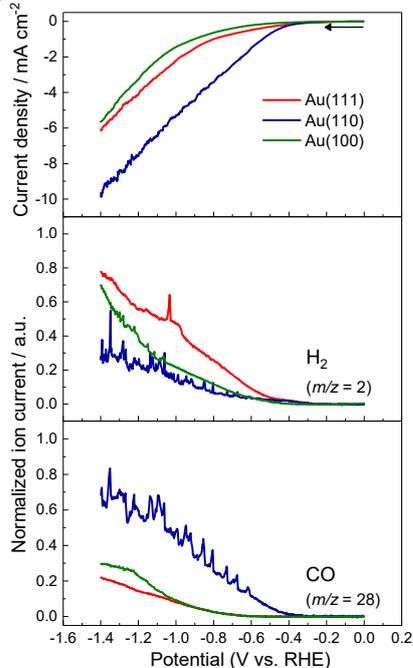


Fig.1 Au(hkl)試料の ECR カソード分極曲線と規格化した QMS のイオン電流

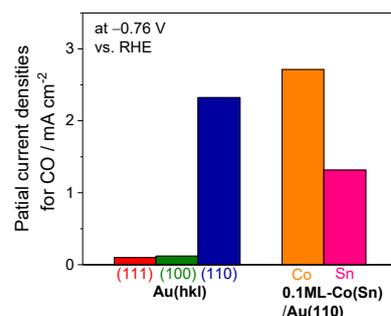


Fig.2 CO 生成に対する部分電流密度

1L02

酸化チタンナノシートからなる単分子層モデル電極を用いた 結晶構造と酸素還元能の関係

○増山 美優¹, 丸山 隆浩¹, 才田 隆広¹ (名城大¹)

Oxygen Reduction Activity of Transition-Metal Oxide in Mono-Layer Molecule Electrode using Nanosheet
Miyu Mashiyama,¹ Takahiro Maruyama¹ and Takahiro Saida¹ (Meijo Univ.¹)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、電極触媒として Pt 系触媒が使用されている。この Pt 系触媒の利用が、PEFC の広範な市販化に向けて、高価格や短い耐用年数といった問題の一因となっている。近年、Pt 系触媒の代替として遷移金属酸化物からなる非 Pt 系触媒が報告されている。特に、第 4, 5 族遷移金属酸化物において酸素欠損を導入すると高い酸素還元反応 (ORR) 活性を示すことが知られている。その触媒活性サイトとして、酸素欠損サイト以外に結晶構造中の歪み部位である可能性も報告されている¹。しかし、遷移金属酸化物における活性サイトは未だに確定されていない。ORR 活性を更に向上させるには、遷移酸化物上の ORR 機構を確定する必要がある。そこで我々は、モデル材料として遷移金属酸化物ナノシートに着目し、酸化物ナノシートの単分子層モデル電極を作製した。本研究では、酸化チタンナノシートの単分子層をモデル電極として用いた。具体的には、還元処理前後における結晶構造と ORR 活性の関連性を調査した。

2. 実験

既報²に従い、酸化チタンナノシートを合成した。得られたナノシートを Layer-by-layer (LBL) 法によりグラッシーカーボン(GC) 基板に被覆させ、10%H₂+90%Ar 中にて 400°C から 800°C で 1 時間焼成した。AFM により酸化チタンナノシートの形態観察を行い、In-plane XRD にて結晶構造を調査し、XPS にて電子状態の解析を行った。ORR 活性の評価は、三極式の電解セルを用いてサイクリックボルタンメトリー (CV) にて評価した。また、対極としてカーボンロッド、参照極に可逆水素電極、電解液に室温の 0.1 M HClO₄ 水溶液を用いた。ORR 活性は、酸素還元電流 (i_{ORR}) を算出して評価をした。 i_{ORR} は、O₂ 飽和電流値から不活性ガス飽和電流値を差し引いた値とし、 i_{ORR} の流れ始めを酸素還元開始電位 (E_{ORR}) とした。

3. 結果および考察

酸化チタンナノシートは、還元処理後も厚さ 1~1.2 nm 程度のシート状を保つことが確認された。しかし、X 線回折ピークが著しく減少しているため、還元後に酸化チタンナノシートの結晶性が明らかに減少したことが示された (Fig. 1)。また、(220) 面に起因するピークが僅かにシフトしたため、還元処理によって結晶構造内に歪みが生じたと思われる。Figure 2 に各モデル電極の i_{ORR} を示す。600°C にて還元処理を行うことで、 E_{ORR} の向上および i_{ORR} の増加が確認された。しかし、700°C で還元した場合は、600°C で還元した時よりも明らかに ORR 活性が低下した。これより、構造の歪みと ORR 能の関係は最適値をもつことが予想される。今後は詳しい構造解析により活性点の検討を行う予定である。

(1) S. Tominaka, A. Ishihara, *ACS Omega*, **2**, 5209 (2017).

(2) T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi, S. Takenouchi, *Chem. Mater.*, **7**, 1001 (1995)

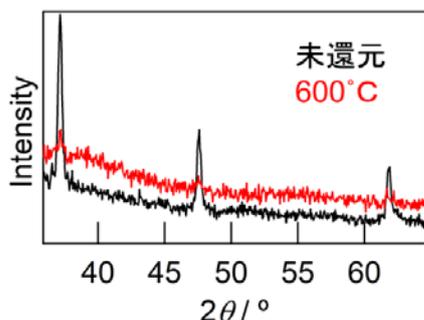


Fig. 1. The diffraction patterns of TiO₂ns.

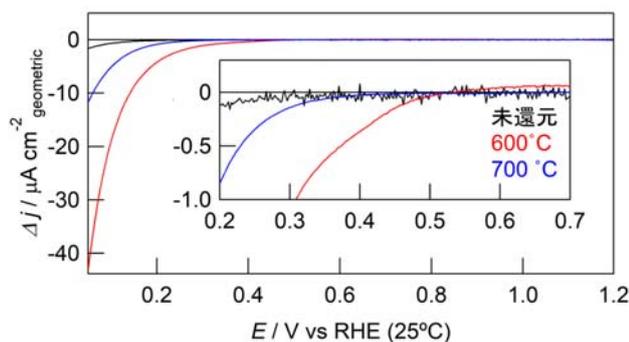


Fig. 2. The E_{ORR} of TiO₂ns in 0.1 M HClO₄.

1L03

酸素還元活性を示す白金合金ナノ構造体への担体効果

○加藤 優, 中干場 亮太, 小倉 和也, 李 天馳, 庄 宇, 八木 一三 (北大)

Support Effects on Pt Alloy Nanostructures for Oxygen Reduction Reaction
Masaru Kato, Ryota Nakahoshiba, Kazuya Ogura, Tianchi Li, Yu Zhuang, and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソードで起こる酸素還元反応(ORR)は非常に遅い反応であるため、ORR 電極触媒の活性が PEFC 全体のパフォーマンスを左右する。白金が金属の中で最も高い ORR 電極触媒活性を示すことから、ORR 電極触媒としては白金系合金ナノ構造体が盛んに研究されており、それらの初期活性は実用上問題ないレベルまで向上している。ORR 電極触媒開発における次なる課題は、耐久性の向上であるが、耐久性を向上させるための明確な触媒設計指針はないのが現状である。市販のモデル触媒であるカーボンブラック担持白金ナノ粒子に関しては詳細な触媒劣化機構が調べられており、Pt ナノ粒子同士の凝集や担体からのPtナノ粒子の脱離などが引き金となり、活性低下が進行することが知られている。¹ このことは、触媒-担体間の相互作用の向上により耐久性が向上することを示唆しているが、近年盛んに研究されている白金系合金ナノ構造体においては、触媒-担体間の相互作用に着目した耐久性向上の報告例は限られている。

本研究では、3次元構造を持つPt-Ni合金ナノフレーム(NF, Figure 1)²のORR活性と耐久性、そして、NFの表面Ptの電子状態に対する担体効果について調べた結果を報告する。

2. 実験

窒素ドーパカーボン担持NF(NF/NC)とカーボンブラック Vulcan XC-72 担持NF(NF/C)をそれぞれ調製し、それらのORR活性および耐久性を、酸素飽和0.1M過塩素酸水溶液中で回転ディスク電極(RDE)を用いた対流ボルタンメトリーにより比較した。NC担持によるNFの表面Ptの電子状態変化を調べるために、XPS測定、Pt表面吸着COの表面増強赤外吸収(SEIRA)分光測定、不活性ガス(窒素)雰囲気下でのPt L₃吸収端における*in situ* XAFS測定を実施した。なお*in situ* XAFS測定は、SPring-8のビームラインBL36XUにて21素子ゲルマニウム半導体検出器による蛍光法³にて実施した。

3. 結果および考察

RDEを用いたORR活性および耐久性試験を実施したところ、NF/NCのほうがNF/Cに比べて活性と耐久性共に高かった。NF/NCがこのような高活性を示したのは、Pt 4f領域におけるXPS、電気化学的COストリッピング、そして、Pt表面吸着COの電位依存SEIRA分光測定などの結果から、NCとの相互作用によりNF表面Ptのdバンド中心が深くなったことに起因していると考えている。⁴ また、Pt L₃吸収端の*in situ* XAFS測定の結果から、NF/NCのXANES領域におけるwhite lineのピーク強度の電位依存性がNF/Cのものよりも小さいことが明らかとなった(Figure 2)。この結果はNFがカーボンブラックに担持された場合に比べて、NC表面上では電位印加時にPt表面酸化物ができにくくなったことを示唆している。

以上の結果から、NFのような3次元ナノ構造体においても、Ptナノ粒子などと同様に、NC担持により表面Ptの電子状態を変化させることができ、ORR活性だけでなく耐久性も向上可能であることを示すことができた。

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

(1) N. Hodnik, G. Dehm, K.J.J. Mayrhofer, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 2015–2022 (2016).

(2) C. Chen *et al.*, *Science*, **343**, 1339–1343 (2014).

(3) K. Nagasawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 12856–12864 (2015).

(4) M. Kato *et al.*, *ACS Omega*, **3**, 9052–9059 (2018).

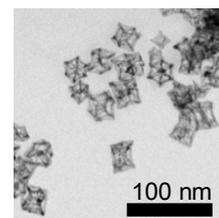


Figure 1. TEM image of NF

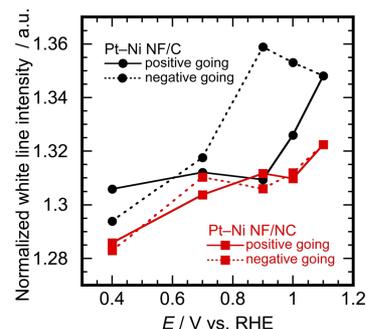


Figure 2. Potential dependence of the peak intensity for the Pt L₃-edge white line

1L04

積層数を制御した酸化ルテニウムナノシート電極における電気化学インピーダンス測定

○田地諒子¹, 丸山隆浩, 才田隆広¹ (名城大¹)

Investigation of Charge Storage Mechanism of Ruthenium Oxide Nanosheets using a model electrode with electrochemical impedance spectroscopy

Ryoko Taji,¹ Takahiro Maruyama,¹ Takahiro Saida¹ (Meijo Univ.¹)

1. 目的

酸化ルテニウムナノシート (RuO₂ns) は高い比静電容量を示すことから¹、蓄電デバイスの電極材料として期待されている。RuO₂ns の前駆体である層状酸化ルテニウム (HRO) については電荷蓄積機構が報告されているが、RuO₂ns の電荷蓄積機構に関する詳細な検討は行われていない。結晶性の酸化ルテニウム粒子よりも HRO が高い比静電容量を示す理由として、電子伝導パスとプロトン伝導パスの構造的な分離が挙げられている²。RuO₂ns も HRO と同様の電荷蓄積機構を有していると予想されるが、RuO₂ns 単身での電荷蓄積機構や積層による影響など依然として不明確な点が多い。そこで本研究では、RuO₂ns の電荷蓄積機構を明らかにするため、RuO₂ns の積層数を制御したモデル電極を作製し、電気化学インピーダンス測定を行うことで、RuO₂ns の電荷蓄積機構を検討した。

2. 実験

RuO₂ns は既報³に従い作製した。RuO₂ns の層数の制御はポリカチオン溶液および RuO₂ns コロイド溶液を用いた Layer-by-layer 法(LBL)によって行った。本研究では、基板および集電体としてグラッシーカーボン板を用いた。LBL を 1 回 (1L), 2 回 (2L), 6 回 (6L), 10 回 (10L) と行ったモデル電極をそれぞれ作製した。電気化学インピーダンス測定は、カーボンロッドを対極、白金線を擬似参照極、室温の 0.5 M H₂SO₄ を電解液に用いた 3 電極セルにて行った。

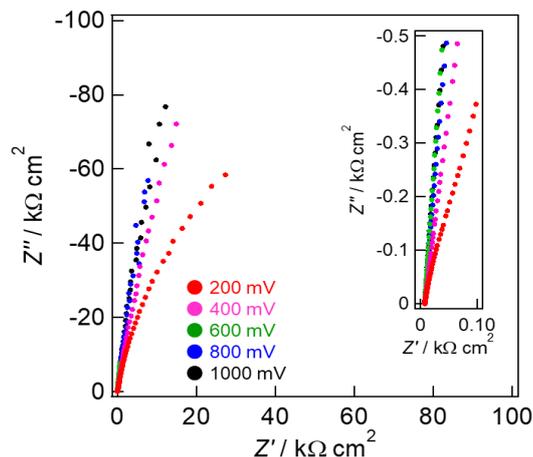
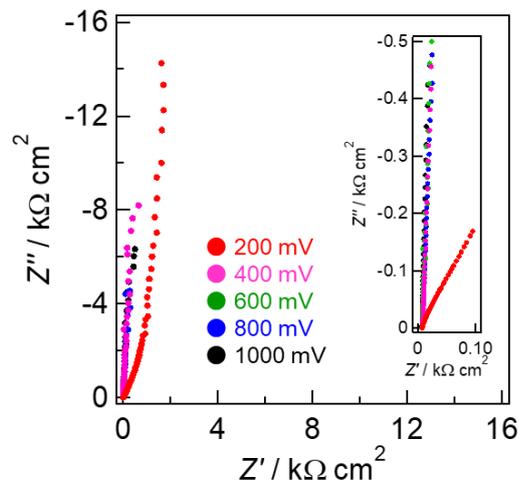
3. 結果および考察

Figure 1, 2 に 1L モデル電極と 10L モデル電極におけるナイキストプロットをそれぞれ示す。Figure 2 において、低周波領域に明らかなワールブルグインピーダンスが観測された。この挙動は、0.5 M H₂SO₄ 中の 2L, 6L モデル電極でも観察された。このことから、作製したモデル電極が物質拡散 (おそらくプロトン拡散) の影響を受けていることが示唆された。フィッティング結果から、CPE における α_{CPE} の値が、10L のときに 200 mV とその他の電位で大きく異なった。我々は、XANES 測定の結果から、この値は RuO₂ns の価数変化に起因すると考えている。また、層数が増加するにつれ、プロトン移動抵抗に関連する値が増加する傾向が見られた。さらに顕著なレドックスピークが観察される 600 mV においては、その他の電位と大きく異なるフィッティング結果となった。

以上のことから、RuO₂ns の擬似容量は物質拡散と、層数の増加に伴う価数変化の影響を受けると考えられる。

4. 参考文献

- (1) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4092 (2003).
- (2) W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami, and Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 7330 (2005).
- (3) K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto, and Y. Takasu, *J. Solid State Chem.* **182**, 2997 (2009).

Fig. 2 Nyquist plots of 1L in 0.5 M H₂SO₄Fig. 2 Nyquist plots of 10L in 0.5 M H₂SO₄.

S14. 電極構造・デバイス

電極構造 I (一般講演2)

座長:加藤 優(北海道大学)

2019年9月5日(木) 11:00 ~ 12:00 L会場 (N-41)

※会員提案シンポジウム

本シンポジウムは、エネルギーデバイスの種類、対象材料、対象反応にとらわれずマイクロからマクロまでの広範な視点で捉え、構造体設計をキーワードにデバイス応用を意識した多面的な議論を行います。具体的には燃料電池、電解槽、二次電池、電気化学キャパシタなどのデバイスに対するマイクロレベルの電極触媒、電極材料設計、マクロレベルのセル構造設計等の他、触媒合成手法、分子軌道計算等のシミュレーション、解析手法まで幅広い研究発表を募集します。加えて、その他周辺分野からの発表を歓迎致します。招待講演および一般講演で企画します。

[1L05] nanostructured NiCo_2O_4 @ MnO_2 hybrid positive electrode for supercapacitor

○PATIL AMAR¹、Sirisomboonchai Suchada^{1,2}、岳 喜岩¹、吉田 暁弘^{1,2}、阿布里提 阿都都拉¹、官 国清^{1,2} (1. Hirosaki University、2. Institute of Regional Innovation)

11:00 ~ 11:15

[1L06] ナノシートを骨格とする三次元構造体の創製と酸素発生反応

○滝本 大裕¹、秀島 翔^{2,1}、杉本 渉^{1,2} (1. 信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所、2. 信州大学繊維学部)

11:15 ~ 11:30

[1L07] 酸化チタン系酸素還元触媒の高活性化に関する研究

○千坂 光陽¹ (1. 弘前大学)

11:30 ~ 11:45

[1L08] TiRuO_x/CB における Ti/Ru比と酸素還元活性の関係

○丹羽 悦子¹、増山 美優¹、丸山 隆浩¹、才田 隆広¹ (1. 名城大学)

11:45 ~ 12:00

1L05

スーパーキャパシタ用の酸化グラフェンベースのナノ構造 NiCo₂O₄@MnO₂ ハイブリッド正極を簡単に合成

○パティル アマル¹, スチャダ シリソンブーンチャイ^{1,2}, 岳 喜岩^{1,2}, 吉田 曉弘^{1,2}, 阿布里提¹
官 国清^{1,2*} (弘前大学地域戦略研究所¹; 弘前大学理工¹)

Facile synthesis of graphene oxide based nanostructured NiCo₂O₄@MnO₂ hybrid positive electrode for supercapacitor
Amar M. Patil¹, Suchada Sirisomboonchai^{1,2}, Xiyan Yue^{1,2}, Akihiro Yoshida^{1,2}, Abuliti Abudula¹ and Guoqing Guan^{1,2*}
(¹IRI, ²Graduate School of Science and Technology, Hirosaki Univ. *e-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp)

1. Introduction

Recently, batteries and supercapacitors (SCs) have been considered as the promising energy storage devices in flexible, portable and smart technologies owing to their high energy storage capacity¹. On the way to drift faradaic charge transfer rate for the enhancement of storage capacity of SCs, it is an essential to make hybrid nanostructured electrodes for all-solid-state asymmetric SCs. In this work, the hybrid positive rGO/NiCo₂O₄@MnO₂ electrode based on reduced graphene oxide (rGO) with core-shell structured pseudocapacitive electroactive material was synthesized by chemical methods.

2. Experimental Method

Graphene oxide (GO) solution was prepared by dispersing 0.05 g GO powder in 50 ml deionized water (DI). Furthermore, 0.05 M Ni(NO₃)₂·6H₂O, 0.1 M Co(NO₃)₂·6H₂O, 0.5 M urea and 0.2 M NH₄F were added in the above GO solution. Then, the solution was transferred to a 100 ml Teflon-lined stainless autoclave and cleaned nickel foam (NF) substrate (area of 3*5 cm²) was immersed in the autoclave. Thereafter, the autoclave was placed in an oven at 150 °C for 6 hrs. Then, the rGO/NiCo₂O₄ coated NF substrate was collected and rinsed in DI water for several times and dried at 50 °C for 12 hrs and heated at 300 °C for 3 h. Furthermore, rGO/NiCo₂O₄ electrode was used for MnO₂ coating using potentiostatic electrodeposition method (-1 V vs Ag/AgCl). Prepared electrode was used for electrochemical tests such as cyclic voltammetry (CV) and charge discharge cycles (GCD).

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the nanostructured surface morphology of rGO/NiCo₂O₄@MnO₂ electrode which is beneficial for high energy storage SCs. The MnO₂ coating on rGO/NiCo₂O₄ electroactive material prevents the degradation of electroactive material after long term cycling. Pseudocapacitive MnO₂ gives Mn³⁺ and Mn⁴⁺ states and the charge stored with redox reactions. The CV curves of bare NiCo₂O₄, rGO/NiCo₂O₄ and rGO/NiCo₂O₄@MnO₂ in Fig. 2 clearly show the increase in the storage capacity of electrode after preparation of hybrid electrodes. The potential window of electrode is extended from 0.5 to 0.8 V vs Ag/AgCl and area under CV curve also increased after coating of MnO₂. In the conclusion, the prepared hybrid electrode is best promising positive electrode for fabrication of solid state asymmetric SCs.

(1) D. M Davies, *Nature Energy*, **2019**, 4, 42-50

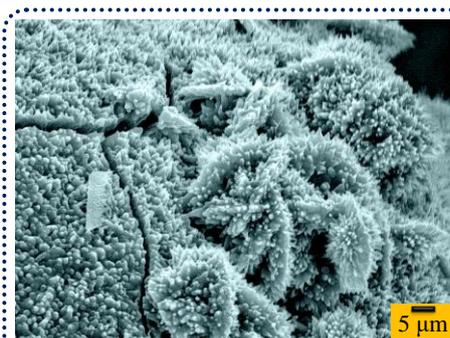


Fig. 1. SEM image of rGO/NiCo₂O₄@MnO₂

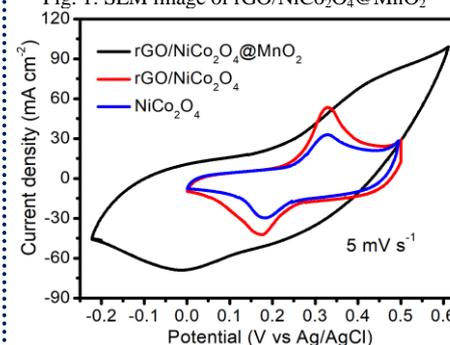


Fig. 2. CV curves of electrode

1L06

ナノシートを骨格とする三次元構造体の創製と酸素発生反応

○滝本大裕¹, 秀島 翔^{1,2}, 杉本 渉^{1,2} (信州大 先鋭材料研究所¹, 信州大²)

Synthesis of three-dimensional structure with nanosheet framework and its oxygen evolution reaction
 Daisuke Takimoto,¹ Sho Hideshima,¹ and Wataru Sugimoto² (Shinshu Univ., Research Initiative for Supra-Materials (RISM),¹ Shinshu Univ.²)

1. 目的

ガス生成を伴う電極触媒反応では、生成ガスの拡散経路が確保された電極構造を構築する必要がある。同時に、電極触媒反応サイトを多く有する触媒開発が求められる。我々は、コアシェル金属ナノシートや酸化物ナノシートの電極触媒反応活性が、ナノ粒子より優れることを明らかにしてきた。しかし、ナノシートをキャストした電極触媒構造では、生成ガスが滞留し、触媒活性が低下する課題がある。メソポーラス構造の電極触媒は、滞留ガスの拡散経路が確保されるため、活性を維持できることがわかっている。しかし、ポーラスの骨格は数十 nm であり、内部原子が反応に寄与出来ないため、触媒活性が低い問題がある。本研究では、酸素発生反応用電極触媒への応用展開を目指し、NiO ナノシートを骨格とする三次元構造体を創製することを目的とした。

2. 実験

本研究の三次元構造体は、酸化グラフェン (GO) を鋳型にしてナノシートを合成する方法を参考にした¹。GO の代わりに細孔径が約 150 nm の多孔質炭素 (MJ(4)-150, クノーベル®, 東洋炭素株式会社) を使用した。2-メトキシエタノールに多孔質炭素とニッケルアセチルアセテートを加え、ソルボサーマル反応により、Ni 前駆体を炭素表面に修飾した (NiO_x/C)。得られたサンプルで熱処理条件を検討し、NiO ナノシートを骨格とする三次元構造体 (3D-NiO(ns)) を合成した。得られた電極触媒をグラッシーカーボン電極に 204 μg cm⁻² となるように滴下した。電気化学測定は、対極に Pt メッシュ、参照極に Ag/AgCl を使用した。N₂ 脱気した 1 M KOH (30°C) 中で電位サイクル ($E = 1.05\text{--}1.85\text{ V vs. RHE}$, 10 mV s⁻¹) で酸素発生反応活性を評価した。多孔質炭素なしでニッケルアセチルアセテートを 400°C (3 h) で焼成した粉末をコントロールサンプルとした。

3. 結果および考察

ソルボサーマル反応後に回収した NiO_x/C を、種々の温度で焼成した (Figure 1 (b-d))。全ての温度条件でも初期の多孔質炭素の形態を維持していることがわかった。しかし、500°C で焼成したサンプルの TEM 像では、粒子形態も観察されたことから、焼成温度の上昇により粒子成長が進行したと考えられる。

400°C 焼成して合成した 3D-NiO(ns) の酸素発生反応活性を評価した。酸化ニッケル表面の酸化還元反応 ($\text{NiO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH} + \text{e}^-$) に起因するピークが観察された。3D-NiO(ns) の酸素発生反応活性は、粒子より優れていることが分かった。これは比表面積と拡散経路を設けた電極構造に起因すると考えられる。

本研究は JSPS 科研費若手研究 JP18K14054 の助成を受けたものです。

References

1. S. Takenaka, S. Uwai, S. Ida, H. Matsune, and M. Kishida, *Chem. Lett.*, **42**, 1188–1190 (2013).

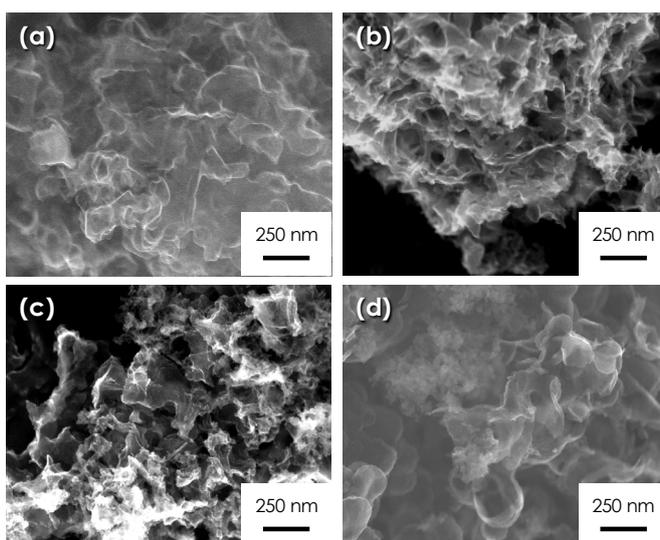


Figure 1. Typical FE-SEM images of NiO_x modified porous carbon (a) before and after heat treatment at (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C.

1L07

酸化チタン系酸素還元触媒の高活性化に関する研究

○千坂光陽¹ (弘前大学¹)Study on the Enhancement of Activity on Titanium Oxide-based Oxygen Reduction Reaction Catalyst
Mitsuharu Chisaka¹ (Hirosaki Univ.¹)

1. 目的

自動車からの排出ガスに対する規制が世界的に強化されつつあり、今後二十年程度で運輸部門の電動化が急速に進むと考えられる。固体高分子形燃料電池を動力源とする燃料電池車は、長距離を移動する乗用車やバス・トラック等として期待されているが¹、そのカソードにおける白金系触媒の希少性と炭素系担体の低い耐久性は、本格普及への障壁となりうる²。著者らはこれまで白金系触媒と炭素担体をいずれも用いないチタン系触媒に着目し、最近特にリンと窒素を共置換した酸化チタン系触媒($\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$)から、従前の二倍を超える質量活性を得た³。しかしながらその体積の9割超を炭素成分が占める、所謂 Fe/N/C 触媒⁴から得られる半端電位と比べれば、なお 0.1 V 以上低く、さらなる活性向上が必要不可欠である。またリンの置換導入により活性点が形成されたものの、その導入量は制御できていなかった。本研究では $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ の活性向上を目的に、リン源が活性に与える影響を探索した。

2. 実験

簡易燃焼法を用い、 $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ を合成した。既報¹で用いたリン酸(H_3PO_4)に代えて、ホスフィン酸(H_3PO_2)をリン源として利用した。ホスフィン酸、硫酸チタニルと尿素を 1 mol dm^{-3} 塩酸溶液中で加熱攪拌した。チタンに対するリンの原子比 R_p は 0.1 から 0.35 とし、硫酸チタニルが全て TiO_2 を形成すると仮定した場合の TiO_2 に対する尿素の質量比は、100 とした。試料の攪拌と乾燥はドラフトチャンバー内で行った。得られた粉末試料をメノウ乳鉢で播潰後、 850°C で 2 時間、窒素流通下の石英管状炉で熱処理した。この時生成する多量の副生成物が炉の出入口に詰まらぬように、石英管やガス配管の寸法を調整した。石英管に付着した副生成物を完全に除去するため、熱処理後の石英管を洗浄した後、 1050°C でサンプルを入れずに大気加熱した。X線回折(X-ray diffraction, XRD)法と X線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)法を用いて、結晶構造と化学結合状態を評価した。窒素または酸素雰囲気とした 0.1 mol dm^{-3} 硫酸溶液で回転ディスク電極ボルタモグラムを取得し、活性を評価した。

3. 結果および考察

XRD パターンより、すべての $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ は TiN 相を示した。Fig. 1 に R_p が活性に与える影響を示す。既報でリン酸を利用した場合における活性に対する R_p の最適値は 0.35 であったが³、ホスフィン酸を利用することで、より低い 0.2 において活性が最大化した(ii)。またリン酸を利用して合成した $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ (iv) に比べ、0.03 V 貴な電位に回転ディスク電極ボルタモグラムはシフトした。講演当日は高活性化した要因について報告する。

- (1) U. Eberle and R. von Helmolt, *Energy Environ. Sci.* **3**, 689 (2010).
- (2) T. Yoshida and K. Kojima, *ECS Interface* **24**, 45 (2015)
- (3) M. Chisaka and H. Morioka, *Catal. Sci. Technol.* **9**, 611 (2019).
- (4) L. Yang, D. Cheng, H. Xu, X. Zeng, X. Wan, J. Shui, Z. Xiang and D. Cao, *Proc. Natl Acad. Sci. U.S.A.* **115**, 6626 (2018).

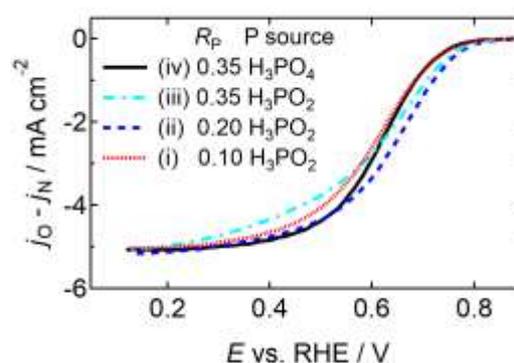


Fig. 1. Rotating disk electrode (RDE) voltammograms of phosphor and nitrogen co-doped TiO_2 on TiN catalysts with three atomic ratio of phosphor-to-titanium, R_p , (i) 0.1, (ii) 0.2 and (iii) 0.35. These $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ catalysts were synthesized using H_3PO_2 as a phosphor precursor. For reference, a RDE voltammogram of the best $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{P}_z$ catalyst from H_3PO_4 ($R_p = 0.35$) is shown by (iv). The scans were performed under N_2 and O_2 atmospheres, with a rotation speed of 1500 rpm and a scan rate of -5 mV s^{-1} (cathodic) in $0.1\text{-mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. The catalyst loading was set constant at 0.86 mg cm^{-2} .

1L08

TiRuO_x/CB における Ti/Ru 比と酸素還元活性の関係○丹羽悦子¹, 増山美優¹, 丸山隆浩¹, 才田隆広¹ (名城大¹)The Ti/Ru ratio-activity relationship of TiRuO_x/CB electrocatalysts for oxygen reduction reaction
Etsuko Niwa,¹ Miyu Mashiyama,¹ Takahiro Maruyama,¹ and Takahiro Saida¹ (Meijo Univ.¹)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)用非白金系触媒は、PEFC のコスト低減および耐年用数の向上をもたらすと期待されている。この非白金系触媒の候補として、酸性雰囲気下で安定な 4、5 族遷移金属酸化物が挙げられている。これらの酸化物は、酸素欠損サイトを導入すると比較的高い酸素還元活性(ORR)を示すことが知られている。近年では、Nb をドーピングすることで酸化チタン(TiO₂)の ORR 活性が向上することが報告された^{1,2}。他方、我々の先行研究から、Ru を 5 mol% ドープした酸化チタンが、Nb を 50 mol% ドープしたものに匹敵する ORR 活性を有することが分かった。ドーピング金属種が ORR 活性に与える影響は不明確だが、Ru ドープ酸化チタン(TiRuO_x)の更なる活性向上には、ドーピング量、担持量、焼成条件等の最適化が必要である。そのため本研究では、Ti/Ru 比と ORR 活性の関連性について調査を行った。

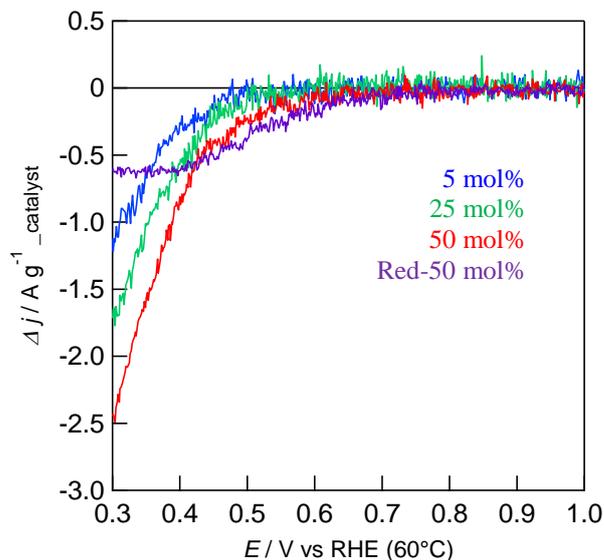
2. 実験

全ての試料を一般的なゾル-ゲル法により調製した。担体(CB)への仕込み担持量を 20 wt% とし、Ru のドーピング量を 5、25、50 mol% と変化させた。また、還元は 4% H₂-Ar ガス雰囲気中での熱処理により行った。調製した試料は、X 線回折、X 線光電子分光法(XPS)、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)によって分析した。サイクリックボルタメトリー(CV)測定は、対極としてカーボンプレート、参照極として Ag / AgCl 電極を備えた三極式セルを用いた。測定は、Ar または O₂ 飽和 0.1 M HClO₄ (60°C) 中で行った。ORR 活性は、Ar 飽和状態の電流と O₂ 飽和状態の電流との差電流(Δj_{ORR})によって評価し、 Δj_{ORR} の流れ始めを酸素還元開始電位(E_{on-set})とした。

3. 結果および考察

全試料の結晶構造はアナターゼ型であり、Ru のドーピング量が増えるにつれてピーク強度は減少した。XPS 分析の結果から、Ti と Ru は共に 4 価であることが示された。加えて、評価試料内では、比較的均一に Ti 原子と Ru 原子が共存することも示された。しかしながら、ドーピング種である Ru 原子が酸化チタン骨格の何処に存在するかは不明確なままである。また、還元後では Ru のみ低エネルギー側にピークシフトした。

各試料において得られた電流電位曲線を Fig.1 に示す。5、25、50 mol% での E_{on-set} は、それぞれ 0.58 V、0.61 V、0.73 V であった。また、還元後(Red-50 mol%)は 0.85 V に向上した。TiO₂/CB の E_{on-set} は約 0.5V であることから、TiO₂ の ORR 活性は Ru ドープにより向上した。特に、還元後の Red-50 mol% においては、酸化ルテニウムの E_{on-set} (0.71 V) よりも高い値を示した。この ORR 活性が向上した要因については、今後、配位構造などの検討を行い議論する。

Fig. 1 ORR current of TiRuO_x/CB at 5 mVs⁻¹.(1) T. Arashi, J. Seo, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, *Catalysis Today*, **233**, 181 (2014).(2) Ishihara, M. Hamazaki, M. Arao, M. Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F603 (2016).

S14. 電極構造・デバイス

招待講演1

座長:才田 隆広(名城大学)

2019年9月5日(木) 13:30 ~ 14:00 L会場 (N-41)

※会員提案シンポジウム

本シンポジウムは、エネルギーデバイスの種類、対象材料、対象反応にとらわれずマイクロからマクロまでの広範な視点で捉え、構造体設計をキーワードにデバイス応用を意識した多面的な議論を行います。具体的には燃料電池、電解槽、二次電池、電気化学キャパシタなどのデバイスに対するマイクロレベルの電極触媒、電極材料設計、マクロレベルのセル構造設計等の他、触媒合成手法、分子軌道計算等のシミュレーション、解析手法まで幅広い研究発表を募集します。加えて、その他周辺分野からの発表を歓迎致します。招待講演および一般講演で企画します。

[1L09] 脱炭素社会に向けた電気化学の役割

○山田 興一¹ (1. 国立研究開発法人科学技術振興機構)

13:30 ~ 14:00

1L09

脱炭素社会に向けた電気化学の役割

○山田興一（科学技術振興機構）

Japan Science and Technology Agency
Koichi Yamada

概要

2050年以降での脱炭素社会構築に向けてエネルギー分野のみでなく、全ての産業、そして人々の生活からのCO₂排出量をゼロにすることを進める時代になってきた。この変革は簡単なことではないが、その先頭に立ち、将来の社会設計、実現に向かうことは日本の発展にとっても必要なことである。2017年の国内CO₂排出量は約11.3億tであり、その内51%は電力部門からの排出である。この排出量をゼロにすることは可能である。しかし残りの49%を排出する産業、そして家庭の全消費エネルギーを全てゼロカーボン電力(ZCP)に代替することは困難である。それは日本での再生可能エネルギー賦存量の制限を受けるためである。

2050年にZCPを可能にする技術は、実装、普及速度を考えると2030年の水準であろう。我々はそのことを考慮し、太陽光、風力、水力、地熱、バイオマスなどの再生可能エネルギーに蓄電システムを組み合わせたCO₂排出量ゼロの電力システム(ZCP)を設計し、経済評価をした。ここではそれらの結果を用いて、①ZCPの供給可能量、構成、コスト、開発課題、電気化学の役割、②脱炭素社会に向かうCO₂排出量、GDPに及ぼす産業構造変化の影響について述べる。

現在の年間電力需要は約1,000TWhである。しかし、これからは自動車等交通分野での電動化、情報産業でのデータ処理増加等で電力消費量が増加するであろう。我々の計算により、最大需要が1,800TWhまでは電力供給可能であることがわかった。しかし、それを安定供給するためには電源構成条件により変わるが、需要より多い発電量である2,300から2,900TWhも必要となる。発電量が2,300TWhの場合、電源構成は太陽光発電(PV)が64%、風力が24%、水力発電が6%、高温岩体発電(HDR)を含む地熱発電が5%、バイオマス発電が1%となる。この電力の一部を使用して30TWh発電可能な電解水素製造、容量2,100GWhの蓄電池、そして新形式のシステムも追加した容量500GWhの揚水発電を組み合わせると、1,800TWh需要に対応した電力システムができる。この場合の電力コストは現状より安くなる。しかし、そのためには新しいHDRの開発が必要である。上記に示したように大量使用が予想される太陽光発電、蓄電池、そして水素製造システムの改良、開発については、電気化学分野関係者が中心になって進めることである。Si系PVコストについては、我々の予想したように過去30年で約1/10になった。今後も主に生産技術改良によりモジュールのコストは10年後には現在の1/2になるだろう。Si系以外のPVについては、低コスト、高効率、長寿命の観点からの新技術開発が必要となる。蓄電池についても長寿命、高エネルギー密度、安全性など多くの課題がある。そして、水素製造、運搬、貯蔵に関しても安全性向上、低コスト化などの課題がある。将来の脱炭素社会の全体像を考え、定量的な見方を持って個々の技術の開発に取り組むことが重要である。

S14. 電極構造・デバイス

電極構造 II (一般講演3)

座長:望月 大(信州大学)

2019年9月5日(木) 14:00 ~ 15:00 L会場 (N-41)

※会員提案シンポジウム

本シンポジウムは、エネルギーデバイスの種類、対象材料、対象反応にとらわれずマイクロからマクロまでの広範な視点で捉え、構造体設計をキーワードにデバイス応用を意識した多面的な議論を行います。具体的には燃料電池、電解槽、二次電池、電気化学キャパシタなどのデバイスに対するマイクロレベルの電極触媒、電極材料設計、マクロレベルのセル構造設計等の他、触媒合成手法、分子軌道計算等のシミュレーション、解析手法まで幅広い研究発表を募集します。加えて、その他周辺分野からの発表を歓迎致します。招待講演および一般講演で企画します。

[1L10] アルカリ溶液中でのチタン酸化物系材料の酸素極反応

○鈴木 隆¹、石原 顕光²、太田 健一郎¹、松澤 幸一¹ (1. 横浜国立大学 グリーン水素研究センター、2. 横浜国立大学 先端科学高等研究院)

14:00 ~ 14:15

[1L11] アルカリ水電解用自己修復アノード触媒の構造

○黒田 義之¹、西本 武史¹、光島 重徳^{1,2} (1. 横浜国立大学グリーン水素研究センター、2. 横浜国立大学 先端科学高等研究院)

14:15 ~ 14:30

[1L12] 球形担体からなる白金担持触媒の合成と触媒活性評価

榊原 鑑¹、野原 裕人¹、丸山 隆浩¹、○才田 隆広¹ (1. 名城大学)

14:30 ~ 14:45

[1L13] 球形の RuO₂ を触媒担体とする Pt 担持触媒の合成と耐 CO 被毒性

○伊神 遼平¹、榊原 鑑¹、野原 裕人¹、丸山 隆弘¹、才田 隆広¹ (1. 名城大学)

14:45 ~ 15:00

1L10

アルカリ溶液中でのチタン酸化物系材料の酸素極反応

○鈴木隆¹, 石原顕光², 太田健一郎¹, 松澤幸一¹ (横浜国大 GHRC¹, 横浜国大 IAS²)

Oxygen Electrode Reaction of titanium oxide-based materials in Alkaline Solution

Ryu Suzuki,¹ Akimitsu Ishihara,² Ken-ichiro Ota,¹ and Koichi Matsuzawa¹ (GHRC, Yokohama Nat. Univ.,¹ IAS, Yokohama Nat. Univ.²)

1. 目的

近年の地球環境問題の解決や Power-to-Gas の促進にあたっては、大規模ではアルカリ水電解(AWE)技術、小規模では充電式金属空気電池(MARB)の展開が期待される。AWE アノードの Ni は再生可能エネルギー由来の変動電力により劣化することが報告され¹, MARB 正極(空気極)では充電時の活性を有しながら酸化に強い二元機能の触媒材料が求められ², 今後の再生可能エネルギーとの連携により更なる高耐久化が必須となる。既報より、アルカリ溶液中で 4 族の Zr 酸化物系材料に酸素発生反応能があることがわかっており³, 本研究では同族の Ti 系に着目し⁴, アルカリ溶液中でのチタン酸化物系材料の酸素電極反応について検討した。

2. 実験

電極材料として TiO_x ロッド($\phi = 5.0$ mm, 豊島製作所製)(以下 TiO_x)と Ce を 1 mol% ドープした TiO_x(以下 Ce-TiO_x)の 2 種類を用いた。7 mol dm⁻³ の KOH 溶液で満たした三電極式セルで、参照極及び対極に可逆水素電極(RHE)及びグラッシーカーボン板を用い、30 ± 0.5°C で電気化学測定を行った。酸素発生能評価には 1.2 ~ 2.0 V の電位範囲で 5 mV s⁻¹ で、Slow Scan Voltammetry (SSV) を行った。電位変動に対する耐久模擬として、ポテンシャルサイクリング試験を 500 mV s⁻¹, 0 ~ 2.0 V の三角波で、5,000 サイクル行い、その後再び SSV を測定した。

3. 結果および考察

電気化学測定前の試料を X 線回折(入射角 2° 及び 10°)したところ、TiO_x では TiO₂ ルチルに帰属されるピークと一致したことから、バルク組成は主に TiO₂ ルチルであると考えられる。一方、Ce-TiO_x では TiO_x と同様に TiO₂ ルチルに帰属されるピークと一致したが、入射角 2° の結果では、TiO_x と比較してピークのシフトが見られたことから、Ce のドープが示唆された。また、電気化学測定前後も両電極は 1 ~ 5 Ω cm 程度の直流抵抗値を有し、電極表面は変わらず黒色であったので、欠損を有する材料の可能性が示された。

Fig.1 にポテンシャルサイクリング試験前後の SSV の結果を示す。縦軸には幾何面積で規格化した電流密度 i_{geo} を用いた。1.6 V での i_{geo} で比較すると、試験前の初期(Initial)のドープの効果は見られなかったが、試験後(After)の 1.6 V での i_{geo} で比較すると TiO_x では 2.7×10^{-3} mA cm⁻², Ce-TiO_x では 4.8×10^{-4} mA cm⁻² となり、初期活性からの減少率は TiO_x で 11%, Ce-TiO_x で 74% となり、本実験で適応した電位範囲では、ドープによって耐久性が低下した。しかし、Ni 比較した場合、 i_{geo} の減少率が TiO_x の方が小さく、高い耐久性を有する可能性が示された。

謝辞

本研究は一般財団法人トヨタ・モビリティ基金及び公益財団法人スズキ財団の支援のもとに行われた。関係各位に感謝します。

1. H. Ichikawa et al, *ECS Trans.*, **58** (33), 9 (2014).
2. X.Li et al, *Electrochim. Acta*, **55**, 5891 (2010).
3. 大石彩加 他, 第 39 回電解技術討論会要旨集, p.86 (2015).
4. 鈴木隆 他, 第 38 回水素エネルギー協会大会講演予稿集, p.95 (2018).

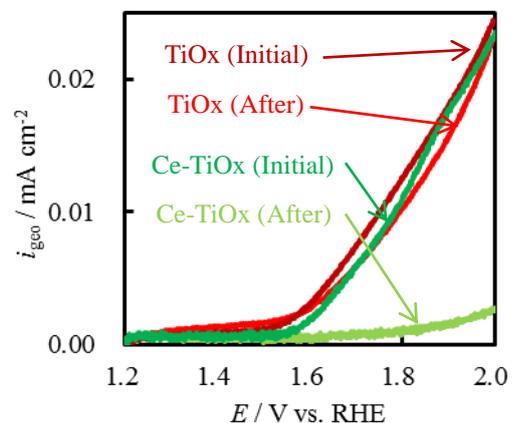


Fig. 1 SSV of TiO_x and Ce-TiO_x before and after potential cycling.

1L11

アルカリ水電解用自己修復アノード触媒の構造

○黒田義之¹, 西本武史¹, 光島重徳^{1,2} (横浜国立大学グリーン水素研究センター¹, 横浜国立大学先端科学高等研究院²)

Structure of Self-Repairing Anode Catalysts for Alkaline Water Electrolysis

Yoshiyuki Kuroda,¹ Takeshi Nishimoto,¹ and Shigenori Mitsushima^{1,2} (Green Hydrogen Res. Cntr. Yokohama Natl. Univ.,¹ Inst. Adv. Sci., Yokohama Natl. Univ.²)

1. 目的

近年、再生可能エネルギーを用いた水電解による水素製造が注目を集めている。アルカリ水電解は低コストな材料から構築することができ、大規模水素製造のための有望な方法である。しかし、アルカリ水電解槽は運転停止の際に逆電流が発生し、電極電位の変動によって深刻な電極劣化を生じることが問題であり、再生可能エネルギーを用いる際には保護電流等の対策が必要となる。我々は、アノード触媒として用いることのできるハイブリッド水酸化コバルトナノシート (Co-ns) をアルカリ水電解の電解液に分散させて用いることで、運転中にアノード触媒層が修復される自己修復触媒となることを報告している¹。しかし、電極触媒層の構造や、触媒と電極基材との相互作用については検討が進んでいなかった。本発表では、電極触媒層の構造及び相互作用に着目し、最近の検討結果を報告する。

2. 実験

電気化学実験はPFA製の三電極式セルにて、作用極にNi線、対極にNiコイル、参照極に可逆水素電極(RHE)を用いて行った。電解液は1 M KOH、温度は30 °Cである。また、対照実験として作用極にPt線を用いた実験も行った。電極上に触媒層を形成するための操作として、800 mA cm⁻², 0.5 h の定電流試験 (CP) と、1.6–0.5–1.6 V vs. RHE の電位走査を所定の回数繰り返した。耐久試験では、触媒層修復のために、800 mA cm⁻², 0.5 h のCP、触媒能評価のため、0.5–1.8 V vs. RHE, 5 mV s⁻¹ 及び 0.5–1.6 V vs. RHE, 50 mV s⁻¹ のサイクリックボルタンメトリー (CV) を各2サイクル、溶液抵抗測定のための電気化学インピーダンス法 (EIS)、及び電位変動付加を与えるための0.5–1.8 V vs. RHE, 500 mV s⁻¹ のCVを2,000サイクル行った。これらの操作を20回繰り返し、計40,000サイクルの電位変動付加を与え、その間の電極性能を調べた。

3. 結果および考察

Ni電極への触媒層形成操作により、CVにおけるCo²⁺/Co³⁺のレドックスピークの出現、OER反応のアノード過電圧の減少が見られ、Co-nsからなる触媒層の形成が示唆された。SEM及びTEM観察から、触媒層はCo-nsの凝集体から形成されていた。一次粒子はCo-nsと同等の20 nm程度であり、これが凝集して100 nm程度の二次粒子を形成し、さらに数µmの触媒層を形成した(Fig. 1)。電位変動耐久試験を行うと、触媒層には数百µm幅の剥離が生じ、触媒層にダメージが確認された。800 mA cm⁻², 0.5 h定電流を印可すると欠陥は見られなくなり、触媒層が修復された。最初の2000サイクルの電位変動試験において、CVにおけるCo²⁺/Co³⁺

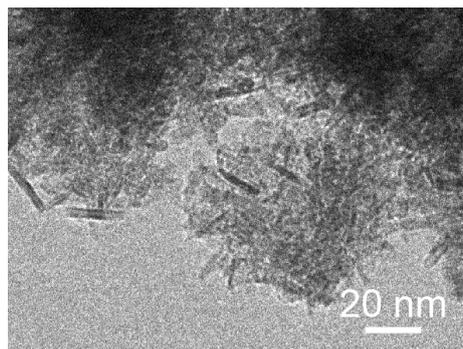


Fig. 1. TEM image of the catalyst layer.

のレドックスピークは大幅に高電位にシフトし、Ni²⁺/Ni³⁺に近い位置で落ち着いた。このような変化は、Co-nsに基材由来のNi²⁺やNi³⁺が取り込まれた可能性を示している。そこで、電極基材をPtに変更したところ、同じ条件においてCo²⁺/Co³⁺のレドックスピークのシフトが見られなくなった。また、この場合、電位変動試験の最中に電極性能の著しい劣化が複数回生じたが、直後の定電流印可により性能は回復した。このことは、Pt上の触媒層はPtとの相互作用が弱く、容易に剥離することを意味している。従って、Co-nsはNi基材との反応により、電極表面に安定な触媒層を形成していると考えられる。以上より、Co-nsはそれらがマイクロメートルスケールまで凝集し、さらにNi基材と反応することで安定な触媒層を形成することがわかった。

謝辞: 本研究は科研費 (No. 17K06803) により実施された。ここに謝意を示す。

(1) 西本, 黒田, 光島, 電気化学会第86回大会, 3A07 (2019).

1L12

球形担体からなる白金担持触媒の合成と触媒活性評価

榊原 鑑¹, 野原裕人¹, 丸山隆浩¹, 〇才田隆広¹ (1. 名城大学)Synthesis and Evaluation of Platinum supported Carbon Sphere
Kan Sakakibara,¹ Yuto Nohara,¹ Takahiro Maruyama¹ and Takahiro SaidaIchitaro¹ (Meijo Univ.,¹)

1. 目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒として一般的に白金担持カーボン (Pt/C) が用いられている。しかしながら, Pt/C の触媒担体であるカーボンブラック (CB) は, 細孔構造が複雑なため, 物質拡散性が低下し, 結果として Pt 利用率を低下させるという問題点がある。この低い物質拡散性を改善するために本研究では, 球形構造体に注目した。CB と比較して大きいサイズの球体が並んだ構造は, どのような配列であっても球同士の間にもマクロ孔が形成される。これにより, 物質拡散性が大幅に向上し Pt 利用率の向上が期待できる。また, その構造体壁を酸化グラフェン (GO) とすることで Pt 粒子が固定され高分散担持が可能になるだけでなく, 耐久性にも優れた Pt 担持触媒となることが期待できる。我々は, 既に高分子球表面に GO を被覆した新規球形複合体の合成に成功している¹。そこで本研究では, この GO 壁を有する球形構造体を触媒担体として用いた新規 Pt 担持触媒 (Pt/rGO-SiO₂) の合成を行い, その評価を行った。

2. 実験

既報¹に従い球形構造体 (GO-SiO₂) を調製した。なお, 積層回数は 10 回とした。GO-SiO₂ への Pt ナノ粒子の担持は, 含浸法により行った。まず, 0.1 M NaOH 水溶液により pH=7 に調整したジニトロジアンミン白金錯体エタノール分散液と GO-SiO₂ エタノール分散液を作製した。次に, これらを混合し 60°C で蒸発乾固することで得られた粉末を洗浄・乾燥した後, 水素流通下 200°C で焼成還元した。その後, 水素化ホウ素ナトリウムを加えたエタノール溶液中に加え 80°C で加熱還元することで再度還元処理を行った。最後に, 洗浄・乾燥することで Pt/rGO-SiO₂ を合成した。Pt/rGO-SiO₂ は, SEM により形態観察を行, XRD により結晶構造, XPS により表面電子状態を調査した。電気化学測定は, 回転ディスク電極を用いて行い, 参照極として Ag/AgCl 電極, 対極として Pt 線を用いた。また, 電気化学測定は 60°C の 0.1 M HClO₄ 中で全て行った。電極上の Pt 量は, 7.23 μg-Pt cm⁻² で行った。実験方法についてお書きください。

3. 結果および考察

白金担持後も GO-SiO₂ は, 球形構造を維持しており, XPS から GO は, 還元性酸化炭素(rGO)に変化していた。Kouteck-Levich プロットから算出した質量活性を Fig. 1 に示す。Pt/rGO-SiO₂ の 0.9 V における質量活性は, 市販 Pt/C よりも 2 倍以上高い値であった。また 0.8 V における質量活性は, 市販 Pt/C よりも 3 倍以上高い値であった。これらの理由には, Pt 利用率と活性点密度の違いが関係していると思われる。Pt/rGO-SiO₂ は, 細孔構造が単純であるため, Pt/C よりも格段に物質拡散性が優れていると予想される。これにより, Pt 利用率が向上したと考えられる。その結果, Pt/rGO-SiO₂ は, 市販 Pt/C よりも高い質量活性を示したと考えられる。

以上より, GO 壁からなる球形構造体を触媒担体に用いた新規 Pt 担持触媒の合成に成功した。また, その優れた物質拡散性により Pt 利用率が向上し, 市販 Pt/C よりも高い ORR 活性を示した。

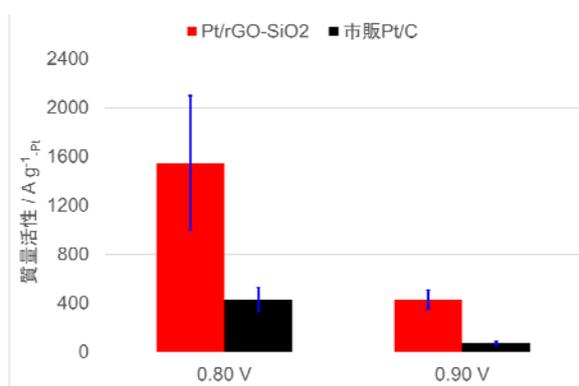


Figure 1. Comparison of mass activity.

(1) T. Saida, T. Kogiso and T. Maruyama, *Chemistry Letter*, **45**, 330 (2016).

1L13

球形の RuO₂ を触媒担体とする Pt 担持触媒の合成と耐 CO 被毒性

○伊神 遼平, 丸山 隆浩, 才田 隆広 (名城大)

Preparation of Pt supported catalyst using RuO₂-sphere as catalyst support and CO Tolerant
Ryohei Igami, Takahiro Maruyama, and Takahiro Saida (Meijo Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池の燃料として改質ガスを使用する場合、改質ガス中に存在する微量の CO による触媒被毒が生じる。この CO 被毒は、アノードにて進行する水素酸化反応を阻害し、セル電圧の低下を引き起こす。このため、耐 CO 被毒性が高い PtRu 合金からなる PtRu/C 触媒が一般に使用されている。PtRu 合金は、Pt 上に強吸着した CO の酸化を促す二元機能機構および、CO の吸着力を弱める配位子場効果によって、高い CO 被毒性を得ている。しかし、PtRu/C は起動停止時に印加される電圧変化によって PtRu/C から Ru のみが選択的に溶解し、上記の機能が発揮されず、耐 CO 被毒性が低下してしまうという問題を抱えている。そこで、我々は優れた電子伝導性を持ち、電気化学的にも安定である RuO₂ ナノシート (RuO₂ns) に着目した。既に Pt/C 触媒と RuO₂ns を複合化することで、Pt/C 触媒の耐 CO 被毒性および耐久性が向上することが報告されている¹。しかし、この手法では、RuO₂ns と接触していない Pt ナノ粒子は、純粋な Pt/C 触媒と同じように CO 被毒が起こり、触媒活性が低下する。これを防ぐためには、RuO₂ns と Pt ナノ粒子の接触面積の向上が必須である。そこで本研究では、RuO₂ns 壁を有する球形複合体を合成し、複合体表面への Pt の担持を試みた。また、合成した触媒のメタノール酸化活性、耐 CO 被毒性を評価することによりアノード触媒としての有用性を検討した。

2. 実験

既報²に従い RuO₂ns を合成した。RuO₂ 壁を有する球形複合体の合成は Layer By Layer 法を用いて行った。シリカビーズをカチオン性の PVA 共重合体水溶液と RuO₂ns コロイド溶液に交互に浸漬し、静電引力により RuO₂ns をビーズの表面に堆積させ RuO₂-sphere を合成した。RuO₂-sphere 上への Pt 粒子の担持は、含浸法により行った。まず、ジニトアンミン白金錯体と作製した RuO₂-sphere をそれぞれエタノールに分散させ、混合した。この溶液を 8 時間程かけて 60°C で蒸発乾固を行った。こうして得られた粉末をエタノールに分散させ、ヒドラジン-水混合物を加えた後、24 時間かけて 80°C で加熱還流を行った。還流後、吸引ろ過によって生成物 (Pt/RuO₂-sphere) を回収した。XRD, SEM, XPS により調整した試料の物性評価を行った。試料の電気化学的特性はサイクリックボルタンメトリーにて評価した。

3. 結果および考察

RuO₂-sphere の SEM 像からコア材であるシリカビーズ由来の球形を維持していることが確認された。XRD、XPS、サイクリックボルタンメトリーの結果から RuO₂ns のシリカビーズ表面への積層が確認された。Pt/RuO₂-sphere の SEM 像からも球形を維持している様子が観察され、XRD、XPS の結果から Pt/RuO₂-sphere 中の Pt の存在を確認した。0.1 M HClO₄ + 1 M CH₃OH 中でのサイクリックボルタンメトリーの結果を Fig.1 に示す。Pt/RuO₂-sphere のメタノール酸化開始電位は Pt/C のそれよりも低い値となった。これは Pt と RuO₂ns が接触し、バイファンクショナル機構が進行したためだと考えられる。

(1) T Saida, W Sugimoto, Y Takasu, *Electrochimica Acta*, **55**, 857-864, (2010).

(2) K Fukuda, H Kato, J Sato, W Sugimoto, *Journal of Solid State Chemistry* **182** 2997-3002, (2009).

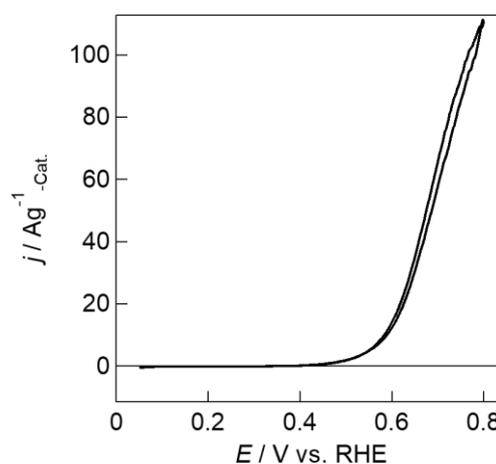


Fig. 1 Cyclic voltammogram of Pt/RuO₂-sphere at 60°C in 0.1 M HClO₄ + 1 M CH₃OH

S14. 電極構造・デバイス

招待講演2

座長:長澤 兼作(横浜国立大学)

2019年9月5日(木) 15:00 ~ 15:30 L会場 (N-41)

※会員提案シンポジウム

本シンポジウムは、エネルギーデバイスの種類、対象材料、対象反応にとらわれずマイクロからマクロまでの広範な視点で捉え、構造体設計をキーワードにデバイス応用を意識した多面的な議論を行います。具体的には燃料電池、電解槽、二次電池、電気化学キャパシタなどのデバイスに対するマイクロレベルの電極触媒、電極材料設計、マクロレベルのセル構造設計等の他、触媒合成手法、分子軌道計算等のシミュレーション、解析手法まで幅広い研究発表を募集します。加えて、その他周辺分野からの発表を歓迎致します。招待講演および一般講演で企画します。

[1L14] 小型電解装置の開発と技術動向

○錦 善則¹ (1. デノラ・ペルメレック株式会社)

15:00 ~ 15:30

1L14

小型電解装置の開発と技術動向

錦 善則 (デノラ・ペルメレック株式会社)

Development and technology trends of small electrolytic devices
Yoshinori Nishiki (DE NORA PERMELEC LTD)

1. 小型電解装置

小型の電解装置として、アルカリイオン水、次亜塩素酸水、オゾン水（ガス）、水素水（ガス）などの生成器が上市されている（図1）。再生可能エネルギーの利用・電力自由化が進み、また、大きな自然災害を経験する中で、身近な暮らしに潜む環境問題・衛生的課題に対して、電解装置による新しい習慣・価値を提案すべき時代が来ていると考える。ここでは代表的な小型電解装置について紹介する。

2. 機能水生成装置

機能水は、「人為的な処理によって再現性のある有用な機能を獲得した水溶液の中で、処理と機能に関して科学的根拠が明らかにされたもの、及び明らかにされようとしているもの」と定義される（日本機能水学会、2002年）¹。アルカリイオン水は1965年に薬効認可を受け、1993年に効果と安全性について第三者検証が実施され、2005年に家庭用電解水生成器の工業標準規格（JIS T 2004）が制定された²。有効塩素を主体とする機能水は、pHにより微酸性、弱酸性、強酸性次亜塩素酸水、電解次亜水などに分類される。非解離型の次亜塩素酸（HClO）が多く存在し、その殺菌力は解離型（ClO⁻）の10倍以上であると報告されている³。2002年には指定食品添加物として認可され、また、2014年には農業分野では特定防除資材（特定農薬）としての使用が認められた。2017年には次亜塩素酸水生成装置の工業標準規格（JIS B 8701）が制定された。医療分野では、90年代にいくつかの消毒装置が認可を受け、2018年に、オゾン水タイプと共に内視鏡洗浄・消毒標準化にむけたガイドラインが作成された⁴。

オゾン水は機能水の1つとして認知されている。1980年以降、各種産業分野におけるオゾン利用事例は数多くあり、単純なガスや溶解水からファインバブルや固体までその利用形態が広がっている^{5,6}。1995年には既存食品添加物に認定されている。2015年にはオゾンガス消毒器がクラスIIに該当する医療機器として区分改正され、それ以前の機種を含めて数機種が承認、認定を受けた。浄水処理などに用いる大規模オゾン装置（0.5kg/h以上）においてはJIS B 9946が制定されているが、小型発生装置については規格がないため、オンサイト装置としての最終製品の安全性を担保するべく、小型機器認定制度の運用を開始した⁷。

そのほか、水素水（ガス）、ファインバブル水⁸の効果・効能について、様々な分野で興味深い報告がなされている。今後の進展の中で、電解技術の貢献に注目したい。

3. 今後の技術動向

小型電解装置をより身近なツールとするために、安価な濃度センサーとインターネット通信による装置管理が不可欠となる。利便性・安全性を担保した小型の電解装置が、近未来の快適な分散型社会に貢献することを期待したい。

- (1) (一財)日本機能水学会 HP,
<http://www.fwf.or.jp/gakkai.html>
- (2) アルカリイオン整水器協議会HP,
<http://www.3aaa.gr.jp/>
- (3) 堀田国元, クリーンテクノロジー,
29, No. 7, 1 (2019)
- (4) 岩切龍一ら, 日本消化器内視鏡
学会雑誌, 60, 7, 1372 (2018)
- (5) オゾンの利活用事例集, 日本医療
・環境オゾン学会編 (2018)
- (6) 日本医療・環境オゾン学会 HP,
<http://js-mhu-ozone.com/>
- (7) NPO日本オゾン協会 HP,
<http://www.j-ozone.org/>
- (8) (一社)ファインバブル産業会 HP,
<https://www.fbia.or.jp/>

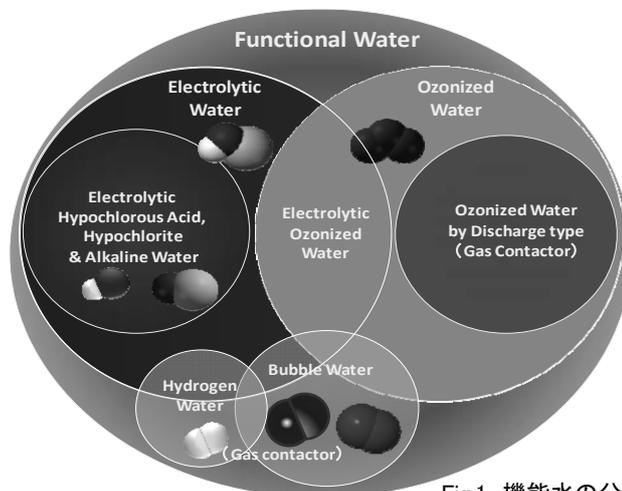


Fig.1 機能水の分類

S14. 電極構造・デバイス

デバイス応用（一般講演4）

座長:滝本 大裕(信州大学)

2019年9月5日(木) 15:30 ~ 16:30 L会場 (N-41)

※会員提案シンポジウム

本シンポジウムは、エネルギーデバイスの種類、対象材料、対象反応にとらわれずマイクロからマクロまでの広範な視点で捉え、構造体設計をキーワードにデバイス応用を意識した多面的な議論を行います。具体的には燃料電池、電解槽、二次電池、電気化学キャパシタなどのデバイスに対するマイクロレベルの電極触媒、電極材料設計、マクロレベルのセル構造設計等の他、触媒合成手法、分子軌道計算等のシミュレーション、解析手法まで幅広い研究発表を募集します。加えて、その他周辺分野からの発表を歓迎致します。招待講演および一般講演で企画します。

[1L15] トルエン水素化電解槽におけるカソード多孔質流路の細孔構造の影響

○小池 純平¹、長澤 兼作²、黒田 義之¹、光島 重徳^{1,2} (1. 横浜国大グリーン水素研究センター、2. 横浜国大IAS)

15:30 ~ 15:45

[1L16] トルエン直接電解水素化電解槽の大型化による電気化学的影響と特性解析

○長澤 兼作¹、小池 純平¹、光島 重徳¹ (1. 横浜国立大学)

15:45 ~ 16:00

[1L17] 有機ヒドライドから加圧水素を取り出すための電気化学水素ポンプ

○石飛 宏和¹、柿沼 政貴^{1,2}、長島 健¹、山本 春也²、岡崎 宏之²、越川 博²、中川 紳好¹ (1. 群馬大学、2. 量子科学技術研究開発機構)

16:00 ~ 16:15

[1L18] バイポーラ型アルカリ水電解槽におけるセルスタック数と逆電流の関係

○日野 壮貴¹、長澤 兼作²、黒田 義之¹、加藤 昭博³、錦 善則³、真鍋 明義³、光島 重徳^{1,2} (1. 横浜国大グリーン水素研究センター、2. 横浜国大IAS、3. デノラ・ペルメレック株式会社)

16:15 ~ 16:30

1L15

トルエン水素化電解槽におけるカソード多孔質流路の細孔構造の影響

○小池 純平¹、長澤 兼作²、黒田 義之¹、光島 重徳^{1,2}

(1.横浜国大グリーン水素研究センター、2.横浜国大 IAS)

The effect of micro structure of cathode porous flow field in toluene direct electro-hydrogenation electrolyzer

Junpei Koike,¹ Kensaku Nagasawa,² Yoshiyuki Kuroda,¹ and Shigenori Mitsushima^{1,2}(Green Hydrogen Research Center, Yokohama Nat.Univ.¹, Institute of Advanced Sciences, Yokohama Nat.Univ.²)

1. 目的

現在、CO₂ 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、安全性および既存インフラ活用の点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進行する電解合成技術の向上に取り組んできたが、カソード多孔質流路の細孔構造の影響については不明な点が多い^{1,2}。本研究では、構成要素の1つであるカソード多孔質流路に着目し、電解槽の性能に及ぼす多孔質体の細孔構造の影響を調査した。

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 Nafion117[®] (DuPont)を用いた。カソードは、PtRu/C (TEC61E54, TKK) 触媒と 5%Nafion[®]分散液 (DuPont)を用い、Ionomer/Carbon 比が 0.8 としてカーボンペーパー(29BC, 35BC or 10BC; thickness=235, 325 or 385 μm, SGL carbon Ltd.)あるいは、カーボンクロス(EC-CC1-060; hydrophilic or EC-CC1-060T; hydrophobic, both thickness=330 μm)上に触媒金属担持量 0.5 mg cm⁻²で塗布して作製した。カソード流路を兼ねるカソード基板の多孔質カーボンには、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、NaBH₄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 5 MPa で 120°C、3 分間ホットプレスしてカソード–膜電極接合体とした。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 H₂SO₄ 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 °C、TL 溶液は濃度 100, 10, 5, 1 % (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。この間、カソード出入口の差圧も計測した。

3. 結果および考察

図 1 に 60°C で 5% および 10% TL を供給した場合の電流密度と電流効率の関係を示す。全体的な傾向としてカーボンペーパーはカーボンクロスよりも高い電流効率を示した。また、カーボンクロスと同程度の厚さのカーボンペーパーである 35BC がクロスと比較し、4 倍程度の圧力損失を示したことから織布であるカーボンクロスと比べ、不織布であるカーボンペーパーの方が多孔質流路内においてトルエンの流れが乱れ、物質移動が促進されたためであると考えられる。また、疎水性クロスは親水性クロスよりも高いファラデー効率を示した。親水性クロスはアノードからの随伴水を保持しやすい一方、副生成物である水素ガスが多孔質流路の疎な部分および触媒層中に滞留するため、触媒層への TL 供給が不足し、ファラデー効率が低下したと考えられる。電流効率のカーボンペーパー内の比較では、低電流密度域で 35BC ≥ 29BC > 10BC の順であった。一方、より高い電流領域では、35BC > 10BC ≥ 29BC の順となった。本実験では、全ての流路において供給する TL の流量は同じであるので、薄い流路は厚いものよりも線速度が速く、攪拌効果があるため、TL を触媒層に供給しやすいと考えられる。しかし、水素生成量が増加する 90~95% 以下の電流効率領域では、薄い多孔質流路は流路内に水素ガスが溜まり TL の拡散阻害となって、触媒層への供給が不足し、また水素化触媒を担持した多孔質流路内での滞留時間が短くなったためと考えられる。以上より、疎水性の織布であり、線速度とガス排出のバランスが取れた厚さである 35BC が TL の物質移動に適した多孔質流路であったと考えられる。

4. 謝辞

本研究は、トヨタ・モビリティ基金および文部科学省、科学技術振興機構の CREST(戦略的創造研究推進事業)「革新的反応」によって実施された。酸素発生用 DSE[®]はデノラ・ペルメレック(株)より供給頂いた。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).

(2) K. Nagasawa, A. Kato, Y. Nishiki, Y. Matsumura, M. Atobe, S. Mitsushima, *Electrochim. Acta*, 246, 459 (2017).

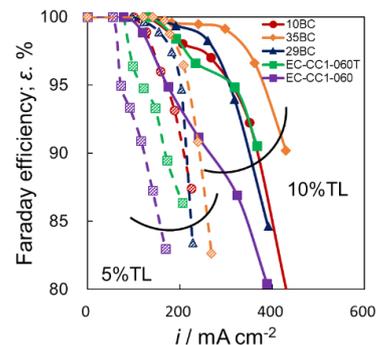


Fig.3 Faraday efficiency with 5 and 10% TL feed at 60°C.

1L16

トルエン直接電解水素化電解槽の大型化による電気化学的影響と特性解析

○長澤兼作¹, 小池純平², 光島重徳^{1,2}(横浜国大 先端科学高等研究院¹, 横浜国大院 グリーン水素研究センター²)

The electrochemical effect and characteristic analysis for scale-up of toluene direct electro-hydrogenation electrolyzer

Kensaku Nagasawa,¹ Jyunpei Koike,² and Shigenori Mitsushima^{1,2}(Institute of Advanced Sciences, Yokohama Nat. Univ.,¹ Green Hydrogen Research Center, Yokohama Nat. Univ.²)

1. 目的

近年、再生可能エネルギーを二次エネルギーである水素に変換して大規模輸送、貯蔵するエネルギーキャリア技術の確立が求められている。本研究室ではこれまで、効率や実用性の観点で有望なトルエン(TL)ーメチルシクロヘキサン(MCH)系有機ヒドライドを水分解と同時に行う直接水素化電解合成技術の開発に取り組んできた¹。一方、実用レベルの電解槽の電極サイズは高さ1~1.5 m程度になると考えられている。本研究ではエネルギーキャリア合成の為のトルエン直接電解水素化電解槽の実用化を見据えて、電解槽の大型化に伴う電気化学特性への影響を調べると共に、電解槽構成要素及び反応系を考慮した定量解析を行う事で各特性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

電極幅×高さが10 cm×10 cmおよび5 cm×20 cmとなる二種類の電解槽を作製、評価した。電解槽電極において横方向(幅)の特性は均一であると想定している。参照極として可逆水素電極(RHE)を設置した。アノードに酸素発生用DSE[®](デノラ・ベルメック(株))、イオン交換膜にNafion[®](117, DuPont)を用いた。カソード多孔質体流路は、カーボンペーパー(10BC, SGL carbon ltd.)を塩化白金(IV)酸六水和物溶液の水素化ホウ素ナトリウム還元により、白金粒子を間接水素化触媒として0.02 mg-Pt cm⁻²担持したものを²。カソードは、白金担持カーボンペーパーに触媒インク(Pt-Ru/C, TEC61E54, TKK)を担持量0.5 mg-PtRu cm⁻²となるようバーコータを用いて塗布し調製した。このカソードをイオン交換膜に120°C、1 MPaで1分間ホットプレスしてカソードー膜電極接合体とした。実験はアノードに1 M(=mol dm⁻³)硫酸、カソードにトルエンもしくは純水をそれぞれ10 mL min⁻¹で循環し、運転温度を60°Cとした。トルエン濃度は100-0%(メチルシクロヘキサン希釈)とした。電気化学測定として、リニアスイープボルタンメトリ(LSV)、アノード・カソード分極測定、インピーダンス(EIS)測定、圧損測定および電流効率測定を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 にトルエン直接電解水素化電解槽の各電極高さにおけるLSVカーブのトルエン濃度依存性を示す。両電極高さ共に100%TLのLSVカーブは全てMCH、100%MCHのLSVカーブは全て副生水素が生成物である。これは、カソード触媒上のトルエン水素化反応は電子と固体高分子電解質を介してアノードから供給されるプロトンとトルエンの三相界面反応場で起こるが、反応場へのトルエン供給不足が起こった場合、水素発生が生じる事に起因している。トルエン濃度を低下させることによって100%TLカーブから100%MCHカーブへと連続的に遷移した。一方、電極高さが20 cmの電極は10 cmと比較し遷移領域が小さくなる傾向が観察された。この特性は圧損値や電流効率に対しても相関した影響を与えていることが確認された。これは拡散層内においてトルエンの拡散限界に至る時間が流路長の増加により短くなっている事を示している。その他、ターフェル解析、気泡率解析等による比較を報告する。

4. 謝辞

本研究は、トヨタ・モビリティ基金および文部科学省、科学技術振興機構のCREST(戦略的創造研究推進事業)「革新的反応」によって実施された。酸素発生用DSE[®]はデノラ・ベルメック(株)より供給された。関係各位に感謝する。

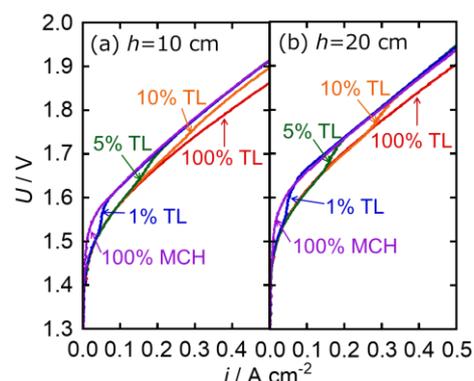
(1) K. Nagasawa, A. Kato, Y. Nishiki, Y. Matsumura, M. Atobe, S. Mitsushima, *Electrochim. Acta*, **246**, 459 (2017).(2) K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, A. Kato, Y. Nishiki and S. Mitsushima, *Electrochemistry*, **86**, 339, (2018).

Figure 1 電極高さ h のトルエン直接電解水素化電解槽における LSV カーブのトルエン濃度依存性

1L17

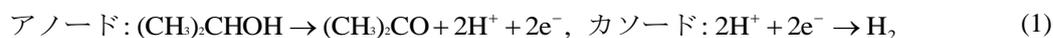
有機ハイドライドから加圧水素を取り出すための電気化学水素ポンプ

○石飛宏和¹, 柿沼政貴^{1,2}, 長島健¹, 山本春也², 岡崎宏之², 越川博², 中川紳好¹ (群馬大¹, 量研²)

Electrochemical hydrogen pump to produce compressed hydrogen from organic hydride
 Hirokazu Ishitobi,¹ Masaki Kakinuma^{1,2}, Takeru Nagashima¹, Shunya Yamamoto², Hiroyuki Okazaki², Hiroshi Koshikawa², and Nobuyoshi Nakagawa¹ (Gunma Univ.,¹ QST²)

1. 目的

再生可能エネルギーをケミカルに変換して貯蔵・輸送するために、有機ハイドライド（2-プロパノール、メチルシクロヘキサンなど）が注目されている。2-プロパノールから水素を得るための従来（熱化学）プロセスは、脱水素反応器（吸熱操作）・凝縮器（放熱操作）・圧縮機から構成されるエネルギー多消費・複雑な構成になっていた。固体高分子形燃料電池(PEFC)型の電気化学水素ポンプを用いると、アノードでの脱水素反応・高分子膜での分離・電圧印加によるガス加圧を一つの装置で行えるため、省エネかつコンパクトな構成になる (Figure 1)。



これまでに、PEFC 型の電気化学水素ポンプを用いてアノードでの 2-プロパノールの脱水素化・カソードでのフェノールの水素化が検討されたが^{1,2}、電解合成が目的だったため、カソードのガス成分（水素以外不純物の組成）の知見が少なく、加圧の挙動については未解明であった。

本研究では白金を触媒とする燃料電池形の電気化学水素ポンプを作製し、電気化学特性・カソード出口の成分・カソード圧力を調べた。

2. 実験

膜電極接合体は Pt/C 塗布カーボンペーパー (ElectroChem, Inc.) と Nafion 117 をホットプレスすることにより作製した。アノード・カソードともに Pt 担持密度は 1.0 mg_{Pt} cm⁻² とし、60 °C、印加電圧 1.0 V の条件で電流密度を測定した。アノードには 2 M の 2-プロパノール水溶液、カソードには乾燥窒素を流通させ、アノード出口液とカソード出口ガスをガスクロマトグラフ (TCD, FID) で分析した。カソード水素の加圧試験を行う際は、カソード流路を封止し、101 kPa の乾燥水素雰囲気初期状態として、印加電圧 1.0 V の条件で加圧を行った。

3. 結果および考察

1.0 V での定電圧試験を行ったところ、約 110 mA cm⁻² の電流密度を得た。アノード出口組成から求めた単通転化率は 3.3% であった。白金単味では脱水素活性が不十分だと考えており、現在は白金と金属酸化物の複合触媒の開発を進めている。窒素（キャリアガス）・水蒸気を除いたカソード成分分率を Table 1 に示す。アノード成分である 2-プロパノールとアセトンが検出され、2-プロパノールとアセトンが高分子膜中をクロスオーバーしたことにより検出されたと考えられる。メタンについてはカソードの触媒上での水素とアセトンの反応により検出されたと考えられる。また、カソード流路を封止して昇圧試験を行い、印加電圧 1 V では約 90 kPa_{ゲージ} の加圧が可能な点を確認した。現時点では電気化学水素ポンプ内のシールが不十分であるが、将来的には 100 kPa_{ゲージ} 以上の加圧も試みる予定である。

Table 1 カソード成分分率

カソード出口成分	水素	アセトン	メタン	2-プロパノール
モル分率 [mol%]	74	11	8	7

謝辞 群馬大学 S メンブレンプロジェクトの支援を受けた。謝意を表す。

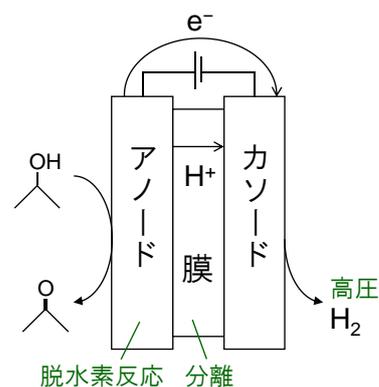


Figure 1 電気化学水素ポンプで行われる化学操作・単位操作

(1) S. Huang et al., *Catal. Today*, **276**, 128 (2016)., (2) S. Huang et al., *Green Chem.* **18**, 2353 (2016).

1L18

バイポーラ型アルカリ水電解槽におけるセルスタック数と逆電流の関係

○日野壮貴¹、長澤 兼作²、黒田 義之¹、加藤 昭博³、錦 善則³、真鍋 明義³、光島 重徳^{1,2}
 (横浜国大グリーン水素研究センター¹、横浜国大 IAS²、デノラ・ペルメレック株式会社³)

The relationship between the reverse current and the number of cells in a stack of a bipolar type electrolyzer.
 Soki Hino¹, Kensaku Nagasawa², Yoshiyuki Kuroda¹, Akihiro Kato³, Yoshinori Nishiki³, Akiyoshi Manabe³, Shigenori Mitsushima^{1,2}

(Green Hydrogen Research Center, Yokohama Nat.Univ.¹, Institute of Advanced Sciences, Yokohama Nat.Univ.², De Nora Permelec Ltd.³)

1. 目的

再生可能エネルギーを用いた水電解では、電解槽の起動、停止が頻繁になると考えられ、起動停止時の耐久性が求められている。アルカリ水電解のバイポーラ型電解槽では、電解停止後にバイポーラ板の表裏の陽極と陰極間の電位差により逆電流が流れ、電極の劣化が懸念される¹。本研究では、2及び3セルスタックのバイポーラ型の電解槽を用い逆電流及び電極電位を解析して、セルスタック数と逆電流の関係を評価した。

2. 理論および実験

Fig. 1 に n 枚のバイポーラ板で構成される電解槽の電解後の等価回路を示す。一枚のバイポーラ板上のアノードとカソード中の 3 価と 0 価の Ni 価数の差が起電力:

U_k 、分岐及びバスのマンフォールドの抵抗が R_1 及び R_2 である。

I_k を k 番目のバイポーラ板を流れる逆電流とすると、

$$-I_{k-1} + 2I_k - I_{k+1} = R_2/R_1 (U_k/R_2 - I_k) \quad (1 \leq k \leq n)$$

となる。また、端板の I_0 及び I_{n+1} は 0 である。よって、どのセルも起電力が等しい初期の逆電流は $n/2$ で最大であり、 n が増えると最大値 U_k/R_2 に近づくが、電解後のバイポーラ板上の酸化物量はほぼ同じと考えられる。これを 2 及び 3 セルスタックの 27.8 cm² 電解槽での比較実験にて検証した。アノード、カソード、隔膜には DN851 (De Nora Permelec)、NRG-R (De Nora Permelec)、Zirfon 膜 (Zirfon Perl UTP 500) を、電解質を 7 M KOH として 600 mA cm² で 60 min 電解後に、開回路で電極電位と逆電流を測定した。

3. 結果および考察

Fig. 2 に 2 及び 3 セルスタックで計測した逆電流と電極電位の経時変化を示す。逆電流の推算値はバイポーラ板上のアノードとカソードの電位差の実測値である U_k と R_1, R_2 の抵抗値、100、30 Ω から求めた。この値は実測値とほとんど等しかった。バイポーラ板上のアノード電位は 3 セルスタックで 400 秒、2 セルスタックで 1000 秒まで約 1.2 V であり、電位が保持されている間は 3 セルスタックの方が電流は大きかった。その後急激に電位が低下し、それまでに流れた電気量はそれぞれ 150 mC cm² と 170 mC cm² でほぼ等しかった。これらのことから、セル数が増えると逆電流が大きくなるため、電解停止時間が短くても電位変動が大きくなり、劣化が激しくなる要因になると考えられる。

参考文献

(1) Y. Uchino, T. Kobayashi, S. Hasegawa, I. Nagashima, Y. Sunada, A. Manabe and S. Mitsushima, *Electrocatalysis*, **9**, 67 (2018).

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構「水素利用等先端研究開発事業／水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発／アルカリ水電解及び固体高分子形水電解の高度化」の委託を受けて実施した。関係各位に感謝する。

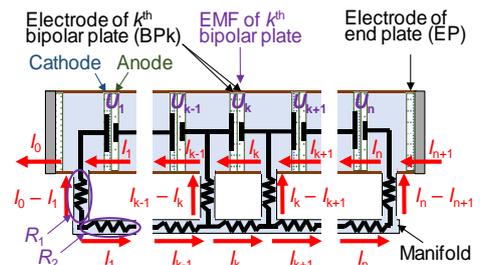


Fig.1 A schematic drawing of a water electrolyzer with an equivalent circuit of a bipolar electrolyzer with current flow after electrolysis.

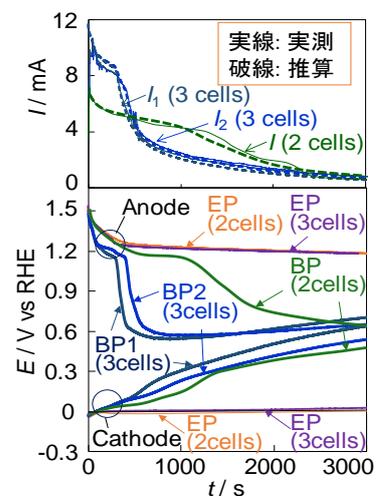


Fig. 2 The time dependence of the electrode potentials and the reverse current of 2 and 3 cell-stacks.

S13. 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)

座長:岩田 達哉(富山県立大学)

2019年9月5日(木) 09:30 ~ 10:30 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[1M01] SnO₂へのPdナノ粒子担持法の検討

○内山 瑛人¹、末松 昂一¹、渡邊 賢¹、島ノ江 憲剛¹ (1.九州大学)

09:30 ~ 09:45

[1M02] Auを担持した多孔質In₂O₃系半導体ガスセンサのNO₂検知特性

○上田 太郎¹、石田 圭司郎¹、鎌田 海¹、兵頭 健生¹、清水 康博¹ (1.長崎大学)

09:45 ~ 10:00

[1M03] ランタノイドを添加したMgFe₂O₄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)

10:00 ~ 10:15

[1M04] CaFe₂O₄厚膜型センサにおけるCO₂ガス検知特性

○小畑 賢次¹、浦野 幸一²、井口 憲一²、松井 貴弘²、松嶋 茂憲¹ (1.北九州工業高等専門学校、2. KOA(株))

10:15 ~ 10:30

1M01

SnO₂ への Pd ナノ粒子担持法の検討

○内山 瑛人, 末松 昂一, 渡邊 賢, 島ノ江 憲剛 (九大院総理工)

Investigation of The Loading Method of Pd Nanoparticles on SnO₂
Akihito Uchiyama, Koichi Suematsu, Ken Watanabe, and Kengo Shimanoe (Kyushu Univ.)

1. 目的

SnO₂ は、可燃性ガスに対して優れた半導体ガスセンサの材料として知られている。近年では、ヘルスクエアの観点から呼気分析へ応用が期待されている。しかし、SnO₂ 半導体ガスセンサは呼気のような水蒸気を含むガスにより、SnO₂ 粒子表面上が水酸基に被毒され、センサ感度が大きく低下することが知られている。そのため、湿潤雰囲気下で低濃度の被検ガスに対して、センサ感度を一定に保つことが課題である。先行研究では、Pd が分散担持した 0.5 mol% Pd 担持 SnO₂ が湿度変化に対して、ごくわずかに一定のセンサ感度を示したり¹⁾²⁾。さらに耐湿性を改善するためには、担持させる Pd 量を増やすことが解決策の一つだと考えられる。しかし、担持させる Pd 量を増加させると凝集しやすく粒子径が大きくなり、触媒活性が低下するという問題がある。そこで、本研究では Pd 粒子の担持法を改善することで、Pd 粒子の担持量、分散状態を制御し耐湿性への影響を検討した。

2. 実験

SnO₂ 粒子は逆均一法を用いて作製した。1.0 M 四塩化スズ溶液中に 1.0 M 炭酸水素アンモニウム水溶液を滴下し、沈殿物を精製水で洗浄し、乾燥させた。その後、酸素流通下で焼成 (600°C, 3h) することにより SnO₂ ナノ粒子を得た。次に、エタノール中に酢酸パラジウムを加え、攪拌させることで Pd コロイド溶液を作製し、SnO₂ ナノ粒子と十分に混合させた。得られた粒子を吸引ろ過し、乾燥させて、酸素流通下で焼成 (500°C, 3h) することにより 1.2 mol% Pd-SnO₂ を得た。楕型金電極付きアルミナ基板に、上記で調製した粉末と α-テルピネオールを混合したペーストをスクリーン印刷し、450°C で 3 時間焼成することでセンサ素子を得た。得られた素子を用いて、乾燥および湿潤雰囲気下における H₂ と CO に対するセンサ応答特性を評価した。この時、センサ感度は Air 中の電気抵抗値 (R_a) と被検ガス共存下 Air 中の電気抵抗値 (R_g) の比 (S=R_a/R_g) と定義した。

3. 結果および考察

作動温度 350°C における、SnO₂ 及び Pd-SnO₂ の 200 ppm H₂ に対するセンサ感度と水蒸気量の関係を Fig. 4 に示す。両素子において水蒸気を導入することで、センサ感度が減少する傾向が見られた。Pd-SnO₂ は水蒸気共存下においてセンサ感度の減少が抑制された。ここで、Pd-SnO₂ のセンサ感度が SnO₂ より低いのは、Pd-SnO₂ の方が膜表面における水素の燃焼が大きく、膜内部の水素濃度が低いと考えられる。作動温度 350°C における、SnO₂ 及び Pd-SnO₂ の 200 ppm CO に対するセンサ感度と水蒸気量の関係を Fig. 5 に示す。Pd-SnO₂ の素子は、水蒸気を導入することでセンサ感度が 1.5 倍増加した。これは、先に報告しているように Pd-SnO₂ 粒子表面で水蒸気から水素を生成し、それに応答しているためと考えられる。

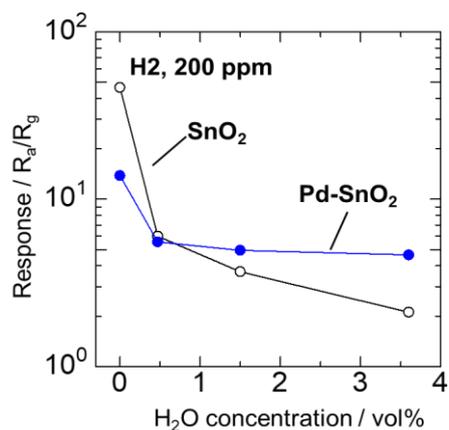
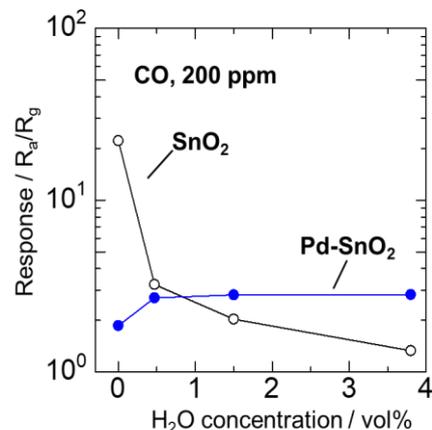
Fig.4 Humidity dependence of the sensor response to 200 ppm H₂ at 350°C.

Fig.5 Humidity dependence of the sensor response to 200 ppm CO at 350°C.

(1) N. Ma, K. Suematsu, M. Yuasa, K. Shimanoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 15618 (2015).(2) N. Ma, K. Suematsu, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 5863 (2015).

1M02

Au を担持した多孔質 In₂O₃ 系半導体ガスセンサの NO₂ 検知特性

○上田 太郎、石田 圭司郎、鎌田 海、兵頭 健生、清水 康博（長崎大院工）

NO₂ Sensing Properties of Semiconductor-Type Gas Sensors Using Porous Au-Loaded In₂O₃
Taro Ueda, Keijiro Ishida, Kai Kamada, Takeo Hyodo and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

1. 目的

自動車排ガスなどに含まれる窒素酸化物 (NO₂) は呼吸器疾患, 酸性雨, 光化学スモッグなどの原因物質であるため, 小型で高感度・高選択性を有する NO₂ センサが切望されている. 我々の研究室では, PMMA 微粒子をテンプレートとして用い, その大きさに応じたサイズの多孔質構造をセンサ材料に付与し, NO₂ 検知特性を改善してきた¹⁾. 最近では, 入手が困難な, 粒径が 70 nm 以下の PMMA 微粒子を合成し, そのセンサ特性を評価したところ, 作動温度が 250°C 以下の場合に, 粒径が小さいほど NO₂ 応答が増加することを確認した²⁾. そこで本研究では, 平均粒径が約 28 および 70 nm の PMMA 微粒子をテンプレートに用いた多孔質 In₂O₃ 粉末への Au の微量担持が NO₂ 応答特性に与える影響を評価・考察した.

2. 実験

2.1. PMMA 微粒子の合成 所定量のメタクリル酸メチル (MMA) モノマー, 開始剤の過硫酸アンモニウムおよび界面活性剤のラウリル硫酸ナトリウムをイオン交換水に加え, 超音波ホモジナイザー (19.5 kHz ± 1 kHz) で 30 分間超音波を直接照射 (液温: 60–65°C) することで, PMMA 微粒子懸濁液 (平均粒径: 約 28 および 70 nm) を調製した.

2.2. 前駆体溶液の調製と超音波噴霧熱分解 得られた PMMA 微粒子懸濁液と In(NO₃)₃ 水溶液, 塩化金酸水溶液 (HAuCl₄) を所定の割合で混合することで, 前駆体溶液を得た. これらの溶液のミストを超音波噴霧 (周波数: 2.4 MHz) により電気炉内 (炉心温度: 600–1000°C) へ導入し熱分解することで, Au 担持 In₂O₃ 粉末 (Au(*m*)/pr-In₂O₃(*n*), *m*: Au の In₂O₃ に対する重量比 (%), *n*: PMMA 粒子径 (nm)) を得た. なお, Au 未添加, PMMA 添加の前駆体溶液を用い, 1000°C で噴霧熱分解することで In₂O₃ 粒子 (pr-In₂O₃(*n*)) も調製した.

2.3. センサの作製とガス応答特性の測定 pr-In₂O₃(*n*) および Au(*m*)/pr-In₂O₃(*n*) 粉末に α-テルピネオールを所定の割合で添加したペーストを作製した. それを Pt くし型電極付きアルミナ基板上に所定回数スクリーン印刷したのち, 550°C で 5 h 熱処理することにより異なる膜厚 (*t* μm) の感ガス層を有するセンサ素子 (pr-In₂O₃(*n*)-*t* および Au(*m*)/pr-In₂O₃(*n*)-*t* (*t*: 5–60)) を得た. ガス検知特性は, 基板裏の Pt ヒータで 30–400°C に制御し, NO₂ (0.25 ppm) に対する抵抗値の変化を乾燥空气中で測定することで行った. ガス応答の大きさは, 空气中 (*R*_a) と被検ガス導入から 10 分後 (*R*_g) の抵抗の比 (*R*_g/*R*_a) と定義した.

3. 結果および考察

pr-In₂O₃(*n*) および Au(0.5)/pr-In₂O₃(*n*) の SEM 観察結果より, 粒子は全て球状で, 表面には PMMA 微粒子の形状に由来する発達した球状細孔が確認できた. また, pr-In₂O₃(28) は pr-In₂O₃(70) よりも細孔直径が小さく, 比表面積も大きかった. Au の担持は, 多孔質 In₂O₃ 粉末の形態や比表面積に大きな影響を与えなかった. pr-In₂O₃(*n*)-20 および Au(0.5)/pr-In₂O₃(*n*)-20 の 0.25 ppm NO₂ に対する応答値を評価したところ, Au を担持していない場合は, 高温時 (350°C) は非常に低かったが, 温度の低下とともに増加した. ところが, 応答値は 200°C で最大値を示したのち低下した. また, 使用した PMMA 微粒子の大きさは応答値にほとんど影響しなかった. 一方, Au を担持した場合の応答値は, 温度の低下とともに増加した. 特に 150°C 以下の場合に大きな応答値を示し, PMMA 微粒子の粒径が小さい方が大きく応答した. 作動温度が 30°C における Au(0.5)/pr-In₂O₃(28)-20 の NO₂ 応答は, Au(0.5)/pr-In₂O₃(28)-20 の場合よりも 2 桁以上大きかった. 次に, pr-In₂O₃(28)-20 および Au(*m*)/pr-In₂O₃(28)-20 (*m*: 0.5–5.0) の 0.25 ppm NO₂ に対する応答特性を評価したところ, 空气中での抵抗値は Au の担持量 (*m*) の増加とともに低下したが, 逆に *m* が 1.5 より大きい場合には増加した. 一方, NO₂ 応答値は, *m* が 1.0 の場合に最大値を示した. ただし, いずれの場合も NO₂ 応答速度は遅く, *m* が 1.5 以上の場合は, NO₂ を暴露した 10 min では抵抗値が一定値に到達しなかった. そのため, これらのセンサは NO₂ 暴露時間を長くすればより大きな応答値を示した可能性もある. さらに, Au(1.0)/pr-In₂O₃(28)-*t* について感ガス層の膜厚がセンサ応答 (0.25 ppm NO₂, 50°C) に与える影響について検討した. *t* が 60 μm の場合はほとんど応答を示さなかったのに対して, 膜厚が薄い場合 (*t* ≤ 20) は比較的大きな応答値を示し, *t* が 5 μm の場合に最大値を示した. また, 応答速度は膜厚に大きく依存し, 薄膜である方が早く NO₂ に応答した. Au の担持効果および感ガス層の構造がセンサ応答に与える影響については, 当日報告する.

1) T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **150**, 265 (2010), E. Fujii et al., *ECS Transactions*, **50**(12), 273 (2012), T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **187**, 492 (2013). 2) K. Ishida ほか, *Chem. Sens*, **31**(B), 94 (2015).

1M03

ランタノイドを添加した MgFe_2O_4 の CO ガス検知特性

○小畑 賢次、松嶋 茂憲（北九州高専）

CO sensing properties of lanthanoid-added MgFe_2O_4 Kenji OBATA, Shigenori MATSUSHIMA (KOSEN, Kitakyushu College)

1. 緒言

MgFe_2O_4 は、これまで CO 酸化触媒 [1] や 化学センサ (NO_2 用) [2] などの表面機能性材料として検討されてきた。異種原子としてランタン (La) 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 粒子が生成するだけでなく、CO ガスを検知できることが報告されている [3]。 MgFe_2O_4 に対して、La 以外のランタノイドを添加しても同様の効果が報告されており [4]、このような材料を用いてセンサ素子を作製することで、CO 感度の向上が期待できる。本研究では、異種元素として、ランタノイド ($Ln = \text{La}, \text{Sm}, \text{Dy}$) を添加した MgFe_2O_4 で半導体ガスセンサを作製し、その CO ガス検知特性を比較した。

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 La, Sm, Dy を選択し、各金属硝酸塩を使用した。 Ln -added MgFe_2O_4 ($Ln = \text{La}, \text{Sm}, \text{Dy}$) 粉体は、各前駆体粉体を空气中 800°C で 2 時間処理して調製した。センサ素子は、Au 楕形電極を形成したアルミナ基板上に、エチルセルロースを含んだ α -テルピネオールでペースト状にした酸化層を積層することで作製した (Fig. 1)。さらに、センサ素子を空气中 600°C で 2 時間処理した。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 $0.1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ で流通させながら $350 \sim 500^\circ\text{C}$ で測定した。センサのガス感度は、空气中(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 ($\Delta R = (R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}$)。

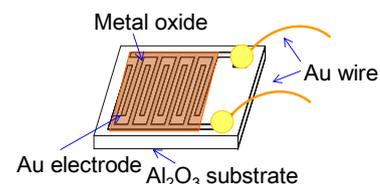


Fig. 1 Schematic illustration of the CO sensor using MgFe_2O_4 -based material.

3. 結果および考察

各試料を用いて作製したセンサ素子 (Ln -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 10 mol% の Sm 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、10 mol% Sm-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。

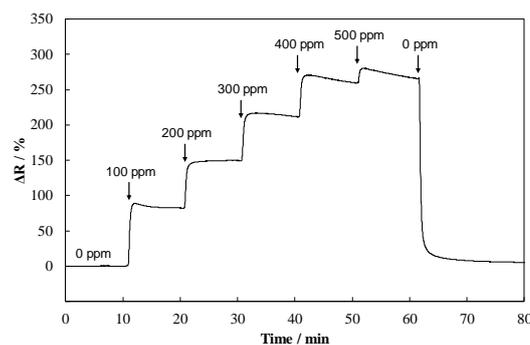


Fig. 2 Transient response to stepwise changes in CO concentration for 10 mol% Sm-added MgFe_2O_4 powder in dry air at 400°C .

(謝辞) 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K06782 及び 19K05067 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).
- [4] 松嶋茂憲, 如田祐希, 小畑賢次, 北九州工業高等専門学校研究報告, **51**, 57–60 (2018).

1M04

CaFe₂O₄厚膜型センサにおける CO₂ ガス検知特性

○小畑 賢次^a、浦野幸一^b、井口憲一^b、松井貴弘^b、松嶋 茂憲^a (北九州高専^a、KOA^b)

CO₂ sensing properties of a CaFe₂O₄ thick-film-type gas sensor

Kenji OBATA^a, Koichi URANO^b, Kenichi IGUCHI^b, Takahiro MATSUI^b, and Shigenori MATSUSHIMA^a
(KOSEN^a, KOA^b),

1. 緒言

最近、オフィス、家庭、農業分野などにおいて、CO₂ 濃度の監視や制御に対する需要が拡大している。これまで、固体電解質 [1] や酸化物半導体 [2] を用いた幾つかの CO₂ センサが提案されてきた。半導体ガスセンサでは、CO₂ 濃度を電気信号として直接取り出すことができるため、デバイス構造が単純になるという特徴がある。最近、p 型半導体である CaFe₂O₄ に Zr 元素を添加すると、CO₂ 感度が大幅に改善されることが見出された [3]。しかしながら、本センサ素子の形状は、アルミナ管に Pt 線を巻き付けた管型であり、Pt 電極間に酸化物層が塗布されている。この素子形状では、均一な膜厚の制御が困難であるだけでなく、電気回路基板に搭載するに対して不向きである。本研究では、未添加及び Zr を添加した CaFe₂O₄ を用いて厚膜型センサ素子を作製しその CO₂ 応答性を調べた。

2. 実験方法

出発原料には、硝酸カルシウム(II) 四水和物、硝酸鉄(III) 九水和物を用いた。前駆体は、各硝酸塩をエタノールに溶解させ、リンゴ酸を金属イオンに対して等モル加えることで調製した。Zr の添加では、ジルコニウムブトキシドを使用した。CaFe₂O₄ 粉体は、前駆体粉体を空气中 700 °C で 12 時間処理することで調製した。

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、Au 楕形電極を形成したアルミナ基板に、エチルセルロース含有の 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にスクリーン印刷し、空气中 600 °C で 2 時間処理することで酸化物層を形成した。ガスセンサの検知特性は、合成乾燥空気あるいは合成乾燥空気希釈の CO₂ (5000 ppm) を 0.1 dm³ min⁻¹ で流通させながら 250~500 °C で測定した。センサのガス感度は、空气中(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($\Delta R = (R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}$)。

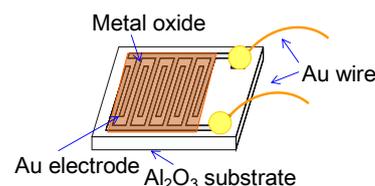


Fig. 1 Schematic illustration of the CO₂ sensor using CaFe₂O₄-based material.

3. 結果および考察

無添加及び Zr を添加した CaFe₂O₄ を用いた厚膜型センサ素子の各温度における CO₂ ガス感度を示したところ、Zr を添加した CaFe₂O₄ センサ素子が高い CO₂ 感度を示した。

Fig. 2 には、5 mol% Zr-added CaFe₂O₄ を用いた厚膜型センサ素子の各 CO₂ 濃度変化に対する応答曲線を示している。CO₂ 検知は、CO₂ 濃度範囲 0~5000 ppm, 測定温度 350 °C, 乾燥雰囲気において評価した。この図に示すように、CO₂ ガス濃度を 1000 ppm から順次増加させると、センサの電気抵抗が減少し、1000 ppm から 5000 ppm の濃度範囲において、CO₂ 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。

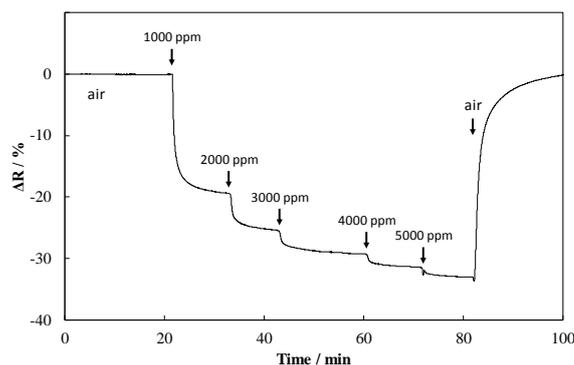


Fig. 2 Transient response to stepwise changes in CO₂ concentration for Zr-added CaFe₂O₄ sensor in dry air at 350 °C.

<参考文献>

- [1] M. Guthier, A. Chamberland, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1579-1583 (1997).
 [2] J. Takami, M. Akiyama, C. Xu, N. Miura, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **19**, 1243-1246 (1990).
 [3] K. Obata, K. Mizuta, Y. Obukuro, G. Sakai, H. Hagiwara, T. Ishihara, S. Matsushima, *Sens. and Mater.*, **28**, 1157-1164 (2016).

S13. 化学センサの新展開

セッション2 (一般講演2)

座長:板垣 吉晃(愛媛大学)

2019年9月5日(木) 10:30 ~ 11:15 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[1M05] WO_3 ガスセンサへのシロキサン表面修飾によるメチルメルカプタン検知特性の改善

○園田 絢野¹、石本 竜也¹、上田 太郎¹、井澤 邦之²、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、2.フィガロ技研株式会社)

10:30 ~ 10:45

[1M06] $(La, Y)_2O_3/SnO_2$ 積層型 CO_2 センサの湿潤雰囲気下での CO_2 応答と $(La, Y)_2O_3$ 膜の表面微細構造の関係

○大野 賢¹、岩田 達哉²、高橋 一浩¹、澤田 和明¹ (1.豊橋技術科学大学、2.富山県立大学)

10:45 ~ 11:00

[1M07] 湿式化学法による硫化タングステンの合成とそのガス検知特性の評価

○中島 かれん¹、前田 佳也¹、バルサン ニコライ²、末松 昂³、木田 徹也¹ (1.熊本大学、2.チュービンゲン大学、3.九州大学)

11:00 ~ 11:15

1M05

WO₃ ガスセンサへのシロキサン表面修飾によるメチルメルカプタン検知特性の改善

○園田絢野¹, 石本竜也¹, 上田太郎¹, 井澤邦之², 鎌田 海¹, 兵頭健生¹, 清水康博¹
(長崎大¹, フィガロ技研株式会社²)

Improvement of Sensing Properties of WO₃ Gas Sensors to Methyl Mercaptan by Surface Modification with Siloxane
Ayano Sonoda,¹ Tatsuya Ishimoto,¹ Taro Ueda,¹ Kuniyuki Izawa,² Kai Kamada,¹ Takeo Hyodo,¹ and Yasuhiro Shimizu¹
(Nagasaki Univ.,¹ Figaro Engineering Inc.²)

1. 目的

疾病患者の呼気には、特定成分のガスが健常者よりも高濃度に存在している。そのため、これらのガス成分を定性・定量できれば、疾病の早期発見が可能となる。我々の研究室では、歯周病患者の呼気中に高濃度に含まれるメチルメルカプタン (CH₃SH) の高感度検知を目指している。これまでに、WO₃ 系半導体式ガスセンサに微量の Ru を担持して低温で作動させたり、WO₃ 層上に Al₂O₃ 絶縁層を積層したりすることで、CH₃SH 応答が向上することを報告した。CH₃SH が完全酸化せずに生じた部分分解生成物 (ジメチルジスルフィド (CH₃SSCH₃)) がより多く WO₃ 表面に正電荷吸着したため、応答値が向上したと考えている。そこで、本研究では、シロキサンを用いて WO₃ を表面修飾処理することで WO₃ センサの CH₃SH への応答特性を改善するとともに、表面修飾した WO₃ 粉末の CH₃SH 酸化活性を評価することで、その特性改善に寄与する因子を考察することを目的とした。

2. 実験

タングステン酸ナトリウム溶液を硝酸に滴下することで得た沈殿物を洗浄・空气中で焼成 (500°C, 2 h) することで WO₃ 粉末を得た。この WO₃ 粉末に α-テルピネオールを添加したペーストを Pt くし型電極付きアルミナ基板に 5 回スクリーン印刷・熱処理 (500°C, 2 h) することにより、センサを作製した。これらを、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OS) を熱処理 (100°C) することで生成した揮発成分で表面修飾 (処理温度: 430°C, 処理シロキサン量 (ν): 0, 1, 10, 20, 30, 40 (mm³)) した。このセンサを WO₃(ν) センサと表記する。0.5 ppm CH₃SH に対する応答特性を 200–400°C で評価した。ガス応答の大きさは、空気中 (R_a) と被検ガス中 (R_g) との抵抗の比 (R_a/R_g) と定義した。また、センサと同様に表面修飾した WO₃ 粉末 (WO₃(ν)) を固定床流通式反応装置に設置し、測定温度に昇温しガス流通後から 30 min おきに 6 h 測定することで、それらの CH₃SH 酸化活性 (濃度: 80 ppm, 流量: 30 cm³ min⁻¹, 空間速度: 1664 h⁻¹, 乾燥空气中、30–400°C) を評価した。その際のガスの定性・定量には、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。

3. 結果および考察

WO₃(ν) センサの R_a は、表面修飾をすると増加する傾向がみられた。これは、センサ表面に吸着したシロキサン成分によって WO₃ 表面の酸素吸着サイトが減少し、酸素吸着量が減少したためと考えられる。すべての素子は、CH₃SH に曝すと抵抗値が低下した。表面修飾量 (ν) を増やすと、ν が 30 の場合に非常に大きく応答値が増加した。特に、250°C で最大応答を示した。しかし、ν を 40 に増やすと応答値は再び大きく低下した。WO₃(ν) 粉末の CH₃SH 酸化活性の温度依存性の結果から、WO₃(0) では全温度域でほぼ全ての CH₃SH が酸化していることがわかった。一方、表面修飾した場合は、200°C 以下で CH₃SH が検出され、100°C 以下で特に高濃度で検出された。CH₃SSCH₃ は、WO₃(0) では低温 (100°C 以下) で多量に生成したが、表面修飾した場合はより高い温度 (200°C) で最大値を示した。なお、表面修飾量が非常に少ない場合 (ν = 1) は表面修飾なしと同様に 100°C でも比較的大きな生成量を示した。SO₂ は、全ての WO₃(ν) で 150°C 以上で生成し、400°C で約 80 ppm 検出されたことから、その温度でほぼ全ての CH₃SH が SO₂ に完全酸化されたことがわかった。ただし、その中でも WO₃(0) は表面修飾した場合よりもより低温で高濃度の SO₂ が生成した。なお、WO₃(ν) の表面を XPS 分析したところ、SiO₂ 成分が表面に析出していることを確認した。以上の結果から、OS で WO₃ センサを表面修飾するとセンサ表面に SiO₂ が吸着し、CH₃SH 酸化の触媒活性が低下したため、より多くの CH₃SH がセンサ応答に最も寄与する電極近傍 (膜底部) にまで酸化分解されることなく拡散できたと考えられる。WO₃(30) センサを 250°C で作動させた場合に最大の応答値を示したのは、CH₃SH および部分分解生成物 (CH₃SSCH₃) が電極近傍で多量に正電荷吸着したためと考えている。ただし、WO₃(40) センサは応答値が大きく低下した。この理由は考察中であるが、膜全体への SiO₂ 修飾量が多すぎてガスの拡散性が低下し、CH₃SH が膜底部の WO₃ 表面まで到達しづらくなったことや、正電荷吸着できる CH₃SH や CH₃SSCH₃ の量が減少したことが主原因と考えている。

1M06

(La, Y)₂O₃/SnO₂ 積層型 CO₂ センサの湿潤雰囲気下での CO₂ 応答と
(La, Y)₂O₃ 膜の表面微細構造の関係

○大野賢¹, 岩田達哉², 高橋一浩¹, 澤田和明¹ (豊橋技科大¹, 富山県立大²)

Investigation of the relationship between CO₂ response of (La, Y)₂O₃/SnO₂ stacked devices in humid air and the microscopic structure of (La, Y)₂O₃ film.

Ken Ono,¹ Tatsuya Iwata,² Kazuhiro Takahashi,¹ and Kazuaki Sawada¹
(Toyohashi Univ. of Tech.,¹ Toyama Prefect. Univ.,²)

1. 目的

現在、CO₂ センサは空調管理システムや植物工場の CO₂ 濃度管理などで幅広く求められている。その中でも半導体式 CO₂ センサは集積化により小型、低コスト、低消費電力化が可能である。これまでに高い CO₂ 応答をもつ La₂O₃-SnO₂ 複合材料の半導体式センサが報告されている^{1,2)}。我々は更に集積化が容易な La₂O₃/SnO₂ 積層構造の CO₂ センサを提案し、SnO₂ 上に La₂O₃ をスピコートによって成膜したデバイスで、CO₂ 応答に対する La₂O₃ の増感効果を得ている³⁾。一方で、本デバイスでは CO₂ 応答が乾燥空気中のみで見られ、湿潤雰囲気下では有意な CO₂ 応答が得られない問題があった。これは、スピコートで成膜された La₂O₃ が多孔質な膜であるため、La₂O₃ の下層にある SnO₂ が部分的に露出しているためだと考えられる。そこで本研究では、湿潤雰囲気下での CO₂ 応答向上のため (La, Y)₂O₃ をスパッタリングにより SnO₂ 上に成膜し、SnO₂ への水吸着の抑制を図ることで、湿潤雰囲気下での CO₂ 応答の向上可能性を検討した。

2. 実験

SiO₂/Si 基板の上に Pt/Ti の楕円型電極を作製し、センシング材料として SnO₂ をスパッタリングした。La と Y を 1:1 で混合した La₂O₃+Y₂O₃(=1:1at%)、豊島製作所ターゲットを用いて (La, Y)₂O₃ を約 15 nm 堆積した。その後、酸素雰囲気下、650 °C で 10 分間熱処理した。湿度制御装置(AHCU-2, キッツマイクロフィルター)で乾燥空気(N₂:78% + O₂:22%)と純水を混合してチャンバーに導入したときの抵抗 R_{air} と CO₂ を混合させたときの抵抗 R_{CO₂} を測定し、CO₂ 応答の大きさを R_{air}/R_{CO₂} として評価した。なお、デバイスをホットプレートで 350°C に加熱した状態で 0.5 V 印加時の抵抗値を測定した。

3. 結果および考察

まず、乾燥空気中での CO₂ 応答を測定した。CO₂ を 2000 ppm 導入したところ、CO₂ 応答の大きさは 1.75 となった。先行研究において La₂O₃ をスピコートで成膜したデバイスの CO₂ 応答(1.51-2.05)と比較するとやや小さくなった⁴⁾。次に、図 1 に湿潤環境下での CO₂ 導入時の抵抗値の時間変化を示す。相対湿度は 20%とした。CO₂ を赤枠部で 4000 ppm 導入したところ抵抗値が変化し、1.05 なる CO₂ 応答が得られた。乾燥空気中での応答と比べて小さいが、(La, Y)₂O₃ 積層構造の CO₂ センサにおいて湿潤環境で CO₂ 応答を得ることに成功した。乾燥空気中において、スピコートで成膜したデバイスと比較して CO₂ 応答が小さくなった原因として、スピコートによって成膜された膜に比べて表面積が小さくなったことが挙げられる。先行研究において、La₂O₃ の吸着サイト密度が大きいと CO₂ 応答が向上することがわかっており、スパッタリングによって緻密で平坦な膜が成膜されたため、CO₂ 応答が比較的小さくなったと考えられる⁵⁾。一方で、緻密な膜が SnO₂ 上に成膜されたことで、SnO₂ への水吸着を抑制する効果が得られたため、湿潤環境での CO₂ 応答が得られたと考えられる。今後は、湿潤環境下での応答を向上すべく、緻密でありかつ CO₂ 吸着サイト密度の大きい膜の成膜方法を検討する必要がある。

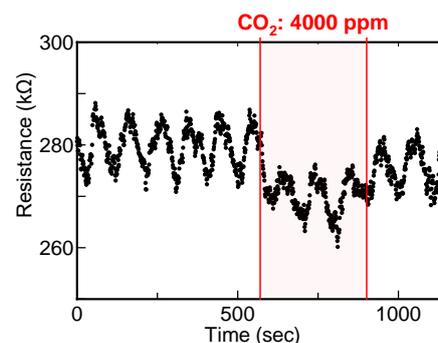


Fig. 1 CO₂ Response of the (La, Y)₂O₃/SnO₂ stacked device in 20% relative humidity.

- 1) N. Mizuno, T. Yoshioka, K. Kato, M. Iwamoto, Sens Actuators B, 13, 475-475, (1995).
- 2) D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park, and K. H. Kim, Sens. Actuators B, 62, 61-66, (2000).
- 3) T. Iwata, K. Matsuda, K. Takahashi, and K. Sawada, Sensors, 17, 2156, (2017).
- 4) K. Ono, T. Iwata, K. Matsuda, K. Takahashi, and K. Sawada, APCOT 2018, (2018)
- 5) K. Ono, T. Iwata, K. Matsuda, K. Takahashi, K. Sawada, Chemical Sensors research presentation, 3B05 (2018).

1M07

湿式法による硫化タングステンの合成とそのガスセンシング特性の評価

○中島かれん¹, 前田佳也¹, Anna Staerz³, 末松昂一², Nicolae Barsan³, 木田徹也¹
(熊本大学¹, 九州大学², University of Tübingen³)

Synthesis of tungsten sulfide nanosheets by a wet chemical method and evaluation of its gas sensing characteristics

Karen Nakashima¹, Kana Maeda¹, Anna Staerz³, Koichi Suematsu², Nicolae Barsan³ and Tetsuya Kida¹

1. Kumamoto University 2. Kyushu University 3. University of Tübingen

1. 目的

半導体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。今回我々は、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(layered transition metal dichalcogenide:LTMD)に着目した。二次元物質は比表面積が高く、製品の小型化及び高感性が望める。本研究では、代表的 LTMD である二硫化タングステン (WS_2) に注目した。二硫化タングステン (WS_2) はナノシート構造を有するため、より厚い電子空乏層を有し、これはより高い抵抗値およびより良好なガス検出特性と相関する。また、酸素の吸脱着による電気抵抗の大きな変化が予想される。さらに硫化によってバンドギャップを制御することができ、低温においても高いセンサ感度の発現が期待できる。本研究では、 WS_2 の新規合成方法を開発するとともに、本材料の基本的なガスセンサ特性の調査を目的とした。

2. 実験

WS_2 ナノシートはタングステン酸(H_2WO_4)を層間剥離し、それを高沸点有機溶媒中で硫化することで合成した。まずタングステン酸に N,N-ジメチルホルムアミド、オクチルアミンを 2 mL ずつ加え、1 週間超音波処理して、タングステン酸をナノシート化した (WO_3 アミン複合物)。三口フラスコにオクタデセン(10 mL)を入れ、真空中にて 125 °C で 1 時間加熱し、4-メチル-n-ベンゼンスルホアミド (BTS) を 0.092mL 加え、アルゴン中で 125 °C にて 30 分加熱し、硫化用の溶液を調製した。三口フラスコにオレイルアミン 9 mL、オレイン酸 9 mL、 WO_3 アミン複合物を加え、真空中にて 100 °C で 1 時間加熱した。雰囲気アルゴンに切り替え、125°C にて 1 時間加熱した後、硫化用溶液を加えた。この混合溶液をアルゴン中で 250 °C にて 1.5 時間加熱し、硫化によって WS_2 を得た。得られた生成物は遠心処理によってよく洗浄し、トルエンに分散させて WS_2 ナノシート分散液を得た。センサ基盤はアルミナ基板、電極は白金のものを使用した。このアルミナ基板に WS_2 ナノシート溶液をドロップキャストし、50°C で乾燥させセンサ素子を作製した。このセンサ素子をガス流通に取り付け、空気中および測定ガスを含む空気中に暴露して、その際の電気抵抗変化を測定した。センサ感度(S)は、空気中の抵抗値(R_a)と被検ガス中の抵抗値(R_g)の比(R_a/R_g)とした。

2. 結果および考察

エタノール (EtOH)、CO および NO_2 ガスに対する WS_2 ベースのセンサの応答を、10 % および 50 % の相対湿度で、50 から 300 °C の温度範囲で調べた。抵抗は、 NO_2 に対しては増加したが、EtOH および CO では減少した。したがって、合成された WS_2 は n 型半導体であることが分かる。さらに、濃度の変化に応じて抵抗が大きく変化していることから明らかなように、センサは 300 °C において、良好な EtOH 感度を示した。また、センサ感度は相対湿度を 10~50 % に変化させた場合も大きな変化が見られなかった。以上の結果から、 WS_2 は加湿下でのエタノール検知において有望なセンサ材料であると考えられる。硫黄含有量とセンサ感度の間の相関関係は現在調査中である。

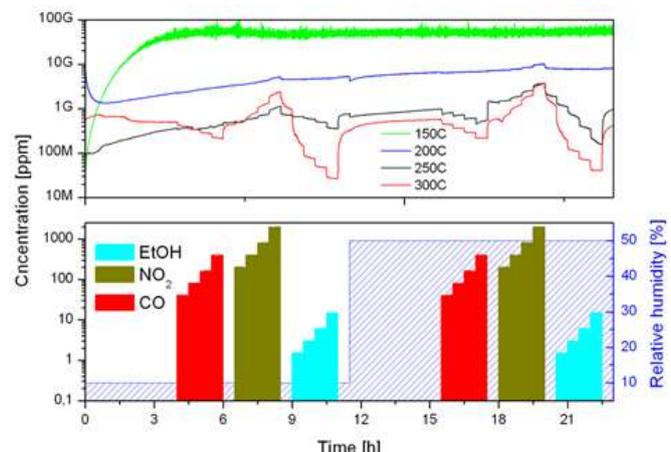


Fig.1 WS_2 のエタノール、CO、 NO_2 に対する 150-300°C における電気抵抗変化。相対湿度:10、50%

S13. 化学センサの新展開

セッション3 (一般講演3)

座長:小畑 賢次(北九州工業高等専門学校)

2019年9月5日(木) 11:15 ~ 12:00 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[1M08] ホウ化チタンを用いた半導体式ガスセンサの評価

○笠原 颯一郎¹、板垣 吉晃¹、青野 宏通¹ (1. 愛媛大学)

11:15 ~ 11:30

[1M09] SnO₂系半導体 MEMSガスセンサのパルス駆動による高感度化

○廣山 祐紀¹、末松 昂一¹、渡邊 賢¹、島ノ江 憲剛¹ (1. 九州大学)

11:30 ~ 11:45

[1M10] においセンシングへ向けた金属酸化物メモリスタのセンサ過渡特性取得素子としての提案とこれによるガス識別の実証

○岩田 達哉¹、大野 賢²、吉河 武文¹、澤田 和明² (1. 富山県立大学、2. 豊橋技術科学大学)

11:45 ~ 12:00

1M08

TiB₂を用いた半導体式ガスセンサの評価

○笠原颯一郎, 板垣吉晃, 青野宏通 (愛媛大学院理工)

Evaluation of a semiconductor gas sensor using TiB₂Souichiro Kasahara,¹ Yoshiteru Itagaki,¹ and Hiromichi Aono¹ (EhimeUniv.,¹)

1. 目的

近年の科学技術の急速な発展は環境に大きな影響を与え、特に大気汚染や室内空気質汚染の被害は深刻な状況である。その中でも原因物質である揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOC)は人体に悪影響を及ぼすことが報告されており、排出の停止並びに削減が急務である¹⁾。世界の国々で大気汚染防止法が制定されるなど、原因物質の使用や排出規制が強くなっている。そのため大気モニターと、原因物質の連続計測に用いる、安価で簡便な高感度センサが要求されている。本研究では新たなセンサ材料としてホウ化金属の一つであるTiB₂を用いた。TiB₂は高い電気伝導性や高耐久性、触媒活性をもつことから、新規材料として興味を持たれており、最近ではTiB₂をPt担体に用いたPEM用電極触媒が検討されている²⁾。しかし本材料をガスセンサの検知極に利用した報告例は乏しい。そのため本研究ではTiB₂を用いた低温作動を目的としたセンサを作製し、VOCガスに対する評価を行った。

2. 実験方法

電極材料の調製方法としてホウ化チタン(TiB₂ Sigma-Aldrich 粒径<10 μ m)をエタノール中にてジルコニアボールを用いた24hボールミリングを行った。得られたTiB₂粉末にアセチルアセトン30mlとヨウ素0.01gを加え懸濁液とし、電気泳動堆積法にて電圧50V電流0.01mAを3~5min印加し、アルミナ基板上に印刷させた。その後電気炉で350 $^{\circ}$ Cにて1h焼成しセンサ素子とした。作製したセンサ素子の両極にPt線を取り付け100 $^{\circ}$ Cで焼き付け後、アルミナ管の先端開口部にセラミックボンドを用いて固定した。素子とアルミナ管を、作動温度250 $^{\circ}$ Cに調節した環状電気炉内に挿入し、24h静置した。各種ガスをガステック社製のパーミエーターを用いて濃度校正を行い、ガス流量100ml/minにおいて20min間隔で大気ガスと交互に曝露した。その際の抵抗変化をデジタルマルチメータによって計測し評価を行った。

3. 結果および考察

TiB₂を用いたセンサ素子は、200 $^{\circ}$ C以下では電気抵抗がG Ω レンジとなり、極めて低い応答となったので、エタノールガスの曝露による抵抗変化を確認することができなかった。そのため本実験における作動温度を250 $^{\circ}$ Cと設定した。電圧印加時間5minにおけるエタノール100~300ppmに対する応答をそれぞれFig.1.に示す。装置由来のノイズが見られるものの濃度依存性が確認され、応答値Ra/Rgは100ppmで1.13、300ppmで1.24であった。いずれの場合もエタノールの曝露により抵抗が減少したことから、TiB₂がn型半導体としてふるまっていることが示唆された。今回TiB₂粉末を用いて作製したセンサはいずれも高抵抗であった。これはTiB₂粒子が粗大であり電極膜が極めて不均質なため、これが高い粒界抵抗を与えたものと考えられる。現在TiB₂のミリングと分散により粒子の均質化を検討している。詳細は当日報告する。

(1) A.Mirzaei, S.G.Leonardi, G. Neri, *Ceramics International*, 42,1519(2016).

(2) Shi Yin, Shichun Mu, Mu Pan, Zhengyi Fu, *Journal of Power Source*, 196,7931(2011).

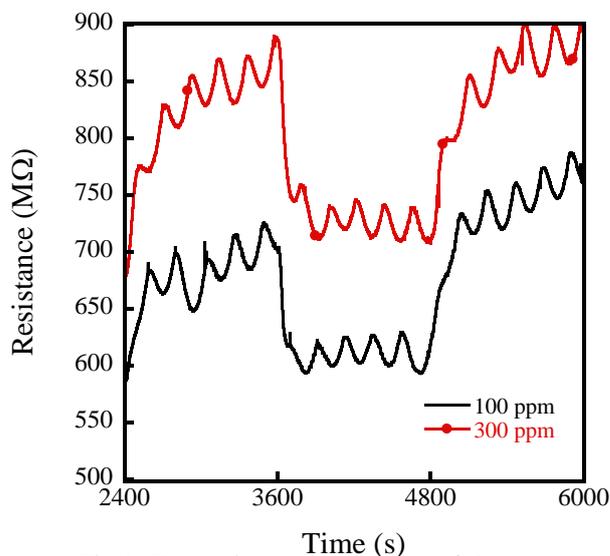


Fig.1. Dynamic response curve of the sensor based on TiB₂ to Ethanol with concentrations ranging from 100 to 300 ppm at 250 $^{\circ}$ C.

1M09

SnO₂系半導体 MEMS ガスセンサのパルス駆動による高感度化

○廣山 祐紀、末松 昂一、渡邊 賢、島ノ江 憲剛（九大院総理工）

Pulse driving of MEMS-type SnO₂-based gas sensors toward high sensitivity
Yuki HIROYAMA, Koichi SUEMATSU, Ken WATANABE, Kengo SHIMANOE (Kyushu Univ.)

1. 目的

SnO₂ は、極微量の有害ガスを検知するガスセンサとして有用な材料である。我々が用いている MEMS 型ガスセンサの特徴として、パルス加熱駆動を行った際に、1 パルス間において、可燃性ガス共存下では加熱直後から約 0.05 秒にかけて急激な抵抗値上昇が生じる。ここで、我々は可燃性ガス共存下におけるパルス駆動において 2 種のセンサ感度を定義した。一つは従来の半導体ガスセンサにおけるセンサ感度の定義と同様に R_a と $R_{g,c}$ の比を終期センサ感度 $S_c(=R_a/R_{g,c})$ とし、もう一つは R_a とパルス加熱初期の電気抵抗値 $R_{g,i}$ の比を初期センサ感度 $S_i(=R_a/R_{g,i})$ とした¹⁾。MEMS 型センサ素子のパルス加熱駆動により、ヒーター off 時にガスをセンサ膜内部に拡散し、ヒーター on 時にセンサ膜内部に蓄積したガスを SnO₂ 上の吸着酸素により酸化させることで更なる高感度化を実現している。しかしながら、ガス種によっては SnO₂ の表面上のみでは不完全燃焼または部分酸化反応を引き起こし、センサ膜内部に副生成物が蓄積することがあり、酸素吸着が不十分となり、連続したガス検知が妨げられると考えられる。この問題を解決すべく、我々はパルス駆動による加熱特性を利用し、温度変化による酸素吸脱着特性を持つペロブスカイト型酸化物を添加することで、継続的に SnO₂ 表面に酸素を供給する手法を提案している³⁾。そこで本研究では、本センサのパルス駆動を多段階で制御することによる電気抵抗値変化やセンサ感度への影響について検証した。

2. 実験

SnCl₄ 水溶液と NH₄HCO₃ 水溶液を出発原料とした水熱処理を用いて SnO₂ 分散ゾルを調製し、得られた SnO₂ ゾルを乾燥、粉碎後、酸素流通下で 600 °C、3 h 焼成することで SnO₂ 粉末を得た。また、本研究で用いる Ba_{0.90}La_{0.10}FeO_{3-δ}(BLF)は優れた酸素吸脱着特性を有するペロブスカイト型酸化物である。この BLF は AMP 法を用いて調製した。得られた SnO₂ 粉末、BLF 粉末を BLF の体積比が 5%となるように調整し、グリセリンを用いて混合した。得られた BLF/SnO₂ ペーストを MEMS センサ基板上にマイクロディスペンサを用いて塗布した後、180 °C で 2 h 真空乾燥した。その後、Air 流通下で素子上のヒーターを用いて数段階に分けて加熱し、最後に 450 °C で 2 h 焼成し、センサ素子を得た。素子温度は、ヒーター On 時の温度を変化させる 2 ステップのパルス加熱駆動(ヒーター On 時間 : 5 s、Off 時間 : 5 s or 60 s)により制御し、Air 中および可燃性ガス共存下 (1 ppm C₂H₅OH / Air)における素子の電気抵抗値を測定した。

3. 結果および考察

Fig.1 にセンサ温度を 250 °C とし pre-heating および interval time を変化した際の S_i への影響について示す。BLF/SnO₂ では pre-heating 温度が 400 °C のときに最も高い S_i を示した。これは以下の 2 つの効果に起因すると推定される。1 つは、BLF から放出される酸素により SnO₂ 表面の酸素吸着量が增大し、電子空乏層の深さが変化したため、Air 中の電気抵抗値が増大し、 S_i も高くなったと考えられる。もう 1 つは、BLF の塩基性サイトによる C₂H₅OH の部分酸化反応により、SnO₂ 表面での酸化反応が促進されたことによると考えられる。また、interval time が長くなるほど S_i が高くなることがわかった。これは、BLF の酸素吸脱着特性および SnO₂ 表面の吸着酸素量に関係すると考えられる。以上のことから、SnO₂ センサ膜に BLF を導入し、さらに pre-heating 温度、interval time 等のセンサ測定条件を最適化することで高い感度が得られることがわかった。

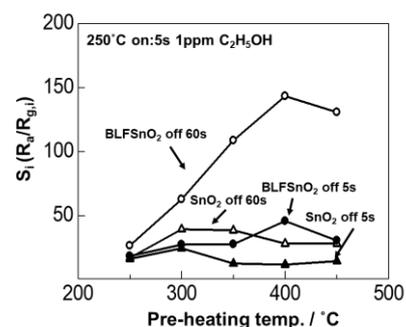


Fig.1 Pre-heating temperature dependence of S_i to 1 ppm C₂H₅OH for 5 or 60 sec interval at RT.

- 1) K. Suematsu, W. Harano, T. Oyama, Y. Shin, K. Watanabe, K. Shimanoe, *Anal. Chem.*, **90**, 11219-11223 (2018)
- 2) K. Shimanoe, N. Ma, T. Oyama, M. Nishibori, K. Watanabe, *ECS Transactions*, **75**, 31-37 (2016).

1M10

においセンシングへ向けた金属酸化物メモリスタのセンサ過渡特性取得素子としての提案とこれによるガス識別の実証

○岩田達哉¹, 大野 賢², 吉河武文¹, 澤田和明² (富山県立大¹, 豊橋技科大²)

Gas Discrimination Based on Transient Sensor Characteristics Extracted by Metal-Oxide Memristors
Tatsuya Iwata,¹ Ken Ono,² Takefumi Yoshikawa,¹ and Kazuaki Sawada²
(Toyama Prefect. Univ.,¹ Toyohashi Univ. Tech.²)

1. 目的

においセンシングは食品や化粧品の品質管理など広く求められており、特に小型低消費電力なセンサシステムが実現すれば、その場での迅速検査が可能となり、産業界などへのインパクトは大きい。一方、におい識別能を向上する技術として、センサ過渡特性の利用が注目されている^{1,2}。従来、その特徴量抽出には既存のデータ処理が用いられているが^{2,3}、この情報を単一素子で取得できればシステムの大幅な小型化が可能になる。本研究では、その候補として、抵抗値が通過電荷履歴によって変化する記憶機能を有するデバイスである、金属酸化物メモリスタ⁴を提案する。そして、これによる過渡特性の取得と単一ガス識別を通じて、メモリスタの過渡特性取得素子としての有望性を示すことを目的とする。

2. 実験

ガスセンサには MEMS ガスセンサ(TGS8100, フィガロ技研)を用いた。センサ抵抗(R_S)と負荷抵抗(R_L)およびメモリスタ(R_M)を直列接続し(R_L と R_M は並列)、電源電圧(V_S)を分圧することで R_S に応じた電圧(V_{Out})を R_M へ印加した。過渡特性は、検出対象ガス暴露下でヒータに+1.4 Vのステップ電圧を印加すると同時に、 V_S として幅 10 μ s のパルス電圧を一定間隔で印加することで取得した。

3. 結果および考察

図 1 にメモリスタを接続せず固定抵抗($R_L = 10$ k Ω)のみを接続して取得した V_{Out} の時間変化を示す。アセトンおよびエタノールに対し、いずれも約 2 s で定常値に達し、その値はほぼ等しかった。一方、ピーク電圧はエタノールの方が大きく、定常値では識別できない条件下でも、過渡特性により両者の識別が可能であることを確認した。次に、 $R_L = 5.6$ k Ω とメモリスタを接続し、同様の過渡特性取得試験を行った。図 2 に試験前後におけるメモリスタの抵抗値を示す。棒グラフ値は平均を、エラーバーは標準偏差を示す。また、試験前における抵抗値のばらつきはメモリスタ自身の特性ばらつきに起因する。バックグラウンドガスである合成空気(Air)のみの場合はほとんど値が変化しなかったのに対し、アセトン及びエタノールに対しては、抵抗値が大きく減少した。

さらに、試験後の抵抗値の平均はアセトン、エタノールに対してそれぞれ 1.2 k Ω , 720 Ω と有意に異なる値が得られた。両者の V_{Out} の定常値がほぼ同じであったことを踏まえると、これらの値の差異はセンサ過渡特性の差異を反映する。すなわち、過渡特性の取得によりエタノールとアセトンの識別ができたといえる。以上の結果は、過渡特性取得素子としての金属酸化物メモリスタの有望性を示すものである。

(1) G. Imamura, K. Shiba, and G. Yoshikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1102B3 (2016). (2) T. Gutierrez-Osuna, A. Gutierrez-Galvez, and N. Powar, *Sensors Actuators B*, **93**, 57 (2003). (3) F. Herrero-Carrón, D. J. Yáñez, and F. B. Rodríguez, *Sensors Actuators B*, **206**, 555 (2015). (4) D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nature*, **453**, 80 (2008).

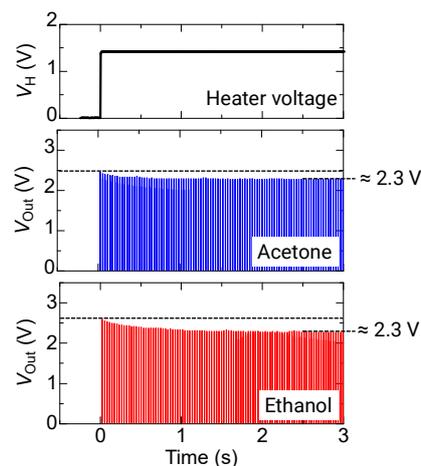


Fig. 1 Time dependent characteristics of V_{Out} for acetone and ethanol, where the memristor was unconnected.

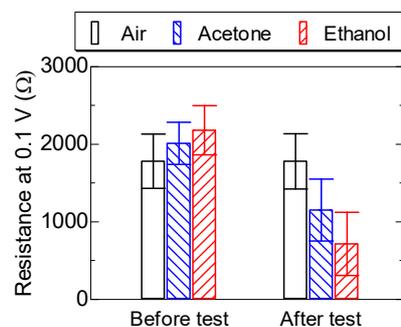


Fig. 2 Memristor values before and after the transient extraction test for each of the test gases.

S13. 化学センサの新展開

セッション4 (特別講演)

座長:島ノ江 憲剛(九州大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 13:45 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[1M11] 二次元化学センサによる匂いの計測と可視化

○林 健司¹ (1. 九州大学)

13:00 ~ 13:45

1M11

二次元化学センサによる匂いの計測と可視化

○林 健司 (九州大学)

Odor Visualization with 2-Dimensional Chemical Sensor
Kenshi Hayashi (Kyushu Univ.)

1. 背景

生物の嗅覚は極めて優れた感度と物質識別能力により環境や事物に関する情報をわずかな揮発性化学物質の濃度や構成成分の変化から得ている。対象から揮発する化学物質の種類は数万種を超えるため組み合わせは膨大で、その極めて豊富な情報により自然界のほとんど全ての事物を識別できる。そのような優れた嗅覚をモデルとした化学センシングが可能となれば、化学物質に関する豊富な情報を活用できる。本研究は匂い情報をセンシングする技術として、匂いの感性情報を分子パラメータにより予測する技術と、匂いの空間分布を計測する技術を開発した。いずれも、化学物質情報を視覚化し、人の目に見えるようにする技術であり、我々が理解し、処理可能な情報とすることを目指したものである。まず、匂いの空間分布を計測する匂いイメージセンシング技術により、人にとって容易に理解できる匂いの可視化技術を開発した、匂い物質の可視化プローブとして、蛍光プローブ、および金属ナノ粒子が持つ局在プラズモン共鳴現象を利用し、ハイパースペクトル情報として匂い物質情報を取得した、その結果、人に関する匂い成分や植物が発する匂い成分などの分布や流れを高速に可視化する事が可能となった。一方、匂い物質を検知し、その匂いの感性情報を予測することは、膨大な化学物質を目的に合わせて適切に分類する手段の最適化で、嗅覚バイオモデル、あるいは嗅覚 bio-inspired モデルとも言えるものである。本研究では分子パラメータと匂い感性表現語、および嗅球の匂い応答クラスターマップ情報から匂いの質の推定や可視化表現を実現している。

2. 二次元化学センサによる可視化

光学的に計測可能な opto-chemical probe を用いた二次元状のセンシングフィルムと、解像度と感度が十分に高いイメージセンサを組み合わせることで、空間的に広がった化学物質の二次元断面を計測可能となる。例えば、床や壁に付着した匂い源、ガス流を可視化できる。得られた情報は非常に多くの計測情報を含み、容易に数10万点の測定データを得ることができる。また、光学的にスペクトル情報を計測可能であるため、さらにデータ数を2桁程度増やすことができる。このように opto-chemical sensor probe を用いた二次元化学センサは情報生成レートが高い。その結果、現在のデータサイエンス技術に基づく解析が可能となり、混在した化学物質分布を要素プロファイルに分解可能である。このプロファイルの空間分布は物理的な形状を持ち、容易に理解可能な情報、物理的な制約情に矛盾しない情報となっている。さらに、二次元分布を持つ既知の化学物質分布を計測することで極めて多くの測定点に対して高速なキャリブレーションを実施可能である。このように、二次元化学センサは化学センサの実用化のボトルネックを打破できる可能性を持つ。

3. 結果および考察

用いた opto-chemical センサは LSPR (局在プラズモン共鳴) 基板、あるいは FRET を構成する混合蛍光色素フィルムである。LSPR は非常に高速なガスセンサであり、ミリ秒オーダーで計測が可能である。さらに、金属ナノ粒子とカップリングした分子フィルタや色素などにより化学物質選択性を付与する。また、光化学成長による LSPR 基板のピクセル化を行い、RGB イメージセンサのように複数のサブピクセル (各サブピクセルが異なる化学物質選択性を持つ化学センサを構成) を持つ匂いイメージセンサを構成し、化学物質情報を増やす。Fig. 1 に示す匂い可視化画像のように、様々な匂いの可視化、空間化学情報が計測可能である。

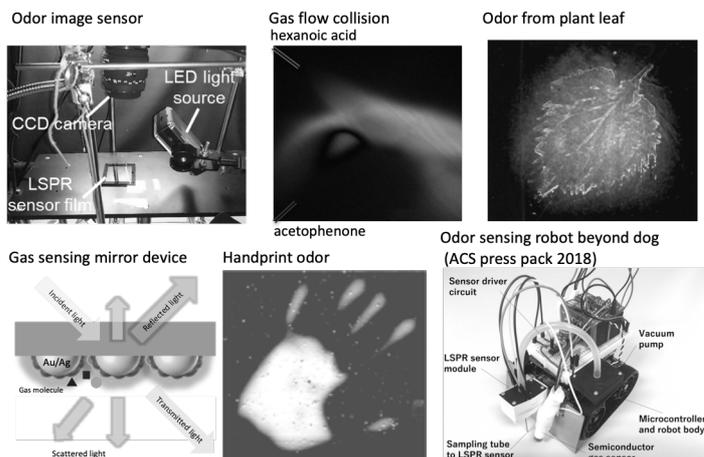


Fig. 1 Examples of odor image sensing and visualized odor.

- (1) L. Shang, C. Liu, K. Hayashi, *Analytical Chemistry*, **89**, 11999 (2017)
- (2) Z. Yang, F. Sassa, K. Hayashi, *ACS Sensors*, **3**, 1174 (2018)

S13. 化学センサの新展開

セッション5 (清山賞受賞講演1)

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

2019年9月5日(木) 13:45 ~ 14:15 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[1M12] 膜型表面応力センサおよび関連技術体系の開発

○吉川 元起¹ (1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構(NIMS))

13:45 ~ 14:15

1M12

膜型表面応力センサおよび関連技術体系の開発

○吉川元起¹ (物材機構¹)Development of Membrane-type Surface stress Sensor (MSS) and related technologies
Genki Yoshikawa¹ (NIMS¹)

1. 膜型表面応力センサ (MSS)

嗅覚センサは、農業、医学、安全、環境など、多くの分野で早期実現が期待されている。嗅覚センサに求められる特性を有するセンサの候補として、吉川らは、ナノメカニカルセンサに着目し、センサ素子の材料特性や構造力学などを含めた基礎に立ち返った最適化を行うことで、「膜型表面応力センサ (Membrane-type Surface stress Sensor, MSS)」の開発に成功した (Fig. 1)¹。MSS は、その独特の構造によって、従来型のピエゾ抵抗カンチレバー型センサと比較して 100 倍以上高い感度を実現した。また、MSS は嗅覚センサの実現に要求される以下の様々な特性を備えている：高感度・小型・多様性・室温動作・安定性・低消費電力・高速応答。

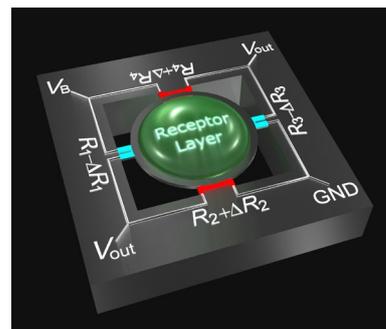


Fig. 1 Schematic illustration of the MSS structure.

MSS は、有機材料、無機材料、および生体材料まで、ほとんどすべての材料が感応膜として利用可能であることが確認されている。有効な感応膜の実現に向けて、解析モデルの定式化 (吉川)、粘弾性モデルの定式化 (今村ら)、機能性ナノ粒子 (柴ら)、ポルフィン系耐湿材料 (Ngo ら) などの研究開発を進めている。また「固体-気体相互作用」に着目することで「固体材料のパターン認識」の実証にも成功した (南ら)。

2. 応用展開

MSS の嗅覚センサとしての応用例として、食品や医療への応用の可能性が検証されている。今村らは、食品識別の例として、スパイスやハーブの識別を実証した。Loizeau と Lang らは、頭頸部癌患者および健常人から採取した呼気試料について、それぞれセンサシグナルパターンが異なることや、手術前後でのシグナルパターンの変化なども確認した。このほか南らによって体臭成分の検出も実証されており、MSS を用いた嗅覚センサの医療やヘルスケアへの貢献が期待される。しかしながら、医療分野に実際に応用するためには、より多くのサンプルを用いた基礎研究が必要不可欠であり、現在病院と連携した慎重な検証を進めている。

ニオイを測定する際に得られる多次元データは、機械学習によって解析することで、さらに応用の可能性が広げられる。柴と田村らは、MSS と機能性ナノ粒子、および機械学習を組み合わせることにより、特定情報抽出の例として、さまざまなお酒のニオイから「アルコール度数」という特定情報の高精度定量推定に成功した。さらにこのアプローチを応用し、3 成分混合物中の各成分の濃度の定量にも成功した。さらに最近、今村らによって、機械学習のアプローチと伝達関数の考え方を MSS と融合することにより、「フリーハンド」でのニオイ識別が実現した。

嗅覚センサシステムを社会実装するためには、各種要素技術の統合と最適化が重要となる。これに向けて、MSS を軸とした嗅覚センサシステムのデファクトスタンダードを確立するため、2015 年 9 月に「MSS アライアンス」という産学官連携体制が発足した。さらに、ここで構築・統合された技術体系の公募型有効性実証実験活動として、2017 年 11 月に「MSS フォーラム」が設立された (<https://mss-forum.com>)。現在、企業、大学、研究機関を含む国内外 50 以上のメンバーがこのプロジェクトに参加している。

(1) G. Yoshikawa, T. Akiyama, S. Gautsch, P. Vettiger, and H. Rohrer, *Nano Lett.* **11**, 1044 (2011).

S13. 化学センサの新展開

セッション6 (清山賞受賞講演2)

座長:清水 康博(長崎大学)

2019年9月5日(木) 14:15 ~ 14:45 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[1M13] 触媒燃焼熱を精密に計測するガスセンサ技術開発とヘルスケアへの応用

○申 ウソク¹ (1. 産業技術総合研究所)

14:15 ~ 14:45

1M13

触媒燃焼熱を精密に計測するガスセンサ技術開発とヘルスケアへの応用

○申 ウソク¹Gas sensor measuring catalytic combustion heat for healthcare application
Woosuck Shin,¹ (AIST¹)

1. 目的

触媒による燃焼熱を熱電変換で電気信号に変える新しいガスセンサの開発において検討した材料及びデバイス技術とその応用開発を行った。新しいガスセンサは、従来の接触燃焼式センサと同様に触媒上で生じるガスの燃焼発熱を用いるが、素子全体の温度変化を抵抗変化として捉えるのではなく、素子内部の局所的な温度差の変化を熱電変換原理で電圧信号に直接変換する。我々はこれを熱電式センサと名付けた。本センサは、低濃度の水素を高湿度下でも選択的に計測できることから、呼気水素を計測し、腸内環境モニタリング等のヘルスケア分野に応用され、新たな展開が始まった。

2. 実験

接触燃焼式ガスセンサにおいては、触媒燃焼がシンプルな化学反応であるため、多少の環境ノイズが存在しても誤った信号出力は少ない。しかし、信頼性と感度を両立させるのは難しい。接触燃焼式センサではセンサの抵抗変化分を検出信号としており低濃度での感度が著しく低下するため、実用的には 1000ppm から数%の検知濃度範囲で利用される¹。熱電式センサも可燃性ガスの触媒燃焼による熱を利用する²。従来のセンサとの違いは、この熱によって発生する素子表面の僅かな“温度勾配”を熱電変換で電気信号に変えることである。図1にこれらの違いを比較した。熱電式センサは触媒燃焼によるセンサの局部に発生する温度差をゼーベック効果により電圧に変換する。

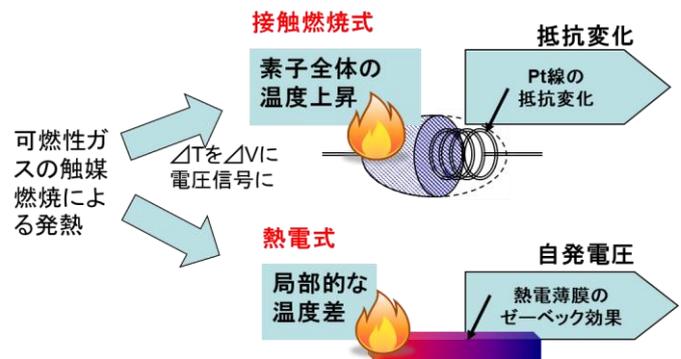


図1. 従来の接触燃焼式センサと熱電式ガスセンサを比較.

3. 結果および考察

触媒燃焼による局所的な温度差を効率よく発生させるために、シリコンのエッチング技術とマイクロヒータ製造技術を活用し、熱絶縁に優れたメンブレンに薄膜状の熱電膜、触媒膜、電極・配線、ヒータを集積した。メンブレンの作製にはシリコン基板の異方性ウェットエッチング技術を利用した³。実用化を考慮したプロセスとして SiGe 熱電薄膜をスパッタ法で形成し、結晶化のため高温熱処理プロセスを行った⁴。新しい原理と微細加工技術でガスの選択性に優れ、微熱を高い感度で計測できるフラットフォームデバイスを作ることができた⁵。

- 1) 定置型可燃性ガス検知警報器, JIS-M 7626, 日本規格協会, 1994 年.
- 2) W. Shin, K. Imai, N. Izu, and N. Murayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, **40** L1232-1234. (2001)
- 3) M. Gall, "The Si pellistor: a low-power pellistor sensor in Si thin-film technology", *Sensors and Actuators B*, **4** pp.533-538 (1991).
- 4) F. Qiu, W. Shin, M. Matsumiya, N. Izu, N. Murayama, "Investigation of Thermoelectric Hydrogen Sensor Based on SiGe Film", *Sens. Actuators B* **94** pp.152-160 (2003)
- 5) 申ウソク, 西堀麻衣子, 松原 一郎, "水素センサーの研究開発—水素安全技術から国際規格まで", シンセシオロジー, 4-2 pp.92-99 (2011)

S13. 化学センサの新展開

セッション7 (一般講演4)

座長:末松 昂一(九州大学大学院 総合理工学研究院)

2019年9月5日(木) 14:45 ~ 15:45 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[1M14] 氷点下での作動が可能な固体電解質型 COセンサの開発

○麻生 裕樹¹、上田 太郎¹、井澤 邦之²、鎌田 海¹、兵頭 健生¹、清水 康博¹ (1.長崎大学、2.フィガロ技研株式会社)

14:45 ~ 15:00

[1M15] h-BNを検知補助層に用いた水素センサの応答特性に及ぼすミリング効果

○猿丸 英理¹、板垣 吉晃¹、青野 宏道¹ (1.愛媛大学)

15:00 ~ 15:15

[1M17] Development of Breath Gas Monitoring System for Cow

○Begum Parvin¹、川口 俊一¹、ゴンザレス ルシアーノ² (1.北海道大学、2.シドニー大学)

15:30 ~ 15:45

1M14

氷点下での作動が可能な固体電解質型 CO センサの開発

○麻生裕樹¹、上田太郎¹、井澤邦之²、鎌田 海¹、兵頭健生¹、清水康博¹
 (長崎大院工¹、フィガロ技研株式会社²)

Development of Solid-Electrolyte CO Sensors Operable below Freezing Point
 Hiroki Aso,¹ Taro Ueda,¹ Kuniyuki Izawa,² Kai Kamada,¹ Takeo Hyodo,¹ and Yasuhiro Shimizu¹
 (Nagasaki Univ.¹, Figaro Inc.²)

1. 目的

一酸化炭素 (CO) は無色無臭で人体に有毒なガスであるため、より低濃度かつ迅速に CO を検知することができる高性能 CO センサが必要とされている。我々は、Na⁺イオン伝導性を示す NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) を固体電解質として用いた電気化学式ガスセンサについて、金属酸化物 (Bi₂O₃, CeO₂) を微量添加した Pt 電極を検知極に用いることで、室温で良好な CO 応答を示すこと、添加する酸化物により CO 応答の向きが変化すること (Bi₂O₃: 正、CeO₂: 負) を報告した¹⁻³⁾。本研究では、金属酸化物を添加した Pt 検知極を取り付ける際の熱処理温度や測定前のエージング処理が CO 応答特性に与える影響を評価し、CO 応答特性をさらに改善するとともにその応答メカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験

金属酸化物 (MO: Bi₂O₃, CeO₂) を添加した Pt ペースト (TR-7907, 田中貴金属製) あるいは純粋な Pt ペーストをスクリーン印刷法により NASICON 基板の表面に電極として塗布し、検知極あるいは対極 (ともに 1 × 4 mm²) に用いた。それらを 700–900°C で 0.5 h 熱処理することで、センサ素子を得た。また、乾燥空気中で熱処理 (400°C, 1.0 h) したのち、同温度で乾燥空気希釈の 3000 ppm CO に 0.5 h 曝すことでエージング処理した。MO 添加 Pt 電極を Pt(15MO) (添加量: 15 wt%) および Pt 電極を Pt と略記し、作製したセンサ素子を M/N-Tt (M: 検知極 (Pt(15Bi₂O₃)), N: 対極 (Pt, Pt(15CeO₂)), T: 熱処理温度, t: エージング処理前 (b), 処理後 (a)) と表記する。300 ppm CO に対する応答特性 (RT, -10°C) を乾燥空気中で評価した。応答値 (ΔE) は、被検ガス (CO) 中の起電力 (E_{CO}) とベースガス (base) 中の起電力 (E_{base}) との差と定義した。

3. 結果および考察

Pt(15Bi₂O₃)/Pt-Tb の RT における 300 ppm CO に対する応答は、熱処理温度 (T) が 700°C の場合は E_{base} が -80 mV 程度であったが、熱処理温度が高くなると 0 mV に近づいた。熱処理温度の異なる 3 センサの中で、Pt(15Bi₂O₃)/Pt-700b と Pt(15Bi₂O₃)/Pt-800b が比較的安定に作動すること、Pt(15Bi₂O₃)/Pt-800b が最も大きな応答値 (ΔE : 約 240 mV) を示すことがわかった。Pt(15Bi₂O₃)/Pt-800b が最も大きな応答を示したのは、Pt(15Bi₂O₃) 電極と NASICON との間で強く結合した接合界面が形成したためと考えている。なお、熱処理温度を 900°C にあげると CO 応答特性が低下し、 E_{base} がドリフトした。これは、Bi₂O₃ の融点 (約 817°C) 以上の温度で熱処理したので、Bi₂O₃ が気化して実際の添加量が減少したためと考えられる。一方、Pt(15Bi₂O₃)/Pt-700a は、RT で 300 ppm CO に対して大きな応答 (約 350 mV) を示した。これは、Pt(15 Bi₂O₃)/Pt-700b の約 2 倍の値であった。作動温度を氷点下 (-10°C) に下げると、RT よりも応答・回復速度は遅くなり ΔE も低下したが、-10°C でも約 180 mV の応答を示した。Pt(15Bi₂O₃) とは電位応答の向きが逆である Pt(15CeO₂) を対極に用いた Pt(15Bi₂O₃)/Pt(15CeO₂)-700b の場合、その ΔE はいずれの作動温度でも Pt(15Bi₂O₃)/Pt-700b より大きかった。対極に用いた Pt(15CeO₂) が CO に対して負に応答するため、Pt 対極を用いたセンサに比べて応答が大きかったと考えられる。Pt(15Bi₂O₃)/Pt(15CeO₂)-700a の ΔE は、RT で約 430 mV (1 回目) および約 485 mV (2 回目) であった。2 回目の応答値が若干増加したのは、一度 CO 雰囲気曝すことで E_{base} が少し負側にシフトするが、2 回目の CO 応答中の E_{CO} はほとんど変化しなかったためである。本稿では紹介できなかったが、Pt(15CeO₂)/Pt-Tt が焼結温度やエージング処理により受ける影響や応答メカニズムは、当日報告する予定である。

- (1) 竹田浩崇ら、*Chemical Sensors*, **29**, 82 (2013).
- (2) H. Takeda et al., *Electrochimica Acta*, **155**, 8 (2015).
- (3) T. Ueda et al., *Electrochemistry*, **85**, 174 (2017).

1M15

h-BN を検知補助層に用いた水素センサの応答特性に及ぼすミリング効果

○猿丸英理, 板垣吉晃, 青野宏通 (愛媛大)

Hydrogen Sensor with Hexagonal Boron Nitride Sensing Auxiliary Electrode: Milling Effect on Response Behavior
Eri Sarumaru, Yoshiteru Itagaki, and Hiromichi Aono (Ehime Univ.)

1. 目的

水素検知は水素エネルギー分野から呼気ガス検知による病理診断に到るまで、様々な分野での用途が期待されている。水素ガスセンサの課題は他ガス中における選択的検知である。本研究では、低濃度の水素ガスを高感度かつ選択的に検知するために、高温域で安定な六方晶窒化ホウ素(h-BN)に着眼した。h-BN が水素の選択的吸着媒体として作用すれば、h-BN を検知極として用いることで水素の選択的検知が可能である。本研究では YSZ 固体電解質をベースとした電位応答型水素センサを選択し、白金電極の補助層としてミリング処理した h-BN を用いることで、電位応答や選択性の向上を図った。さらに、ミリングによる構造変化と水素応答特性の関係について調査した。

2. 実験

ディスク状に成形、1450°Cで焼成した 8mol% Y₂O₃-ZrO₂(YSZ 東ソー製)電解質基板の両面に検知極、参照極として Pt 電極(16 mm²)を Pt スパッタリングにより成膜した。補助電極材料の調製方法として六方晶窒化ホウ素(h-BN 高純度化学製 粒径 10 μm)をエタノール中にて 24 h ボールミリング(BaM24h)を施した。得られた粉末に適量のエタノールを加えスラリー状とした後、フィルムアプリーケータを用いて検知極 Pt 電極上に塗布し、500 °C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 °Cで焼き付け、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 °Cに調節した。検知極側には窒素、空気、酸素の希釈ガスを用いて校正した水素ガスを 100 ml/min で流通させた。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. 結果および考察

3.1. 湿式ボールミリング

Pt 電極および h-BN を補助電極に用いた水素に対するセンサ応答および濃度依存性を Fig.1 で示した。ボールミリングを行うことでセンサ応答値が向上した。ミリング前後の各 h-BN 粉末の XRD より、c 軸強度比(I₀₀₄/I₁₀₀)を計算したところ、それぞれ 0.3865、4.467 であった。ミリング後で c 軸強度比が増加することから、ミリングによる剥離でシート状になったことが予想できる。ミリング処理によって欠陥が生成されたことによりセンサ応答が向上したことが推察できる。

3.2. 水素雰囲気下におけるボールミリング

24時間の湿式ミリングより得られた h-BN 粉末をさらに水素雰囲気中で乾式ミリングを行った(H₂mill)。BaM24h および各 H₂mill を補助電極とした水素に対するセンサ応答を比較したところ、水素雰囲気中でミリングを行うと応答値は減少した。BaM24h 粉末および各 H₂mill 粉末における FT-IR 測定の結果、H₂mill 粉末において 3200cm⁻¹付近に B-OH 結合のピークが観察でき、800cm⁻¹と 1380cm⁻¹付近の B-N 結合のピークは減少した。水素雰囲気でのミリングにより B-N 結合が解離し、水素との反応を経て-OH 基が生成されると予想できる。水素雰囲気でのミリングで応答値が低下する理由として、OH 基の生成により水の吸着が促進され吸着することで、三相界面における水素濃度が低下するためだと予想した。

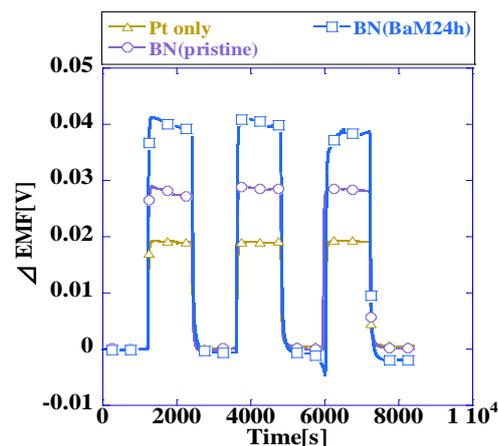


Fig.1 Transient response curves of the sensors with the various auxiliary electrode observed in H₂ 10ppm at 350°C.

1M17

Development of Breath Gas Monitoring System for Cow

○Begum Parvin¹, 川口俊一^{1,2,3}, Gonzalez Luciano⁴
(北大地球環境¹、北大国際連携研究教育局²、北大国際食資源学院³、シドニー大⁴)

Development of Breath Gas Monitoring System for Daily Cow
Parvin BEGUM,¹ Toshikazu KAWAGUCHI,^{1,2,3} Luciano GONZALEZ,⁴
(Faculty of Engineering Hokkaido Univ.,¹ Global Institution for Collaborative Research and Education Hokkaido Univ.,² Graduate School of Global Food Resources,³ Univ. of Sydney⁴)

1. Introduction

The meat quality is highly related to the metabolism of cow. In case of digestion of ruminant, the grass is mixed with the bacteria living in the rumen. Then, the mixture is excreted once, and it is taken back into the body for digestion. In this process, bacteria produce and release a large amount of methane into the atmosphere. This methane is considered as the greenhouse gas causing the global warming. There is a relationship between the amount of methane and the amount of substances absorbed as nutrients. The amount of methane varies greatly depending on the type of plant eaten and the condition of bacteria. In order to evaluate the gas species, many researchers use the following method. Cow or sheep is placed in a closed room, and the air in the room is sampled to measure the type of gas produced by them. However, there is a problem that the concentration of gas species is diluted by the atmospheric component of the room. Furthermore, it is not possible to distinguish whether it is a gas produced by rumination or a gas produced from manure. Furthermore, it is impossible to monitor gas species in real time. Therefore, this research proposes the miniaturized monitoring system for real-time monitoring of gas species by semiconductor gas sensors and optical gas sensors. Semiconductor and optical gas sensors are much smaller size and lower cost than conventional analyzers, and the cow can hold the system in neck. To date, it has not been possible to carry out individual variation tests because only one cow is confined in a closed room. Therefore, it is expected that the proposed system can realize the statistical experiments with a large number of cows at once.

2. Experimental

The miniaturized total breath gas monitoring system was assembled. All gas sensors, the PC board, and the sampling unit are built in the sealed plastic box (60 mm x 40 mm x 85 mm). Hydrogen gas sensor (MQ-8), carbon oxide sensor (MQ-7), methane sensor (MQ-4), temperature and moisture sensor unit (Si7021-A20-IM) were obtained from Hanwei Co. All the signals are collected into the microSD card by Arduino logic board, and then are transferred to the data server thru WiFi (ESP-WROOM-32, Espressif Systems). In order to take the breath gas, the DC fan unit was attached in the sealed box. The gas sampling rate was $10 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ in the tube diameter of 4 mm.

3. Results and Discussion

In this study, we developed the system to continuously monitor the concentration of gas species contained in bovine breath. The exhaled gas was extracted from the plastic tube attached to the nose of the cow by depressurizing with a DC fan. In the case of the semiconductor gas sensor, it takes approximately 3 min to stabilize the sensor response. This is probably due to the time needed to heat the ceramic inside the semiconductor sensor. Also, the sensor response delay was only about 15 s in the case of a tube length of 1 m. Considering the dead volume of the 4 mm diameter tube, it is considered to be a reasonable value. Further, it is considered that minimizing the dead volume is also contributed on shortening the delay time, since the sensors are integrated in small box and the unnecessary part of the box was separated by the partition walls. From the Reynolds number calculated from the tube sizes of 4 mm and the flow rate of $12 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, it is considered that a laminar flow was formed. It is thought that the entire sensor could be simultaneously responded without delay because the DC fan promotes diffusion in the sealed box. It has been reported that exhalation contains more than 250 gas species. Many gas species are on the order of several ppb or less. Therefore, it is difficult to detect minor components. The purpose of this study is to correctly measure the concentration of major gas species associated with metabolism.

Gas sensors does not respond to only the target molecule but also competitive species and physical factors such as temperature, moisture, etc. Therefore, this system employed the thermometer and humidity sensor to correct the sensor response. The temperature and humidity of exhaled breath vary greatly with bovine activity. Therefore, data was corrected by response of the temperature and humidity simultaneously. In this presentation, we report the development of the system for monitoring the exhaled breath and the sensor responses related to bovine activity.

S13. 化学センサの新展開

セッション8 (一般講演5)

座長:上田 太郎(長崎大学)

2019年9月5日(木) 15:45 ~ 16:45 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[1M18] 蓄積型 NO検出素子を用いた呼気 NO測定法の検討

○浅沼 光吾¹、丸尾 容子¹ (1. 東北工業大学大学院)

15:45 ~ 16:00

[1M19] 多孔質ガラスとニトロフェニルヒドラジン化合物を用いたアセトン検出チップの研究

○丸尾 容子¹、伊藤 幸大¹、河村 直人¹、鈴木 義史¹ (1. 東北工業大学)

16:00 ~ 16:15

[1M20] ポリアニリンで被覆したコアシェル型球状微粒子膜のアンモニアガス検知特性

○中前 智稀¹、芝 駿介¹、松口 正信¹ (1. 愛媛大学)

16:15 ~ 16:30

[1M21] Co(II)テトラフェニルポルフィリン複合膜を用いた光検出型 NOガスセンサ

○山田 晃平¹、芝 駿介¹、松口 正信¹ (1. 愛媛大学)

16:30 ~ 16:45

1M18

蓄積型 NO 検出素子を用いた呼気 NO 測定法の検討

○浅沼光吾, 日野慎司, 丸尾容子 (東北工大院工)

Measurement of exhaled NO using an accumulate type sensor element
Kohgo Asanuma, Shinji Hino, and Yasuko Y. Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

1. 目的

我々は、一酸化窒素(NO)を簡易的に検出する方法について検討してきた^{1,2}。これまで、2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl (PTIO)を用いた NO 検出素子の特性を明らかにした。本研究では、素子の特性についてまとめ、呼気 NO を検出するための測定法について検討した。

2. 実験

2-1. センサ素子作製

$3.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ PTIO エタノール溶液に多孔質ガラス (Vycor#7930, Corning Co.)を24時間浸漬させた。その後、窒素(N₂)気流下で乾燥し、センサ素子を作製した。基板とする多孔質ガラスは体積 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 、平均孔径 4 nm 及び比表面積 $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ である。

2-2. 曝露実験

曝露前に、素子の前処理として相対湿度 $85 \pm 10\%$ の空气中に1時間静置した。素子の性能は、40 L の NO 雰囲気(155–520ppb)に曝露することで評価した。雰囲気は Tedlar bag に乾燥空気及び 100ppm NO/N₂ ガスを任意の量流入し、雰囲気の相対湿度を 50%にするため H₂O を任意の量加え、気化させて調製した。曝露は Tedlar bag 内に任意の時間吊るすことで行った。前処理及び曝露時の平均温度は 25 °C であり、紫外可視分光光度計(U-4100, HITACHI)を用いて曝露前後の吸光度を測定した。

素子スペクトルの湿度影響を、相対湿度 40–90%の範囲で設定した空気雰囲気に1時間曝露または 405ppb NO 雰囲気に4時間曝露させることにより評価した。また干渉ガスについて評価するため、相対湿度 50%の 170ppb エタノール雰囲気または 130ppb アセトアルデヒド雰囲気に4時間曝露した。

呼気を想定し 1.8 L の NO 雰囲気(54, 91ppb)への曝露を行った。また、実験は全て遮光環境下で行った。

3. 結果および考察

センサ素子は、338 及び 567 nm に PTIO に起因する吸収ピークを有する。素子は NO との反応により 372 及び 477 nm に等吸収点を持ち、413 nm 付近に反応生成物である PTI に起因する吸収が新たに生じた。素子中の PTIO 減少反応の速度定数は、速度論を用いた解析により $7.25 \times 10^{-5} \text{ ppb}^{-1} \times \text{hr}^{-1}$ と算出され、155–3700 ppb×hr の範囲で NO 検出が可能であることが判った。素子スペクトルの湿度影響について、素子の 567 nm 及び 1900 nm は負の相関関係にあり、1900 nm の吸光度が増加するに従って 567 nm のモル吸光係数が減少することが判った。これらの結果より、湿度による吸光度への影響は補正が可能であることが明らかになった。また、反応速度の湿度影響について、相対湿度 40–90%の範囲では湿度の影響を受けないことが判った。干渉ガスの影響については、エタノール及びアセトアルデヒドへの曝露の結果、素子のスペクトルに大きな変化が確認されなかった。従って、アルコール及びアルデヒド類は素子と NO の反応に対して妨害にならないと考えられる。有限少量体積中の NO 測定の検討では、素子を 54ppb または 91ppb に24時間曝露すると NO は $85 \pm 1\%$ 捕集されることが明らかになり、その結果 567 nm における曝露前後の吸光度を測定することで呼気のような有限少量体積中の NO 測定が可能であることが示唆された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP17K00601 の助成金により行われた。

- (1) S. Hino et al., *Proceedings of the 58th Chemical Sensor Symposium*, **31**, 46-48 (2015).
- (2) K. Asanuma et al., *Proceeding of the 61st Chemical Sensor Symposium*, **33** 34-36 (2017).

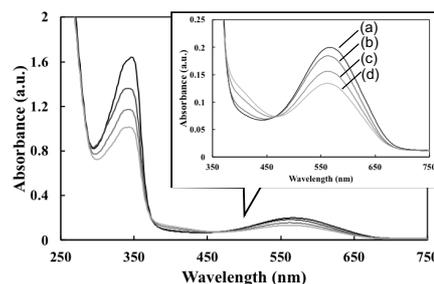


Fig.1 Absorption spectra of the sensor element: (a) before, after exposure to 520ppb NO for (b) 4 h, (c) 8 h and (d) 12 h.

1M19

多孔質ガラスとニトロフェニルヒドラジン化合物を用いたアセトン検出チップの研究

○丸尾 容子,伊藤幸大,河村直人,鈴木義史 (東北工業大学)

Development of an analytical chip for detecting acetone using a porous glass impregnated with a nitrophenylhydrazine derivative

Yasuko Y. Maruo, Kodai Ito, Naoto Kawamura and Yoshifumi Suzuki (Tohoku Inst. of Technol.)

1. 目的

近年特定の疾病と生体ガスに含まれる化学物質の関係が明らかにされつつあり, 国民病と言われる糖尿病患者に関して, 呼気にアセトンが多く含まれるとの報告が多数なされている¹⁾. このような背景のもと, 呼気中のアセトンを簡易に, また自宅に於いて測定できる方法を提供することは糖尿病の早期発見などの予防医学や, 糖尿病の病状管理など健康管理に貢献できると考えられる. そこで我々は保有する多孔質ガラスを用いたセンシングの技術のアセトン分析に適用し, 新規分析チップを開発し²⁾, 気体中のアセトン分析を行ったのでその結果を報告する.

2. 実験

アセトン分析チップは多孔質ガラスを基板として用い, そこにニトロフェニルヒドラジン化合物の中でアルデヒド系の検出用検知管に用いられている 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を含浸させて, 窒素雰囲気中で乾燥させて作製した. その後作製したチップをテフロンフィルターで作製したホルダーに入れ, ポリエチレンバック中に調整したアセトン雰囲気中に吊るすことで曝露を行なった. 曝露雰囲気中の湿度は基本的には 50%, 湿度影響の考察時には 30-90%の範囲で適宜調整した. 分析は紫外可視分光光度計を用いて行なった.

3. 結果および考察

作製した分析チップは曝露前の 349, 262 及び 217nm に吸収極大を有し, 曝露により生成される Acetone-DNPH は 359, 262 及び 226nm に吸収極大を有することが判った. 反応率 (R) を曝露時間 t における Acetone-DNPH 生成量と初期 DNPH 量の比と定義し, スペクトルを解析すると, R は曝露前後の 359nm の吸光度の値より算出されることが明らかになった. Fig. 1 に R と積算曝露量の関係を示す. Fig. 1 に示された実験結果と DNPH とアセトンの反応の速度論的解析の結果, 反応量とアセトン濃度の関係式として下式を導出できた. これにより開発した分析チップを用いて曝露前後の 359nm の吸光度と曝露時間が測定できれば, 曝露雰囲気中のアセトン濃度が算出できることが示された.

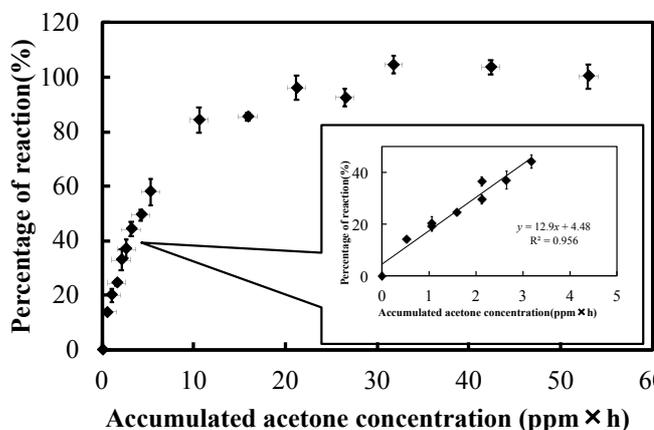


Fig. 1 Relationship between R and cumulative acetone concentration.

$$\ln(1 - R) = \ln \left\{ \frac{1.57x - y}{0.57x} \right\} = -0.19[\text{Acetone}]_0 \times t$$

ここで x は曝露前の 359nm の吸光度, y は曝露後の吸光度, t は曝露時間である.

(1) P-J. Chien, T. Suzuki, M. Tsujii, M. Ye, I. Minami, K. Toda, H. Otsuka, K. Toma, T. Arakawa, K. Araki, Y. Iwasaki, K. Shinada, Y. Ogawa, K. Mitsubayashi, *Anal. Chem.*, **89**(22), 12261-12268(2017).

(2) Y. Y. Maruo, K. Tachibana, Y. Suzuki, K. Shinimi, *Microchem. J.*, **141**, 377-381(2018).

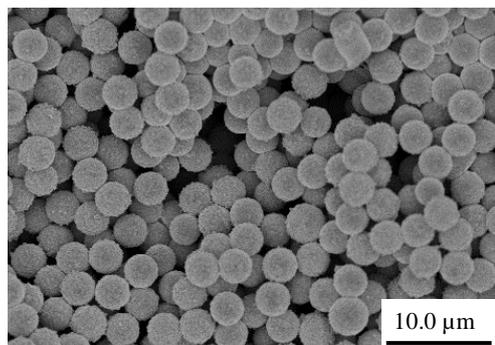
1M20

ポリアニリンで被覆したコアシェル型球状微粒子膜のアンモニアガス検知特性

○中前 智稀¹, 芝 駿介¹, 松口 正信¹ (愛媛大学¹)Preparation of Polyaniline-coated Polystyrene Microspheres for Ammonia Gas Sensor Application
Tomoki Nakamae,¹ Shunsuke Shiba,¹ and Masanobu Matsuguchi¹ (Ehime Univ.¹)

1. 目的

近年、大都市での大気汚染や住宅の高気密化による生活悪臭が問題となっており、住環境におけるアンモニア (NH₃) ガス検知の必要性が高まっている。我々は、NH₃ ガスの検知材料として、ポリアニリン (PANI) の利用を検討している。これまでに PANI を用いたセンサは数多く報告されているが、サブ ppm の濃度における検知は困難であり、センサ感度のさらなる向上が課題である。低濃度の NH₃ ガス検知を実現するには、多孔質で吸着に有効な表面積の大きな PANI 膜の作製が有効である。本研究では、PANI 膜のガス暴露表面積をより一層増大させるための試みとして、球状のポリスチレン (PSt) 微粒子表面を PANI で被覆したコアシェル型球状微粒子 (PANI-PS_t) から成る膜 (Fig. 1) を作製し、その NH₃ ガス検知特性を調べた。

Fig. 1 FE-SEM image of the PANI-PS_t microspheres film.

2. 実験

まず、2.5% (W/V) のポリビニルピロリドン (分散安定剤) を含むエタノールと 2-メトキシエタノールの混合溶媒中でポリスチレンの分散重合を行った。得られた PSt 微粒子を蒸留水中に分散させ、4 wt% の懸濁液を調製した。そこにアニリン塩酸塩を加えて 0°C の氷浴中で 2 時間攪拌した後、酸化剤である過硫酸アンモニウムを添加し、さらに 6 時間重合を行うことで、PANI で被覆したコアシェル型の球状微粒子 (平均粒径: 2.5 μm, Cv 値: 5.0%) を合成した。得られた HCl ドープ PANI-PS_t 微粒子を NH₃ 水で一度脱ドープ後、0.025 M の硫酸中に分散させて再ドープし、濃度 1 wt% の硫酸ドープ PANI-PS_t 微粒子分散水溶液を調製した。分散水溶液を楕型金電極を有するアルミナ基板上にキャストし、150°C で 20 分間熱処理を行うことで PANI-PS_t 微粒子膜から成るセンサを作製した。また、比較のために PSt 微粒子を含まない蒸留水中において、PANI-PS_t 微粒子の重合時と同様の条件で重合して得られた PANI 堆積膜から成るセンサを作製した (Fig. 2)。これらのセンサは、30°C に保たれた測定セルにセットし、窒素を流して電気抵抗値が一定になったことを確認した後、250 ppm の NH₃ ガスを 30 分導入し、その後再び 30 分窒素を流した時の直流抵抗値の変化を測定した。

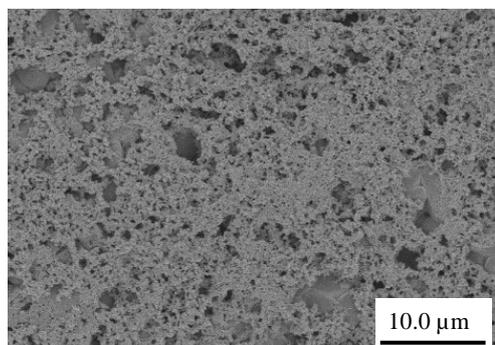
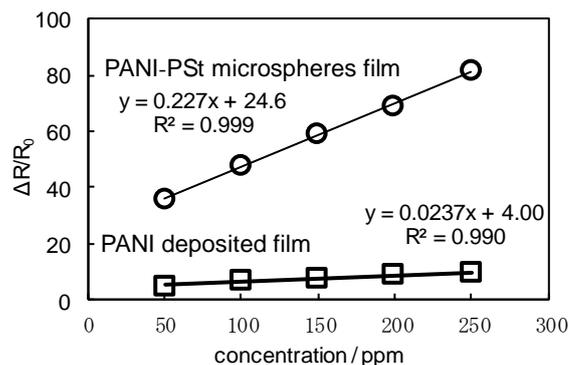


Fig. 2 FE-SEM image of the PANI deposited film.

3. 結果および考察

Fig. 3 は、PANI-PS_t 微粒子膜と PANI 堆積膜から成るセンサの応答値を NH₃ ガス濃度に対してプロットしたものである。ここで、NH₃ ガスを導入する直前の電気抵抗値を R₀ とし、NH₃ ガス導入 30 分後における抵抗変化量を ΔR とした時の ΔR/R₀ の値を応答値と定義した。どちらのセンサも応答値は 50 ~ 250 ppm の濃度範囲において良好な直線性を示したが、PANI 微粒子膜は堆積膜に比べて約 10 倍高い感度を示した。これは、Fig. 1 と Fig. 2 を比較して分かるように、PANI-PS_t 微粒子膜がマイクロオーダーの球状微粒子が集積した構造をしており、膜内部までガス拡散性に優れた検知膜であるためだと考えられる。

Fig. 3 Calibration curves of the PANI-PS_t microspheres sensor and the PANI deposited film sensor to NH₃ gas at 30 °C.

1M21

Co(II)テトラフェニルポルフィリン複合膜を用いた光検出型 NO ガスセンサ

○山田晃平, 芝駿介, 松口正信, (愛媛大)

Optical nitric oxide gas sensor by using cobalt(II) tetraphenylporphyrin composite films
Kohei Yamada, Shunsuke shiba, Masanobu Matsuguchi, (Ehime Univ.)

1. 目的

一酸化窒素(NO)ガスは呼気中に含まれるが、喘息による気道の炎症があるとその濃度は特異的に上昇することが報告されている(健常者： <20 ppb、喘息患者： >35 ppb)。したがって、呼気中 NO 濃度の正確なモニタリングは、適正な喘息症状の把握に有効であるとされている。Co(II)テトラフェニルポルフィリン(CoTPP)は、中心のコバルトに NO が結合することにより 410 nm の吸収ピークが減少するとともに 435 nm のピークが増加する。この光特性の変化を利用して NO ガスセンサを作製することができる。しかし、CoTPP 溶液を塗布して膜状にただけでは CoTPP 同士が凝集し、センサ感度が低下してしまう。これに対し我々の研究室では、多孔質不織布中に CoTPP を担持して、空間的に分散させることにより、CoTPP の凝集を抑制し、高速高感度に NO が検知できることを報告した¹。一方で、作製したセンサの応答値には大きな湿度依存性があるという問題があった。そこで本研究では、CoTPP を種々の疎水性ポリマーに複合することにより、湿度の影響を抑制しつつ高感度なセンサの開発に取り組んだ。

2. 実験

CoTPP を複合する疎水性ポリマーとして、エチルセルロース(EC)、ポリスチレン(PSt)、ポリシクロヘキシルメタクリレート(PCHMA)を使用した。まず、溶媒であるテトラヒドロフラン 5 ml にそれぞれのポリマーを溶解させた後、各ポリマーに対して種々の重量パーセントになるよう CoTPP を溶解させ、CoTPP-ポリマー溶液を調製した。また比較のためにポリマー未添加の CoTPP 溶液も調製した。次に、調製したこれらの溶液をヒーター内蔵型のアルミナ基板上にスピコート法により塗布し、室温で減圧乾燥することでセンサを作製した。センサを測定チャンバにセットし、あらかじめ窒素雰囲気中で熱処理することで吸着酸素を除去した。その後、種々の温度において、NO ガスに暴露する前後の CoTPP-ポリマー複合膜の光反射スペクトルを紫外可視分光器を用いて測定し、NO ガスに対する応答特性を調べた。

3. 結果および考察

複合膜の NO ガスに対する応答は複合膜中の CoTPP 濃度に依存していた。最大の応答値が得られた複合膜中の CoTPP 濃度は、EC 複合膜は 3.7 wt%、PSt 複合膜は 3.8 wt%、PCHMA 複合膜は 4.6 wt% であり、これをそれぞれの複合膜の最適組成とした。Fig. 1 に、CoTPP 単独膜と各最適組成の複合膜の NO ガスに対する応答曲線を示す。ここで縦軸の応答 S は、NO 曝露に伴う 435 nm での吸光度の増加量 $\Delta A(435)$ と 410 nm の吸光度の減少量の絶対値 $\Delta A(410)$ の和として計算した ($S = \Delta A(435) + \Delta A(410)$)。また、センサの可逆性は温度に依存し、測定温度を高くすると可逆性は良くなり高い回復率が得られたので、各複合膜で最も良好な可逆性を示した温度をその検知膜の最適な測定温度とし図中の括弧内に示した。測定開始から 30 分間 N_2 導入後、30 分間 10 ppm の NO/ N_2 ガスを導入したところ、CoTPP 単独膜に比べて複合膜は高い応答を示し、特に EC 複合膜では約 10 倍も応答値が増加した。この結果は、高分子膜中に CoTPP を複合することで CoTPP の凝集を抑制し、その結果 CoTPP への NO ガスの吸着量が増加したことを示している。さらに、CoTPP 複合膜の応答に対する湿度の影響についても調べたので、その結果についても報告する。

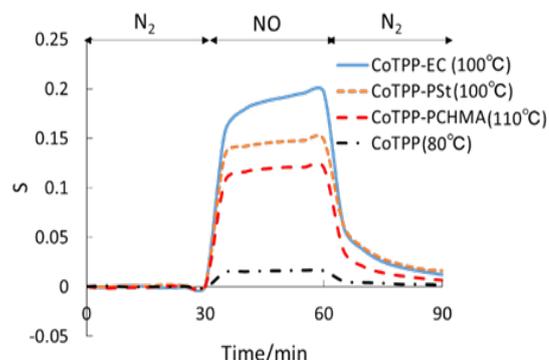


Fig.1 Response curves of the CoTPP film and CoTPP composite film towards 10 ppm of NO/ N_2 gas.

(1) H.Miki, et al., *Sens. Actuators B*, 458, 231(2016)

S 4. 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)

座長:坂元 博昭(福井大学)

2019年9月5日(木) 09:30 ~ 10:30 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[1N01] DNAアプタマーを用いた bevacizumabの検出法の開発

○清水 裕¹、齊藤 太郎¹、塚越 かおり¹、山田 朋宏²、轟木 堅一郎²、池袋 一典¹ (1. 東京農工大学、2. 静岡県立大学)

09:30 ~ 09:45

[1N02] 新規電気化学イムノセンサーへの展開を目指した、メディエーター修飾ペプチドの応用

○平野 眸¹、津川 若子¹、小嶋 勝博¹、早出 広司² (1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

09:45 ~ 10:00

[1N03] ミオグロビン結合アプタマーによる、ミオグロビンのペルオキシダーゼ活性の増強

○中間 健太¹、山岸 恭子¹、金指 真菜²、久野 齊²、塚越 かおり¹、池袋 一典¹ (1. 東京農工大学、2. 株式会社デンソー)

10:00 ~ 10:15

[1N04] 補因子 F430を電極触媒とした電気化学的メタン生成

○原川 翔太¹、辻村 清也¹、金子 雅紀² (1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所)

10:15 ~ 10:30

1N01

DNA アプタマーを用いた bevacizumab の検出法の開発

○清水裕¹, 齊藤太郎¹, 塚越かおり¹, 山田 朋宏², 轟木 堅一郎², 池袋 一典¹ (農工大¹, 静岡県大²)

Development of new methods for bevacizumab detection using a DNA aptamer

Yutaka Shimizu,¹ Taro Saito,¹ Kaori Tsukakoshi,¹ Tomohiro Yamada,² Kenichiro Todoroki² and Kazunori Ikebukuro¹
(Tokyo Univ. of Agric. and Techol.,¹ University of Shizuoka²)

1. 目的

抗体医薬品は副作用の少ない治療薬として注目され、新規開発が進められている。医薬品の開発には薬物動態の解析が必要であり、抗体医薬品に置いては専ら血中の薬物濃度測定によって薬物動態が評価される。一方で、抗体医薬品はヒト抗体と似た立体構造を持つことから、患者由来のヒト抗体が常在する血清中での検出には高い特異性が要求される。従来は抗体医薬品を特異的に認識するリガンドとして、抗原や抗イディオタイプ抗体などが用いられているが、これらのリガンドは製造や管理に高いコストがかかる。そこで、血中の抗体医薬品の簡易な検出を目指し、本研究室では DNA アプタマーに注目した。DNA アプタマーは標的分子を特異的に認識できる核酸リガンドであり、化学的に安定なことから蛋白質より扱いやすい。当研究室では過去に抗体医薬品の一つである bevacizumab に高い特異性を持つアプタマーである A14#1 を獲得している。本報告では、血清中の bevacizumab の A14#1 を用いた検出法の構築を目的とした。

2. 実験

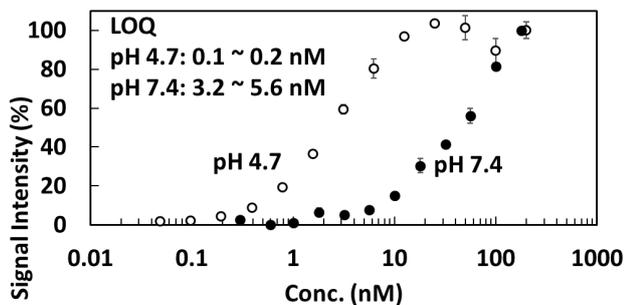
まず Enzyme-Linked Oligonucleotide Assay (ELONA) による検出を試みた。アビジンが修飾された 96 穴プレート上にビオチンが修飾された A14#1 を固定した。bevacizumab と血清を混合し、リン酸緩衝液 (137 mM NaCl, 2.7 mM KCl, 8.1 mM Na₂HPO₄, 1.4 mM KH₂PO₄, pH 7.4) あるいはクエン酸緩衝液 (116 mM NaCl, 4.7 mM KCl, 7.6 mM citrate, 12.4 mM trisodium citrate, pH 4.7) で希釈する事で、諸濃度の bevacizumab と 1% (v/v) 血清を含んだ検体を調製した。検体を 96 穴プレートに添加し、60 分間振盪した後洗淨した。HRP 修飾抗ヒト抗体をプレートに添加し、再び洗淨した後、化学発光基質を添加し検出した。

次に HPLC を用いた検出を試みた。bevacizumab と血清を混合し、緩衝液 (175 mM trehalose, 42 mM sodium dihydrogen phosphate, 8 mM disodium hydrogen phosphate, 0.4% Tween-20, pH 7.4) で希釈する事で、10% (v/v) 血清を含んだ検体を調製した。A14#1 を修飾した磁気ビーズに検体を添加し、1 時間インキュベートした。洗淨後のビーズに、8 M 尿素と 3 M 塩化ナトリウムの混合溶液を添加し、3 時間インキュベートした。上清を回収し、逆相 HPLC を行った。また、bevacizumab を投与中の患者の実検体を用いて、血中の bevacizumab の濃度を定量した¹。

3. 結果および考察

ELONA の結果、中性環境下では終濃度 5.6 nM の bevacizumab の検出が可能だった。また、DNA アプタマーは負電荷に富むことから、bevacizumab の正電荷が増強される酸性環境下では高感度に検出できると期待した。実験の結果、弱酸性環境下では終濃度 0.2 nM の bevacizumab の検出に成功した (Fig.)。これは血清中に 3 μg/ml で存在する bevacizumab の検出が可能である事を示しており、bevacizumab のトラフ濃度である 100 μg/mL の検出に十分である。

HPLC の結果、0.15 μg/ml の bevacizumab の検出に成功した。また、患者由来の検体の検出を行った場合、既存の抗イディオタイプ抗体を用いた場合と同程度の bevacizumab 濃度が算出された。このことから、A14#1 を用いた bevacizumab の検出法が実検体においても有効である事が示された¹。



(1) T. Yamada *et. al.*, *Molecules*. **24**, 857 (2019).

Fig. Detection of bevacizumab in 1% human serum by ELONA

1N02

新規電気化学イムノセンサーへの展開を目指した、メディエーター修飾ペプチドの応用

○平野 眸¹、津川 若子¹、小嶋 勝博¹、早出 広司² (1.東京農工大学、2.ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

Mediator modified peptide for development of novel electrochemical immunosensor

○Hitomi Hirano¹、Wakako Tsugawa¹、Katsuhiko Kojima¹、Koji Sode² (1.Tokyo Univ. of Agric. and Technol., 2.The University of North Carolina at Chapel Hill)

1. 目的

電気化学イムノセンサーは、装置の小型化、測定時間の短縮ができることから、疾患のバイオマーカーの検出法として注目されている。本研究では、測定に用いる電子受容体として Fig. 1. にしめす Amine-reactive phenazine ethosulfate (arPES) に着目した。arPES は、スクシンイミド基を持ち、酸化還元電位が低いため、ペプチドや蛋白質に電子受容体を容易に修飾でき、かつ干渉物質の影響を受けずに電気化学測定ができることが期待される。本研究では、抗体のエピトープ配列を有したペプチドに arPES を修飾した

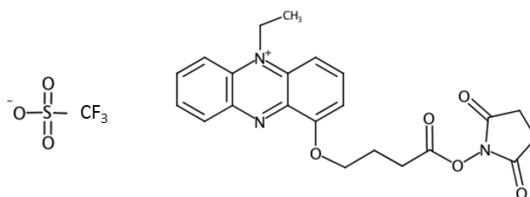


Fig. 1. Structure of arPES

PES 修飾ペプチドを用いて、抗原との競合によって抗体から遊離した PES 修飾ペプチドの電気化学的な検出を目指している。これまでに、arPES をアミノカップリング反応によって、ヒスチジンタグを配列に有したペプチドに修飾し、逆相クロマトグラフィーによって精製ができています。本発表では、合成した PES 修飾ペプチドの抗体との結合性評価、電気化学的評価について報告する。

2. 実験

ヒスチジンタグ、リジン残基を有したペプチドをモデル化合物とし、arPES を混合することで、PES 修飾ペプチドを得た。得られた生成物を逆相クロマトグラフィーによって精製し、MALDI-TOFMS によって修飾を確認した。

作製した PES 修飾ペプチドについて、電極上での電子授受は、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。PES 修飾ペプチドの抗ヒスチジンタグ抗体への結合は、SPR によって評価した。また、抗原と、競合して抗体に結合するかを、磁気ビーズを用いた ELISA 法によって評価した。

次に測定原理の検証を行った。すなわち酸化還元色素、電極と合わせることで、PES 修飾ペプチドが、レドックスサイクル反応を起こし、シグナル増幅ができるかを調べた。本手法では、電極上で、PES の還元電位を印加し、PES 修飾ペプチドを還元し、還元系発色色素により、還元された PES 修飾ペプチドをリサイクルできることを期待した。まず、還元系発色色素の有無で、PES 修飾ペプチド溶液中でアンペロメトリー測定を行うことで、シグナル増幅ができるか確認した。また、種々の濃度の修飾ペプチドと還元系発色色素溶液中で電流値、吸光度変化の両者を同時に観察した。

3. 結果および考察

PES 修飾ペプチド溶液中での CV 測定の結果、PES 由来の酸化還元ピークが観察された。よって、arPES にペプチドを修飾しても、電気化学的活性を維持し、電子メディエーターとして機能することが示唆された。

抗体との相互作用測定の結果、PES 修飾ペプチドの濃度依存的なセンサーグラムの上昇が観察された。よって、PES 修飾ペプチドは抗体に結合することが確認できた。また競合 ELISA の結果、抗原の添加の有無で結果を比較したところ、抗原を添加した方が高いシグナルが得られた。よって、PES 修飾ペプチドを用いて、競合的に抗原を検出できることが示唆された。

還元系発色色素の有無での CA 測定の結果、還元系発色色素を添加した時の方が、約 3 倍高い電流値が観察され。よって、還元系発色色素と電極を合わせることで、PES 修飾ペプチドがレドックスサイクル反応を起こし、シグナルの増幅ができることが示唆された。また、種々の濃度の PES 修飾ペプチド溶液中での CA 測定の結果、電流値、還元系発色色素の吸光度変化率の両者で、PES 修飾ペプチドの濃度依存的なシグナルの上昇が観察された。よって、電極上で、還元された PES から、還元系発色色素へ電子が受け渡されたことが確認でき、また本手法で、PES 修飾ペプチドの濃度が測定できることが示唆された。

1N03

ミオグロビン結合アプタマーによる、ミオグロビンのペルオキシダーゼ活性の増強

○中間健太¹, 山岸恭子¹, 金指真菜², 久野斉², 塚越かおり¹, 池袋一典¹
(東京農工大学¹, 株式会社デンソー²)

Enhancement of peroxidase activity of myoglobin by binding to myoglobin binding aptamer
Kenta Nakama,¹ Yasuko Yamagishi,¹ Mana Kanazashi,² Hitoshi Kuno,² Kaori Tsukakoshi,² and Kazunori Ikebukuro¹
(Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,¹ DENSO CORPORATION²)

1. 目的

ミオグロビンはヘムを有するタンパク質であり、弱いペルオキシダーゼ活性を示す。生体内では主に心筋や骨格筋に存在し、酸素の貯蔵に関与する。また急性心筋梗塞 (AMI) のバイオマーカーとしても知られている。アプタマーは、特定の立体構造を取って標的分子に結合する核酸分子である。核酸分子であるアプタマーは、1) 化学合成が可能である、2) 化学修飾及び任意の設計が容易である、3) 免疫原性が低い、といった特徴を持ち、分子認識素子として有用で、医薬品やバイオセンシングへの応用が期待されている。本研究は、ミオグロビンに結合するアプタマーの探索と、その機能の評価及び改良を目的とした。

2. 実験

ミオグロビンに結合するアプタマーを、Systematic Evolution of Ligand by Exponential Enrichment (SELEX) 法により探索・獲得した。得られたアプタマーの配列を基に、当研究室で開発されたアプタマーの機能改良法である *in silico* maturation (ISM) を行った¹⁻³。本手法では、コンピューター内での配列操作とそれらの *in vitro* での評価を組み合わせることにより、アプタマーの機能を効率的に改良することができる。得られたミオグロビンアプタマーの中から目的の機能を有する 5 種類の配列を親配列として、コンピューター内におけるランダムな変異導入や配列間での交叉を加えることで、次の世代となる 20 種類の配列群を作製した。この配列群について *in vitro* での機能評価を行い、評価結果を基にしたランク付けを行った。上位の配列を親配列として、同様のサイクルを繰り返し行うことによりアプタマーの機能改良を試みた。

3. 結果および考察

SELEX の結果、グアニン四重鎖 (G4) 構造を持つアプタマーを得ることができた。また、獲得されたアプタマーがミオグロビンに結合することで、そのペルオキシダーゼ活性を 10 倍以上に増強することを見出した。更に優れた活性増強能を示した配列を親配列として、G4 構造に着目した ISM と反応条件の最適化により、その増強を 30 倍以上に向上させることに成功した (Fig.)。

(1) K. Ikebukuro, W. Yoshida, T. Noma, and K. Sode, *Biotechnol. Lett.* **28**, 1933 (2006).

(2) T. Noma & K. Ikebukuro, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **347**, 226 (2006)

(3) N. Savory, Y. Takahashi, K. Tsukakoshi, H. Hasegawa, M. Takase, K. Abe, W. Yoshida, S. Ferri, S. Kumazawa, K. Sode, K. Ikebukuro, *Biotechnol. Bioeng.* **111**, 454 (2014)

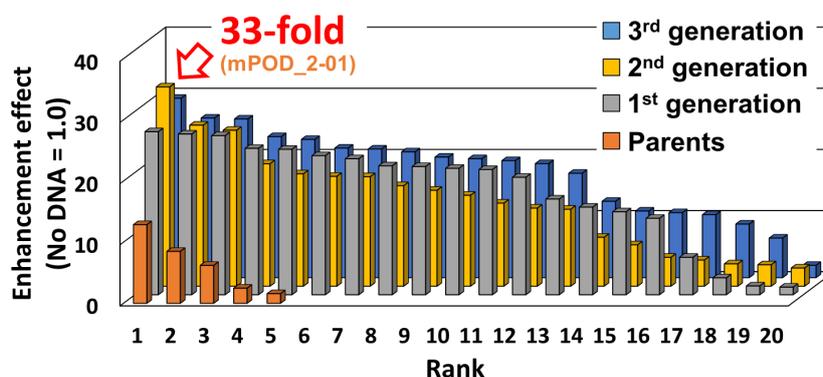


Fig. Results of peroxidase activity assay of myoglobin and myoglobin aptamer.

1N04

補因子 F430 を電極触媒とした電気化学的メタン生成

○原川翔太¹, 辻村清也¹, 金子雅紀² (筑波大¹, 産総研²)Electrochemically methanogenesis using cofactor F430 as an electrode catalyst
Shota Harakawa,¹ Seiya Tsujimura,¹ and Masanori Kaneko² (Tsukuba Univ.,¹ AIST.²)

1. 目的

F430 はメタン生成菌中におけるメタン生成反応の最終ステップを担う補因子である。生体中では、メチル補酵素 M レダクターゼ(MCR)と呼ばれる酵素の活性中心として含まれており、メチル補酵素 M のメチル基転移反応を触媒している。F430 は酵素 MCR の持つ疎水性チャンネル奥深くに埋め込まれているため、立体障害などによる理由からメチル補酵素 M 以外の化合物を基質として用いることができない。そこでタンパク質外部に F430 を取り出し、触媒として利用することで、基質特異性が取り払われ、様々なメチル化合物からのメタン生成が可能になると考えた。

F430 は Ni イオンにポルフィリン環が配位した有機金属錯体であり、中心の Ni イオンが反応の活性点となる。この Ni イオンが還元体である Ni(1+)の状態のときのみメタン生成活性を持つ。還元体である Ni(1+)が酸化体 Ni(2+)の状態に変化するとき、基質に電子を与えることで、基質の還元を行う。還元された基質はメチル基の開裂を介して、メタンを生成する。¹通常 F430 は酸化体 Ni(2+)の状態で存在するため、触媒として利用するには還元し、活性化させる必要がある。これまで還元剤としてクエン酸チタンによる F430 の還元反応を介したメタン生成は報告されているが、²この手法は連続的な還元剤の投与が必要となる。そこで本研究では電極反応を利用し、電気化学的手法による F430 の活性化を介したメタン生成システムの開発を目指した。

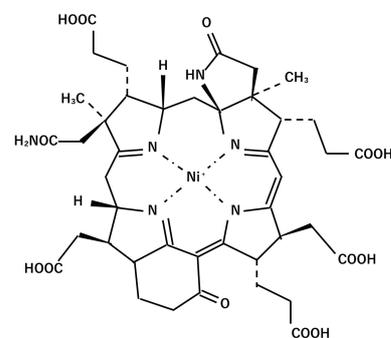


図 1. F430 の化学構造

2. 実験

まず初めにメチルビオロゲン F430、メチル補酵素 M 間の相互作用を調べた。メチルビオロゲン 0.1 mM、F430 0.5 mM、メチル補酵素 M 500 mM のいずれかを含む 0.5 M CAPS 緩衝液のサイクリックボルタメトリーを行った。作用極にカーボンクロス、参照極に Ag|AgCl 電極、対極に白金線を用いた 3 電極系で測定した。さらに密閉系セルを組み立て、電解実験を行った。ヘッドスペースが密閉されたセル中にて、メチルビオロゲン 0.1 mM、F430 0.5 mM、メチル補酵素 M 500 mM を含む 0.5 mM CAPS 緩衝液に -1.3 V の電位を印加した。その後生成した気体をガスシリンジで回収し、ガスクロマトグラフィーにて分析した。

3. 結果および考察

メチルビオロゲンとメチル補酵素 M を含む溶液の CV において、メチルビオロゲンの酸化還元ピーク (-613 mV および -963mV)のみが観察された。一方、触媒として F430 を添加することにより還元電流の増加が観察された。この結果は F430 が電極触媒として働いていることを示す。

また、電解後生成気体のガスクロマトグラフィーによる分析から、メタンおよびエチレンが生成されることが観察された。これらの結果から、F430 を電極触媒とした電気化学的手法によるメタン生成が可能であることを示された。

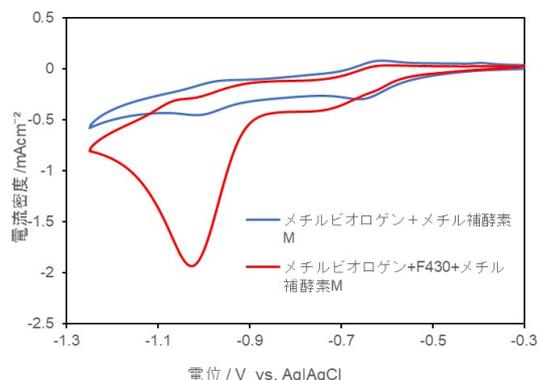


図 2. F430 添加による電流値の変化

(1) Grabarse, W. et al. J. Mol. Biol. 309, 315-330 (2001)

(2) Holliger, C., Pierik, A. J., Hagen, W. R. & Reijerse, E. J. Am. Chem. Soc. 115, 5651-5656 (1993).

S 4. 生命科学と電気化学

セッション2 (一般講演2)

座長:中西 周次(大阪大学)

2019年9月5日(木) 10:30 ~ 11:30 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[1N05] 立体障害基を有するポルフィリン錯体を用いたスーパーオキシドアニオンラジカル選択性向上型活性酸素センサーの創製○鈴木 美咲¹、黒澤 覚久¹、松岡 涼¹、東條 敏史¹、近藤 剛史²、湯浅 真² (1. 東理大理工、2. 東理大理工、東理大総研)

10:30 ~ 10:45

[1N06] 活性酸素センサーの開発を目指した重合性基を持つ新規ピケットフェンスポルフィリンの合成とその電気化学的評価○中山 映里¹、黒澤 覚久¹、松岡 涼¹、東條 敏史¹、近藤 剛史^{1,2}、湯浅 真^{1,2} (1. 東理大理工、2. 東理大総研)

10:45 ~ 11:00

[1N07] 唾液ストレスマーカーを計測する化学／バイオセンサ○大崎 脩仁^{1,2}、荒木 晃子²、金時 卓哉^{1,3}、脇田 慎一^{1,2}、民谷 栄一² (1. 産業技術総合研究所、2. 大阪大学、3. 大阪工業大学)

11:00 ~ 11:15

[1N08] フローインジェクション分析法による改良型フルクトシルペプチド酸化酵素を用いた HbA1cセンサーの構築○齋藤 智美¹、畑田 実香¹、早出 広司²、津川 若子¹ (1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

11:15 ~ 11:30

1N05

立体障害基を有するポルフィリン錯体を用いた スーパーオキシドアニオンラジカル選択性向上型活性酸素センサーの創製

○鈴木 美咲¹, 黒澤 寛久¹, 松岡 涼¹, 東條 敏史¹, 近藤 剛史^{1,2}, 湯浅 真^{1,2} (東理大理工¹, 東理大総研²)

Using a Porphyrin complex having a sterically hindered group
Creation of superoxide anion radical selectivity type active oxygen sensor

MISA Suzuki,¹ Akihisa Kurosawa,¹ Ryo Matsuoka,¹ Toshifumi Tojo,¹ Takeshi Kondo,² Makoto Yuasa² (Dept. of Pure and Applied Chemistry, Tokyo Univ. of Sci.,¹ RIST, Tokyo Univ. of Sci.²)

1. 目的

活性酸素種(ROS)は生体内に過剰量存在すると酸化ストレス状態を引き起こし、病気や老化の原因となることが知られている。特にROSの派生源である $O_2^{\cdot-}$ の生体内でのリアルタイム測定技術の確立は、各種疾患との関係の解明、予防医学の観点からも重要であり、近年、多くの検討がなされている。その一つに電気化学測定法があるが、生体内の活性酸素種も検出してしまうといった選択性の低さが課題として挙げられる。

演者は、この課題解決のために電極触媒としてピケットフェンスポルフィリン錯体(FePivPor)¹に着目した(Fig. 1)。FePivPorは天然ヘムタンパク質の活性中心モデルであり、生体適合性に優れている。さらに立体障害基を有する構造であることから、活性酸素種NOの検出を防ぎ、 $O_2^{\cdot-}$ を良好に検出する選択性も期待される。本研究では、この触媒機能を利用し、FePivPorを利用した $O_2^{\cdot-}$ 検出選択性向上型電気化学センサーの創製を目的とした。

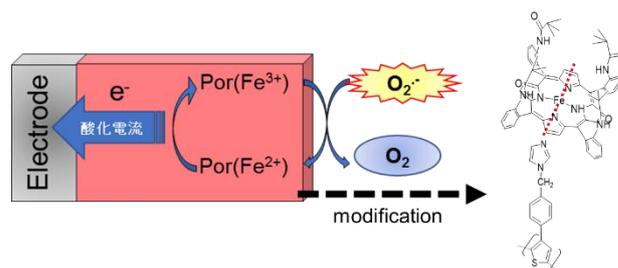


Fig. 1. superoxide detection sensor

2. 実験

$O_2^{\cdot-}$ 検出用触媒であるピケットフェンスポルフィリン錯体(FepivPor)と、重合性基を持つ軸配位である1-(4-(3-チエニル)ベンジル)イミダゾールの合成を行った。活性酸素センサーは1-(4-(3-チエニル)ベンジル)イミダゾールを電解重合によりグラッシーカーボン電極に固定化し、その後、修飾電極をポルフィリン溶液に浸すことで、イミダゾールとの配位結合によりFepivPorを修飾した。

センサー評価としては、 $O_2^{\cdot-}$ 検出能およびNO検出能を調べた。 $O_2^{\cdot-}$ 検出測定においてはキサントニン(XAN)/キサントニンオキシダーゼ(XOD)系で $O_2^{\cdot-}$ を発生させ、サイクリックボルタンメトリー(CV)にて評価した。2電極式を用いて、0.1 mM XAN含有リン酸緩衝整理食塩水(PBS)中にXODを添加し、電位(0~+0.8V)における電流応答を見た。NO検出測定においてはNOドナーとして知られるS-ニトロソ-N-アセチル-DL-ペニシラミン(SNAP)を、37℃のPBSに添加し、CVおよびクロノアンペロメトリー(CA)で評価した。

3. 結果および考察

1-(4-(3-チエニル)ベンジル)イミダゾール、FepivPorの生成は各種構造解析結果により確認した。

電極表面の修飾確認は微分パルスボルタンメトリー(DPV)を用いて行い、鉄由来ピークの検出により修飾を確認した。 $O_2^{\cdot-}$ 、NO検出測定では、各ドナーの添加後、それぞれCV、CA測定において電流上昇が確認された。また、平面構造を持つテトラフェニルポルフィリンを使用した電極を同様に作成し、比較検討した結果、FepivPor修飾電極の良好な $O_2^{\cdot-}$ 選択性が示唆された。

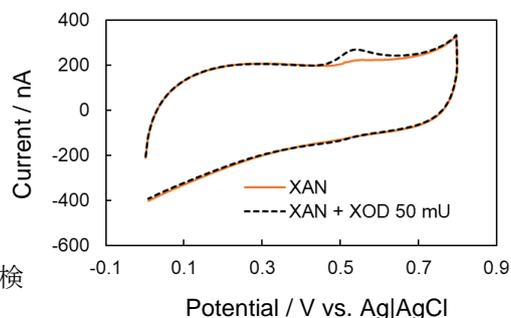


Fig. 2. Cyclic voltammogram of superoxide

(1) J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbelt, G. Lang and W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (6), 1427-1439 (1975).

1N06

活性酸素センサーの開発を目指した 重合性基を持つ新規ピケットフェンスポルフィリンの合成とその電気化学的評価

○中山映里¹, 黒澤覚久¹, 松岡涼¹, 東條敏史¹, 近藤剛史^{1,2}, 湯浅真^{1,2} (1.東理大理工, 2.東理大総研)

Synthesis and Electrochemical Evaluation of New Picket Fence Porphyrin with Polymerizable Substituent for Active Oxygen Sensor

○Eri Nakayama¹, Akihisa Kurosawa¹, Ryo Matsuoka¹, Toshifumi Tojo¹, Takeshi Kondo^{1,2}, Makoto Yuasa^{1,2} (1.Dept. of Pure and Applied Chemistry, Tokyo Univ. of Sci., 2.RIST, Tokyo Univ. of Sci.)

1. 目的

スーパーオキシドアニオンラジカル ($O_2^{\cdot -}$) をはじめとする活性酸素種は、生体内での恒常性が崩れると様々な酸化ストレス障害を引き起こす。そこで、当研究室では、既存の $O_2^{\cdot -}$ 濃度測定法では不可能であった *in vivo* での測定を可能にする電気化学センサーの開発を目指してきた。このセンサーでは、鉄ポルフィリンを用い、 $O_2^{\cdot -}$ を電流として検出する。従来の平面構造の鉄ポルフィリンでは NO、CO の配位による妨害電流が問題点であった。そのため、本研究では、図 1 に示したポルフィリン平面に対して立体障害基のついた 5,10,15-トリ(*o*-ピバロイルアミドフェニル)-20-(3-チエニル)ポルフィリン鉄錯体 ($FeT_{piv}PP$) の合成を行い、その機能を電気化学測定により評価することにより $O_2^{\cdot -}$ に対する高い配位選択性を有するセンサーへの適用を目的としている。

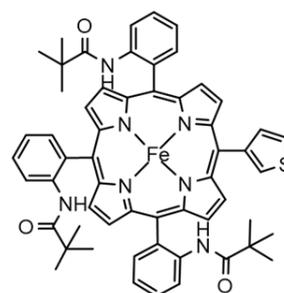


図 1. $FeT_{piv}PP$

2. 実験

4段階の反応を経て $FeT_{piv}PP$ の合成を行った。合成した $FeT_{piv}PP$ を用いて電極を作製し、機能評価を行った。まず、 $FeT_{piv}PP$ をジクロロメタンに溶解し、1-メチルイミダゾールを添加させたモノマー溶液を調製した。このモノマー溶液を用い、電解質を過塩素酸テトラブチルアンモニウム (TBAP) とし、電位掃引範囲 0~2.0 V vs. Ag/Ag⁺、掃引速度 50 mV/s で 23 回電位掃引を行うことで、グラッシーカーボン電極上にポルフィリン重合膜を形成させた。次に、測定溶液をダルベッコリン酸緩衝生理食塩水 (DPBS): キサンチン (XAN) = 99 : 1 溶液とし、 $FeT_{piv}PP$ 修飾電極を用いて 2 極式電気化学セルを組み立てた。XAN とキサンチンオキシダーゼ (XOD) から $O_2^{\cdot -}$ が発生することより、サイクリックボルタンメトリー (CV) のサイクル途中で測定溶液に XOD を添加し、ピークの変化を観察した。このとき、掃引範囲を -0.8~0.8 V、掃引速度を 50 mV/s とした。また、 $O_2^{\cdot -}$ 消去酵素であるスーパーオキシドジスムターゼ (SOD) をあらかじめ測定溶液に添加した系でも同様に測定を行った。さらに、測定溶液を DPBS とし、NO 発生剤である S-ニトロソ-N-アセチル-DL-ペニシラミン (SNAP) を途中添加した系でも同様の測定を行った。

3. 結果および考察

UV-vis、¹H-NMR、ESI-MS により $FeT_{piv}PP$ の合成を確認した。修飾電極について、電解重合中の CV 測定において 1.8 V 付近のチオフェンの酸化ピークが減少したこと、および重合後の微分パルスボルタンメトリー (DPV) 測定において 0.2 V 付近に Fe(II)/Fe(III) の還元由来するピークが観測されたことにより、ポルフィリン重合膜の形成を確認した。 $O_2^{\cdot -}$ の検出実験において、XOD 添加直後の CV で 580 mV 付近にピークが確認された (図 2)。このピークは SOD を添加した系では観測されなかったことから、 $O_2^{\cdot -}$ 由来のピークであると考えられる。また、SNAP の添加前後の CV では -1.2~1.2 V の範囲内で変化は確認できず、NO の配位が抑制されていることが示唆された。

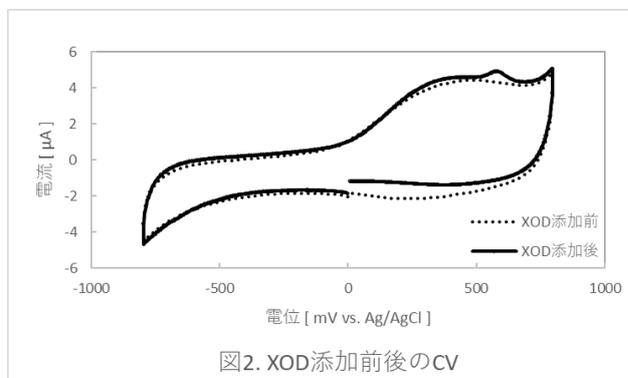


図 2. XOD 添加前後の CV

1N07

唾液ストレスマーカーを計測する化学／バイオセンサ

○大崎 脩仁^{1,2}、荒木 晃子²、金時 卓哉^{1,3}、脇田 慎一^{1,2}、民谷 栄一² (1. 産総研先端フォトバイオ、2. 大阪大学、3. 大阪工業大学)

Chemical and Bio sensor for measurement of salivary stress-markers

Shuto Osaki,^{1,2} Akiko Araki,² Takuya Kintoki,^{1,3} Shin-ichi Wakida,^{1,2} and Eiichi Tamiya,^{1,2} (Photo-Bio OIL, AIST,¹ Osaka Univ.², Osaka Tech.³)

1. 目的

世界保健機構は2030年、うつ病が世界第1位の疾病負荷になると報告している。うつ病は遺伝的脆弱性とストレスによる病因仮説が有力であるため、ストレスの定量化がうつ病の予防に貢献できると考える。そこで、我々はストレスなく採取できる唾液ストレスマーカーに注目し、ストレスの定量化に取り組んでいる¹。唾液試料は個人差やサーカディアンリズム(日内変動)など様々な要因によって構成成分を変化させる欠点を持つ。そのため、実際に唾液からストレスを評価する場合、同一個人において複数のストレスマーカーを経時的に調査する必要があると考える。本発表ではその先駆けとして迅速なタンパク質測定を可能にするGold-linked electrochemical immune assay (GLEIA)法を免疫系ストレスマーカーである唾液中分泌型免疫グロブリン A (sIgA)に用いた例を紹介する。加えて、自律神経系ストレスマーカー候補である唾液硝酸イオンをon-siteにおいて迅速に測定可能なIon-selective field-effect transistors (ISFETs)の高性能化に成功したため紹介する²。

2. 実験

作用極、対極、銀塩化銀参照電極が印刷された丸形カーボン電極 (DEP-EP-N)の作用極上に一次抗体を固定した。本電極の作用極上に金ナノ粒子標識二次抗体と抗原を混ぜ合わせた溶液を1.4 μL滴下し1時間インキュベートした後、電極をリン酸緩衝液 (PBS)で洗浄、エアダスターで緩衝液を吹き飛ばし、0.5 M 塩酸を電極全体に20 μL滴下した。この電極に1.2Vの電圧を40秒間印加し金ナノ粒子をpre-oxidationをテトラクロロ金錯体に酸化した後、Different pulse voltammetry (DPV)により金錯体を還元した。その還元ピーク高さが作用極上に固定された金ナノ粒子の数に比例することを利用して検量線を得た。

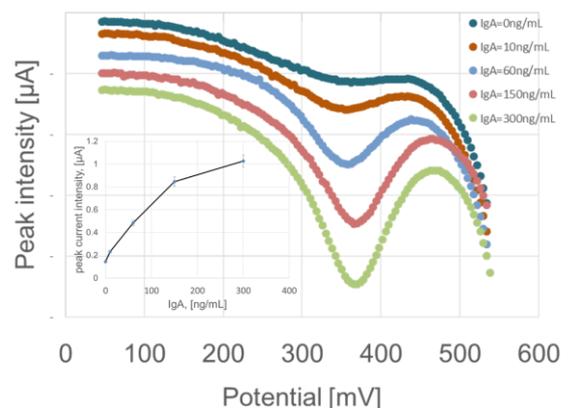
ISFETsはイオン感応物質(銅(I)バソクプロイン錯体硝酸塩 ([Cu(bcp)₂]NO₃)、液膜溶媒(2-ニトロフェニルドデシルエーテル)、膜材料(ポリ塩化ビニル: PVC及びポリウレタン材料: KP-13, Pellethane, P7281-PU)をTHFに溶解した液膜カクテルを市販pH測定用ISFETsのゲート部にキャスト成膜して得た。イオンセンサの基本特性である検量線はインジェクト法により測定した。

3. 結果および考察

図は各濃度のsIgAに対して得られたDPVの結果と還元ピークの検量線である。今回測定した10 ng/mLから300 ng/mLにおいて測定可能であることが分かった。実際の唾液に含まれるsIgA濃度は、文献によりばらつきはあるが0.5-20 μg/mL程度である。そのため100倍程度の唾液試料の希釈が想定される。現在、電解質と糖タンパクに関して唾液濃度を再現した人工唾液を用いて、sIgAの測定を行っているため詳細は当日報告する。

今後の展望としては、実唾液試料への応用やIgA以外の唾液中ストレスマーカー、特に代表的な内分泌系ストレスマーカーである cortisol への展開が期待される。また、今回報告するイオンセンサとバイオセンサを組み合わせたデバイスの開発も期待できる。

- (1) S. Wakida, *Stress Sci. Jpn.*, **30**(4), 276-284 (2016)
- (2) S. Osaki, *et al*, *Sensors*, **19**, 2713 (2019)



図：GLEIA法によるIgAの測定結果と検量線

1N08

フローインジェクション分析法による 改良型フルクトシルペプチド酸化酵素を用いた HbA1c センサーの構築

〇齋藤智美¹, 畑田実香¹, 早出広司², 津川若子¹
(東京農工大¹, Univ. of North Carolina at Chapel Hill²)

Construction of HbA1c sensor with engineered fructosyl peptide oxidase using flow injection analysis.

Satomi Saito,¹ Mika Hatada,¹ Koji Sode,² and Wakako Tsugawa¹
(Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,¹ The Univ. of North Carolina at Chapel Hill²)

1. 目的

ヘモグロビン A1c (HbA1c) は、過去 2-3 ヶ月の平均血糖値を反映するため糖尿病の診断マーカーとして用いられている。酵素法による HbA1c の測定では、フルクトシルペプチド酸化酵素 (FPOx) が用いられるが、FPOx は糖化ペプチドを基質とするため、HbA1c をプロテアーゼによって加水分解する必要があり解析までに煩雑な前処理操作が必要である。そこで、当研究グループでは flow injection analysis (FIA) 分析法を用いることで前処理操作一体型を可能とした電気化学的 HbA1c センサーを構築することを目指している。FPOx を用いる電気化学的センサーでは、酸化酵素反応を利用し基質の酸化に伴い生じる過酸化水素を計測する方法があるが、高い印加電位を必要とするため血中夾雑物質の影響を受ける。また低電位での計測を目指し遊離の電子メディエーターを使用する方法では、多量の廃液が生じるほか、FPOx の酸化的半反応において溶存酸素とメディエーターが競合してしまい正確な測定が難しい。当研究室では電子メディエーターを酵素に直接修飾することで電極への擬似的な直接電子移動を可能としたグルコース脱水素酵素及びそれを用いたグルコースセンサーを報告している¹。2019 年春の大会では、酸素との反応性を減少させた *Phaeosphaeria nodrum* 由来 FPOx (PnFPOx) Asn56Ala 変異体² に対しさらに、FAD 近傍にメディエーターの修飾を可能とする Lys 残基を新たに導入した Lys 変異を加えた二重変異体を構築し本酵素を用いて糖化アミノ酸が計測できることを示している。本発表では FIA 分析法による糖化ペプチドセンサーの構築について報告する。

2. 実験

PnFPOx 二重変異体は His tag を付加した状態で大腸菌を用いて組み換え生産し、精製したものをを用いた。PnFPOx 二重変異体と amine-reactive phenazine ethosulfate (arPES) をインキュベートした後、限外ろ過を行うことで酵素に PES を修飾した。PES 修飾酵素において MTT (3-(4,5-Dimethyl-2-thiazolyl)-2,5-diphenyl-2H-tetrazolium bromide) を電子受容体とする活性測定を行い PES 修飾を確認した。次に、フローセル用の金電極上に Nitrilotriacetic acid self-Assembled Monolayer (NTA-SAM) を形成し、His タグを介して PES 修飾酵素を固定し電極を作製した。100 mM P.P.B. (pH7.0) を流速 0.5 mL/min で送液し、印加電位 0 mV (vs Ag/AgCl) でクロノアンペロメトリー (CA) 測定を行い、Fructosyl-Val (FV) 及び Fructosyl-Val-His (FVH) を逐次注入していき応答電流値を測定した。

3. 結果および考察

PnFPOx 二重変異体は PES を介して MTT を還元するが、MTT を直接電子受容体としない。PES 未修飾酵素では MTT を電子受容体とする活性は見られないが、arPES とインキュベートした酵素において MTT を電子受容体とした活性が観察されたことから PnFPOx 二重変異体に PES が修飾されたことが示唆された。また、FIA 計測の結果、FV 及び FVH の注入に伴い、電流値のピークが見られ、濃度依存的にピーク電流値が上昇していることが確認された。作製したキャリブレーションカーブから FV 濃度 50 μ M から 500 μ M の範囲で直線性が得られたことからこの範囲において測定が可能なセンサーであることが示唆された (Fig)。

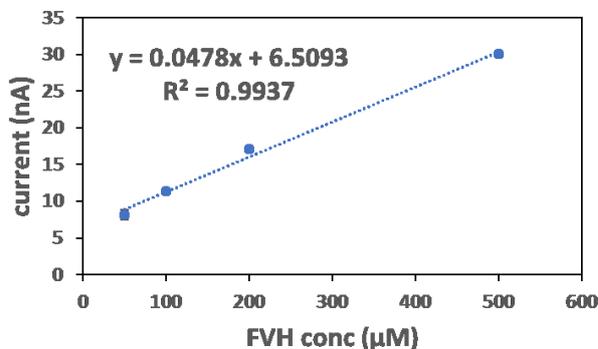


Fig. calibration curve of FIA measurement.

(1) M. Hatada et al., *Bioelectrochemistry*, **121**, (2018).

(2) S. Kim et al., *Biotechnol Lett.* **34**, 3 (2012).

S 4. 生命科学と電気化学

セッション3 (一般講演3)

座長:辻村 清也(筑波大学)

2019年9月5日(木) 11:30 ~ 12:00 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[1N09] 画像解析によるナノ粒子拡散を指標としたDNAセンサの開発

○坂元 博昭¹、一木 啓志¹、松島 雛子¹、童 静²、莊 漢聲²、高村 映一郎¹、末 信一郎¹ (1. 福井大学、2. 台湾国立成功大學)

11:30 ~ 11:45

[1N10] Evaluation of bitterness of drugs by 2D-SPR observation of C6 glioma cell response

○Muhsin Siti Aishah¹、篠原 寛明¹、実 須賀¹ (1. 富山大学五福キャンパス)

11:45 ~ 12:00

1N09

画像解析によるナノ粒子拡散を指標とした DNA センサの開発

○坂元博昭¹, 一木啓志¹, 松島雛子¹, 童 俞静², 莊 漢聲², 高村映一郎¹, 末信一郎¹
(福井大学¹, 国立成功大学(台湾)²)

Detection of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* DNA based on diffusometric of nanoparticle
Hiroaki Sakamoto,¹ Keishi Ichiki,¹ Hinako Matsushima¹, Yu-Jing Torn², Han-Sheng Chuang², Eiichiro Takamura¹, Shin-ichiro Suye¹ (University of Fukui,¹ National Cheng Kung University²)

1. 目的

メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA : Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*)は健常者であれば発症することはほとんどないが、免疫力、体力の低下した患者が感染した場合は重篤な症状を引き起こす可能性がある。しかしながら症状は通常の黄色ブドウ球菌と同じため、判別が困難である。本研究ではプローブ粒子と標的 DNA がハイブリダイゼーションした際に生じる拡散性の変化を画像解析により検出するシステム構築を目的とした(図1)。標的 DNA 濃度が高いほど多くのプローブ粒子が複合体を形成することで大きな複合体となり、これに伴って拡散挙動が小さくなると考えられる。

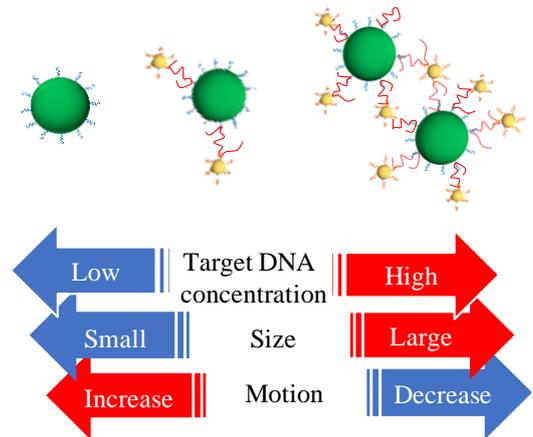


図 1: DNA-ナノ粒子複合体の拡散性変化によるバイオセンシング

2. 実験

MRSA ゲノム配列の内、薬物耐性を示す *mecA* 領域中の 2 箇所と相補的な配列をプローブ(25bp)として、直径 60 nm の金ナノ粒子と直径 200 nm の蛍光粒子表面へそれぞれ修飾した(1)。ハイブリダイゼーションを行った溶液を、スぺーサを備えたスライドガラスとカバーガラスを用いて 120 μm の薄膜状にし、蛍光顕微鏡を用いて膜の中心の層を観察した。20 秒間の 15 fps の動画を 3 回撮影し、拡散挙動を分析した(2)。

3. 結果および考察

標的 DNA の含まれない試料についての拡散率を 100%とした。DNA 濃度の増加と共に拡散が減少していった(図2)。これはプローブ粒子と標的 DNA のハイブリダイゼーションによって複合体を形成し、マクロ分子となることで拡散性が低下したためだと考えられる。また、この拡散率の減少は、検出対象のみで観察され、他の微生物 DNA には起こらなかったことから、選択的な検出ができていることが示唆された。本研究では DNA プローブで修飾した粒子と拡散挙動の解析技術を組み合わせることで、安価で迅速、簡便な DNA の検出ができる新規の DNA センシングシステムの開発を目指した。標的 DNA 濃度の増加に伴って DNA 複合体の拡散挙動は小さくなり、この手法による検出の可能性が示唆された。

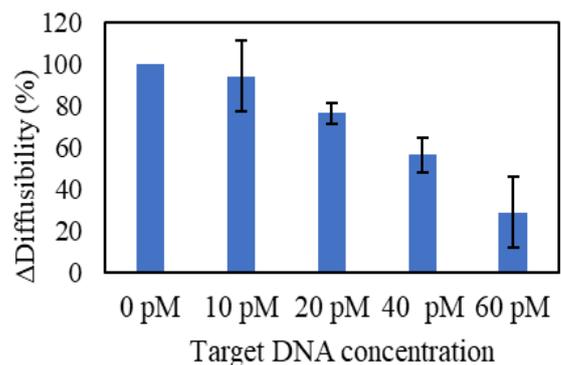


図 2: DNA 濃度変化による DNA-粒子複合体の拡散性変化

参考文献

- (1) Sakamoto *et. al.*, *Biosens and Bioelectronics*, **67**, 419-423 (2015)
(2) Chuang HS *et. at.*, *PLoS ONE* 11(2): e0148864.

1N10

Evaluation of bitterness of drugs by 2D-SPR observation of C6 glioma cell response

S. Aishah, H. Shinohara, M. Suga (Univ. Toyama)

1. Purpose

In our laboratory, two-dimensional Surface Plasmon Resonance (2D-SPR) observation of cell response has been used to sense drugs and evaluate their effect towards cell.

In this study, I aimed to study the application of 2D-SPR observation for the evaluation of bitterness of three drugs, which are quinine, denatonium benzoate and phenylthiocarbamide. Bitter taste receptor (T2R) expressing C6 glioma cell was used to sense bitter drug by 2D-SPR observation of the intracellular signal transduction upon drug stimulation.

2. Experimental Method

A flexi-PERM® attached thin-layered gold chip was used as the culture well for experiments. C6-glioma cells were seeded inside the well and incubated for one night in 5% of CO₂ at 37°C. After 12 hours, the cells were washed with HBSS solution and 240 μL of new HBSS solution was added and placed on the SPR imager stage for observation. The resonance angles were observed from 49°~55° at 0.1° intervals to determine resonance angle (θ_r) and measurement angle (θ_m). Time-course of reflection intensity of cell regions was measured at (θ_m). From the start of measurement, after 1 minute, HBSS was dropped as a control and after 2 minute, drug solution (e.g. Quinine) was added and the measurement was continued for about 15 minute.

3. Results and Discussion

Each bitter drug showed different pattern of reflection intensity increase of each cell regions in 2D-SPR observation upon each drug stimulation. Quinine stimulation caused a gradual increase of reflection intensity whereas Denatonium Benzoate (DB) caused a rapid increase of reflection intensity as shown in Figure 1 (a) and (b) respectively. In addition, intracellular Ca²⁺ imaging of Quinine and DB stimulation also gave different response pattern of intracellular Ca²⁺ changes to each other. However, the response pattern of each drug was similar for the 2D-SPR observation and intracellular Ca²⁺ imaging. Thus, the different pattern of reflection intensity increase showed in the 2D-SPR observation upon drug stimulation may be directly related to the intracellular Ca²⁺ concentration increase. The intracellular Ca²⁺ concentration increase may cause PKC translocation to the cell membrane and lead to the increase in reflection intensity.

Furthermore, another drug, phenylthiocarbamide (PTC) also caused different response pattern in 2D-SPR observation in which the reflection intensity increase is slightly slower compared to DB stimulation. Different response pattern of drugs shown in 2D-SPR observation of C6 glioma cell response may be useful in evaluation of bitterness of drugs.

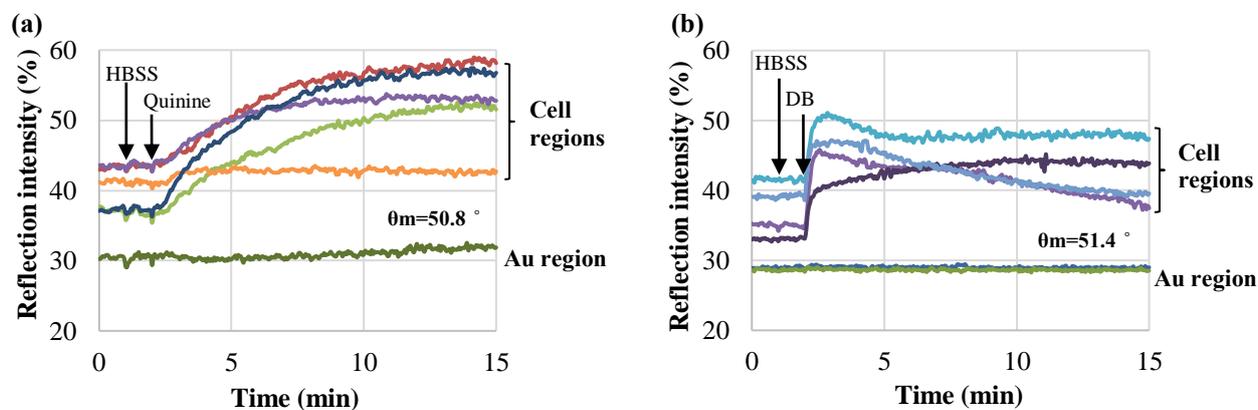


Fig. 1. 2D-SPR observation of C6 glioma cell response upon stimulation with (a) 1 mM quinine and (b) 5 mM denatonium benzoate (DB).

S 4. 生命科学と電気化学

セッション4 (一般講演4)

座長: 齊藤 美佳子(東京農工大学)

2019年9月5日(木) 13:00 ~ 14:00 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[1N11] グルタミン酸イオン放出電気化学デバイスの特性

○中村 文哉¹、渡邊 俊幸¹、加藤 亮¹、服部 敏明¹ (1. 豊橋技術科学大学)

13:00 ~ 13:15

[1N12] カレントクランプ法による神経伝導測定における振動現象の再現

加地 麻衣子¹、北隅 優希¹、加納 健司¹、○白井 理¹ (1. 京都大学大学院)

13:15 ~ 13:30

[1N13] ナノ秒高電界パルス印加によるグリオーマ細胞へのCa²⁺流入と神経突起誘導因子の分泌促進○森 千彩音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)

13:30 ~ 13:45

[1N14] 細胞膜透過性レドックスリン脂質ポリマーを介した細胞内レドックス状態の変調による乳がん細胞の選択的増殖抑制

○金子 真大¹、石川 聖人^{2,3}、石原 一彦¹、中西 周次³ (1. 東京大学、2. 名古屋大学、3. 大阪大学)

13:45 ~ 14:00

1N11

グルタミン酸イオン放出電気化学デバイスの特性

○中村文哉¹, 渡邊俊幸¹, 加藤亮¹, 服部敏明¹ (豊橋技科大¹)

Characteristics of Glutamate Ion Releasing Electrochemical Devices

Fumiya Nakamura,¹ Toshiyuki Watanabe,¹ Ryo Kato,¹ and Toshiaki Hattori¹ (Toyohashi Univ. of Tech.¹)

1. 目的

生体細胞の詳細な動的研究のためには、生体刺激物質を局所に添加することが必要となる。しかし、刺激物質を含む溶液を細胞に滴下する従来の化学刺激法では、細胞への刺激と同時に生じる細胞移動や体積変化が問題となる。そこで我々は、電気化学的に刺激物質のみをイオンの形で放出させることができる化学刺激デバイスの開発を行っている。本研究室では、アセチルコリンイオンなどのカチオンを放出させる電気化学デバイスを開発している¹。そこで本研究では、アニオンであるグルタミン酸イオンを放出させる電気化学デバイスの開発を行った。グルタミン酸イオンは生体内で神経伝達物質として重要な役割を担う物質であるため、グルタミン酸イオン添加による生体細胞の動的研究は有用である。本研究では、2種類の異なるグルタミン酸イオン放出機構を検討し、特性の比較を行った。

2. 実験

1つ目のデバイスはポリグルタミン酸のアルカリ加水分解を利用した放出デバイスである(Fig.1(a))。このデバイスはポリスチレンスルホン酸(PSS)がドーピングされたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)膜上にポリグルタミン酸を透析膜によって保持した構造を持つ。デバイスに負電圧を印加することで PEDOT 膜の正電荷が失われ、PEDOT が外部溶液中から H^+ を吸収する。この現象によってデバイス近傍では OH^- が増加しアルカリ環境下になるため、ポリグルタミン酸が加水分解されてグルタミン酸イオンになり、透析膜を通過して外部へ放出される。

もう一つのデバイスは PEDOT 膜にグルタミン酸イオンを直接アニオンドーピングした放出デバイスである(Fig.1(b))。このデバイスに負電圧を印加することで PEDOT が還元され、電荷均衡を満たすために水溶性のグルタミン酸イオンが外部溶液中に放出される。

作製したデバイスを作用電極、プラチナ線を対極として使用し、作用電極-対極間に電圧を印加することでグルタミン酸イオンを放出させた。デバイスの評価は、サイクリックボルタモグラムおよび酵素吸光光度法によるグルタミン酸の定量分析により行った。

3. 結果および考察

デバイスのサイクリックボルタモグラムより、アルカリ加水分解を利用したデバイスでは-0.5 V 付近、グルタミン酸イオン直接ドーピングデバイスでは 0.6 V 付近に還元ピークが確認された。そこで、それぞれの還元ピーク付近の電圧を印加することでグルタミン酸イオンを放出できると考えた。なお、イオン直接ドーピングデバイスでは静止電位が還元ピークよりも負電位側にあったため、電圧印加なしの閉回路化のみでイオン放出を行うことができると考えた。2種類のデバイスを用いてそれぞれイオン放出を行った後の溶液中のグルタミン酸濃度は、イオン直接ドーピングデバイスよりもアルカリ加水分解を利用したデバイスの方が高いことが確認された。しかし、アルカリ加水分解法では電圧印加に依存しないグルタミン酸イオン放出も確認されたため、細胞刺激への応用を考えると ON-OFF のはっきりしたイオン直接ドーピングデバイスが有用であると考えられる。

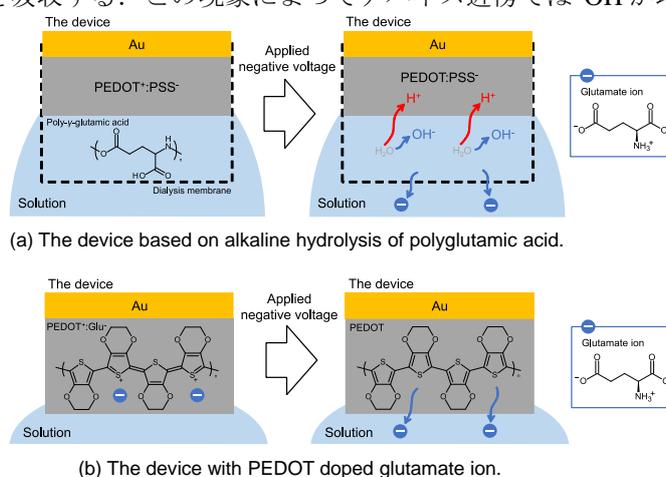


Fig. 1. Mechanisms of glutamate ion releasing devices.

(1) I. Kageyama, R. Kato, K. Sawada, and T. Hattori, *ECS Trans.* **75**, 16 (2016).

1N12

カレントクランプ法による神経伝導測定における振動現象の再現

加地麻衣子、北隅優希、加納健司、○白井 理（京大院農）

Reproduction of Oscillation of the Membrane Potential I the Nerve model Cell System Using a Current-clamped Method

Maiko Kaji, Yuki Kitazumi, Kenji Kano and Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

1. 目的

神経細胞では、主に K^+ チャネルおよび Na^+ チャネルの働きによりシナプスで膜電位変化が発生し、軸索上を膜電位変化が伝播することで神経伝導が生じるとされてきた。平常時は、細胞内外の K^+ 濃度比で膜電位（静止電位）は決まっている。外部刺激を受けて神経伝達物質が放出されると、シナプスに局在している受容体型 Na^+ チャネルが開き、 Na^+ が流入して周囲の膜電位が正側に变化し、軸索上まで膜電位変化が伝わる。軸索上の膜電位が閾値を越えると電位依存性 Na^+ チャネルが開き、細胞内外の Na^+ 濃度比に起因する膜電位（活動電位）に変化する。このようにして軸索上で活動電位を示す部位が広がる。しかし、電位依存性 Na^+ チャネルの開寿命は約 1 ms と短く、続いて遅延型 K^+ チャネルが開くため、膜電位はすぐに静止電位側へ戻るが、一旦静止電位より負側の電位を示す過分極状態が現れる。活動電位がシナプス末端まで伝わると、シナプス小胞が膜融合し、内部の伝達物質が細胞外へ放出される。この繰り返しで神経伝達は説明されてきた。神経伝導における各部位の膜電位と膜電流の関係は Hodgkin-Huxley モデルに基づいたコード理論によって解析されてきた。しかし、測定法自体に電気回路を考える上で深刻な問題を有していることが判明した。

演者らは、各チャネルの機能を模擬した有機液膜型セルを複数個連結した神経モデル系を構築し、各界面電位差、膜電位と電流の関係から活動電位の伝播機構を解明してきた。同法で得られた知見に基づき、シナプスの受容体型 Na^+ チャネル、軸索上での電位依存性 Na^+ チャネルおよび遅延型 K^+ チャネルの働きを Goldman-Hodgkin-Huxley 式に基づいた電流-電位関係曲線で表すことで、神経伝導機構の新規提案を行う。

2. 実験

水相 1 (W1)|有機相 (M)|水相 2 (W2) からなる有機液膜型セルの W1 を細胞外液、M を細胞膜、W2 を細胞内液に見立てて、各セルの水相の K^+ および Na^+ 濃度はそれぞれ静止電位および活動電位を再現するように調製した（それぞれのセルを K^+ チャネルセルおよび Na^+ チャネルセルとした）。各水相に等濃度の Cl^- を入れ、 $Ag|AgCl$ 電極により各セルの W1 同士および W2 同士を短絡させた。1 対の K^+ チャネルセルおよび Na^+ チャネルセルの組み合わせを一つのランビエ絞輪とみなし、複数組を並列に接続した。なお、シナプスでの膜電位変化が軸索上に伝播する現象を模擬し、膜電位変化の発信側と受信側に分けた。発信側には静止電位を示すセル（静止電位セル）および活動電位を示すセル（活動電位セル）を設置し、受信側との接続をスイッチで切り替えた。各セルの膜電位および膜電流を測定し、発信側の膜電位変化および膜電流変化がどのように伝播するか調べた。その際、受信側は複数の静止電位セルを並列に接続したが、静止電位セルの電位に閾値を設定し、リレースイッチで電位依存性チャネルを模擬した活動電位セルと接続した。これにより、隣接する静止電位セルの膜電位が閾値に達すると活動電位セルに接続するようにした。なお、接続時間もタイマーによって設定できるようにした。さらに、細胞内外で生じる電流を固定できる回路系を設置した。

3. 結果および考察

発信側を静止電位セルから活動電位セルに切り替えると、各相で電荷の過不足が無い様に、発信側では Na^+ が W1 から W2 へ、受信側では K^+ が W2 から W1 へ移動して局所的な環電流が生じた。受信側の静止電位セルの膜電位は活動電位側に変化し、閾値に達すると電位依存性 Na^+ チャネルが接続され、さらに伝播が促進される現象（伝播の方向性）が容易に説明できた。さらに、詳細に検討したところ、次のことが判明した。(1) 受容体型 Na^+ チャネルは活動電位がシナプス末端に到達するまでほぼ開孔状態であり、伝播を引き起こす主電源の役割をする。(2) シナプスからの距離に応じて溶液抵抗が大きくなるため、膜電位変化も小さくなる。(3) 軸索上の電位依存性 Na^+ チャネルは末端側へ膜電位変化の伝播を促進するための補助電源の役割をする。(4) 電位依存性 Na^+ チャネルの開孔後も軸索部分の膜電位は静止電位まで戻らない（過分極状態はない）。カレントクランプ法では、電流固定用電極の配置に依存して各部分の膜電位が影響を受けることが判明した。また、定電流印加時には報告例と同様な膜電位の振動現象も観察された。

1N13

ナノ秒高電界パルス印加によるグリオーマ細胞への Ca²⁺流入と神経突起誘導因子の分泌促進

○森 千彩音, 篠原 寛明, 須加 実 (富山大院理工)
Chisato Mori, Hiroaki Shinohara, Minoru Suga (Univ. Toyama)

1. 目的

近年、ナノ秒高電界パルスの印加によって細胞内の Ca²⁺濃度上昇を誘起させる報告が数多くされるようになった。これは、ナノ秒高電界パルスによって細胞膜にナノポアが形成され細胞外から Ca²⁺が流入する、または小胞体から Ca²⁺が放出することによる。細胞内 Ca²⁺はセカンドメッセンジャーとして働き、細胞の増殖、アポトーシス、分化や遺伝子発現といった細胞機能の制御に関わる因子である。当研究室では、これまで、ナノ秒高電界パルスを用いて細胞内の Ca²⁺濃度の一過的な上昇を誘起することで脱顆粒やアポトーシスを制御することを試みてきた。本研究では、細胞機能の1つである遺伝子発現をナノ秒高電界パルスで制御することを目的とした。神経突起伸長を誘導する因子を放出していることで知られるアストロサイトのモデル細胞である C6 ラットグリオーマ細胞にナノ秒高電界パルスを印加することで、細胞内 Ca²⁺濃度を一過的に上昇させ、これらの因子の分泌が促進されるか検討した。

2. 実験

C6 細胞を ITO 電極上に播種し、一晚静置し接着させた。Fluo-4 AM を加えた培地で細胞を 30 分間処理し、この蛍光 Ca²⁺インジケータを細胞内に導入した。電極上の細胞を洗浄後、Hanks Balanced Salt Solution (HBSS) を入れ、上から厚さ 30 μm のスペーサーを挟んで対極となるアルミ平板電極を向かい合わせ、倒立型蛍光顕微鏡のステージにセットした。測定開始 2 分後にナノ秒高電界パルスを印加し、細胞内の Ca²⁺濃度の変化を観察した。また、別にクリーンベンチ内で C6 細胞に同様の方法でナノ秒高電界パルスの印加を行った後、直ちに HBSS を 10% FBS を含む DMEM 培地に置換し、1 日または 2 日間培養した。その後、この C6 細胞の培養上清 (Conditioned Medium: CM) を採取し、神経前駆細胞モデルである PC12 細胞の培地を CM に全交換し、培養 3 日後、6 日後の PC12 細胞の形態を観察した。神経突起が細胞体の 2 倍以上伸長している細胞を分化細胞とみなし、分化率を算出することで神経突起伸長を誘導する因子の C6CM への分泌が促進されているか評価を行った。

3. 結果および考察

ナノ秒高電界パルス印加に伴い、C6 細胞内 Ca²⁺濃度の一過的な上昇が誘起された (図 1)。また、このパルス印加時の C6 細胞内の Ca²⁺濃度の上昇量は、電界強度に依存した。次に C6CM で培養した PC12 細胞の形態観察では、140 ns、43 kV/cm の単パルス印加を行った C6 細胞の CM で培養すると、パルス印加無しの CM に比べて神経突起が伸長している PC12 細胞の数が増え、また、より長く神経突起を伸長させた細胞が観られた。さらに、パルス印加 1 日後の C6CM より、パルス印加 2 日後の C6CM での培養で PC12 細胞の分化率が高かったため、因子の放出は脱顆粒などの速い反応ではなく、遺伝子発現が誘導されたことによるものと考えられた。このことから、ナノ秒高電界パルスによって C6 細胞の神経突起を誘導する因子の遺伝子発現が促進されることが示唆された。今後、これらの因子の分泌がより促進されるパルス印加条件の検討、因子の同定や分泌が促進されるメカニズムの検討を行っていきたいと考えている。

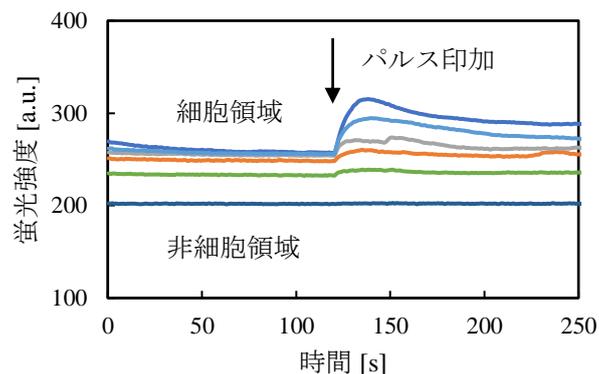


図 1 140 ns、43 kV/cm のパルスを印加した際の細胞内 Ca²⁺濃度の蛍光モニタリング

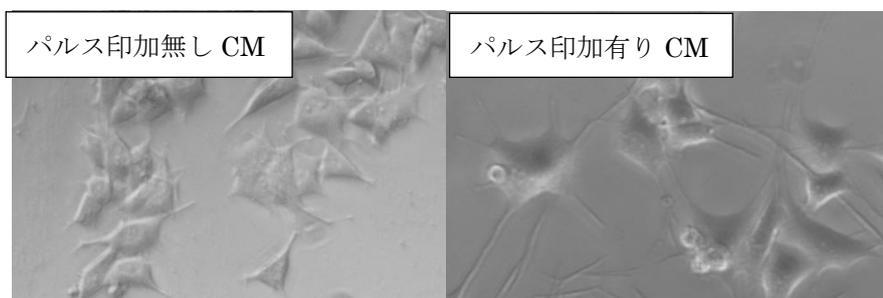


図 2 C6CM で 6 日間培養後の PC12 細胞の形態

1N14

細胞膜透過性レドックスリン脂質ポリマーを介した 細胞内レドックス状態の変調による乳がん細胞の選択的増殖抑制

○金子 真大(D3, kaneko@mpc.t.u-tokyo.ac.jp)¹, 石川 聖人^{2,3}, 石原 一彦¹, 中西 周次³
(東大¹, 名大², 阪大³)

Selective growth suppression of human breast cancer cells via intracellular redox perturbation induced by
trans-membrane redox phospholipid polymers

Masahiro Kaenke,¹ Masahito Ishikawa,^{2,3} Kazuhiko Ishihara,¹ Shuji Nakanishi³
(Univ. of Tokyo,¹ Nagoya Univ.², Osaka Univ.³)

1. 目的

近年、がん細胞の細胞内レドックスバランスの変化に対する脆弱性に着目した抗がん剤の開発が注目を集めている。例えば、がん細胞株に NADH を酸化するイリジウム錯体触媒を添加することで、細胞内での NADH から NAD⁺への酸化及び活性酸素の発生が誘起され、細胞死が誘導される。¹このように、細胞内のレドックスバランスに対して摂動を与える技術は、がん治療分野において重要である。我々はこれまで、リン脂質極性基を有するモノマー、2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC)と酸化還元基を有するモノマーの共重合により、水溶性で細胞膜透過性のレドックスリン脂質ポリマー^{2,3}を開発し、微生物細胞内のレドックスバランスを電気化学的に制御する手法を確立した。本研究では、レドックスリン脂質ポリマーをがん細胞に応用し、細胞内のレドックスバランスを変調させることで、乳がん細胞株の増殖が抑制されるかを検討した。

2. 実験

Poly(MPC-co-vinyl ferrocene (VFc)) (pMFC)、poly(MPC-co-3-(3,5,6-trimethyl-1,4-benzoquinon-2-yl)-propyl methacrylate (BQMA)) (pMQ)、および poly(MPC-co- *n*-butyl methacrylate (BMA)-co-VAQ) (pMBAQ) を 2,2'-azobis(isobutyronitrile) を開始剤とするフリーラジカル重合により合成した (Fig. 1)。がん細胞株として MDA-MB-231 (ヒト乳がん細胞)、正常細胞として NHDF (正常ヒト皮膚線維芽細胞) と MCF 10A (正常ヒト乳腺上皮細胞) を用いた。37 °C、5 % CO₂ のインキュベーターで前培養された細胞に対して、電子輸送ポリマーを種々の濃度で添加し 24 h 後の細胞生存率を Cell Counting Kit-8 溶液を用いて評価した。

3. 結果および考察

pMFC ($E = +0.50$ V vs. SHE)、pMQ ($E = +0.07$ V)、pMBAQ ($E = -0.29$ V) の特性を酸化還元電位を指標とした熱力学的観点から考えると、pMBAQ < pMQ < pMFC の順に細胞内酸化還元種との反応性が大きくなる。一方、pMQ や pMBAQ が有するキノン基は、その還元体と酸素との反応により活性酸素を生じる。還元体の pMQ と pMBAQ を比較すると、酸素との反応性は、より酸化還元電位の低い pMBAQ の方が大きくなると考えられる。

こうしたポリマー特性の相違が細胞に与える影響を検討するため、各ポリマーを NHDF、MCF 10A、

MDA-MB-231 細胞の培地に対してそれぞれ添加し、培養後の細胞生存率を評価した。その結果、pMFC、pMBAQ を添加した場合は、MDA-MB-231 細胞だけでなく、正常細胞の生存率も低下した。pMFC は細胞内酸化還元種との反応性の高さ、pMBAQ は酸素との反応性の高さ起因して、非選択的な増殖抑制が誘引されたことが推測される。一方、pMQ を添加した場合は、がん細胞株 MDA-MB-231 のみ、ポリマー濃度の上昇とともに細胞生存率が低下していく傾向が認められた。以上の結果は、適切な酸化還元ユニットの選定に基づくポリマー分子設計により、乳がん細胞株の選択的増殖抑制が実現可能であることを示している。

(1) Liu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 3941.

(2) Nishio *et al.*, *ChemPhysChem.*, **2013**, 14, 2159.

(3) Kaneko *et al.*, *Bioelectrochemistry*, **2017**, 114, 8.

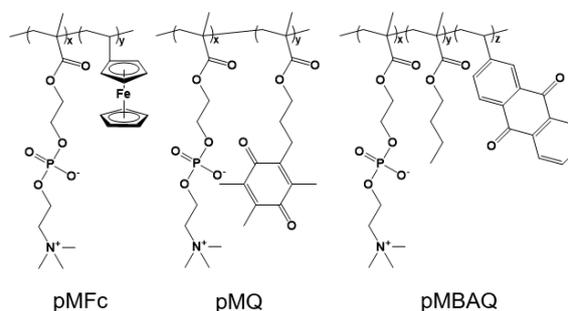


Fig. 1. The chemical structures of redox phospholipid polymers

S4. 生命科学と電気化学

セッション5 (一般講演5)

座長:服部 敏明(豊橋技術科学大学)

2019年9月5日(木) 14:00 ~ 15:00 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[1N15] 正と負の誘電泳動を組み合わせた選択的な捕捉と解放が可能な細胞アレイデバイスの開発○鈴木 雅登¹、波多 美咲¹、安川 智之¹ (1. 兵庫県立大学)

14:00 ~ 14:15

[1N16] 酸化ストレス条件下におけるシアノバクテリアの細胞内レドックス状態○田畑 裕¹、田中 謙也¹、中西 周次^{1,2} (1. 大阪大学・大学院基礎工学研究科、2. 大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター)

14:15 ~ 14:30

[1N17] アドレナリン受容体アゴニスト刺激応答の2 D-SPR観察による心筋分化過程の評価○清水 憩¹、篠原 寛明¹、須賀 実¹ (1. 富山大学)

14:30 ~ 14:45

[1N18] フェムトインジェクションによる標的単一細胞へのエクソソーム定量導入○斉藤 美佳子¹、深谷 美優¹、徳永 成和¹ (1. 東京農工大学)

14:45 ~ 15:00

1N15

正と負の誘電泳動を組み合わせた選択的な捕捉と解放が可能な細胞アレイデバイスの開発

○鈴木雅登, 波多美咲, 安川智之 (兵庫県大院物質理)

Combination of Negative and Positive Dielectrophoresis to Capture Target Cells in a Cell-Based Array or to Retrieve Target Cells from a Cell-Based Array

Masato Suzuki, Misaki Hata, and Tomoyuki Yasukawa (University of Hyogo)

1. 目的

細胞アレイは、高密度に集積化されたマイクロウェルへ細胞を区画化し保持できるため単一細胞の高速な機能評価に利用されている。我々はこれまで嗅覚細胞アレイを作製し、特定の匂い分子に結合する嗅覚細胞を高効率に同定しスクリーニングする技術を確立してきた⁽¹⁾。しかし、細胞アレイから目的細胞の回収にはガラスキャピラリの厳密な制御を必要とし膨大な時間を要している。本研究では細胞に対して非接触に力が作用する誘電泳動(DEP)に着目し、細胞アレイの中から単一細胞の回収が可能な電極デバイスを開発した。

2. 実験

2枚のITOマイクロバンド電極(幅40 μm,ギャップ12 μm,本数12本)を, スペース(厚さ30 μm)を介して組み合わせた。下側のバンド電極上にフォトレジストにより細胞捕捉用のマイクロウェル(直径16 μm, 高さ10 μm)を作製し, そのウェル上面に上側のマイクロバンド電極が直交するように配置させ144(12×12)個の格子点を作製した(Fig. 1)。Calcein-AM(緑)またはCytoRed(赤)で染色したミエローマ細胞をデバイスへ導入し, 交流電圧を印加し細胞に誘電泳動を作用させた。正の誘電泳動(p-DEP)を作用させる場合は3 V_{pp}, 1 MHzの交流電圧を印加し, 負の誘電泳動(n-DEP)の場合は5 V_{pp}, 300 kHzを印加した。

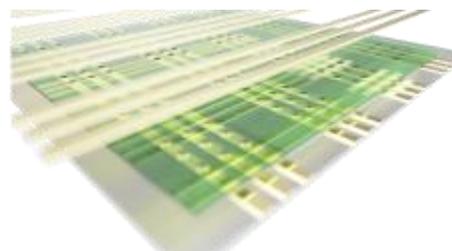


Figure 1. Schematic image of the device for flexible manipulation of cells with p-DEP or n-DEP

3. 結果および考察

ミエローマ細胞へ p-DEP を作用させた結果, 90%以上のウェルで1つのミエローマ細胞の捕捉が確認できた。蛍光観察により, 8つのウェルに Calcein-AM で, 1つのウェルに CytoRed で染色されたミエローマ細胞の捕捉が判明した(Fig. 2A-1)。CytoRed で染色された細胞(3-I in Fig. 2A-1)を標的細胞として, バンド電極3, 電極Iへの印加周波数を300 kHzへ切り替え, それ以外のバンド電極は1 MHzの印加を維持させた(Fig. 2A-2)。その結果, ウェル3-Iにのみ n-DEP が誘起され, CytoRed で染色された細胞のみがウェル外に放出された(Fig. 2A-3)。

次に標的細胞のみを細胞アレイに保持させた。Calcein-AM で染色された細胞と Calcein-AM と CytoRed で二重染色された細胞を混合し, p-DEP を作用させ細胞アレイを構築した(Fig. 2B-1)。ウェル4-Hおよび5-Iにて二重染色された細胞が観察され, 5-Iを標的細胞として, それ以外の細胞に n-DEP を作用させた(Fig. 2B-2)。その結果, 5-Iの細胞には p-DEP が作用しウェルに保持され, それ以外の細胞には負の誘電泳動が作用しウェルから放出された。以上より本電極デバイスによって, 大量の細胞の一括アレイ化, 細胞アレイからの単一細胞の回収という, 相反する操作を簡便で迅速に行えることが明らかになった。

(1) M. Suzuki, N. Yoshimoto, K. Shimono, S. Kuroda, *Sci. Rep.*, **6**, 19934 (2016).

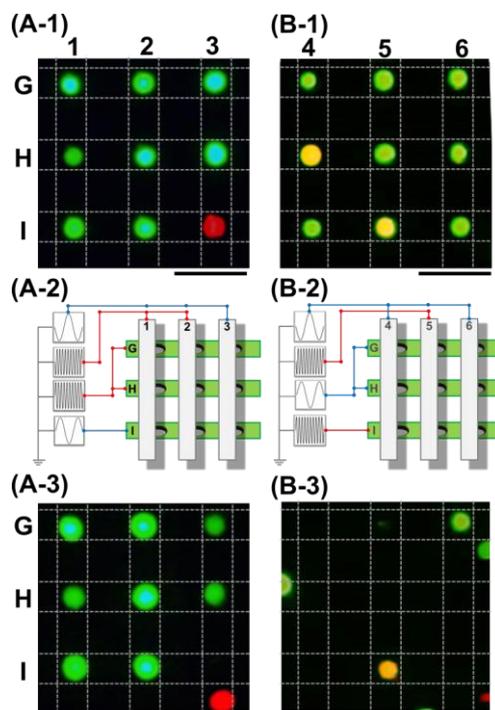


Figure 2. (A) Selective retrieving a target cell from well 3 - I. (B) Maintaining the target single cell into well 5 - I by combine the n-DEP and p-DEP. Bar scale was 100 μm.

1N16

酸化ストレス条件下におけるシアノバクテリアの細胞内レドックス状態

○田畑裕¹, 田中謙也¹, 中西周次¹ (大阪大¹)

Intracellular redox state of cyanobacterial cells under oxidative stress conditions

Hiro Tabata,¹ Kenya Tanaka,¹ and Shuji Nakanishi¹ (Osaka Univ.¹)

1. 目的

酸素発生型光合成生物は、不可避免的に進行する酸素還元反応の生成物である活性酸素 (ROS) の脅威に晒されている。そのため、光合成生物には多種多様な ROS 除去酵素が備わっており、こうした酵素の多くは ROS 消去時に還元力を必要とする。すなわち、ROS の発生と消去の両方に細胞内還元力が消費される。このように、細胞内レドックス状態と ROS の発生/消去の間には深い相関があるが、酸化ストレス下におかれた光合成生物の細胞内レドックス状態に関する定量的知見は限定的である。そこで本研究では、シアノバクテリア *Synechococcus elongatus* PCC 7942 の野生株 (WT 株)、および 1-CysPrx、2-CysPrx が欠損した変異株 (Δ Dp4 株) をモデル微生物とし、高温酸化ストレス条件下におけるプラストキノン (PQ) のレドックス状態を HPLC により比較検討した。

2. 実験

S. elongates PCC7942 細胞内の PQ は既報^[1]を参考に抽出および定量した。より具体的には、高温暴露条件下で液体培養したシアノバクテリア細胞を破砕し、有機成分を抽出した。その有機成分試料、およびそれに還元剤 (NaBH_4) を加えた試料のそれぞれを HPLC で定量分析した。また、高温暴露による ROS ストレス付与の有無は、種々の温度における WT 株と Δ Dp4 株のコロニーカウンティングにより評価した。

3. 結果および考察

図 1 には、WT 株および Δ Dp4 株の 43°C でのコロニーカウンティングの結果を示す。WT 株では、10 時間の高温暴露によっても生育状態は変化しなかったのに対し、 Δ Dp4 株では高温暴露が 10 時間に達した時に生育状態は顕著に劣化し、CFU 値が 1 桁程度低下した。 Δ Dp4 株においては ROS 除去酵素の一部が欠損していることを考慮すると、この生育温度において ROS ストレスが付与されていると判断することができる。

一方、図 2 には HPLC により得られた PQ のレドックス状態を示す。高温暴露しなかった試料 (図中の暴露時間 0 に相当) においては、WT 株と Δ Dp4 株の両方において PQ の約 80% 程度が還元状態にあった。還元状態の比率は暴露時間の増加と共に次第に低下するものの、生育状態 (すなわち CFU 値) に顕著な差が見られない 7 時間までは 70% 以上を維持した。この結果は、ROS ストレス付与下においても、細胞内レドックス状態が恒常性を維持することを示唆している。CFU 値に顕著な違いが見られる 10 時間にまで暴露時間を伸ばした場合には、WT 株では還元状態比が依然として約 70% を維持していたものの、 Δ Dp4 株ではその値が約 55% へと大きく低下した。これは ROS ストレスによる細胞死によって還元力の供給が滞ったためであると考えられる。

[1] J. Kruk, S. Karpinski, *Biochimica et Biophysica Acta*. **1757**, 1669-1675 (2006).

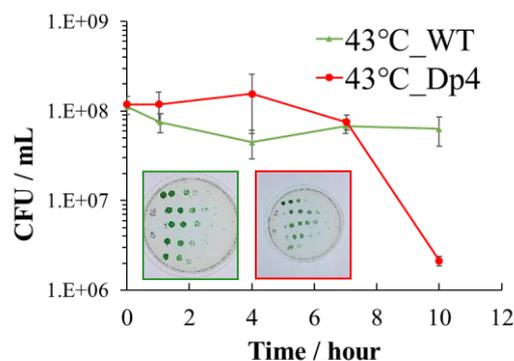


図 1 コロニーカウンティングの結果

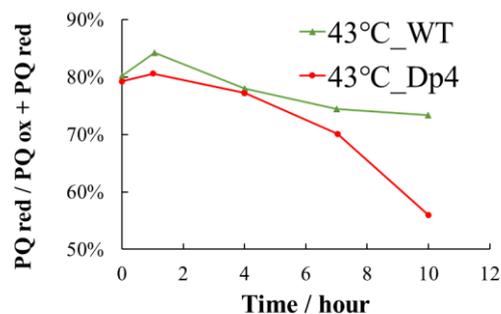


図 2 PQ のレドックス状態

1N17

アドレナリン受容体アゴニスト刺激応答の 2D-SPR 観察による心筋分化過程の評価

○清水 憩, 篠原 寛明, 須賀 実 (富山大院理工)

Kei Shimizu, Hiroaki Shinohara, and Minoru Suga (Univ. Toyama)

1. 目的

マウス胚性腫瘍細胞である P19CL6 細胞は DMSO や 5-Azacitizin によって心筋細胞に分化することがわかっている。私達の先の研究結果において、分化過程の P19CL6 細胞にアドレナリン刺激を行うと分化日数によって個々の細胞領域の SPR 応答に差が観られたことから、2D-SPR 観察は分化評価に有用であることが示唆された。今回の実験では様々な分化日数の P19CL6 細胞を β アドレナリン受容体選択的アゴニストで刺激した際の 2D-SPR 観察を行い、その応答から心筋分化過程の評価を目指した。

2. 実験

(心筋分化法)

未分化の P19CL6 細胞を 2.0×10^6 cell/mL の濃度で 6 ウェルプレートに撒き、4 日目までは 1% DMSO 含有 α -MEM 培地を用いて、5 日目から 14 日目までは $1 \mu\text{M}$ 5-Azacitizin 含有 α -MEM 培地を用い心筋分化誘導を行った。なおこの間、2 日ごとに培地交換を行った。また、心筋分化の確認は心筋トロポニン T(cTnT)の蛍光免疫染色により行った。

(薬物刺激時の細胞応答の 2D-SPR 観察法)

金チップ上にフレキシバームを接着させた細胞培養チャンバー内に心筋分化誘導 4 日目、6 日目、8 日目、あるいは 14 日目の P19CL6 細胞を撒き、一晚インキュベートして接着させた。細胞接着後、培地を HBSS に置換した。この細胞を接着したチップを 2D-SPR 観察装置にセットし、まず、測定角 $49^\circ \sim 55^\circ$ までを 0.1° 間隔で変化させ共鳴角を測定した。その後共鳴角 -0.3° を測定角として反射光強度の経時変化を測定した。測定開始 1 分後にコントロールとして HBSS を添加し、2 分で β アドレナリン受容体選択的アゴニストであるドブタミンを添加した。30 分間 2D-SPR 画像を CCD カメラで観察、録画し解析した。また、別にウェル内で心筋分化させた P19CL6 細胞をアドレナリンやドブタミンで刺激した際の細胞内 Ca^{2+} 濃度のモニタリングは Fluo4-AM を用いて共焦点レーザー走査蛍光顕微鏡により行った。

3. 結果および考察

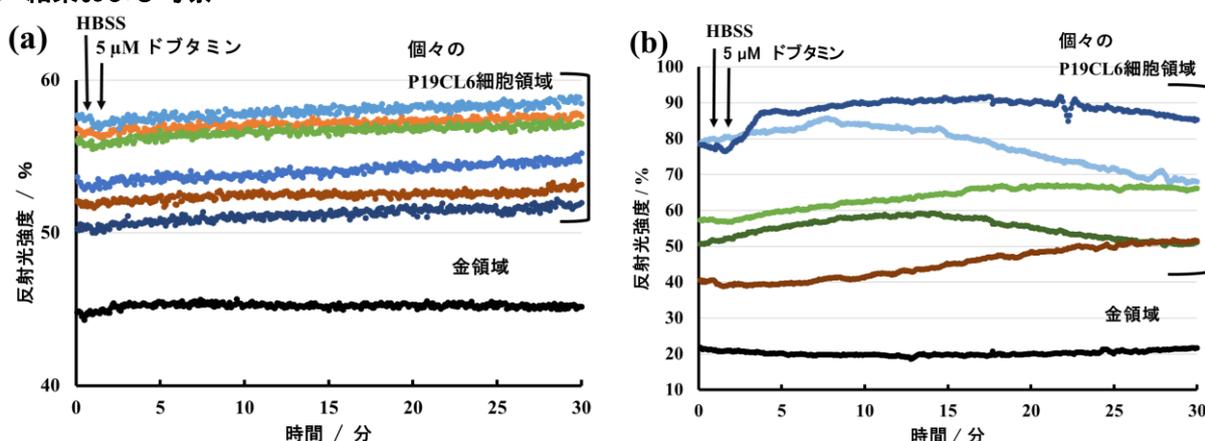


図 1(a)分化開始 6 日目のドブタミン刺激時の SPR 応答 (b)分化開始 14 日目のドブタミン刺激時の SPR 応答

分化開始 4 日目および 6 日目の細胞ではドブタミン刺激を行っても反射光強度の上昇は観察できなかった (図 1(a))。一方、8 日目の細胞ではドブタミン刺激時の反射光強度の上昇が観察できるようになり、14 日目の細胞ではドブタミン刺激時に多くの細胞で 10% 程度の反射光強度の上昇が観察できるようになった。(図 1(b))。このように分化誘導日数によって P19CL6 細胞のドブタミン刺激に対する応答が増強することから、 β アドレナリン受容体の発現の進行が観察できているものと考察でき、心筋細胞の分化過程の評価に有用である可能性が示された。

現在、 α アドレナリン受容体選択的アンタゴニスト存在下でのアドレナリン刺激応答による分化過程の評価についても検討している。

1N18

フェムトインジェクションによる標的単一細胞へのエクソソーム定量導入

○齊藤美佳子, 深谷美優, 岸 亮太, 畠中智寛, 徳永成和 (東京農工大学)

Quantitative introduction of exosomes into target single cells by femtoinjection
 Mikako Saito, Miyu Fukaya, Ryota Kishi, Tomohiro Hatakenaka and Naruwa Tokunaga
 (Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

1. 目的

エクソソームは、あらゆる細胞から分泌するといわれる細胞外小胞の一つである。近年、エクソソームは細胞間の情報伝達を行い、エクソソーム内に含まれる核酸やタンパク質などの様々な分子が、エクソソームを受け取る細胞へエンドサイトーシスなどにより送達されることが明らかになってきた。しかし、エクソソームの合成や分泌のメカニズム、エクソソームの細胞への取り込みの特異性や細胞内での動態および定量性など、不明な点が多い。そこで本研究では、エクソソームを受け取る細胞において、エクソソームの動態解析およびエクソソーム情報と応答の定量的解析を行うためのプラットフォーム開発を目的としている。

2. 実験

マウスメラノーマ細胞を用い、エクソソーム除去培地を加えて 37°C、5%CO₂ 存在下で 5 時間あるいは 48 時間インキュベートした。培養上清を回収し、低速遠心と超遠心法によりエクソソームを単離した。回収したエクソソームは BCA 法により定量し、エクソソームマーカーとして Hsc70 を選び、ウェスタンブロッティングを行った。

3. 結果および考察

単離したエクソソームが、培地由来ではなく細胞から単離されたものであるかを調べるために、エクソソームを除去した培地、細胞から単離したサンプルを用いてウェスタンブロッティングを行った。その結果、Fig. 1 に示すように、血清中にもエクソソームは存在するが、超遠心することで血清由来のエクソソームを除去できることがわかった。また、マウスメラノーマ細胞では、エクソソーム除去培地で 5 時間培養後からエクソソームを分泌していること、48 時間の培養の方がエクソソームの分泌量が多いことがわかった。今後は、この条件でエクソソームを回収し、当研究室で開発した単一細胞操作支援ロボットを用いて、標的単一細胞へ定量的インジェクションを行う予定である。

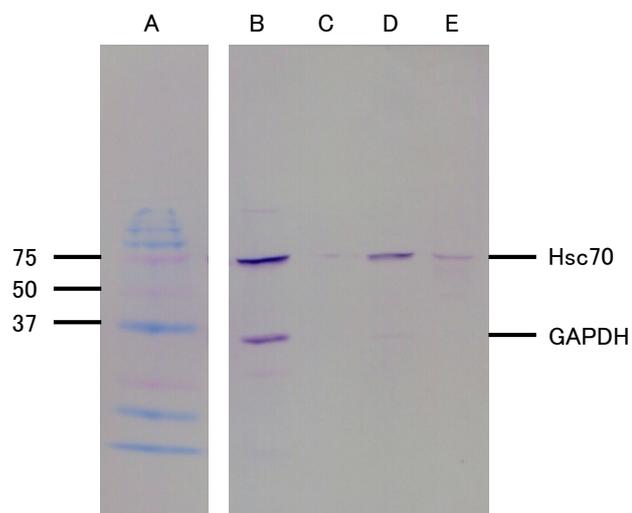


Fig. 1 ウェスタンブロッティングによるエクソソームの確認
 A: マーカー、B: 48 h培養、C: エクソソーム除去培地
 D: 5 h培養、E: 血清

S 4. 生命科学と電気化学

特別企画1（一般講演6）

座長:小池 あゆみ(神奈川工科大学)

2019年9月5日(木) 15:00 ~ 15:15 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[1N19] 「バイオエレクトロニクスの新展開～測る と 使う～」企画趣旨説明

○津川 若子¹ (1. 東京農工大学)

15:00 ~ 15:15

1N19

特別企画「バイオエレクトロニクスの新展開 ～測る と 使う～」企画趣旨説明

○津川 若子（東京農工大）

Discussion on the Special Session
“New research directions on bioelectronics – measurement and utilization –”
Wakako Tsugawa (Tokyo University of Agric. and Technol.)

今回の生物工学研究会主催の特別企画「バイオエレクトロニクスの新展開 ～測る と 使う～」では、バイオエレクトロニクスに関する新しいご研究を積極的に展開されている先生方にご講演いただきます。

企画趣旨説明では、バイオエレクトロニクス研究の動向について紹介し、本企画の趣旨・意義を説明いたします。また、最新のご研究として3名の講師の先生の講演概要について紹介し、ご講演拝聴後の総合討論に向けて本企画のポイントなどを検討したいと考えています。

特別企画講演者

[1N20] 電気活性細菌の電極電位認識機構とその応用 東京薬科大学 高妻 篤史 先生

[1N21] グラフェンデバイスを用いたバイオセンシング 東京農工大学 前橋 兼三 先生

[1N22] 機能性界面の創製とバイオトランジスタへの応用 東京医科歯科大学 宮原 裕二 先生

企画担当者

小池 あゆみ（神奈川工科大）

津川 若子（東京農工大）

S 4. 生命科学と電気化学

特別企画2（招待講演1）

座長:小池 あゆみ(神奈川工科大学)

2019年9月5日(木) 15:15 ~ 15:45 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[1N20] 電気活性細菌の電極電位認識機構とその応用

○高妻 篤史¹ (1. 東京薬科大学)

15:15 ~ 15:45

1N20

電気活性細菌の電極電位認識機構とその応用

○高妻篤史¹, 廣瀬篤弥¹, 渡邊一哉¹ (東京薬科大)Electrode potential sensing by bacteria: fundamentals and applications
Atsushi Kouzuma¹, Atsushi Hirose¹, and Kazuya Watanabe¹ (Tokyo Univ. Pharm. Life Sci.¹)

近年、電極と電子のやり取りが可能な微生物(電気活性細菌; electroactive bacteria; 以下 EAB)が発見され、大きな注目を集めている。EAB はその特異な代謝形態から学術的な興味の対象であるとともに、微生物燃料電池 (EAB によって有機物等の化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置) や、電気制御発酵 (EAB の細胞内酸化還元バランスを電極によって制御し、発酵生産を促進させる手法) 等のバイオ電気化学プロセスへの応用が期待されている¹。これらのプロセスは EAB のエネルギー代謝に基づくものであるため、その代謝活性を適切に制御し、できるだけ高い状態で保つことが重要となる。しかし EAB の生理学的性質には未解明の部分が多く、その電氣的な活性を維持することが難しいことが課題となっている。

我々は EAB の代謝活性と電流生成を制御するための分子生物学基盤を確立することを目的に、モデル EAB である *Shewanella oneidensis* MR-1 株の代謝制御機構に関する研究を行ってきた。そのなかで、我々は MR-1 株が電極の電位を感知し、遺伝子発現と代謝を変化させる能力をもつことを発見した²。この能力を応用すれば、電極を用いて生物の遺伝子発現を制御する手法を開発できる可能性がある。我々はこの手法を電気遺伝学 (electrogenetics) と命名し³、その基盤確立と微生物電気化学プロセスへの応用を目指して研究を行っている。本講演では電気遺伝学の基礎と応用に関する研究を紹介する。

1. *S. oneidensis* の電極電位認識機構の解明

EAB は細胞外の固体電子受容体 (金属酸化物・電極等) を利用できるものの、これらの物質の電位を感知する能力を持つのかどうかは不明であった。そこで我々は電極電位が MR-1 株の代謝挙動と遺伝子発現変化に与える影響を詳細に解析した。その結果、本株は低電位 (0 V vs. SHE) と高電位 (+0.5 V) 時において異なる異化代謝経路を用いること、またその制御に Arc system (内膜キノンの酸化還元状態を認識する制御系) が関与することを明らかにした²。電極電位が変化すると、細胞外電子伝達系を介して内膜キノンの酸化還元バランスが変化する。本研究により、MR-1 株はこの変化を Arc system によって感知し、電位が低い場合にはエネルギー効率 (H⁺/e⁻比) が低い代謝経路 (ギ酸依存経路) を用いるが、電位が高い場合には H⁺/e⁻比が高い経路 (NADH 依存経路) を利用するようになることが示された。これらの結果は EAB が細胞外の電位を認識する能力を持ち、これにより酸化還元環境の変化に柔軟に適応していることを示している。

2. 電気遺伝学の原理と電気制御発酵への応用

MR-1 の電極電位認識機構を応用すれば、電極を用いて EAB の遺伝子発現と代謝活性を制御することが可能になると考えられる。また、この制御システムは Arc system と細胞外電子伝達系を導入しさえすれば、EAB 以外の生物にも適用できると思われる。我々はこの電極による遺伝子発現・代謝制御法を“電気遺伝学 (electrogenetics)”と命名し、その基盤確立に向けた研究を行っている。電気遺伝学では、電極電位認識機構をもつ、あるいはそれを人為的に導入した細胞をポテンショスタットに接続した電極とともに培養する。この時、発現を制御したい遺伝子を Arc 依存性プロモーターの下流に配置しておけば、電極電位によって目的遺伝子の発現を制御することができるようになる。

この手法を電気制御発酵に適用すれば、物質生産効率を大きく高めることができると考えられる。電気制御発酵とは、発酵代謝における酸化還元バランスを電極によって調節し、基質との電子バランスが釣り合わない発酵産物の生成を促すというものであり、これにより通常の発酵法では難しい高還元物質の生産を高効率化できると期待される。この際、目的物質の生産に関与する酸化還元酵素の遺伝子発現を電気遺伝学によって制御すれば、電気制御によって遺伝子発現と物質変換反応を協調的に制御することが可能となる。我々はこのようなシステムの実現に向け、MR-1 株を宿主菌株とした電気制御発酵プロセスの構築を進めている。

(1) A. Hirose, T. Kasai, R. Koga, Y. Suzuki, A. Kouzuma, and K. Watanabe, *Bioresour. Bioprocess* **6**, 10 (2019).

(2) A. Hirose, T. Kasai, M. Aoki, T. Umemura, K. Watanabe, and A. Kouzuma, *Nat. Commun.* **9**, 1083 (2018).

(3) A. Hirose, A. Kouzuma, and K. Watanabe, *Biotechnol. Adv.* doi: 10.1016/j.biotechadv.2019.02.007. (2019).

S 4. 生命科学と電気化学

特別企画3（招待講演2）

座長:津川 若子(東京農工大学)

2019年9月5日(木) 15:45 ~ 16:45 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[1N21] グラフェンデバイスを用いたバイオセンシング

○前橋 兼三¹ (1. 東京農工大学)

15:45 ~ 16:15

[1N22] 機能性界面の創製とバイオトランジスタへの応用

○宮原 裕二¹ (1. 東京医科歯科大学)

16:15 ~ 16:45

1N21

グラフェンデバイスを用いたバイオセンシング

○前橋 兼三, 生田 昂, 坂本 優莉, 高桐 佑貴, 野崎 諒 (農工大)

Biosensing Using Functionalized-Graphene-based Devices
Kenzo Maehashi, Takashi Ikuta, Yuri Sakamoto, Yuki Takagiri, and Ryo Nozaki (TUAT)

近年、健康寿命や環境衛生への関心がますます大きくなっている。健康寿命の向上では血中や呼気に含まれる疾患マーカーの計測により疾患の早期発見が可能になると考えられ、また、環境衛生改善においては環境中の有害物質のその場での検知が不可欠となってきた。

グラフェンは、炭素原子とその結合からなる蜂の巣格子状に配列した六角形格子構造をしている。我々は Fig. 1(a)に示すような単層グラフェンをチャンネルとして用いたデバイスを用いて生体分子等の検出を試みている。Si デバイスと比較すると、このデバイスは大気中、溶液中において保護膜無しに動作可能である。そのため、グラフェンの表面で直接分子の吸着が行われ、かつ、2次元物質であるので、分子の吸着がグラフェンの性質に与える影響は3次元物質に比べて非常に大きいことが予想できる。さらに、移動度が驚くほど高いため、Fig. 1(b)に示すように、微量の分子の相互作用に対しても大きな電流の変化が観測できる。我々は、これまで種々の受容体をグラフェンに修飾することにより、様々な生体分子等を検出してきた⁽¹⁻⁶⁾。

本講演では、グラフェン、バイオセンサーの基本的な説明、および、これまで行ってきた内容を踏まえて最近の研究について紹介する。

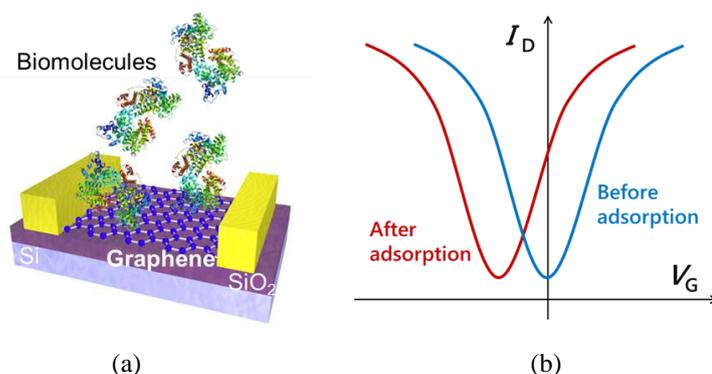


Fig. 1. (a) Graphene-based biosensor and (b) transfer characteristics of the graphene-based device before and after adsorption of biomolecules

- (1) S. Okuda, T. Ono, Y. Kanai, T. Ikuta, M. Shimatani, S. Ogawa, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, *ACS Sensors* 3 (2018) 200.
- (2) Y. Sakamoto, K. Uemura, T. Ikuta, and K. Maehashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 04FP05.
- (3) S. Okamoto, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 06FD08.
- (4) K. Maehashi, Y. Sofue, S. Okamoto, Y. Ohno, K. Inoue and K. Matsumoto, *Sensors and Actuators B* 187 (2013) 45.
- (5) Y. Ohno, K. Maehashi, and K. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 18012.
- (6) T. Ono, T. Oe, Y. Kanai, T. Ikuta, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, Y. Watanabe, S. Nakakita, Y. Suzuki, T. Kawahara, and K. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 030302.

1N22

機能性界面の創製とバイオトランジスタへの応用

○宮原裕二, 松元亮, 合田達郎, 田畑美幸 (東京医科歯科大)

Design and fabrication of functional gate surfaces for bio-transistors

Yuji Miyahara, Akira Matsumoto, Tatsuro Goda, and Miyuki Tabata (Tokyo Medical and Dental Univ.)

1. 目的

著者らの研究グループでは、電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor, FET)を用いた生体分子認識検出デバイス(バイオトランジスタ)の研究を行っており、Fig. 1に示すように遺伝子、糖鎖、脂質、細胞などの解析技術を開発している。

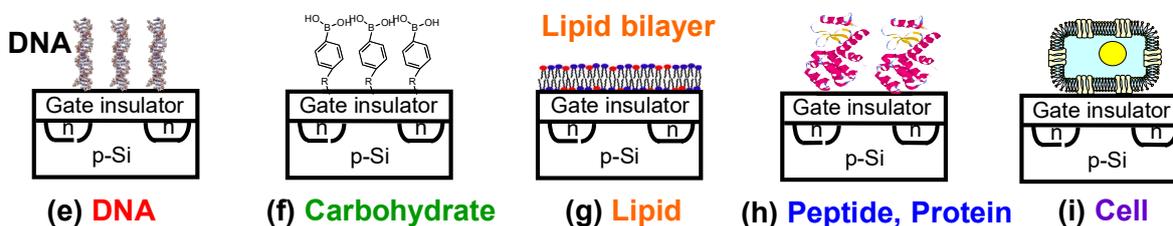


Fig. 1. Various types of bio-transistors

電界効果トランジスタのゲート絶縁膜表面に機能性分子を固定化し、電荷密度変化を伴うような生体分子認識反応をデザインする。ゲート絶縁膜表面で生体分子認識反応の結果誘起される電荷密度変化に応じてシリコン表面の電子密度が変化する。この静電的相互作用を電界効果トランジスタのしきい値電圧変化として検出することができる。信号/雑音比の高い測定を行うためには、取得したい生体分子認識の情報に応じて、ゲート絶縁膜と溶液界面の化学修飾による機能化、表面ナノ構造の制御などにより、生体分子認識反応を電気信号に変換する機構を設計する必要がある。

2. 結果および考察

DNA 解析では、A, G, C, T, 4つの塩基を繰り返し添加してしきい値電圧変化を測定することにより、非標識でDNAシーケンシング(塩基配列解析)を行う技術を開発した⁽¹⁾。このようなトランジスタを用いたDNAシーケンシング技術は既に製品化され、個別化医療への応用が期待されている。DNAのほか、癌細胞表面あるいはインスリン依存型糖尿病患者の赤血球表面で発現量が変化するシアル酸を検出するトランジスタも開発している⁽²⁾。またバイオトランジスタのゲート絶縁膜表面に細胞を設置して細胞膜の電気現象を非侵襲で計測する細胞トランジスタの研究も行っている^(3,4)。バイオトランジスタと卵母細胞を組み合わせ、トランスポーターと基質との相互作用のカイネティクス解析及び多型による基質取り込み能力の違いの検出が可能であることがわかった。様々な膜蛋白質、トランスポーターとの組み合わせを評価した結果、水素イオンの取り込み/放出に伴う細胞近傍のpH変化により応答が得られていることがわかった。さらにゲート絶縁膜上に培養細胞(HepG2)を播種し、アンモニウムイオンを間欠的に細胞膜表面に導入することにより、細胞膜障害性を評価する方法の研究を行っている⁽⁵⁾。これらのデバイスは半導体微細加工技術により製作され、生体分子や細胞機能の電気的あるいは電気化学的計測が可能であり、非標識、反応のモニタリング、カイネティクス解析、超並列解析などを特徴とし、小型化、アレイ化、微細流路との組み合わせ可能などのポテンシャルを有している。

(1) T. Sakata, Y. Miyahara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2225-2228 (2006)(2) A. Matsumoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 12022-12023 (2009)(3) T. Sakata, Y. Miyahara, *Anal. Chem.* 80, 1493-1496 (2008)(4) D. F. Schaffhauser, et al, *PLoS ONE*, 7(7), e39238 (2012)(5) Y. Imaizumi et.al, *Acta Biomater.*, 2017, 50, 502-509

S 4. 生命科学と電気化学

特別企画4（一般講演7）

座長:津川 若子(東京農工大学)

2019年9月5日(木) 16:45 ~ 17:00 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[1N23] 特別企画「バイオエレクトロニクスの新展開 ～測る と 使う～」総合討論

○小池 あゆみ¹ (1. 神奈川工科大学)

16:45 ~ 17:00

1N23

特別企画「バイオエレクトロニクスの新展開 ～測る と 使う～」総合討論

○小池 あゆみ（神奈川工科大）

Discussion on the Special Session
“New research directions on bioelectronics – measurement and utilization –”
Ayumi Koike (Kanagawa Inst. of Tech.)

今回の生物工学研究会主催の特別企画「バイオエレクトロニクスの新展開 ～測る と 使う～」では、バイオエレクトロニクスに関する新しいご研究を積極的に展開されている先生方にご講演いただきます。

総合討論では講師の先生方とともに、バイオエレクトロニクスの現状と将来についての議論を行い、今後の研究展開や新規センサの可能性、社会実装などを含めた産学連携のあり方などについても意見交換をしたいと考えています。

特別企画講演者

[1N20] 電気活性細菌の電極電位認識機構とその応用 東京薬科大学 高妻 篤史 先生

[1N21] グラフェンデバイスを用いたバイオセンシング 東京農工大学 前橋 兼三 先生

[1N22] 機能性界面の創製とバイオトランジスタへの応用 東京医科歯科大学 宮原 裕二 先生

企画担当者

小池 あゆみ（神奈川工科大）

津川 若子（東京農工大）

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

【有機電気化学と材料科学のクロスオーバー】

セッション7 (一般講演4)

座長: 館野 拓之 (産業技術総合研究所)

2019年9月6日(金) 09:30 ~ 10:15 A会場 (Y-31)

主催: 有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー (接点) を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[2A01] ゲル電解質を有する2電極式白色エレクトロクロミックスマートウィンドウの作製と物性○ 畠山 真啓¹、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学大学院)

09:30 ~ 09:45

[2A02] 金属フリー金属調光沢ポリマーブレンド塗料・塗膜の作製と物性○ 田村 理人¹、宮本 克真、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学)

09:45 ~ 10:00

[2A03] 酸化チタン/導電性ポリマー接合を用いた光化学的空中窒素固定反応の機構論的検討○ 加藤 雄大¹、鮎田 喜介、塚田 学¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学大学院)

10:00 ~ 10:15

2A01

ゲル電解質を有する 2 電極式白色エレクトロクロミックスマートウインドウの 作製と物性

○ 畠山 真啓, 塚田 学, 星野 勝義 (千葉大院工)

Preparation and properties of Two-Electrode Electrochromic Smart Window with Gel Electrolyte

Masahiro Hatakeyama, Satoru Tsukada, Katsuyoshi Hoshino (Chiba Univ.)

1. 目的

エレクトロクロミック方式のスマートウインドウ (ECSW) は、電気化学的な酸化還元によって透明状態と着色状態を作りだし、電子的な調光を実現する窓材である。近年実用化に至った ECSW は着色状態が青色であり太陽光を吸収するため、吸収エネルギーを熱として放出してしまう。一方、当研究室では、電解液に臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) および臭化テトラブチルホスホニウム (TBPB) を用いた水溶液系で電気化学的に酸化還元を行うと、可逆的な白い着色反応が起きることを見出した¹⁾。この反応を用いれば上記の熱放出の問題を解決できることが期待されるが、液体電解質の利用は常に液漏れの問題を伴う。そこで本研究では、ゲル状の電解質を利用し、その着色消色挙動を検討した。

2. 実験

TBAB 及び支持電解質である臭化リチウム (LiBr) が溶解した水溶液にポリアクリルアミド (PAAm) を加えることでゲル状の電解質を調製した。なお、TBAB および LiBr の濃度がそれぞれ 0.4 M および 0.5 M となるように混合した。電解質をセルの内部に注入し、サイクリックボルタンメトリー (CV) およびクロノクーロメトリー (CC) によりエレクトロクロミック特性を検討した。また、CV 及び CC と同時に紫外可視吸光度測定を行い、着色消色効率と応答時間の検討を行った。TBPB についても同様の検討を行った。これらの測定は 2 枚の ITO 基板をクリップで固定した 2 電極システムを利用して実施した。

3. 結果および考察

TBAB、LiBr および PAAm を溶解したゲル電解質系での繰り返し CV 測定を行ったところ、可逆な白い着色消色反応が観察された (Fig.1)。サイクリックボルタンモグラムを示す。この着色消色反応は式 1~3 を用いて説明することができる。すなわち、正方向への電位掃引により、1.6 V 近傍において Br⁻ の電極酸化反応によって Br₂ が生成し (式 1)、Br₂ は電解液中の Br⁻ と結合して三臭素イオン Br₃⁻ へ物質変換される (式 2)。Br₃⁻ は TBA⁺ と結合し、疎水性の塩 TBA⁺Br₃⁻ の生成に至る (式 3)。生成した TBA⁺Br₃⁻ は ITO 電極上に堆積することで系が白色となる、消色反応ではこの逆反応が進行する。Fig. 1 で観察された酸化電流および還元電流は水溶液系と比べ定常状態になるまでに時間を要したが、これはゲル電解質の導入によって式 3 に関与する化学種の電極への拡散に時間を要するためである。つまり、TBA⁺Br₃⁻ の核生成が電解プロセスの初期では効率よく進行しないが、電解を繰り返すごとに関与する化学種が電極近傍に濃縮され十分な核生成に至るためであると考えている。

参考文献

- 1) K. Hoshino, M. Ando, Y. Oikawa, M. Okuma, K. Murashiro, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **137**, 15-25 (2015).

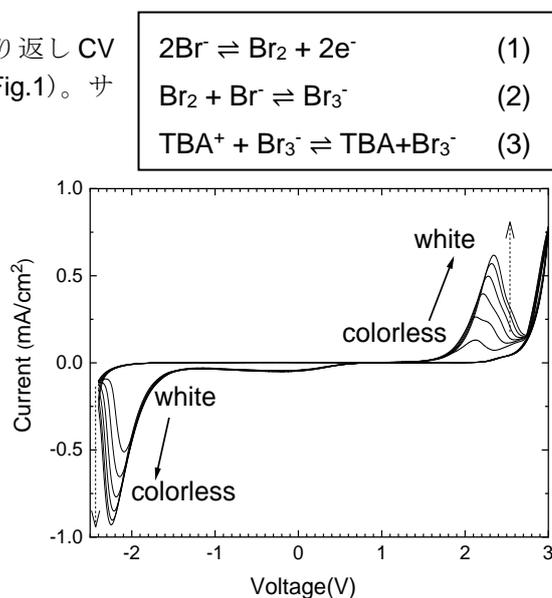


Fig. 1 Repeated cyclic voltammograms of a TBAB(0.4 M)/LiBr(0.5 M)/PAAm hydrogel system at an ITO electrode. Sweep rate: 20 mV/s.

2A02

金属フリー金属調光沢ポリマーブレンド塗料・塗膜の作製と物性

○田村理人, 宮本克真, 塚田学, 星野勝義 (千葉大院工)

Preparation and characterization of metal-like lustrous polymer blends
Rihito Tamura, Katsuma Miyamoto, Satoru Tsukada, and Katsuyoshi Hoshino (Chiba Univ.,)

1. 目的

金属調光沢色、特に金色は、社会、文化、宗教的に深く根付いた特別な色であり、高級感の象徴として建造物や装飾品などに利用されている。既存の金色調光沢塗料は、黄色などの展色剤の中に、光沢を発現させるためのフレーク状の金属粉末を分散させている。そのため、金属と塗料樹脂の比重の差による沈殿、それに伴う色ずれや光沢感の変化、さらに塗料・塗膜が重いなどの問題点を抱えている。そこで、金属を用いずに金色調光沢色を発現させる学術的な試みが行われている。しかし最近まで、可溶性があって塗布液を作製することができ、かつそれを塗布することによって安定な金色調光沢膜を形成する材料の報告はなかった。

このような背景の中、我々のグループは、3-メトキシチオフェン (3MeOT) の電解重合^{1,2}および化学酸化重合^{3,4}によって得られる導電性ポリマーが金色調光沢を発現することを発見した。化学酸化重合によって得られたオリゴマーは有機溶媒に可溶であり、塗布することで鮮やかな金色調の光沢色を発現する。この材料は、上述の金色調塗料の持つ問題点を解決できると考えられ、種々の用途への展開が期待される。しかしながら、この塗布膜は機械的強度が低く、実用化への足かせとなっている。そこで、機械的強度向上に向けて、化学酸化重合により得た 3MeOT オリゴマーと汎用透明樹脂を混合してポリマーブレンドを形成し、その塗布膜の機械的強度、光沢特性、色相および電気化学的特性についての物性を測定したので、その結果について報告する。

2. 実験

3MeOT および過塩素酸第二鉄を溶解させたアセトニトリル溶液をそれぞれ調整し、窒素雰囲気下で混合することでオリゴマーを合成した。ポリエステル(PES)と得られた 3MeOT オリゴマーを質量比 1:1 (a), 4:1 (b), および 8:1(c)で混合した塗布液を、ガラス基板の上にキャスト後、80 °Cで温風乾燥することにより塗布膜を得た。塗布膜物性は、正反射スペクトル測定、エリプソメトリーによる光学測定、薄膜 X 線回折測定、抵抗率測定および鉛筆硬度試験により評価した。

3. 結果および考察

上記で得られたポリマーブレンド膜(a)~(c)と PES を含有しない単体膜(d)の観察像を Fig. 1 に示す。PES を混合しても金色調光沢を発現した。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。さらに、塗布膜(a)~(d)および比較対照として作製した金蒸着膜の正反射スペクトルを Fig. 2 に示す。ポリマーブレンド膜の正反射スペクトル a~c の形状は、単独膜 d および金蒸着膜 e のスペクトルの概形と類似しており金色調の光沢を発現していることがわかる。さらにポリマーブレンド膜の電気伝導度は、 10^{-4} ~ 10^{-3} 程度を示した。その他の膜物性については当日報告する。

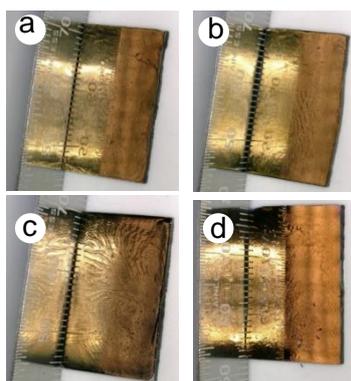


Fig. 1 Photographs of polymer blend films (a-c) and a 3MeOT oligomer single film (d).

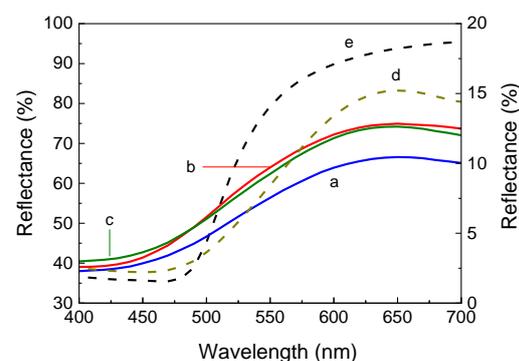


Fig. 2 Specular reflection spectra of polymer blend films (a-c). Spectra d and e correspond to a 3MeOT oligomer single film and a vacuum evaporated gold film,

- (1) T. Tokuda, H. Hoshino *Polyme J.*, **48**, 1141-1149 (2016).
- (2) D. Takamura, K. Hoshino, *Chem. Lett.*, **47**, 540-543 (2018).
- (3) R. Tagawa, H. Masu, T. Itoh, K. Hoshino, *RSC Adv.*, **4**, 24053-24058 (2014).
- (4) Y. Takashina, T. Mitogawa, K. Saito, K. Hoshino, *Langmuir*, **34**, 3049-3057 (2018).

2A03

酸化チタン/導電性ポリマー接合を用いた光化学的空中窒素固定反応の機構論的検討

○加藤 雄大, 鮎田 喜介, 塚田 学, 星野 勝義 (千葉大院工)

Mechanistic study on photochemical nitrogen fixation using conducting polymer/ titanium oxide junctions
Yuta Kato, Kisque Funada, Satoru Tsukada, and Katsuyoshi Hoshino (Chiba Univ.)

1. 目的

現在、人工窒素固定法として主に用いられている Haber-Bosch 法は、窒素と水素を 500 °C・300 気圧下で反応させるものである。高温・高圧の条件を必要とするため化石燃料を大量に用いるエネルギー消費型のプロセスである。したがって、より温和な条件下での窒素固定の達成が、科学上大きな課題となっている。¹⁻³⁾ このような背景の下、我々のグループは酸化チタン上に導電性ポリマー層を堆積させた接合素子に光を照射すると、空気中の窒素がアンモニア及びアンモニウム塩の結晶として固定されることを見出している^{4,5)}。しかし、本手法では得られる窒素固定化物の収量が低いこと、また反応機構が不明なために収率増加の手立てがないことといった課題が残されている。

そこで本研究では、反応機構の解明を目指した検討を行うこととした。具体的には、湿度が本窒素固定反応に与える影響、および光照射により接合界面に発生する種々の活性種を捕捉する実験を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験

酸化チタン膜は、チタン板の陽極酸化により作製し、導電性ポリマーは Poly(3-methoxythiophene) (以下 P3MeOT)を用い、酸化チタン膜上へ滴下することでキャスト膜を調製した。作製した接合材料に白色光照射(260 W/m²)を行った。このときの湿度を変えることで湿度が与える影響についての検討を行い、露光後、インドナフトール法を用いて固定化物である NH₄⁺および NH₃ の定量分析を行った。

3. 結果および考察

相対湿度と窒素固定量の関係を Fig. 1 に示す。湿度が高くなるほど窒素固定量が増加していること、低湿度では窒素固定量が著しく減少していることから、本窒素固定反応には水が必要不可欠であることが示唆された。

次に種々の捕捉剤を添加した際の窒素固定収量に及ぼす影響について調べた。アスコルビン酸を導電性ポリマー層に添加し露光を行った。アスコルビン酸はホールスカベンジャーとして知られ、自身はホールを受容してデヒドロアスコルビン酸となる。露光実験の結果、窒素固定反応がほとんど進行しないことがわかった。これは本反応においては、光生成ホールが重要な役割をしていることを示している。電子捕捉剤として知られるビオロゲン化合物(1,1'-ジドデシル-4,4'-ビピリジニウムジプロマイド)を添加し露光を行ったところ、露光実験の結果、窒素固定量が減少した。さらに酸化チタンの露光生成物として知られる活性種である・OH(ヒドロキシルラジカル)および O₂・(スーパーオキシドアニオンラジカル)を捕捉する、テレフタル酸およびベンズキノンを追加し露光を行ったところ、窒素固定収量にほとんど変化がなかった。つまり、・OH と O₂・は本反応には関与していないことが判明した。以上のことから、本反応においては光生成したホールと電子が密接に関与していることが判明した。

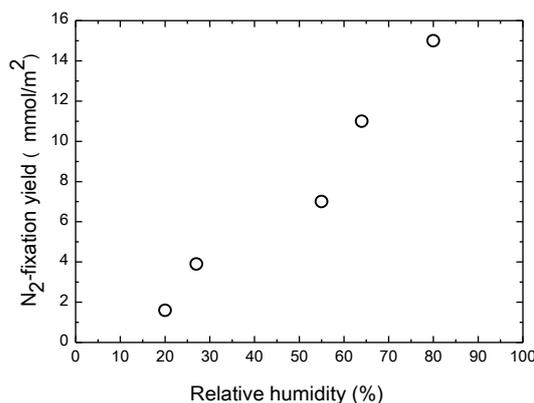


Fig.1 Relationship between N₂-fixation yield and relative humidity under air.

- 1) 大谷文章, イラスト・図解 光触媒のしくみが分かる本, 技術評論社 (2003).
- 2) 藤島昭, 本多健一, 菊池真一, 工業化学雑誌, **72**, 108 (1969).
- 3) 橋本和仁, 藤嶋昭, 酸化チタン光触媒のすべて—抗菌・防汚・空気浄化のために—, シーエムシー (1998).
- 4) K. Hoshino, M. Inui, T. Kitamura and H. Kokado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2509 (2000).
- 5) K. Hoshino, R. Kuchii, T. Ogawa, *Appl. Catal. B: Env.*, **79**, 81 (2008).

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション8 (招待講演2)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

2019年9月6日(金) 10:15 ~ 10:45 A会場 (Y-31)

主催: 有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー (接点) を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[2A04] バイポーラ電解重合による導電性高分子材料の異方成長

○稲木 信介^{1,2} (1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ)

10:15 ~ 10:45

2A04

バイポーラ電解重合による導電性高分子材料の異方成長

○稲木信介^{1,2} (東工大¹, JST さきがけ²)Anisotropic Growth of Conducting Polymer Materials by Bipolar Electropolymerization
Shinsuke Inagi,^{1,2} (Tokyo Tech,¹ JST PRESTO²)

電解重合法は、有機化合物の電極電子移動により生じる活性種が重合開始剤として働く、あるいはそれ自体が重合することにより高分子を与える有機電解反応の一種である。特に芳香族モノマーを電解酸化することにより得られる高分子は、主鎖に沿って共役が拡張した構造を有する、いわゆる導電性高分子である。モノマーを化学的に酸化することによっても同様の生成物が得られるが、一般に溶媒に不溶な塊状のポリマーが得られることから、その後の成型加工は困難である。これに対し、電解重合法では陽極表面に均一な膜厚で導電性高分子薄膜を簡便に得ることができるため(図1a)、非常に汎用性が高く、エレクトロニクスやセンシング分野など幅広く応用されている。

近年、金属やカーボンなどの導電体をバイポーラ電極(BPE)として駆動させ、導電体上においてサイト選択的に電解重合を行うことにより、導電性高分子を析出させるバイポーラ電解重合法が開発された。例えば図1bのようにバイポーラ電極を配置することにより、バイポーラ電極片末端に選択的に導電性高分子を析出させることができる。さらに、交流電圧を印加する交流バイポーラ電解重合法を用いるとバイポーラ電極両端から導電性高分子が駆動電極方向に成長することも見出されている(図1c)¹。本発表では、従来法とは異なる反応場を提供する次世代型電解重合法としてのバイポーラ電解重合法について解説し、種々の機能材料創製について最近の動向を紹介する(図2)²⁻⁴。

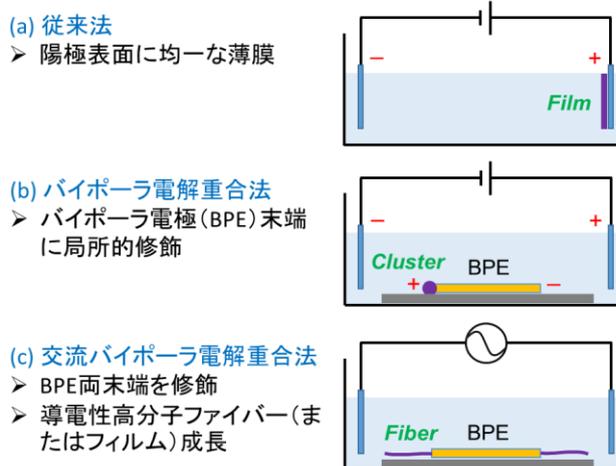


図1. 電解重合法の進歩

文献

- (1) S. Inagi, *Polym. J.* in press.
- (2) Y. Koizumi, M. Ohira, N. Shida, H. Nishiyama, I. Tomita, and S. Inagi, *Nat. Commun.* **7**, 10404 (2016).
- (3) M. Ohira, Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, and S. Inagi, *Polym. J.* **49**, 163 (2017).
- (4) T. Watanabe, M. Ohira, Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, and S. Inagi, *ACS Macro Lett.* **7**, 551 (2018).
- (5) Y. Koizumi, M. Ohira, T. Watanabe, H. Nishiyama, I. Tomita, and S. Inagi, *Langmuir* **34**, 7598 (2018).

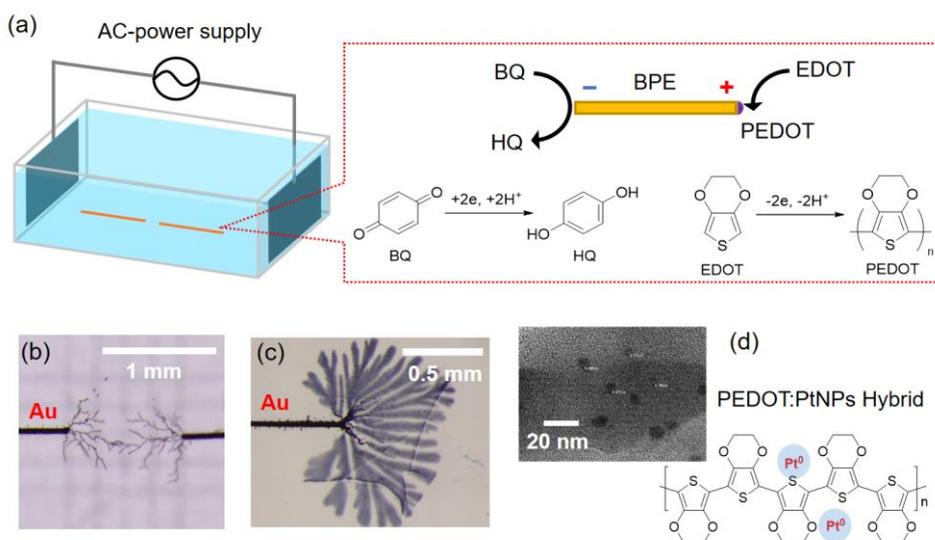


図2. (a) 交流バイポーラ電解重合, (b) PEDOT ファイバーの光学顕微鏡像, (c) PEDOT 薄膜の光学顕微鏡像, (d) PEDOT:白金ナノ粒子複合体の TEM 像。

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション9 (一般講演5)

座長:星野 勝義(千葉大学)

2019年9月6日(金) 11:00 ~ 11:30 A会場 (Y-31)

主催:有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー (接点) を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[2A05] 白金酸化物アノードによるプロピレン部分酸化反応

○星野 良輔¹、片岡 賢志¹、井口 翔之¹、山中 一郎¹ (1. 東京工業大学)

11:00 ~ 11:15

[2A06] 金属酸化物触媒を用いたシクロヘキサンの電解酸化

○館野 拓之¹、三石 雄悟¹、佐山 和弘¹ (1. 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

2A05

白金酸化物アノードによるプロピレン部分酸化反応

○星野良輔¹, 片岡賢志¹, 井口翔之¹, 山中一郎¹ (東京工業大学¹)Electrocatalytic partial oxidation of propylene using PtO₂-based anodes
Ryosuke Hoshino,¹ Masashi Kataoka,¹ Shoji Iguchi,¹ Ichiro Yamanaka¹ (Tokyo Institute of Technology¹)

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シド法などの環境負荷が大きい多段階プロセスで製造されている. 環境負荷が小さく高効率で PO を合成可能なプロピレン直接酸化法の開発が望まれている.

我々は既に, 白金酸化物アノードを用いた SPE 電解法が, 新規 PO 合成法として有効であることを報告している¹. カソード室の水が Nafion[®]膜に浸み込みアノードで酸化され, アノードに生じた活性種によりプロピレンが酸化されると考えている. 本研究では, 還元処理により酸化数を変化させた PtO₂ を触媒としてプロピレン電解酸化を行い, Pt の酸化数が PO 生成活性に及ぼす影響について詳細に検討した.

2. 実験

アノード触媒は, ヒドラジン n 当量 (1 当量は PtO₂ を Pt⁰ へ還元する量に相当) を含む水溶液中で市販の PtO₂ を還元処理して調製した (以下 PtO_x (nN₂H₄) 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 cm²) 上に設置し, Nafion 液/アセトン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 H₂PtCl₆ · 6H₂O 水溶液, 及び XC72 を添加し蒸発乾固した後, 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 cm²) 上に設置し Nafion 液/アセトン塗布してカソードとした. PtO_x (nN₂H₄) 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, アノード室にジクロロメタン 30 mL, カソード室にイオン交換水 20 mL を入れ, アノード室にはプロピレンガスを 5 mL min⁻¹ で流通させた. セル温度 298 K, 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 により分析した.

PtO₂ 及び PtO_x (nN₂H₄) の Pt 4f X 線光電子分光スペクトルは, X 線光電子分光装置 (JPS-9010MC, JEOL) を用いて, 単色化 Al Kα (12 kV, 25 mA) を線源として測定した.

3. 結果および考察

PtO₂ 及び PtO_x (nN₂H₄, n : 0.1, 0.3, 0.5, 1.0) をアノードに用いて +1.6 V (SHE) で定電位電解を行った. 生成物は PO, アセトン, CO₂, O₂ である. Fig. 1a に PO, アセトンの収量 (Yield) 及び, XPS スペクトルの波形分離により算出した Pt²⁺/Pt⁴⁺比を, Fig. 1b に各生成物の電流効率 (FE) を示す. PtO₂ 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. PtO_x (nN₂H₄) アノードを用いると PO 生成活性が増加し, 最も高活性な PtO_x (0.5N₂H₄) では, PO 収量は 39.1 μmol であった. また, PtO_x (1.0N₂H₄) アノードでは FE (PO) が大きく低下した. 各試料の XPS から, N₂H₄ 当量を増加させると Pt²⁺/Pt⁴⁺比が増加し, 0.5N₂H₄ までは, PO 収量と Pt²⁺/Pt⁴⁺比の間に相関があった. 言い換えれば, PtO_x 表面の Pt²⁺及び Pt⁴⁺のバランスが PO 生成活性を決定していることが分かった.

発表では, Pt²⁺の形成とプロピレン電解酸化活性との関係について議論する.

本研究は CREST 「革新的反応」JPMJCR18R1 の成果である.

(1) 星野, 片岡, 橋本, 小堀, 佐藤, 山中, 2018 年電気化学秋季大会, 1A03 (2018).

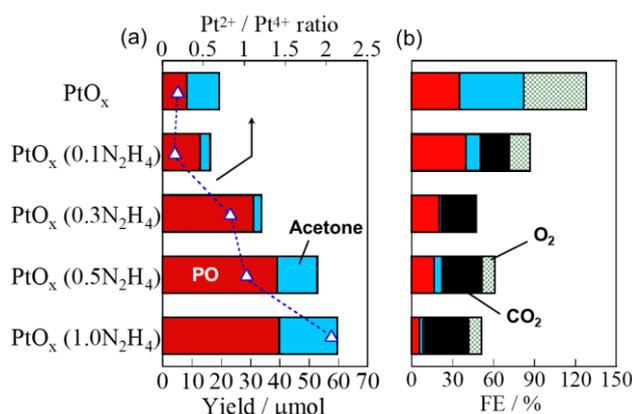


Fig. 1. Effect of N₂H₄ reduction of PtO₂ anode catalysts on the potentiostatic oxidation of propylene, (a) products yield and XPS information, (b) faradic efficiency. Anode pot. = +1.6 V vs. SHE, T = 298 K, p(C₃H₆) = 1.0 atm

2A06

金属酸化物触媒を用いたシクロヘキサンの電解酸化

○館野拓之, 三石雄悟, 佐山和弘 (産総研)

Electrochemical Oxidation of Cyclohexane Using Metal Oxide Electrocatalysts
Hiroyuki Tateno, Yugo Miseki, and Kazuhiro Sayama (AIST)

1. 目的

不活性な飽和炭化水素の酸化による C-H 結合の活性化は、有機合成反応における最も難度の高い反応の一つであるとともに、重要な課題である。電解酸化法はこれを達成することのできる資質を十分に有しているが、一般には溶媒や支持電解質の酸化が競合するために、選択的にこれらの飽和炭化水素を酸化することは困難である。このような反応を選択的に達成することのできる電極触媒を見出すことが出来れば、有機電気化学にとって大きなブレイクスルーとなりえる。我々は、ナイロン繊維製造の重要な工程の一つである、シクロヘキサンの酸化によるシクロヘキサノール及びシクロヘキサノン (KA オイル) 合成をモデル反応 (図 1) とし、電極触媒の探索を行った。その結果、FTO 電極に代表される金属酸化物がシクロヘキサンの酸化における優れた電極触媒として働くことを見出し、これにより KA オイルを高効率的に合成することに成功した。

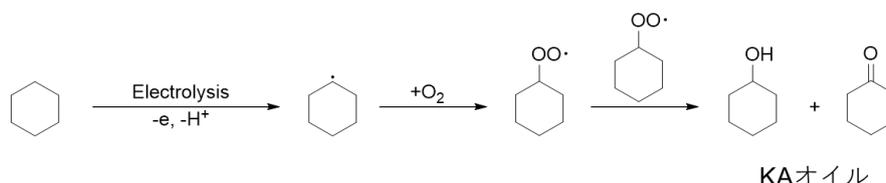


図 1. 想定されるシクロヘキサンの電解酸化による KA オイル合成の反応機構

2. 実験

シクロヘキサンの電解酸化は、シクロヘキサン 18 mL, *t*-BuOH 12 mL と HNO₃ 2 mL を混合した電解液を用い、一室型セル中、O₂ を 20 mL min⁻¹ でフローしながら定電流電解法 (0.1 ~ 1 mA cm²) にて行った。作用極として白金 (Pt), グラファイト (C), タングステン (W), チタン (Ti), FTO 電極 (4 cm²), 対極として白金メッシュ電極を用いた。作用極は反応前後の XPS 分析を行い、酸化被膜形成の有無を確認した。

3. 結果および考察

各種電極を用いてシクロヘキサンの電解酸化を行った結果を図 2 に示す。有機電解合成において一般的に用いられる、白金やグラファイト電極を用いた場合、シクロヘキサン酸化による生成物は確認できなかった。一方、タングステン、チタン電極を用いたときには KA オイルの生成がはっきりと確認できた。この時、XPS 分析により、タングステンとチタン電極の表面には酸化被膜が形成していることが確認され、これが電極触媒として働くことでシクロヘキサンの酸化が進行したものと考えられる。しかし、これらの金属酸化物の電気伝導率は低く、反応に際するセル電圧は非常に大きいものであった (>7 V)。そこで、導電性を有する金属酸化物である FTO 電極を用いることにより、セル電圧は大きく低減しながら、KA オイルを高選択的に合成することに成功した。

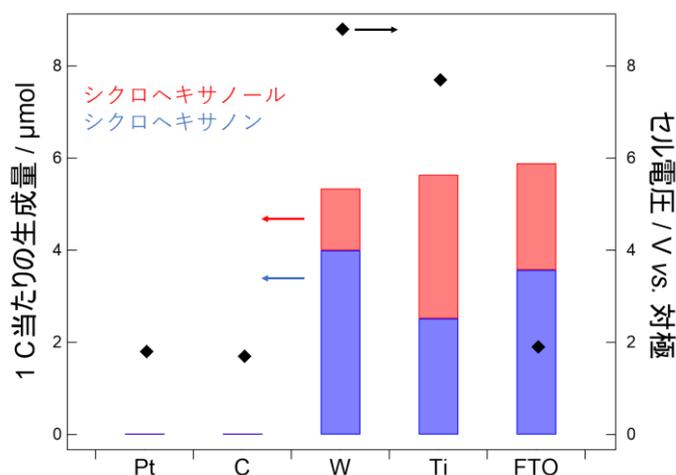


図 2. 各種電極を用いたシクロヘキサンの電解による KA オイルの合成

S 3. 有機電気化学と材料科学のクロスオーバー

セッション10 (特別講演3)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

2019年9月6日(金) 11:30 ~ 12:15 A会場 (Y-31)

主催: 有機電子移動化学研究会

19世紀初頭から知られている有機電解合成はこの数十年の間に劇的な発展を遂げ、現在ルネサンスを迎えている。本シンポジウムでは、融合領域として発展しつつある有機電気化学に関する研究発表を広く募集することによって、特に材料科学分野とのクロスオーバー (接点) を探っていく。特別講演、招待講演、一般講演で企画。

[2A07] 金属クラスターの精密合成と構造・物性

○根岸 雄一¹ (1. 東京理科大学)

11:30 ~ 12:15

2A07

金属クラスターの精密合成と構造・物性

○根岸雄一^{1,2} (東理大¹, 東理大光触媒国際研究センター²)

Precise Synthesis, Structure and Physical Property of Metal Clusters

Yuichi Negishi,^{1,2} (Tokyo Univ. of Sci.,¹ Photocatalysis International Research Center, Tokyo Univ. of Sci.²)

異種金属の混合は、単金属とは異なる新たな機能の発現を可能にする。こうした合金化は近年では、新規機能性ナノ物質創成という観点から、ナノスケールの微粒子（金属クラスター）分野においても、ホットトピックスの一つとなっている。それら合金クラスターについて、気相クラスターに対する研究手法を用いると、生成した合金クラスターを真空中にて原子精度にて空間的に分離し、各元素の増減がクラスターの電子構造に与える影響を原子精度にて明らかにすることが可能である。しかしながら、そうした複合/相乗効果についてより深い理解を得るためには、合金クラスターを大量に生成し、それらに対して多角的な測定を行うことが必要となる。チオラート（SR）により保護された合金クラスターは、化学合成が可能で有り、さらに溶液中及び固体状態のどちらにおいても非常に安定であるため、複合/相乗効果について理解を深めるための良い対象物になり得るとともに、そうして創成された合金クラスターは、実際に材料として応用し得る可能性がある。そこで我々は、2008年より、SR保護合金クラスターに対する精密合成法の確立と、それらにおける複合効果の解明に取り組んでいる。初期の研究では、安定なSR保護金クラスター（ $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ ）及び $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ の一部のAuをPd、Ag、及びCuにより置換した合金クラスターの精密合成に取り組んだ。これらの研究では、Pd、Ag、及びCuはそれぞれ、異なるサイトにて置換されることを明らかにするとともに、それぞれの元素置換がクラスターの物理的/化学的性質に与える影響を明らかにした。一方、これらの研究では、AgもしくはCuにより置換された $\text{Au}_{25-x}\text{M}_x(\text{SR})_{18}$ （ $\text{M} = \text{Ag}$ or Cu ）については、置換数を原子精度では制御できてはいない。そこで、その後の研究では、そうした制御法の確立にも取り組み、その結果、Ag置換数を原子精度にて制御する方法を確立するとともに、Ag置換がクラスターの電子構造に与える影響についても同じく原子精度にて明らかにすることに成功した。こうした研究と並行して、優先置換サイトの異なる複数の異元素により同時置換された合金クラスターについても研究を行い、優先サイトの異なる元素置換を組み合わせれば、各元素の置換効果をクラスターに重ねて付与することも明らかにした。さらに、ヘテロな金属コアを有する合金クラスターの合成法の確立にも成功した（図1）。これらの研究にて得られた知見は、新規機能性合金クラスター創成に対する明確な設計指針に繋がると期待される⁽¹⁾。

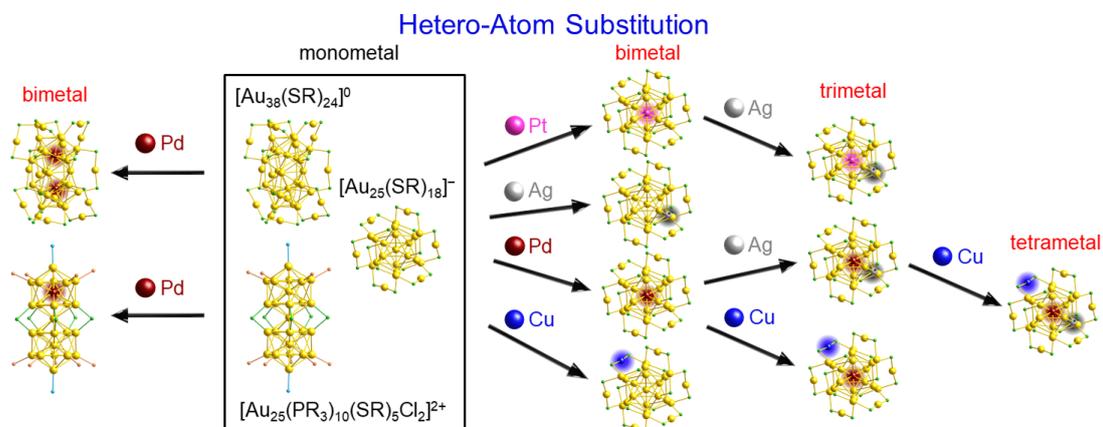


図1. 精密合成に成功した金属クラスター

(1) Y. Negishi, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 3114-3124 (2018).

S 2. 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】

プラズモン（一般講演4）

座長: 亀山 達矢(名古屋大学)

2019年9月6日(金) 09:45 ~ 10:30 B会場 (Y-32)

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議論します。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。

[2B01] 透明電極上に担持した金属ナノ粒子における局所光電気化学反応

○西 弘泰¹、立間 徹¹ (1. 東京大学)

09:45 ~ 10:00

[2B02] 可視光励起プラズモニック水素発生系における同位体選択性の検証

○佐藤 大樹¹、南本 大穂²、村越 敬² (1. 北大院総化、2. 北大院理)

10:00 ~ 10:15

[2B03] 円偏光により作製したキラル金ナノロッドのキラリティースイッチング

○森澤 風仁¹、石田 拓也¹、立間 徹¹ (1. 東京大学生産技術研究所)

10:15 ~ 10:30

2B01

透明電極上に担持した金属ナノ粒子における局所光電気化学反応

○西 弘泰, 立間 徹 (東大生研)

Localized Photoelectrochemical Reactions at Metal Nanoparticles Deposited on a Transparent Electrode
Hiroyasu Nishi, Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, The Univ. of Tokyo)

1. 目的

当研究室では、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金属ナノ粒子と TiO_2 などの半導体の界面で電荷分離が起こるプラズモン誘起電荷分離 (PICS) 現象を見出し¹、様々な研究を展開してきた²。近年、PICSによって駆動される酸化反応が、ナノ粒子上の局在電場の強い部位で起こりやすいことが明らかになっている³。例えば、 TiO_2 電極上に担持された Au ナノロッド (AuNR) の短軸モードおよび長軸モードを励起して PICS を駆動し、 Pb^{2+} を酸化すると、酸化生成物である PbO_2 がそれぞれロッドの側面および端部に局所的に析出する⁴。これは、LSPR によって局在電場の強い部位で電子-正孔対が生じ、電子が半導体の伝導帯に注入されて正孔と空間的に分離する一方で、粒子に残った正孔がそのエネルギーを失う前に局所的な酸化反応を駆動するためと考えられる。上記のような局所的な酸化析出反応は、光によって複雑なナノ構造を作製する「光ナノ加工」に利用できる⁵。本研究では、半導体によって電子を効率的に分離する代わりに、金属ナノ粒子を担持した電極のフェルミ準位を電気化学的に制御することで、部位選択的酸化反応の駆動を試みた。

2. 実験

AuNR または Au ナノキューブ (AuNC) を酸化インジウムスズ (ITO) 電極上に担持し、熱 MeOH で洗浄した。作製した電極を作用極として 0.05 mM の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ と 0.05 M の KNO_3 を含む水溶液または 0.05 M の KCl 水溶液に浸漬し、3 電極系で電位を印加しながら各 LSPR モードを励起した。

3. 結果および考察

ITO 電極上に担持した AuNR は、515 と 775 nm 付近にそれぞれ短軸および長軸モードに起因する吸収ピークを示した。作製した電極に $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中で +0.95 V vs. Ag|AgCl の電位を印加しながら各モードを励起した後の、電極表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 1 a, b に示す。短軸モード励起後は AuNR の側面、長軸モード励起後は AuNR の端部に PbO_2 が析出しており、 TiO_2 を半導体として用いた PICS の時³と類似の結果が得られた。励起モードに対応する共鳴部位で電子-正孔対が生じ、正孔がその場で Pb^{2+} を酸化すると同時に、外部回路を通じて対極へ除去された電子が Pb^{2+} や O_2 を還元したと考えられる。また、PICS の時よりも PbO_2 の析出が速かったが、これは光電気化学的な PbO_2 の析出によって PbO_2 析出に要する過電圧が低下し、光を必要としない電気化学的な PbO_2 の成長も同時に起きたためと考えられる。同様の結果は AuNR の代わりに AuNC を用いた場合でも見られ、励起モードに応じて PbO_2 が AuNC の上面または基板との界面付近に選択的に析出した (図 1 c, d)。さらに、Cl 存在下における Au の光錯化溶解でも、励起モードに依存した場所選択的な溶解が観測された。以上の結果から、半導体を用いることなく、電気化学的に電子を引き抜くことで PICS と同様の局所的な光酸化反応を駆動でき、透明電極上でも光ナノ加工が可能だとわかった。局所的な還元反応も観測できた。

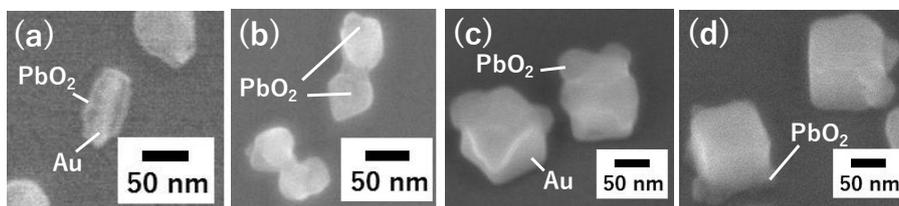


Fig 1 Typical SEM images of (a, b) AuNRs and (c, d) AuNCs on ITO electrodes after excitation of (a) transverse, (b) longitudinal, (c) distal, and (d) proximal-distal modes at +0.95 V in the presence of Pb^{2+} ions.

- (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. Saito, I. Tanabe, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4363 (2016).
- (4) H. Nishi, M. Sakamoto, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **54**, 11741 (2018).
- (5) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018).

2B02

可視光励起プラズモニック水素発生系における同位体選択性の検証

○佐藤大樹¹, 南本大穂², 村越 敬² (北大院総化¹, 北大院理²)Investigation of Isotropic Selectivity for the Visible Light induced Plasmonic Hydrogen Evolution Reaction
Daiki Sato,¹ Hiro Minamimoto,² and Kei murakoshi² (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University²)

1. 目的

水素は炭素非含有のクリーンな燃料源として注目されている。特に半導体電極を用いた光エネルギー利用による水素発生は有用な技術といえる。近年、太陽光の有効利用という観点から金属ナノ構造と半導体電極を複合させたプラズモニック光電変換系に注目が集まっている¹。しかしながら、それらの多くはn型半導体を用いたアノード電極に関するものが大多数であり、水分解系における水素発生反応を直接的に制御した例は少なく、その詳細な電荷移動過程等の議論は十分ではない²。本研究ではプラズモン活性な金属ナノ構造をp型半導体に導入して、プラズモニックカソード電極を作製し、可視光照射により駆動する水素発生反応系の確立を試みた。電極表面における分子挙動の詳細な議論に向けて、同位体分子を混合した溶液を用いて得られる光電流値のpH依存性や混合比依存性を調査した³。得られる挙動について速度論的検証を行うことで、プラズモニック水素発生系の反応特異性に関する知見を得るとともに、本系の優位性を明らかにすることを旨とした。

2. 実験

p型半導体であるGaP単結晶((111)面, Zn-dope: $4.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)表面にプラズモン活性な金属ナノ構造を担持した光電変換電極を作製(GaP/metal)した。この基板を作用極、Pt板を対極、Ag/AgClを参照極とした三極式セルを用いて、0.5 M Na₂SO₄aq.中において電極電位制御下で光電流測定を行った。本実験では電解質水溶液にD₂Oを種々の重量比で含むものを使用した。光源にはXeランプを用い、可視光($\lambda > 640 \text{ nm}$)照射下にて光電気化学測定を行った。

3. 結果および考察

右のFig. (a)はGaP上に作製したAuナノ構造のAFM像である。AFM測定の結果、電極表面一様にプラズモン活性金属が担持されたことを確認した。この電極を用いて、可視光照射下により測定した水素発生反応に起因する光電応答をFig. (b)に示している。光照射の有無に伴い、本来GaPが光応答を示さない波長領域における光電流発生を確認した。本研究においては、プラズモン活性金属としてAu(Fig. (a) and (b))やAgを用いて測定を行い、それぞれの金属種における応答波長依存性や光電流値の差異を確認し、プラズモン特性に依存した系の特徴が明らかになった。さらに、同様の測定を同位体分子が混合した電解質水溶液を用いた実験を行った結果、通常金属電極と比して明確な同位体選択性を確認した。それと共に水素発生における反応素過程の速度論的検証を行い、反応選択性に起因する電極反応素過程を議論した結果、プラズモニック水素発生系における特徴的な分子挙動が明らかになった。

1. H. Minamimoto, *et al. J. Phys. Chem. C* **120**(29), 16051 (2016).
2. H. A. Atwater, *et al., Nano Lett.* **18**(4), 2545 (2018).
3. H. Minamimoto, *et al., Electrochim. Acta*, **304**, 87 (2019).

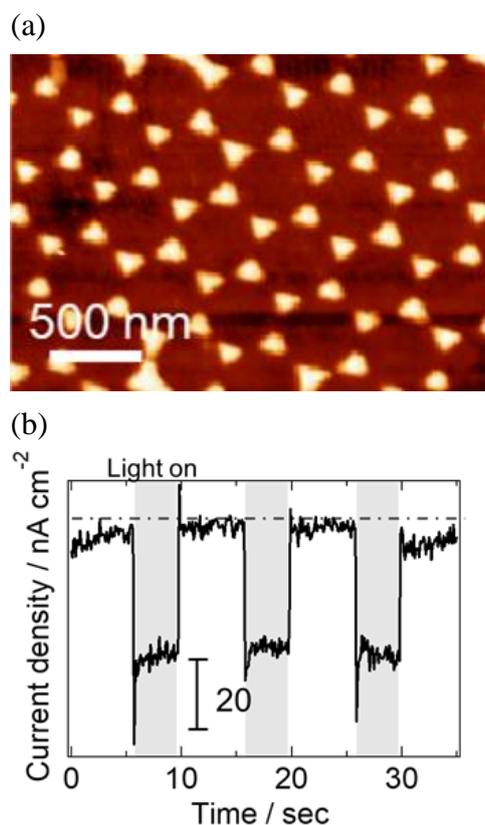


Fig. (a) AFM image of Au nanoparticles on GaP. The height of structures was 60 nm.
(b) Photocurrents for GaP/Au electrode obtained under visible light illumination ($1000 \text{ nm} > \lambda > 640 \text{ nm}$). The electrolyte solutions were 0.5 M Na₂SO₄aq. The electrochemical potential of the electrode was $-0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

2B03

円偏光により作製したキラル金ナノロッドのキラリティースイッチング

○森澤風仁, 石田拓也, 立間 徹 (東大生研)

Chirality Switching of Chiral Gold Nanorods Fabricated by Circularly Polarized Light
Kazeto Morisawa, Takuya Ishida, and Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

1. 目的

円偏光と強く相互作用するキラルなプラズモニックナノ構造体の鏡像異性を外部刺激によって切り替えることができれば、アクティブな偏光制御が可能となり、光学フィルターやセンサ、記憶素子など様々な応用が期待できる¹。我々は金ナノ直方体に円偏光を照射することで、プラズモン誘起電荷分離 (PICS)²により、キラルな位置で誘電体を酸化析出し、従来法よりも簡便にキラルナノ構造体を作製する方法を報告した³。本研究では、調製がより簡便で市販もされている金ナノロッド (AuNR) を用いてキラルナノ構造を作製し、紫外線による還元と円偏光による酸化を組み合わせ、キラリティースイッチングを行った (Figure 1a)。

2. 実験

ITO 電極を TiO_2 で被覆し、AuNR を担持した。これを $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に浸漬し、無偏光 (>520 nm) を照射して、PICS により AuNR 表面に PbO_2 を析出させた。この試料をエタノールに浸漬後、空気中において UV 光で TiO_2 を励起し、励起電子により PbO_2 を Pb^{2+} に還元した。続いて、湿潤空気中でこの AuNR に左円偏光を照射し、PICS により表面の Pb^{2+} を部位選択的に酸化することでキラル構造を作製した。さらに、前述と同様に UV 光処理した後、右円偏光照射を行い、析出位置を反転させ、鏡像異性のスイッチングを行った。

3. 結果および考察

無偏光照射により作製した PbO_2 析出 AuNR からは円二色性 (CD) は観測されず、アキラルであった (Figure 1b、黒線)。次に、UV 光照射後に左円偏光を照射した PbO_2 析出 AuNR からは、局在表面プラズモン共鳴波長付近で CD が観測され、キラルな AuNR であることがわかった (赤線)。さらにこの AuNR に対して UV 光照射後、右円偏光を照射した結果、正負が反転した CD スペクトルが観測された (緑線)。これらの試料を SEM で観察した結果、左右の円偏光に応じて鏡像関係となる位置に PbO_2 析出が確認できた。以上の結果から、 TiO_2 光触媒作用による PbO_2 の還元と、円偏光 PICS による Pb^{2+} の酸化を利用することで、光電気化学的にキラリティーをスイッチングできることが示された。

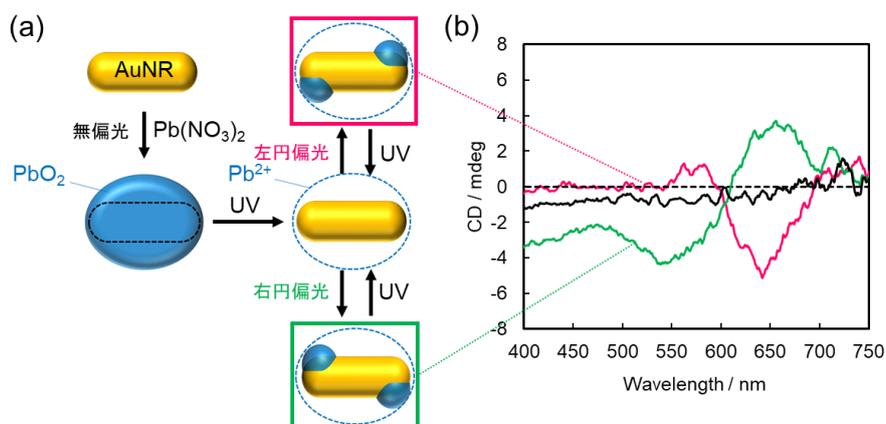


Figure 1 (a) Chirality switching of AuNRs and (b) changes in CD spectra.

- 1) T. Kan, A. Isozaki, N. Kanda, N. Nemoto, K. Konishi, H. Takahashi, M. Kuwata-Gonokami, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, *Nature Commun.*, **6**, 8422 (2015).
- 2) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632 (2005).
- 3) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.*, **18**, 3209 (2018).

S 2. 光電気化学とエネルギー変換

プラズモン、量子ドット、発光素子（一般講演5）

座長:南本 大穂(北海道大学)

2019年9月6日(金) 10:30 ~ 11:15 B会場 (Y-32)

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議論します。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。

[2B04] 広帯域制御可能な Au-Agナノリングのプラズモン特性とその電極触媒活性

○笹本 康介¹、亀山 達矢^{1,2}、鳥本 司¹ (1. 名大院工、2. JST-さきがけ)

10:30 ~ 10:45

[2B05] 単色光照射による多元量子ドットのサイズ選択的分離

○山口 奈緒子¹、亀山 達矢¹、坪井 泰之²、桑畑 進³、石原 一⁴、鳥本 司¹ (1. 名大院工、2. 阪市大理、3. 阪大院工、4. 阪大院基礎工)

10:45 ~ 11:00

[2B06] 多環芳香族分子間の電子移動に基づく白色電気化学発光とその制御

○松本 祥吾¹、中村 一希¹、小林 範久¹ (1. 千葉大学)

11:00 ~ 11:15

2B04

広帯域制御可能な Au-Ag ナノリングのプラズモン特性とその電極触媒活性

○笹本 康介¹、亀山 達矢^{1,2}、鳥本 司¹ (¹名大院工, ²JST-さきがけ)Widely Tunable Plasmonic Properties of Au-Ag Nanorings and Their Electrocatalytic Activity
Kosuke Sasamoto¹, Tatsuya Kameyama^{1,2}, and Tsukasa Torimoto¹ (¹Nagoya Univ., ²JST-PRESTO)

1. 目的

貴金属ナノ粒子は、その局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 波長をサイズや異方性形状などにより柔軟に制御できるため、センサーなど種々の応用が期待されている。特に、中空ナノ構造体の LSPR はそのサイズに敏感であり、可視から近赤外光領域におよぶ広帯域でピーク波長を容易に調節できるため注目されている。一方で近年、ロッド形状 Au 粒子上で、LSPR 励起により生成するホットキャリアが、水素生成反応を促進することが報告された¹。そこで本研究では、サイズや組成に敏感な中空ナノ構造体の一つである、リング形状をもつ Au-Ag ナノ粒子を作製し、その光学特性制御を行った。さらに、リング型 Au-Ag ナノ粒子を用いて、酸素還元反応 (ORR) に対する電極触媒活性と光照射が及ぼす影響を評価した。

2. 実験

コロイド状 Ag ナノプレートは保護剤としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) を含む水溶液中で、種結晶成長法により作製した²。得られた Ag ナノプレートをテンプレートとし、塩化金酸、アスコルビン酸、クエン酸三ナトリウムを加えて攪拌することで、ガルバニ置換反応により Au-Ag ナノリングを得た。このとき、Au-Ag ナノリングの直径を、用いる Ag ナノプレートの直径により制御した。ORR 活性評価は、O₂ 飽和 0.1 mol dm⁻³ KOH 水溶液中で、LED 単色光 (622 nm) を照射しながら電位を掃引することで行った。

3. 結果および考察

Ag ナノプレート合成時に PSS を添加すると、PSS が Ag の {111} 面に選択的に吸着する。PSS が吸着した面は、その面方向への結晶成長が抑制されるため、{111} 面を露出したプレート形状となる (Fig. 1a)。そこに Au 前駆錯体を添加すると、ガルバニ置換反応により、PSS で保護されていないプレートの周縁部で Au の析出が選択的に生じ、リング形状粒子が生成した (Fig. 1b)。テンプレートとして用いた Ag ナノプレートの直径を増加させると、Au-Ag ナノリングのサイズ (外径) が増大した。Ag ナノプレートの直径を 12 ~ 26 nm の範囲で変化させることで、得られる Au-Ag ナノリング外径を 16 ~ 32 nm 範囲で自在に制御できた。また、リングの外径にかかわらず、得られた AuAg リングの幅は約 4 nm となり、EDX により求めた金属組成比も Au/Ag = ca. 0.67 とおおよそ一定であった。これらのことから、組成とリング幅を保ったまま、リング外径を制御できたことがわかる。一方、AuAg リングの平均外径が 16 nm から 32 nm へと増大すると、LSPR ピークは 542 nm から 905 nm へと長波長シフトした。このことは、Au-Ag ナノリングの光学特性をリング外径によって制御できることを示す。

グラッシーカーボン電極上に、Au-Ag ナノリング (直径 18.4 nm) を担持し、酸素飽和 KOH 水溶液中で電位を掃引すると、Fig. 2 に見られるように、622 nm 単色光の照射の有無によらず +0.8 V vs. RHE よりも負電位側で ORR による電流値の増加がみられた。さらに単色光照射によって ORR 電流値の増加が観察され、LSPR 励起によって ORR 活性が向上することが示唆された。

(1) R. Amal, et al., *Nano Energy*, **2017**, 41, 233. (2) W. Lai et al., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 9728.

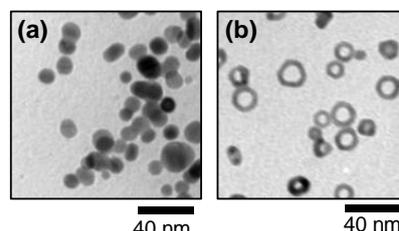


Fig. 1 Representative TEM images of Ag nanoplates of 14.8 nm in diameter (a) and Au-Ag nanorings of 18.4 nm in diameter (b).

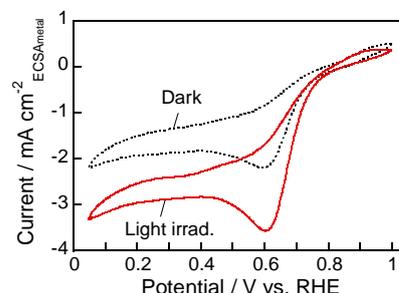


Fig. 2 Cyclic voltammograms of GC electrodes immobilized with Au-Ag nanorings (18.4 nm in diameter) in a O₂-saturated 0.5 mol dm⁻³ KOH solution with or without light irradiation at 622 nm. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

2B05

単色光照射による多元量子ドットのサイズ選択的分離

○山口奈緒子¹, 亀山達矢¹, 坪井泰之², 桑畑進³, 石原一⁴, 鳥本司¹ (名大院工¹, 阪市大理², 阪大院工³, 阪大院基礎工⁴)

Size-selective Separation of Multinary Quantum Dots with Monochromatic Light Irradiation
 Naoko Yamaguchi,¹ Tatsuya Kameyama,¹ Yasuyuki Tsuboi,² Susumu Kuwabata,³ Hajime Ishihara,³ and
 Tsukasa Torimoto¹ (Nagoya Univ.,¹ Osaka City Univ.,² Osaka Univ.,³)

1. 目的

量子サイズ効果を示す半導体ナノ粒子は、量子ドットとも呼ばれ、新規光デバイスや高効率光エネルギー変換システムへの応用が注目される材料である。現在、量子ドットの多くは液相合成でき、機能材料として大量に供給できるものの、ある程度の粒径分布をもつ。量子ドットの物理化学特性はサイズに依存して大きく変化することから、より高精度にその光機能を制御するためには、サイズがより単分散なものとし、量子ドットの電子エネルギー構造を均一なものとする必要がある。本研究では、実用可能なCdフリー量子ドットとして注目されているZnS-AgInS₂固溶体半導体((AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂,ZAIS))量子ドットを対象として、薄層クロマトグラフィー(TLC)とAuナノ粒子構造体によるプラズモン光トラッピング⁽¹⁾とを組み合わせ、単色光照射によるZAIS量子ドットのサイズ選択的分離を試みた。

2. 実験

クエン酸法で合成したAuナノ粒子(粒径:12nm)を、オクタデシル基で修飾された逆相シリカゲルTLCプレート的一部分に幅が約7mmの帯となるよう担持した。この際、Auナノ粒子の担持位置は、量子ドットの展開後にR_f値が0.20~0.375となる位置とした。様々な形状およびサイズをもつドデカンチオール修飾ZAIS量子ドットを、既報の手法で液相合成した⁽²⁻⁴⁾。得られた量子ドットを、クロロホルムとオレイルアミン混合溶液を移動相として、波長620nmのLED光照射下で、Au担持TLCプレート上を展開させた。

3. 結果および考察

サイズが19nmのZAIS量子ドットを展開したAu担持TLCプレートの写真を、Fig.1挿入図に示す。光照射のない場合には、量子ドットはAu粒子固定領域に影響されず、R_f=0.65の位置まで移動した。しかし光照射を行った場合には、Au粒子固定領域で量子ドットが捕捉されてR_f=0.25の部分に留まった。光照射後の量子ドットの展開位置(R_f値)と量子ドットのサイズ関係をFig.1に示す。光未照射では、いずれの量子ドットもAu粒子固定領域に捕捉されず、R_f値が1.0~0.6の位置にまで移動した。一方、620nm単色光照射下で量子ドットを展開すると、粒子サイズが約8nm以上の量子ドットは、いずれもAu粒子固定領域に捕捉された。しかし6nm以下のサイズの量子ドットは、光照射してもAu粒子固定領域を通り抜け、光未照射の場合とほぼ同じ位置まで移動した。また、Auナノ粒子のないTLCプレートに単色光照射を行っても、光照射領域に量子ドットは捕捉されず、そのR_f値は光照射しない場合とほぼ同じであった。これらのことは、Auナノ粒子のLSPR局在電場によって量子ドットの移動速度が影響され、その度合いが量子ドットサイズによって大きく異なることを示す。

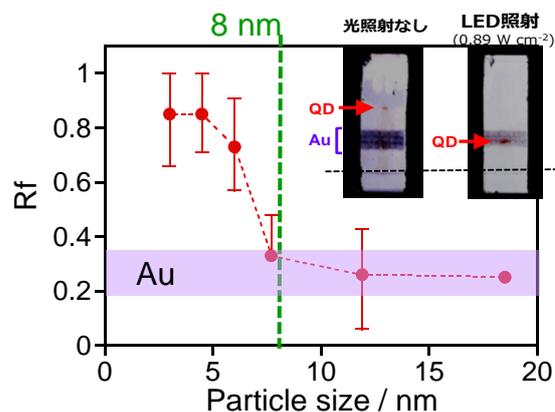


Fig. 1 Dependence of the R_f value of ZAIS QDs under 620 nm-light irradiation with 0.89 W cm⁻² on their particle size. (inset) Photographs of ZAIS NPs-spotted Au-TLC plates after the development with and without light irradiation.

(1) Y. Tsuboi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2957 (2014). (2) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24740 (2015). (3) T. Torimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27151 (2016). (4) T. Kameyama, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 42844 (2018).

2B06

多環芳香族分子間の電子移動に基づく白色電気化学発光とその制御

○松本祥吾, 中村一希, 小林範久 (千葉大院工)

White Electrochemiluminescence and emission color control by electron transfer between polyaromatic molecules

Shogo Matsumoto, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi

(Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

1. 目的

電気化学発光(ECL)は、発光性物質の電気化学的な励起状態形成に基づく発光現象である。我々は、このECL素子に交流電圧を印加することで素子の安定性や応答速度、発光強度が向上することを報告してきた。表示素子への応用には単一素子での白色発光が課題であるが、複数の発光材料を含む混合系でのECLは酸化還元反応が複雑となるため、報告例が少ない。本研究では、白色電気化学発光の実現へ向け、複数の多環芳香族分子を含む電解質中での電気化学反応機構とECL特性について検討を行った。

2. 実験

炭酸プロピレン/toluene 混合溶媒(体積比 1:1)に ECL 材料として黄色発光を示す 5,6,11,12- tetraphenyl naphthacene(rubrene)を 0.05 mM、青色発光を示す 9,10-diphenyl- anthracene(DPA)を 15 mM、支持電解質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを 100mM の濃度で含む電解液を調製した。作用極および対極に ITO 電極を用い 300 μm のシリコンスペーサーを介して各電解液を挟み込み、表示面積 1.0×1.0 cm² の 2 極型 ECL 素子を作製した。同素子に対して±3.4 V、50 Hz の矩形波交流電圧を印加し、ECL スペクトルを測定した。また、各電解液に対して光路長 1 mm 石英セルを用いて蛍光スペクトル(ex. 375 nm)を測定した。

3. 結果および考察

rubreneおよびDPA混合電解液の3極CV測定結果からそれぞれの材料のエネルギー準位を算出した。両材料におけるバンドギャップ ΔEよりエネルギー移動反応(A)、または酸化還元電位の関係より電子移動反応(B), (C)が起こることが示唆された。



すなわち混合濃度比を検討し、rubreneの黄色およびDPAの青色ECL強度を制御することで白色ECLの発現が可能と考えられる。

推測したように実験条件の濃度比において両分子を混在させた際に白色ECLが観測された(Fig. 1 黒線)。また、rubreneのみを含む素子ではrubreneの酸化還元に対して十分な電圧を印加したにも関わらず、発光がほとんど観測されなかった。一方、両分子を混在させた際にはDPA由来の発光に加え、rubrene単体と同濃度にも関わらずrubrene由来の発光も観測された。DPAの共存によって同じ印加電圧(±3.4 V)でのrubrene由来のECL強度は約100倍にも達した。また、DPAからの発光強度は減少した。これより、DPAからrubreneへのエネルギー移動、もしくはDPAの酸化還元種とrubrene間の電子移動反応により、白色ECLが発現したと考えられる。

この点を明確にするため、分光測定よりこの混合濃度比でのDPAからrubreneへのエネルギー移動を検討したところ、ほとんど認められないことが分かった(Fig. 2)。すなわち、上記の白色ECL電解液において主にDPAが励起される波長で光励起したところ、DPA由来の発光はrubreneの存在によってもほとんど減少せず、またrubrene由来の発光増強もほぼ起きなかった。この様に光励起の発光挙動と100倍のrubrene発光増強を示した電気化学励起発光は、全く異なる機構に基づくことが明らかとなった。これらの結果から、白色ECLは電子移動に基づいたもので、発光メカニズム中に分子の酸化還元状態が含まれるECL特有の現象であることが明らかとなった。

(1) T. Nobeshima, *Adv. Optical Mater.* **2013**, *1*, 144-149.

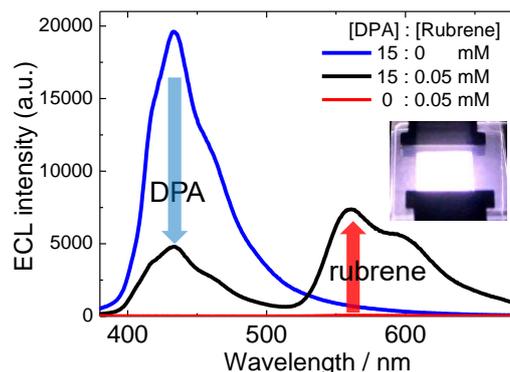


Fig. 1 ECL spectra of the ECL devices containing DPA/rubrene (black), only rubrene (red), and only DPA (blue) under the application of ±3.4 V, 50 Hz (photograph : AC white ECL device).

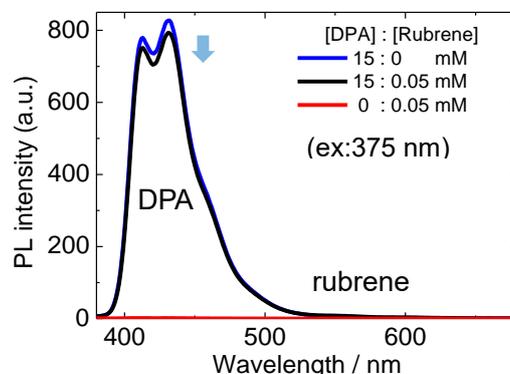


Fig. 2 Photoluminescence spectra of the ECL solution of DPA /rubrene (black), only rubrene (red), and only DPA (blue) (ex. 375 nm).

S 2. 光電気化学とエネルギー変換

光電変換、熱電変換（一般講演6）

座長:西 弘泰(東京大学)

2019年9月6日(金) 11:15 ~ 12:00 B会場 (Y-32)

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議論します。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。

[2B07] ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層としてスパッタで作製した酸化ニッケル薄膜の特性

○柳田 真利^{1,2}、Pant Namrata²、白井 康裕¹、宮野 健次郎¹ (1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)、2. 国立大学法人 山梨大学)

11:15 ~ 11:30

[2B08] Sputtered Nickel Oxide Hole transporting layer for Perovskite Solar cells

○Pant Namrata¹、Yanagida Masatoshi^{2,1}、Shirai Yasuhiro²、Miyano Kenjiro² (1. University of Yamanashi、2. National Institute for Material Science)

11:30 ~ 11:45

[2B09] PEDOT/PSS electrodes in electrochemical cells for waste heat harvesting

○衛 慶碩¹、向田 雅一¹、桐原 和大¹、堀家 匠平¹ (1. 産業技術総合研究所)

11:45 ~ 12:00

2B07

ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層としてスパッタで作製した酸化ニッケル薄膜の特性

○柳田 真利^{1,2}、Pant Namrata²、白井 康裕¹、宮野 健次郎¹(国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)¹, 国立大学法人 山梨大学²)Hole transport properties of sputtered NiO_x layer for CH₃NH₃PbI₃ Perovskite solar cellsMasatoshi Yanagida,^{1,2} Namrata Pant,² Yasuhiro Shirai,¹ and Kenjiro Miyai¹ (NIMS,¹ Univ. of Yamanashi²)

1. 目的

CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト太陽電池は低温プロセスで作製でき、高い光電変換効率を示すことから活発に研究が行われている。当研究グループでは正孔輸送層としてスパッタで作製した酸化ニッケル (NiO_x(x>0)) を用いたペロブスカイト太陽電池が疑似太陽光連続照射下において 4000 時間以上に渡って安定して発電し、高い耐久性を示すことがわかった¹。本報告では NiO_x のスパッタ製膜条件がペロブスカイト太陽電池に与える影響について検討を行ったので報告する²。

2. 実験

NiO_x 薄膜は ITO 基板上に RF マグネトロンスパッタ装置で市販の NiO(99.9%)ターゲットを用いて作製した。スパッタ装置のチャンバー中の Ar ガス圧を 3.5 Pa とし、放電出力 (パワー) を 50 W、100 W、200 W と変え、スパッタ時間をそれぞれ調整して膜厚が 100 nm になるように製膜した。作製した NiO_x 薄膜は X 線回折法 (XRD) や X 線光電子分光法 (XPS) などによって評価し、仕事関数は表面分析装置 (理研計器 AC-3) を用いて測定した。ペロブスカイト太陽電池の構造は ITO / NiO_x / CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト / phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) / aluminum-doped zinc oxide (AZO) / Ag のいわゆる逆構造型である。

3. 結果および考察

パワーを 50 W、100 W、200 W で作製した NiO_x 薄膜の XRD では結晶性に大きな変化が無く、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観測される表面構造にも大きな違いが無かった。一方で、パワーを 50 W、100 W、200 W で作製した NiO_x 薄膜の仕事関数はそれぞれ 5.4 eV、5.32 eV、5.27 eV であり、パワー増大に伴って価電子帯端 (E_{VB}) が高エネルギー側へシフトした。

XPS の結果について、パワーを増大させるのに伴い、NiO の O_{1s} に帰属される 529.4 eV のピーク強度に対し、531.3 eV のピーク強度が減少した (Fig.1)。531.3 eV のピークは Ni(OH)₂ や ONi(OH) の O_{1s} に帰属されることから、パワー増大に伴い NiO_x 薄膜表面の OH 基の量が減少することによって、NiO_x の E_{VB} が高エネルギー側へシフトすることがわかった (Fig.2)。E_{VB} が高エネルギー側へシフトするに伴ってペロブスカイト太陽電池の開放電圧 (V_{oc}) が 1.09 V、0.93 V、0.91 V と小さくなったことからペロブスカイト太陽電池の V_{oc} は NiO_x の E_{VB} と PC₆₁BM の伝導帯端で決まることが確認できる。

スパッタ後にチャンバーから外気へ NiO_x を持ち出し、グローブボックスへ移動し太陽電池を作製する。その際、NiO_x 表面に水分子が吸着することによって OH 基が表面に形成されると推測している。パワーに依存して表面 OH 基の量が変化する原因については検討中であるが、パワーをより大きくして作製した NiO_x は水分子の吸着ができない表面状態になり、表面の OH 基の量が減少したと考えている。

参考文献

- (1) Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, and K. Miyano, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **195**, 323 (2019).
- (2) Md. B. Islam, N. Pant, M. Yanagida, Y. Shirai, and K. Miyano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 08RE06 (2018)

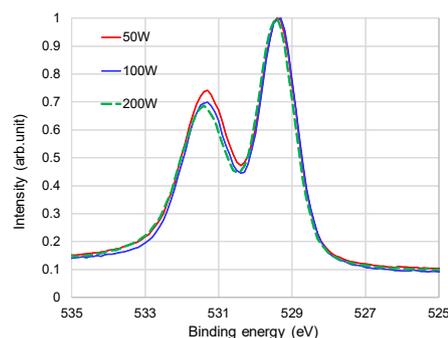


Fig.1 XPS of O_{1s} of NiO_x at various powers. The peak intensity is normalized at 529.4 eV.²

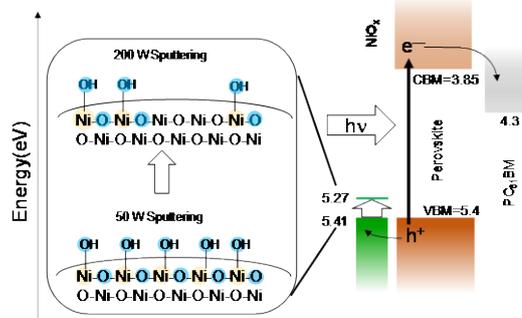


Fig.2 Schematic diagram of energy in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells, and scheme of the mechanism of the WF shift to higher energy levels with increasing sputtering power. The cycled O atoms are observed as O_{1s} peak at 531.3 eV. The cycled Ni atoms is observed as Ni_{2p3/2} peak at 855.6 eV.²

2B08

Sputtered Nickel Oxide Hole transporting layer for Perovskite Solar cellsONamrata Pant (D3)¹, Masatoshi Yanagida ^{1,2}, Shirai Yasuhiro ², Kenjiro Miyano ²(University of Yamanashi, ¹. National Institute for Material Science (NIMS) ²)

Nickel oxide (NiO_x) is one of the most promising charge transporting layer for perovskite solar cells. It is emerging as a popular choice for the hole transporting layer in inverted structure perovskite solar cell devices (Figure 1), due to its high hole mobility, good light transmitting properties, chemical stability, and matching band alignment with the perovskite.^{1,2} Amongst the different ways to deposit NiO_x, magnetron sputtering shows advantage of high deposition rates, easy control over the composition of the deposited films, and low cost in industry.²⁻⁴ In our work we have adopted the optimized condition for sputtered NiO_x and fabricated solar cells, with two different perovskite compositions. The results showcase the influence of the substrate properties on the perovskite film, which is important to understand the relation between the film and its under layer. Further, we have also discussed about the influence of NiO_x surface on the optoelectronic properties and device performance. With this work we are trying to understand the best condition NiO_x which can be effective for obtaining high performing inverted structure perovskite solar cell devices with long term stability.

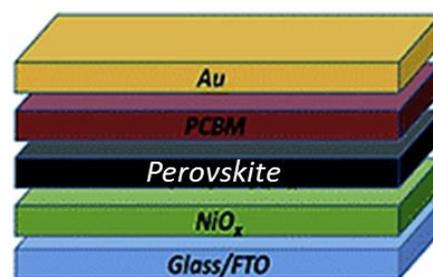


Figure 1. Inverted structure device schematic

References:

- (1) Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, and K. Miyano, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cell* 195, 323 (2019).
- (2) Md. B. Islam, N. Pant, M. Yanagida, Y. Shirai, and K. Miyano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 08RE06 (2018)
- (3) Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, and K. Miyano, *ACS Omega* 2, 2291 (2017).
- (4) M. Yanagida, L. Shimomoto, Y. Shirai, and K. Miyano, *Electrochemistry* 85, 231 (2017).

2B09

PEDOT/PSS electrodes in electrochemical cells for waste heat harvesting

○衛 慶碩¹, 向田 雅一¹, 桐原 和大¹, 堀家 匠平¹ (産総研¹)PEDOT/PSS electrodes in electrochemical cells for waste heat harvesting
Qingshuo Wei¹, Masakazu Mukaida¹, Kazuhiro Kirihara¹, Shohei Horike¹ (AIST¹)

1. 目的

An enormous amount of thermal energy is generated in our daily lives. To utilize this energy, different approaches have been proposed. Thermoelectrochemical cells, which include two electrodes in contact with an electrolyte solution containing a redox couple, are promising device for converting heat into electricity. When a temperature difference is applied across the cell, the oxidation and reduction of the redox couple at the electrode surfaces form a stable potential difference. The resulting potential can power an external load between the two electrodes. Because of the reaction entropy of ions is larger than that of charge carriers, thermoelectrochemical cells can generally provide a higher thermovoltage (ca. 1 mV/K) than thermoelectric materials (<0.1 mV/K). On the other hand, their cell performance is limited by low ionic conductivity and a high charge transfer resistance at the electrode surface. The charge transfer resistance at the electrode surface is crucial to thermoelectrochemical cells. Pt, which has high catalytic activity and low transfer resistance, is commonly accepted as the ideal electrode. Herein, we report another attractive alternative to Pt electrodes, namely, solution-processed PEDOT/PSS film, which shows an even lower charge transfer resistance than Pt. With ferricyanide/ferricyanide as the electrolyte, the PEDOT/PSS-based thermoelectrochemical cell could drive an array of light emitting diodes and Bluetooth humidity/temperature sensors for wireless communications. Moreover, PEDOT/PSS can exploit the advantages of hybrid insoluble redox couples such as Prussian blue (PB) analog materials, which facilitates investigating the temperature-dependent redox potential of different materials. Further, appropriately combining redox couples can realize thermally regenerative electrochemical cells. Power could be generated during an environmental temperature change; however, maintaining a temperature difference between the electrodes is not necessary for these cells.

2. 実験

A certain amount PEDOT/PSS solution was drop cast on a polystyrene mold and heated at 70 °C for 24 h. PEDOT/PSS films easily detached from the mold, forming free-standing films. PB and its analog materials were prepared by mixing 40 mL of a 0.025 M $K_3Fe(CN)_6$ solution and 40 mL of a 0.05 M $FeCl_2$ or $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$ solution drop by drop under continuous stirring. The precipitates were centrifuged at 10,000 rpm and dried at 70 °C overnight. PB analog materials (10 mg) were mixed with 1 mL of a PEDOT/PSS solution using ball milling (Pulverisette7 premium line, FRITSCH) at 600 rpm for 30 min. The mixed solution was drop cast on a polystyrene mold and heated at 70 °C for 24 h. These hybrid films easily detach from the mold and form free-standing films.

3. 結果および考察

Thermoelectrochemical cells were fabricated using a 0.75 M $K_3Fe(CN)_6/(NH_4)_4Fe(CN)_6$ electrolyte solution. We optimized the distance between the two electrodes. As shown in Figure 1, a device with dimensions of 5 cm × 5 cm × 2 cm provided a maximum power output of 300 μW at a temperature difference of approximately 30 K. The internal resistance of the device was as low as 1 Ω, which was easy to match using the DC-DC converter. With an open circuit voltage of 40 mV, we could pump the voltage to ca. 4 V, which is sufficient to power an array of light emitting diodes and Bluetooth humidity/temperature sensors for wireless communications. To the best of our knowledge, this is the first example of polymer-based thermoelectrochemical cells that could be used to power sensors for wireless communications. This demonstration is very encouraging for practical applications.

One of the most significant advantages of PEDOT/PSS is its solution processability. In addition to soluble redox couples, we could also study the electrochemical properties of insoluble redox couples such as PB analog compounds by hybridizing them with PEDOT/PSS via ball milling, which enables us to easily screen the redox potential of these compounds. We combined NiHFC with Fe^{2+}/Fe^{3+} using a cation separator and PB with $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ using an anion separator (Figure 7b). These cells were loaded with 100 Ω of resistance during measurements. When a temperature wave between 5 and 60 °C was applied to the cells, they stably generated electricity, and peak power output was approximately 4 μW. Notably, in these cells, the temperature change of the environment is important; however, a temperature difference between different electrodes does not need to be maintained.

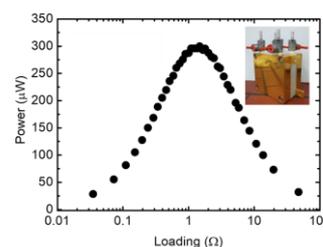


Figure 1. Optimized thermoelectrochemical cells using PEDOT/PSS as the electrode; digital photograph of the devices for powering

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)

座長:上松 太郎(大阪大学)

2019年9月6日(金) 09:30 ~ 10:00 E会場 (LC-17)

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。

[2E01] 酸性条件下で長期安定性を示す酸化マンガン酸素発生触媒の開発

○李 愛龍¹、大岡 英史¹、洪¹、中村 龍平^{1,2} (1. 国立研究開発法人理化学研究所、2. 東京工業大学 地球生命研究所)

09:30 ~ 09:45

[2E02] 結合エネルギーから見た電極触媒の開発

○大岡 英史¹、中村 龍平^{1,2} (1. 理研CSRS、2. 東工大ELSI)

09:45 ~ 10:00

2E01

酸性条件下で長期安定性を示す酸化マンガン酸素発生触媒の開発

○李 愛龍¹, 大岡 英史¹, Hongxian Han¹, 中村 龍平^{1,2} (理化学研究所¹, 東京工業大学 地球生命研究所²)Long-Term Oxygen Evolution by Manganese Oxides Under Acidic Conditions
Ailong Li¹, Hideshi Ooka¹, Hongxian Han¹ and Ryuhei Nakamura^{1,2} (RIKEN,¹ TIT-ELSI.²)

1. Purpose

Proton exchange membrane (PEM) electrolyzers are known to be highly efficient water electrolysis systems for producing hydrogen from water. However, they create an acidic environment near the electrode, and therefore requires the use of acid-resistant oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts¹. The only well-established OER catalysts for the PEM are oxides derived from iridium (Ir), which is one of the scarcest elements in the Earth's crust. Therefore, in this study, we have attempted to develop an acid stable manganese catalyst as potential replacement for iridium oxides is one of the most important challenges towards promoting hydrogen production via PEM electrolyzers.

2. Experiment

γ -MnO₂ was directly prepared on fluorine-doped tin oxide (FTO) coated glass by thermal decomposition of Mn(NO₃)₂. For in-situ acquisition of spectra, a manganese oxide film electrode mounted in the quartz electrochemical cell filled with 7 mL of electrolyte was placed directly in front of the integrating sphere in the UV-Vis spectrometer.

3. Results and discussion

Figure 1a shows how the potential affects the activity and stability of γ -MnO₂ as the OER catalyst. When the potential was scanned positively, Mn³⁺ was generated at 1.4 V, characterized by the 480 nm peak in the UV/Vis spectrum of the electrode (blue)². The generation of this intermediate leads to the initiation of the OER current at 1.6 V (black). Most notably, there is a third potential-dependent process that becomes prominent from 1.8 V (red). This process is the evolution of the MnO₄⁻ absorption peaks in the UV/Vis spectrum of the electrolyte, indicating that the main dissolution pathway of the MnO₂ electrode is through MnO₄⁻. Therefore, these results indicate that γ -MnO₂ is expected to proceed via Mn^{II}→Mn^{III}→Mn^{IV} transformation and the OER can be catalyzed by γ -MnO₂ without dissolution or deactivation if the potential is between 1.6 V and 1.75 V (Figure 1b).

In light of these findings, we conducted water electrolysis under constant current densities (Figure 1c) to explore the possibility of an acid-stable MnO₂. The electrode potential for electrolysis was approximately 1.73 V versus RHE at 10 mA cm⁻², which is lower than the onset of MnO₄⁻ generation. Accordingly, the catalyst showed no clear decrease in activity even after more than 8000 hours (> one year) of operation, demonstrating the extraordinary stability of γ -MnO₂ under these electrochemical conditions (Figure 1c, black). On the contrary, MnO₂ was deactivated completely within 120 hours at 100 mA cm⁻² (Figure 1c, red) and the electrolyte showed an intense pink color due to the formation of MnO₄⁻. This is because even though the initial electrolysis potential of 1.8 V is barely outside the stable potential condition window by 50 mV, it is sufficiently anodic to generate MnO₄⁻, ultimately leading to dissolution and deactivation of the electrode. We expect that our spectroelectrochemical approach to identify the stable potential windows for the OER in acid is a rational starting point to develop noble-metal-free PEM systems for the renewable production of hydrogen.

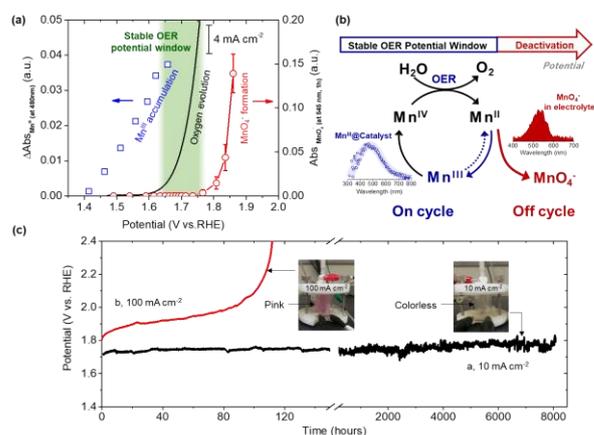


Figure 1. (a) Potential dependence of Mn³⁺ accumulation, the oxygen evolution current, and MnO₄⁻ generation. (b) Schematic diagram to show the OER mechanism within the stable potential window and deactivation pathway at higher potential. (c) Time dependence of the anode potential during electrolysis at a constant current density of 10 mA cm⁻² and 100 mA cm⁻².

Reference

- (1) K. Fujii, S. Nakamura, M. Sugiyama, K. Watanabe, B. Bagheri, Y. Nakano, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 14424.
- (2) T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1519.
- (3) A. Li, H. Ooka, N. Bonnet, T. Hayashi, Y. Sun, Q. Jiang, C. Li, H. Han, Nakamura, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5054.

2E02

結合エネルギーから見た電極触媒の開発

○大岡英史¹, 中村龍平^{1,2} (理研 CSRS¹, 東工大 ELSI²)

Optimizing the Binding Energy Towards the Design of Active Electrocatalysts

Hideshi Ooka¹ and Ryuhei Nakamura^{1,2} (RIKEN CSRS,¹ Tokyo Institute of Technology ELSI²)

1. 目的

燃料電池における水素酸化や水の電気分解による水素製造 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) を初めとし、電極触媒反応を効率的に駆動することは次世代のエネルギー変換技術にとって重要な課題である。電極反応を効率化する上で、触媒と基質の間の吸着エネルギーの最適化が重要であることが、これまで理論的に強調されてきた¹。このため、現在の触媒開発は如何に「最適値」に近い吸着エネルギーを持つ材料を実現するか、ということに帰着する¹。ここで、従来理論における「最適値」とは、触媒反応の開始に必要な過電圧を最小化する吸着エネルギーである¹。一方、実際に開発が求められている電極材料は、ある一定の電位を印加した際の反応速度を最大化する材料であり、これは必ずしも過電圧が最小の材料とは一致しない²。そこで本研究では、実駆動環境下における活性を最大化するための吸着エネルギーの条件を明らかにすることを旨とした。

2. 実験

吸着エネルギーと触媒活性の関係性を明らかにするため、本研究では水素酸化反応をモデル系とし、反応速度論的な解析を行った。具体的には、水素分子の酸化により吸着水素が生成し、次にその吸着水素が酸化される Heyrovsky-Volmer 機構³で水素酸化が進行すると仮定した。そして吸着水素原子の被覆率が定常状態にあると近似することにより、吸着水素の安定性 (吸着エネルギー) と触媒活性の関係性を明らかにした。なお、各素反応の電位依存性はバトラー・ヴォルマーの式に従うと仮定した。

3. 結果および考察

吸着水素の被覆率に関する定常状態近似を行うと、水素酸化の反応速度は以下の式 1 のように求まる。

$$j = 2FN \frac{\sqrt{K} (\exp(2fE) - \exp(-2fE))}{K \exp(f(E - E_1)) + \exp(f(E + E_1)) + K \exp(f(E_1 - E)) + \exp(-f(E + E_1))} \quad (\text{式 1})$$

ここで、 K は 2 つの素反応の平衡時における速度定数の比であり、 E_1 は水素原子の吸着エネルギーを表している。すなわち、 K と E_1 はそれぞれ速度論的および熱力学的パラメーターである。また、 f は $\alpha F/2RT$ を表す定数であり、 N は触媒表面上の活性サイトの密度である。

式 1 をもとに触媒反応速度を計算すると、図 1 のようになる。パネル A は過電圧が小さい ($E = 10^{-4}$ V) 場合の活性を表しており、 $E_1 = 0$ の時に活性が最大となることがわかる。これは、平衡近傍に着目した従来の触媒理論と同等の結論である。これに対し、過電圧を 0.5 V まで増やすと、パネル B のように活性材料の領域が大きく拡大される。すなわち、従来理論では低活性と予測される $E_1 \neq 0$ の材料でも、速度論因子 ($\log K$) を調整することにより、 $E_1 = 0$ の材料と同程度の活性を示しうることがわかる。これはすなわち、実駆動環境下と平衡近傍では高活性材料が異なることを意味しており、従来では無視されてきた材料でも、実駆動環境下ならば高活性を示す可能性があることを示唆している。

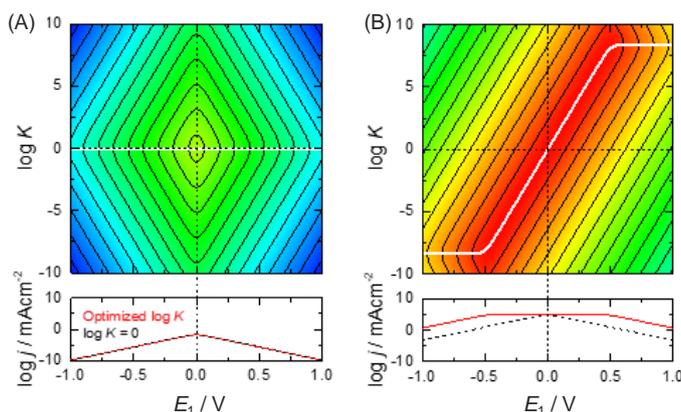


図 1. 平衡電位近傍(A)および過電圧が 0.5 V (B) における理論活性。各活性曲面図の下には、 E_1 と活性の関係性を示した断面図が掲載されている。

(1) J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, *Nat. Mater.* **5**, 909 (2006). (2) L. Zhu, H. Lin, Y. Li, F. Liao, Y. Lifshitz, M. Sheng, S.-T. Lee, M. Shao, *Nat. Commun.* **7**, 12272 (2016). (3) H. Gerischer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **67**, 506 (1958).

S11. 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)

座長:本林 健太(名古屋工業大学)

2019年9月6日(金) 10:00 ~ 11:00 E会場 (LC-17)

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.

[2E03] 硫化ガリウムシェルを有する Cu-Ag-In-S 量子ドットの合成と赤色発光

○神畑 知輝¹、Hoisang Wacharaporn¹、上松 太郎¹、鳥本 司²、桑畑 進¹ (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

10:00 ~ 10:15

[2E04] 金属有機構造体(MOFs)で包埋した量子ドットの合成と発光特性

○神野 賢人¹、熊谷 康平¹、上松 太郎¹、鳥本 司²、桑畑 進¹ (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

10:15 ~ 10:30

[2E05] フォトクロミック分子を用いた CsPbX₃量子ドットの ON/OFF蛍光コントロール

○明石 優志¹、Azzah Dyah Pramata¹、下吉 真実¹、兒玉 尚紘¹、川島 慎平¹、富永 周平¹、深港 豪¹、木田 徹也¹ (1. 熊本大学)

10:30 ~ 10:45

[2E06] レドックスクラスターを用いたペロブスカイト型量子ドットの ON / OFF蛍光スイッチング

○プラマタ アザーディア¹、明石 優志¹、木田 徹也¹ (1. 熊本大学)

10:45 ~ 11:00

2E03

硫化ガリウムシェルを有する Cu-Ag-In-S 量子ドットの合成と赤色発光

○神畑知輝¹, HOISANG Watcharaporn¹, 上松 太郎¹, 鳥本 司², 桑畑 進¹, (阪大院工¹, 名大院工²)

Synthesis of red emitting Cu-Ag-In-S quantum dots coated with gallium sulfide shell
 Tomoki Kamihata,¹ Watcharaporn Hoisang,¹ Taro Uematsu,¹ Tsukasa Torimoto,² and Susumu Kuwabata²
 (Osaka Univ.,¹ Nagoya Univ.²)

1. 目的

I-III-VI族化合物半導体である硫化銀インジウム (AgInS_2) や硫化銅インジウム (CuInS_2) は、カドミウムを含まない低毒性の量子ドット蛍光体として波長変換材料やバイオイメージング、発光デバイス等への応用が期待されている。ところがカドミウム系量子ドットと異なり、 AgInS_2 量子ドットは格子欠陥や粒子表面のダングリングボンドに由来する、欠陥準位を介したスペクトル (半値幅が 200 nm を超える単色性の悪い蛍光) を示していた。当研究グループは、硫化インジウム (InS_x) や硫化ガリウム (GaS_x) などのIII-VI族半導体を AgInS_2 コアの上に被覆することにより、欠陥由来の発光を抑制し、580 nm 付近にバンド端遷移に由来する単色性の高い黄色発光が得られることを発見した¹。本研究は、同じ I-III-VI 族の量子ドットを用いて光の三原色の一つである赤色 (630~650 nm) 発光を実現するため、コアである AgInS_2 量子ドットのバンドギャップの狭小化を試みた。Ag の一部を Cu に置換することによって、 AgInS_2 ($E_g = 1.87$ eV) を CuInS_2 ($E_g = 1.53$ eV) に近づけることを目標とし、Cu, Ag, In, S の四元組成を持つ硫化銅銀インジウム ($\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$) 量子ドットの合成を試みた。得られたコア量子ドットに以前と同じ方法で硫化ガリウムシェルを被覆し、 $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2/\text{GaS}_y$ コア/シェル構造とすることで、Cu と Ag のモル比を変化させた際の光学特性変化を調査した。

2. 実験

酢酸銅 (II), 酢酸銀, 酢酸インジウムをオレイルアミンに溶かし、ドデカンチオールを加え、アルゴン置換して昇温した。硫黄源として固体チオ尿素を用いる場合は 70 °C 到達時点でこれを添加し、さらに 140 °C まで昇温して 10 分間反応を行った。硫黄源としてジブチルチオ尿素を用いる場合は 140 °C まで昇温し、シリッジポンプを用いてジブチルチオ尿素のオレイルアミン溶液を滴下した。得られた $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ コアナノ粒子を単離精製した後、ガリウム (III) アセチルアセトナートおよびジメチルチオ尿素を含むオレイルアミンに溶かし、280 °C までゆっくりと昇温し、 $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2/\text{GaS}_y$ コア/シェル構造を持つ量子ドットを得た。吸収・蛍光スペクトル測定、TEM 観察、XRD 測定により、得られた量子ドットを評価した。

3. 結果および考察

Figure 1(a) は Cu 組成の異なる $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2/\text{GaS}_y$ コア/シェルナノ粒子の蛍光スペクトルである。原料に用いた Cu 組成の増加にともなって、蛍光ピーク波長がレッドシフトしており、赤色の発光を示した。ところが硫黄源として固体チオ尿素を用いて合成した場合、反応の不均一さに起因する粒子組成のばらつきにより、長波長側に欠陥発光が残る結果となった。これを改善するためにジブチルチオ尿素を滴下する方法に変更した結果、Figure 1(b) に示すように、長波長側の欠陥発光を著しく減少させることに成功し、単色性の高い赤色発光を得ることに成功した。

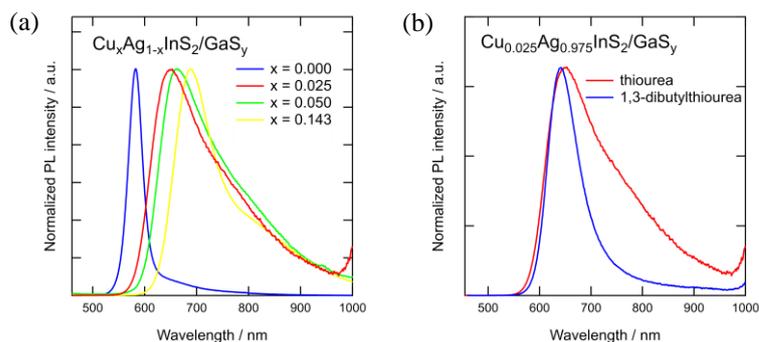


Figure 1. PL spectra of (a) $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2/\text{GaS}_y$ core/shell NPs obtained with different molar ratio of Cu/Ag (b) $\text{Cu}_{0.025}\text{Ag}_{0.975}\text{InS}_2/\text{GaS}_y$ core/shell NPs synthesized by using thiourea and 1,3-dibutylthiourea.

(1) T. Uematsu, K. Wajima, D. K. Sharma, S. Hirata, T. Yamamoto, T. Kameyama, M. Vacha, T. Torimoto, S. Kuwabata, *NPG Asia Mater.* **10**, 713 (2018).

2E04

金属有機構造体(MOFs)で包埋した量子ドットの合成と発光特性

○神野賢人¹, 熊谷康平¹, 上松太郎¹, 鳥本 司², 桑畑 進¹ (大阪大¹, 名古屋大²)Synthesis and luminescence properties of quantum dots embedded in metal organic frameworks (MOFs)
Kentō Jinno,¹ Kohei Kumagai,¹ Tsukasa Torimoto,² and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.,¹ Nagoya Univ.²)

1. 目的

半導体ナノ粒子（量子ドット）の表面配位子は，安定な蛍光特性の実現に必要不可欠である．その機能は凝集の防止や量子ドット本体の保護に留まらず，光照射によって量子ドット内部に生成した励起子を閉じ込める絶縁層としての役割も果たしている．しかし表面配位子と粒子表面の結合はそれほど強固にできない場合もあり，周辺環境の僅かな変化で脱離して欠陥準位が形成すると蛍光特性が大きく損なわれる．これは量子ドットを実用化する上での課題であり，我々はその解決法として金属有機構造体（MOFs）に着目した．MOFs は金属ノードと有機リンカーの組み合わせによる多様な構造を特徴とする錯体結晶である．当研究グループは量子ドットと MOF の複合化を図り，最初の試みとして 2-メチルイミダゾールと亜鉛イオンを骨格に持ち，熱的・化学的安定性の高い Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) 結晶内に量子ドットを包埋することに成功した (Fig. 1a)．本研究は，ZIF-8 と同じ亜鉛ノードを有し，有機リンカーとしてテレフタル酸を有する Metal organic framework-5 (MOF-5) への量子ドット包埋を試み，量子ドットの取り込みの際に必要な反応条件の探索や取り込んだ後の光機能の違いを考察した．なお，得られた構造体の TEM 観察に加え，MOF による量子ドットの包埋を示すため電子受容体となりうる物質を添加し，光電子移動反応によって量子ドットの蛍光がクエンチするかどうかの判定を行った．

2. 実験

既報に従い，CdSe コア量子ドット CdS をコーティングした CdSe/CdS コア/シェル型量子ドットを合成した．表面配位子を 4-*tert*-butylpyridine に置換した後 DMF に分散し，MOF-5 の原料となる酢酸亜鉛およびテレフタル酸の DMF 溶液と混合した．これらの原料を一度に混ぜるのではなく，量子ドットを含む溶液に対して MOF-5 の原料を少しずつ滴下することにより，量子ドット上から MOF-5 を成長させることで完全な取り込みを実現した．得られた試料 (CdSe/CdS@MOF-5) の吸収・蛍光スペクトル測定と TEM 観察を行った．さらに，MOF-5 による包埋を行う前の量子ドット溶液および包埋を行った後の分散液に対し，電子受容体として働く *p*-ベンゾキノンを加え，蛍光強度の変化を観察した．

3. 結果および考察

Fig. 1b は MOF-5 中に取り込まれた量子ドットの TEM 像を示している．反応溶液中における MOF-5 原料濃度を低く保ち，MOF-5 の自己核発生を抑制することで，100-200 nm のサイズを有する MOF-5 結晶の中に量子ドットが包埋された状態を実現した．量子ドットが MOF-5 中に存在することを示すため，MOF-5 に取り込む前と後の分散液に *p*-ベンゾキノンを追加したところ，MOF-5 に取り込む前の量子ドットは *p*-ベンゾキノン添加量の増加とともに蛍光強度の著しい低下を示したのに対し，MOF-5 に包埋された量子ドットは同じ量の *p*-ベンゾキノンを追加しても蛍光強度がほとんど変化しなかった (Fig. 1c, 1d)．これらの結果から量子ドットへの *p*-ベンゾキノンの接近が抑制され，光電子移動が発生しなくなったと考えられ，細孔のサイズがベンゾキノンよりも小さい MOF-5 が量子ドットの表面保護層として機能していることが判明した．

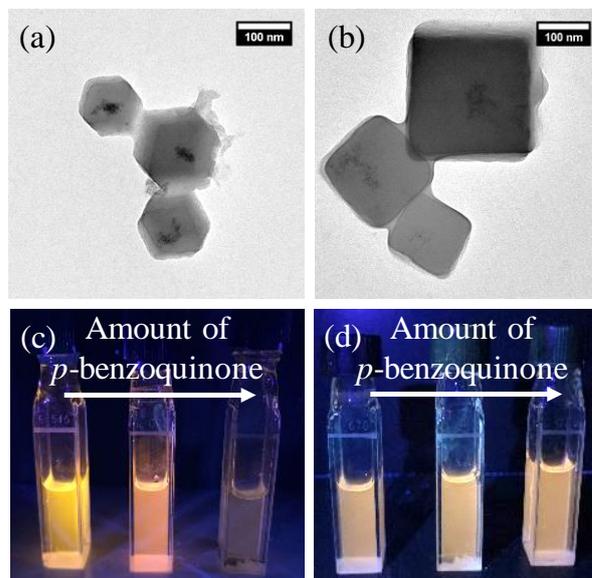


Fig. 1. TEM images of (a) CdSe/CdS@ZIF-8 and (b) CdSe/CdS@MOF-5. Photographs of CdSe/CdS under UV irradiation (c) before and (d) after being embedded in MOF-5 in the presence of *p*-benzoquinone in 0, 100, and 200 μ M from left to right.

2E05

フォトクロミック分子を用いた CsPbX₃ 量子ドットの ON/OFF 蛍光コントロール

○明石 優志¹, Azzah Dyah Pramata¹, 下吉 真実¹, 兒玉 尚紘¹, 川島 慎平¹,
富永 周平¹, 深港 豪¹, 木田 徹也¹ (熊本大学¹)

Reversible ON/OFF Photoswitching Using CsPbX₃ Quantum Dots with Photochromic Molecules
Yuji Akaishi,¹ Azzah Dyah Pramata,¹ Manami Shimoyoshi,¹ Naohiro Kodama,¹ Shimpei Kawashima,¹
Shuhei Tominaga,¹ Tuyoshi Fukaminato,¹ and Tetsuya Kida¹ (Kumamoto Univ.¹)

1. 目的

サイズが 2~12 nm の半導体ナノ結晶は量子ドット (Quantum Dots: QD) と呼ばれ、発光材料や電子材料として近年注目を集めている。QD の蛍光は励起域が広く、発光ピークが狭いため、蛍光の ON/OFF スwitching が可能になれば超高密度光メモリや超解像イメージングへの応用が可能になる。2011 年に Díaz らは CdSe を基本とした QD をフォトクロミック分子の一つであるジアリールエテン (Diarylethene: DE) と複合化することで ON/OFF 蛍光スitching に成功している¹⁾。DE は紫外光を照射すると開環構造から閉環構造に変化し、さらに可視光を照射すると元の開環構造に戻る。この 2 つの構造体はそれぞれ別の吸光域を有している。QD の蛍光と吸光域が重なる閉環型 DE の存在下で QD に励起光を照射すると、本来 QD の発光に使われるはずであったエネルギーが Förster 共鳴エネルギー移動 (FRET) によって閉環型 DE へと移動するため暗状態が生じる。この暗状態に可視光を照射すると開環型 DE に戻ることによって FRET が起こらず QD の蛍光が復活する (明状態)。この現象によって紫外/可視光を交互に照射すると明状態と暗状態を往き来し、QD の蛍光スitching が可能となる (Fig. 1)。しかしながら蛍光クエンチ効率は、CdSe QD の発光量子効率が高いこと、CdSe QD の発光域と DE 分子の吸光域の重なりが小さいことから 40% と低く、まだまだ改善の余地がある。そこで本研究では、数ある QD の中でも発光量子効率が非常に高い CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) QD を用い、さらに QD の発光波長にマッチする DE 分子を組み合わせることで高い蛍光クエンチ効率を有する可逆 ON/OFF 蛍光スitching の実現を目指した²⁾。

2. 実験

まず CsPbX₃ QD は、室温合成法の一つである過飽和再結晶法によって合成した。ハロゲンの組成を変えることでバンドギャップを調節し、青色発光 CsPbBr_xCl_{3-x} QD, 緑色発光 CsPbBr₃ QD, 赤色発光 CsPbBr_xI_{3-x} QD の 3 種類を用意した。また DE 分子は 2 プロセスで容易に合成され、77% の収率で得られた。それぞれの CsPbX₃ QD を、DE 分子が溶解したトルエン中に分散させ、CsPbX₃ QD-DE 溶液とした。それぞれの溶液に 365 nm の紫外光および 530 nm の可視光を交互に照射し、光照射後の PL 発光強度を測定した。この操作を 3 サイクル繰り返し、蛍光強度の変化を追跡した。

3. 結果および考察

Fig. 2 は CsPbBr₃ QD-DE トルエン溶液に紫外/可視光を交互に照射した時の蛍光強度の変化を示している。これを見てわかるように紫外/可視光の照射により蛍光強度の ON/OFF スitching に成功した。本システムの蛍光クエンチ効率は 90% に及んでいるが、CsPbBr₃ QD のより精密なサイズ制御および DE 分子の分子構造最適化により、さらなる蛍光クエンチ効率の向上が見込まれる。

References:

- 1) S. A. Díaz *et al.*, *ACS Nano*, 2011, 5, 2795-2801
- 2) Y. Akaishi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2019, 55, 8060-8063

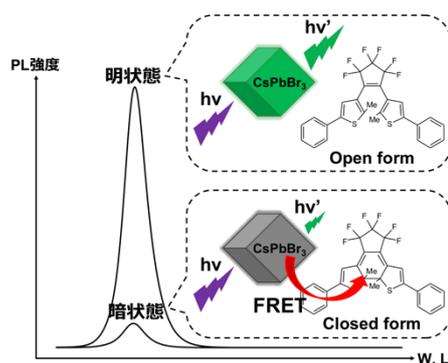


Fig. 1 CsPbBr₃ QD 蛍光スitching 時の明状態と暗状態の概略

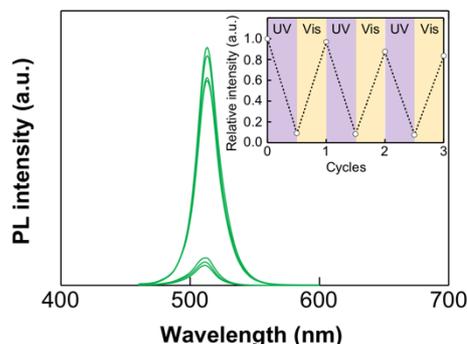


Fig. 2 CsPbBr₃ QD-DE トルエン溶液に紫外/可視光を交互照射した時の蛍光強度変化

2E06

レドックスクラスターを用いたペロブスカイト型量子ドットの ON / OFF 蛍光スイッチング

○Azzah Dyah Pramata¹, 優志明石¹, 木田徹也¹ (熊本学院自然¹)

ON / OFF Photoluminescence Switching of Perovskite Quantum Dots Using a Redox Cluster
Azzah Dyah Pramata,¹ Yuji Akishi,¹ and Tetsuya Kida¹ (Kumamoto Univ.¹)

1. 目的

This study focuses on controlling the photoluminescence (PL) emission from perovskite QDs to ON/OFF state by coupling with polyoxometalate (POM) from redox cluster. $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ QDs is an intensive research target because of their excellent optical properties. POMs such as $\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ have efficient redox properties, good stability, and take electrons without changing their structure and can serve as an electron acceptor to quench PL emission. In the system of $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ QDs and POM, we tried to modulate the PL emission by injecting photogenerated electrons into POMs through the TiO_2 shell under visible light irradiation, resulting in reduced POM (POM^-). Reduced POM can easily be re-oxidized by electron acceptors such as oxygen, enabling the reversible PL switching.

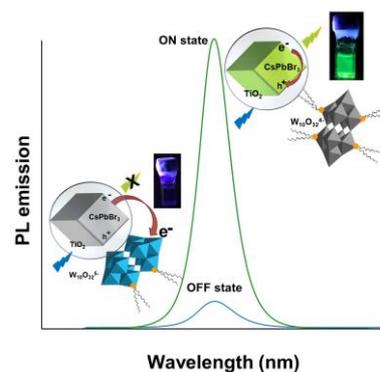


Fig 1. A schematic mechanism of On/Off PL

2. 実験

The CsPbBr_3 was synthesized by a modified ligand-assisted-re-precipitation (LARP) method.^{1,2} The precursor solution was prepared by dissolving 0.3 mmol CsBr in 0.3 mL H_2O and 0.3mmol PbBr_2 in 0.5 mL DMF. The prepared solutions were mixed in a solvent mixture of 10 mL Hexane, 2 mL oleic acid and 0.25 mL and 10 mL of acetone were added after 10 minutes stirring. For $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ preparation, 20 μL titanium tetraisopropoxide was added afterward. The solutions were vigorously stirred for 4 hours and then was centrifuged 7000 rpm for 10 minutes.

The on/off switching of PL from $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ QDs and POM was performed by placing 0.005 mM $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3$ NCs in 2 mL dichlorobenzene and 0.00015 POM in 1 mL acetonitrile. Ethanol was used as hole scavenger. Oxygen in the solvents was removed by argon gas purging. The light source was 150-watt xenon lamp with 470 nm cut-off filter. The cyclic properties were confirmed by alternately exposing solution to visible light and oxygen every 12 minutes to observe the emission switching in PL emission and UV-Vis spectra.

3. 結果および考察

The PL intensity at 520 nm significantly decreased after 15min of visible light irradiation because of the PET as shown in figure 2A. This was accompanied by the reduction of POM to produce POM^- , as evidenced by a broad increase in absorbance at 600-800 nm (figure 3B). The exposure of visible light to QDs excited and injected a photogenerated electron into POM to produce reduced POM (POM^- ; $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{5-}$), accompanied by PL quenching. The PL quenching led to the “Switch OFF” state. The PL emission intensity was recovered by the introduction of atmospheric air in the system due to the oxidation of the POM^- . This corresponds to the “Switch ON” state. The quenching and restoration of PL were reversibly repeated by visible light irradiation and air introduction, respectively. The absorbance of the system was also reversibly changed, as seen in Figure 2B. The results indicate the reversibility of reduction and re-oxidation of the POM.

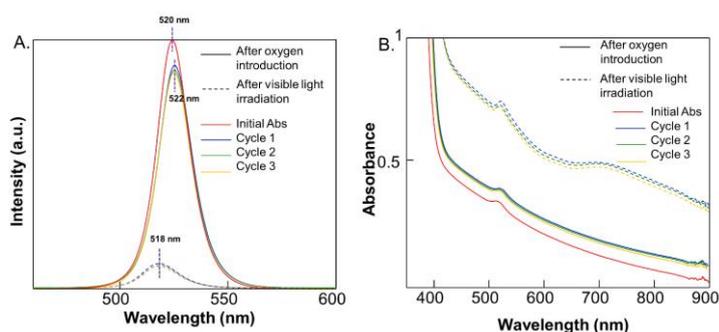


Fig 2. (A) PL emission and (B) UV-Vis absorption spectra for the $\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3-(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ system upon alternating the irradiation with visible light ($\lambda > 470$ nm) and introduction of atmospheric air.

- (1) Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X. G.; Hu, X.; Huang, H.; Han, J.; Zou, B.; Dong, Y. *ACS Nano* **2015**, 9 (4), 4533.
- (2) Ha, S. T.; Su, R.; Xing, J.; Zhang, Q.; Xiong, Q. *Chem. Sci.* **2017**, 8 (4), 2522.

S11. 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10 (一般講演10)

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

2019年9月6日(金) 11:00 ~ 12:00 E会場 (LC-17)

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.

[2E07] メソポーラス有機シリカ細孔内に作製した ZnS-AgInS₂固溶体ナノ粒子の光電気化学特性

○平根 達也¹、亀山 達矢^{1,2}、桑畑 進³、前川 佳史⁴、稲垣 伸二⁴、鳥本 司¹ (1. 名古屋大学、2. JST-さきがけ、3. 大阪大学、4. 豊田中央研究所)

11:00 ~ 11:15

[2E08] Selective CO₂ reduction in acidic electrolytes by gas diffusion electrodes carrying 3d-metal modified COFs

○呉 雨欣¹、神谷 和秀¹、原田 隆史¹、藤井 克司²、中西 周次¹ (1. 大阪大学、2. 理化学研究所光量子工学研究センター)

11:15 ~ 11:30

[2E10] 白金電極上での低級アルコールの酸化反応における水の役割 -アルコール酸化に水が必要か?-

○飯田 圭祐¹、向山 義治¹ (1. 東京電機大学)

11:45 ~ 12:00

2E07

メソポーラス有機シリカ細孔内に作製した ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子の光電気化学特性

○平根 達也¹, 亀山 達矢^{1,2}, 桑畑 進³, 前川 佳史⁴, 稲垣 伸二⁴, 鳥本 司¹
(名大院工¹, JST-さがけ², 阪大院工³, 豊田中研⁴)

Photoelectrochemical Properties of ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles in Periodic Mesoporous Organosilica
Tatsuya Hirane¹, Tatsuya Kameyama^{1,2}, Susumu Kuwabata³, Yoshifumi Maegawa⁴, Shinji Inagaki⁴,
and Tsukasa Torimoto¹ (Nagoya Univ.,¹ JST-PRESTO,² Osaka Univ.,³ Toyota Central R&D Labs., Inc⁴)

1. 目的

ナノメートルスケールで規定されたメソポーラスシリカ細孔の立体的な制約を利用すると、精密に粒径を制御した金属や半導体のナノ粒子合成が可能になる。特に、骨格にピピリジン基を導入した周期性メソポーラス有機シリカ (BPy-PMO: Bipyridine-Periodic Mesoporous Organosilica) は、種々の金属イオンと錯形成し細孔内に均一に取り込むことができるため^{1,2}、有効なナノ粒子反応場として期待される。我々は、これまでに低毒性元素からなる I-III-VI₂ 族半導体の AgInS₂ およびその固溶体である ZnS-AgInS₂ ((AgIn)_xZn_{2(x-1)}S₂: ZAIS) ナノ粒子の合成に成功した³。さらにこれらの粒子が、水素発生反応に対する高い光触媒活性を有するなど優れた光機能性をもつことも報告している⁴。本研究では、BPy-PMO 細孔内で AgInS₂ ナノ粒子を精度よく合成し (AgInS₂/BPy-PMO)、さらに Zn²⁺ をドープすることにより ZAIS ナノ粒子への変換を試みた (ZAIS/BPy-PMO)。また、これら半導体ナノ粒子の光電気化学特性を評価した。

2. 実験

BPy-PMO を酢酸銀および酢酸インジウムとともにエタノール中で攪拌し、細孔内に金属イオンを導入した。これを前駆体として、オレイルアミン中で 100 °C にて 5 分間加熱後、ジメチルチオ尿素を注入し、60 分間温度を保持した。得られた生成物を一度洗浄し、再びオレイルアミン中ジメチルチオ尿素存在下で、180 °C にて加熱することで、AgInS₂/BPy-PMO を合成した。ZAIS/BPy-PMO は、前述の前駆体作製時に酢酸亜鉛を加え、同様の加熱処理を行い、さらに硫化水素下にて 350 °C で加熱処理することにより作製した。

3. 結果および考察

TEM 像から作製した AgInS₂/BPy-PMO では、いずれも約 3 nm の粒子が BPy-PMO の細孔チャネルの並びに沿って配列し、ほぼ全ての粒子が細孔内に内包されていることが確認できた (Fig. 1a)。EDX 組成分析、および XRD 解析から、斜方晶の AgInS₂ 粒子が生成したことが分かった。拡散反射スペクトルは、波長約 680 nm から短波長側に立ち上がる吸収を示し、サンプルは濃い茶色を呈した。Tauc プロットから見積もったバンドギャップは 1.9 eV であり、バルクの AgInS₂ (1.8 eV) よりも大きいものであった。粒子径が 3 nm と非常に小さいことを考慮すると、量子サイズ効果が発現したためといえる。

AgInS₂ ナノ粒子の場合と同様の操作で金属仕込み比 $x=0.5$ として ZAIS/BPy-PMO を作製したところ、BPy-PMO 細孔内にナノ粒子の生成が確認できたものの、結晶性を示さないアモルファスな結晶であった。そこで、硫化水素雰囲気下にて 350 °C で加熱処理を行い、結晶化させた。Fig. 1b に示すように、粒子サイズなどにはほとんど変化が見られないが、正方晶の ZAIS ナノ粒子に特徴的な XRD ピークが現われ、ZAIS/BPy-PMO の生成が確認された。

得られた ZAIS/BPy-PMO をアセトンに分散させ、ITO 電極上に電気泳動によりナノ粒子を担持した。正孔捕捉剤としてトリエタノールアミンを含む電解質溶液中で、この電極に断続的な光照射を行いながら測定した電流-電位特性を Fig. 2 に示す。アノード光電流が観測され、n 型半導体電極類似の特性を示すことが明らかとなった。+0.5 V vs. Ag/AgCl を印加して測定した作用スペクトル (Fig. 2 挿入図) の立ち上がり波長は、液相合成した ZAIS ナノ粒子^{3,4} と良く一致し、細孔内の ZAIS 粒子が効果的に光増感していることがわかった。

(1) S. Inagaki, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 789-800 (2011). (2) S. Inagaki, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003-4011 (2014). (3) T. Torimoto, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12388-12389 (2007). (4) T. Torimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24740-24749 (2015).

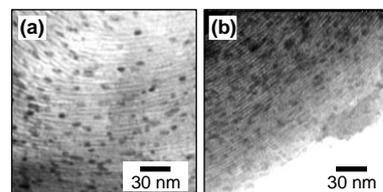


Fig. 1 TEM images of (a) AgInS₂/BPy-PMO and (b) ZAIS/BPy-PMO.

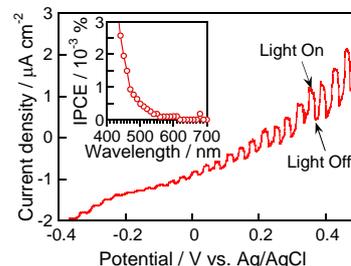


Fig. 2 Current-potential curve of ZAIS/BPy-PMO immobilized on ITO electrode. (inset) Action spectrum measured at +0.5 V vs Ag/AgCl.

2E08

Selective CO₂ reduction in acidic electrolytes by gas diffusion electrodes carrying 3d-metal modified COFs

OYuxin Wu¹, Kazuhide Kamiya¹, Takashi Harada¹, Katsushi Fujii, Shuji Nakanishi¹ (Osaka University¹, RIKEN Center for Advanced Photonics²)

1. Introduction

To increase the efficiency of CO₂ reduction reaction (CRR), suppression of hydrogen evolution reaction (HER) is of much importance¹. Up to now, most researches focused on fabricating various microstructure of catalyst, such as tip and microporous structure², in which local pH increase due to local depletion of protons. Gas diffusion electrode (GDEs), as an effective method for accelerating CRR via solving the problem of mass transport limitation induced by the low solubility of CO₂, has attracted more and more attention³. However, comparing with the high current density, little has been known about the influence of the thin diffusion layer of GDE on the change of local pH despite the unique triple-phase interface as the electrochemically active surface⁴. In this work, we conducted CO₂ reduction in the acidic electrolyte to evaluate the local pH around GDE in the low current density region from the difference of CRR and HER.

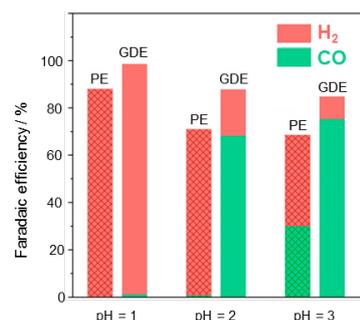


Fig. 1 FEs of CO and H₂ under CRR test using PE and GDE in different pH electrolyte of Ni-CTF.

2. Experiments

Nickel modified covalent triazine frameworks prepared by polymerization of frameworks and subsequent impregnation of metal ions had been utilized as the catalysts for the CRR test. The obtained catalysts were mixed with ethanol and Nafion solution to gain a homogenous solution then spin-coated on a PTEE-treated carbon paper with a gas diffusion layer. For comparison, glassy carbon plate electrodes (PE) carrying the CTF-based catalysts were also prepared. Electrochemical measurements were performed using a two or three compartments electrochemical cell connecting with 3 electrodes. Acidic electrolytes were prepared from 0.1 M NaClO₄ and a certain volume of HClO₄ based on the pH of electrolytes. The gas (CO₂ or Ar) was continuously flowed when using a GDE or blown into the electrolyte when using a PE. The possible gas and liquid products were analyzed by GC-MS and ¹H NMR.

3. Results and discussion

As for the CV curves under CO₂ or Ar flow at pH = 2 and 3, Ni-CTF/GDE exhibited larger j_{abs} for CO₂-supply condition in potential negative than -1.0V, which was contrasting when using Ni-CTF/PE. CRR product taken from the liquid and gas compartment after applying a potential of -1.0 V for an hour was confirmed that only CO and H₂ as the detectable product using pH = 1, 2 and 3 electrolytes. Ni-CTF/GDE presented smaller partial HER current and larger or equal partial current of the CO generations compared to Ni-CTF/PE. About the FE, H₂ was the dominant product at pH = 1 both for GDE and PE as expected. Although the HER is still dominant for Ni-CTF/PE at pH = 2, the FE for CRR becomes larger and reached 60% for Ni-CTF/GDE. And the trend of the main current induced by CO₂ at pH = 2 kept in a wide potential range from -1.8 V to -0.8 V vs. RHE. It can be concluded that the significant suppression of HER led to the improvement of FE for CRR on GDE at pH = 2, suggesting the local pH around catalyst is largely different between GDE and PE.

Zn ions tend to deposit as hydrozincite in alkaline solution with CO₃²⁻, which had been utilized to verify the increase in local pH at the GDE surface. SEM images and photos confirmed the deposition covered the GDE surface at pH = 2, and absent on the surface when pH is 1. The atomic composition of Zn conducted by XPS analysis on the surface at pH = 2 reached 22%, and less 1% at pH = 1. Elemental mapping of the GDE surface taken by SEM-EDX showed homogenous distribution of Zn, C and O. Therefore, the local pH at vicinity of the GDE increased during cathodic process and reached alkaline degree due to the extremely thin diffusion layer at the triple-phase boundary of GDE even the bulk pH is 2, leading to improved FE for CRR.

- (1) D. D. Zhang, J. L. Liu, S. Z. Qiao, *Adv. Mater.*, 28, 1701784 (201)
- (2) J. T. Song, H. Song, B. Kim, et al., *Catalyst*, 9, 224 (2019)
- (3) T. T. Zheng, K. Jiang, N. Ta et al., *Joule*, 3, 265 (2018)
- (4) J. J. Lv, M. Jouny, W. Luc et al., *Adv. Mater.* 30, 1803111 (2019)

2E10

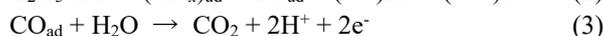
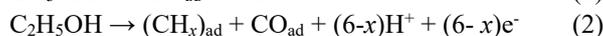
白金電極上での低級アルコールの酸化反応における水の役割 — アルコール酸化に水が必要か? —

○飯田圭祐, 向山義治(東京電機大学)

Role of water in the oxidation of low-molecular weight alcohols at Pt electrode.
Keisuke Iida and Yoshiharu Mukouyama (Tokyo Denki Univ.)

1. 目的

白金電極上における低級アルコール(メタノールやエタノール)の酸化反応には, 吸着CO (CO_{ad})を経るルート(式1, 2)と経ないルートがある。これらのアルコールの酸化反応がスムーズに進行するには, 表面被毒種である CO_{ad} が水などによって除去される必要がある(式3)。



最近, 我々は, 低級アルコールの酸化反応が水の有無にかかわらず進行することを明らかにした^{1,2}。これより, 低級アルコールによる CO_{ad} の除去反応(式4, 5)が進行することを提案した。



また, 表面増強赤外分光法(SEIRAS)により, 式4, 5の反応速度には違いがあることも見出している。

本研究では, SEIRASを用いて, 式4, 5の速度定数を見積もった。また, 水による CO_{ad} の除去反応(式3)の速度と比較し, 低級アルコールの酸化反応における水の役割について検討した。

2. 実験

三電極方式を用いて電気化学測定を行った。作用電極および対極にはPtを, 基準電極は標準水素電極(SHE)とした。各アルコールの原液(24 Mメタノール, 17 Mエタノール)に支持電解質として硫酸を0.5 Mとなるように加えたものを電解液とした。 CO_{ad} の被覆率(θ_{CO})はSEIRASを用いて調べた。ただし, COを飽和させた0.5 M硫酸水溶液中でPtの電位を0.05 Vに保持したときに得られたバンド強度を $\theta_{\text{CO}} = 1$ とした。

3. 結果および考察

電流-電位曲線より低級アルコールの酸化は水が無くても進行する(右図a1, b1)。高電位になるにつれて θ_{CO} が減少することから(a2, b2), アルコールによる CO_{ad} の除去反応(式4, 5)が進行することが分かる。 θ_{CO} の時間変化より(a3, b3), 0.8 Vにおける式4, 5の速度定数を見積もったところ, それぞれ 0.0042 s^{-1} , 0.0051 s^{-1} であった。

水による CO_{ad} 除去反応(式3)の速度定数は $10^{-2} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ とされている。この反応は電気化学的酸化反応であり, 電位が低いほど速度が減少する。従って, 水溶液中でのアルコールの酸化反応の場合でも, 低電位(0.5~0.7 V)ではアルコールによる CO_{ad} 除去反応が進行している可能性がある。以上より, 電位が低いほど水の重要性が低下すると言える。

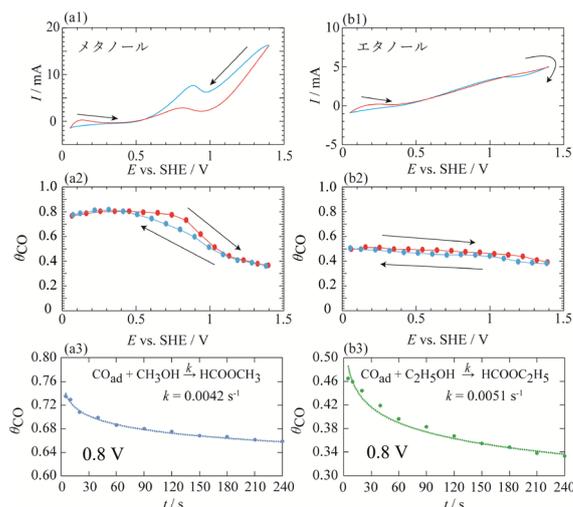


Fig. 1 $I - E$, $\theta_{\text{CO}} - E$, and $\theta_{\text{CO}} - t$ curves for (left) 24 M methanol and (right) 17 M ethanol solutions. The solutions contained 0.5 M H_2SO_4 .

(1) H. Okamoto, T. Gojuki, N. Okano, T. Kuge, M. Morita, A. Maruyama, Y. Mukouyama, *Electrochim. Acta*, **136**, 385-395 (2014).

(2) Y. Mukouyama, S. Yamaguchi, K. Iida, T. Kuge, M. Kikuchi, S. Nakanishi, *ECS Trans.*, **80** (2017) 1471.

S 9. 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】

腐食挙動（一般講演1）

座長:柳下 崇(首都大学東京)

2019年9月6日(金) 09:00 ~ 09:45 F会場 (LC-27)

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。

[2F01] チタン基板の熱処理が陽極酸化被膜形成に及ぼす影響

○上村 悠華¹、土谷 博昭¹、藤本 慎司¹ (1. 大阪大学大学院)

09:00 ~ 09:15

[2F02] 電位サイクル下での Pt/C触媒の溶解挙動

○松田 洋明¹、大井 梓¹、多田 英司¹、西方 篤¹ (1. 東京工業大学物質理工学院)

09:15 ~ 09:30

[2F03] 濃厚リチウム塩水溶液中におけるステンレス鋼の電気化学挙動

○土谷 博昭¹、徳岡 聡¹、藤本 慎司¹ (1. 大阪大学)

09:30 ~ 09:45

2F01

チタン基板の熱処理が陽極酸化被膜形成に及ぼす影響

○上村悠華¹, 土谷博昭¹, 藤本慎司¹ (大阪大¹)Influence of heat treatment of Ti substrate on an anodic oxide film formation
Yuka Kamimura,¹ Hiroaki Tsuchiya,¹ and Shinji Fujimoto¹ (Osaka Univ.¹)

1. 目的

TiO₂ ナノチューブは光触媒や太陽電池への応用が期待されており, 研究が盛んに行われている. TiO₂ ナノチューブの作製には, 低コストかつ容易に酸化被膜を形成できる陽極酸化法がよく用いられる. これまでの研究では電解液の組成や印加電圧などを変化させることでナノチューブの成長を制御できると報告されている. 多結晶 Ti 基板を用いた酸化被膜成長に関する検討も行われ, 多結晶 Ti 基板の結晶面方位が酸化被膜の成長に影響することが知られている¹. しかしながら, 単結晶 Ti 基板を用いての検討は行われていない. 本研究では熱処理により結晶粒を粗大化させ, 単結晶 Ti 基板の作製と熱処理を施した Ti 基板のアノード酸化について検討した.

2. 実験

純 Ti 板(純度 99.5 %, 厚さ 5 mm)を石英管中に 3×10⁻³ Pa 以下の真空度で封入した. まず, β 相領域である 1473 K まで加熱速度 0.1 K/s で加熱し, 24 時間その温度で保持した. 次に β 変態点直下の 1123 K まで冷却速度 7 K/s で炉冷し, その後 120 時間保持したのち, 室温まで炉冷した. 試料表面を SiC 紙を用いて湿式研磨し, その後ダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした. 鏡面仕上げした試料表面を 90 °C に保持した腐食液を用いて 180 秒間エッチングし, 光学顕微鏡で観察した. アノード酸化には 0.06 M NH₄F および 1.5 wt.% 水を含むエチレングリコール溶液を使用し, 対極に Pt 板を用いた. 作用極と対極を電解溶液で満たした電気化学セル中に向かい合うように設置し, 電圧を 1 V/s で 0 V から 50 V まで増加させ, その後 50 V で 1 時間定電圧保持した. アノード酸化で得られた被膜の表面および断面の観察を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて行った.

3. 結果および考察

Ti 基板を熱処理することで結晶粒は粗大化した. 熱処理していない試料の平均結晶粒径は約 0.26 μm であったが, 異なる温度で 2 段階熱処理をした試料では約 5 μm の非常に大きな結晶粒となった. アノード酸化中の電流は, いずれの試料でもナノチューブ状酸化被膜形成時の典型的な挙動を示した. 電気量は, 熱処理していない試料では 11.1 C/cm², 2 段階熱処理した試料で 16.8 C/cm² となり, 熱処理をした方が大きくなった. 作製したナノチューブ層の SEM 像を Fig. 1 に示す. ナノチューブ層の厚さは熱処理を行っていない試料では 6.7 μm, 異なる温度で 2 段階熱処理を行った試料で 15.4 μm となり, 熱処理をすることで膜厚の大きなナノチューブ層を得た. 1 C/cm² あたりの膜厚も熱処理をすることで大きくなり, 熱処理を行っていない試料で 0.60 μm, 熱処理を 2 段階行った試料で 0.92 μm となった. また, 熱処理をすることでナノチューブの配列がより規則的になる傾向があった.

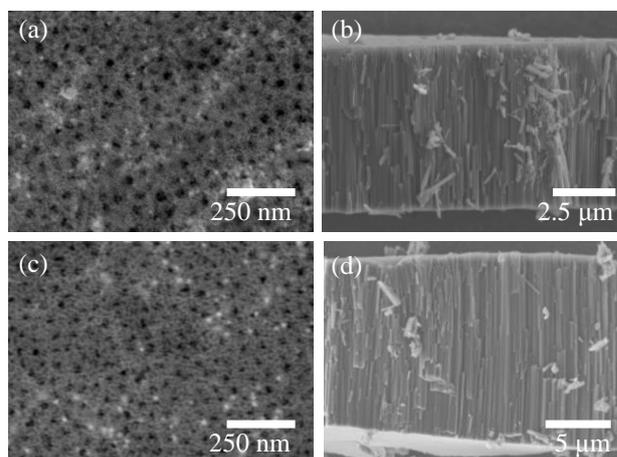


Fig. 1 SEM images of anodic oxide layers formed on Ti substrates at 50 V in ethylene glycol containing 1.5 vol% H₂O and 0.06 M NH₄F for 60 min; (a, b) no heat-treatment, (c, d) heat-treated under 1473 K for 24 h and 1173 K for 120 h. (a, c) show top-view and (b, d) exhibits cross-section.

(1) K. Fushimi, K. Kurauchi, Y. Yamamoto, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, and T. Ohtsuka, *Electrochimica Acta*. **144**, 20 (2014).

2F02

電位サイクル下での Pt/C 触媒の溶解挙動

○松田 洋明, 大井 梓, 多田 英司, 西方 篤 (東工大)

Dissolution behavior of Pt/C catalyst under potential cycling
Hiroaki Matsuda, Azusa Ooi, Eiji Tada, and Atsushi Nishikata (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC)の正極触媒にはカーボン微粒子 (直径数十 nm) に白金 (Pt) ナノ粒子 (直径数 nm) を担持させた Pt/C 触媒が既に実用化されている. しかし, PEFC 作動環境における電位負荷変動により Pt が溶解することが問題となっており, 現在その溶解機構の解明が急務となっている. 著者らの所属する研究室では, チャンネルフロー二重電極法 (CFDE) を Pt 板材から溶解した Pt イオンのその場検出に適用し, Pt 溶解量の定量および溶解価数を区別できることを既に報告している¹⁾. そこで本研究では, CFDE を Pt/C 触媒に適用し, PEFC 作動環境を模擬した電位サイクル下において, その溶解挙動を調査した.

2. 実験

Pt/C 触媒 (UNPC40-II; 石福金属興業) 4.0 mg, 超純水 (Milli-Q, 18.2 MΩ cm) 0.84 ml, 2-プロパノール 2.60 ml を混合して触媒 ink を作製し, 氷浴中で 30 min 超音波分散した. その後, 60 °C に加熱したグラッシーカーボン製の作用電極 (WE) 上にこの ink を塗布し, 2 min 乾燥させ測定に用いた. 検出電極 (CE) は Au 板を用い, 試験溶液は Ar で脱気した 298 K の 0.5 M H₂SO₄ を用いた. まず, WE を 0.45 V に定電位分極し, CE の電流変動がほぼなくなるまで保持した. その後, PEFC の起動・停止を模擬した電位サイクル (0.05–1.4 V, 20 mV s⁻¹) を, WE に付与した. この時, CE の電位 (E_{CE}) は 0.7 V または 1.4 V に定電位分極し, 電位サイクル中に WE に塗布した Pt/C 触媒から溶解した Pt イオンを, 次に示す反応で電流として検出した.



3. 結果および考察

Fig. 1 (a) は, 10 サイクル目 (起動・停止模擬) における Pt/C 触媒の CV を示している. なお, この時 Pt/C 触媒から溶解する Pt 量は, 定常になっていた. カソード掃引時の 0.35 V–0.05 V に現れる水素吸着ピークの電気量から, 電気化学活性面積 (ECSA) を求めると, 0.60 cm² であった. Fig. 1 (b) は, CE を 0.7 V に保持した時の CE の電流 (i_{CE}) 変化を示しており, WE の電位変動に伴う i_{CE} の変化は観察されなかった. 一方, CE を 1.4 V に保持した時は, WE のカソード掃引時 (1.0 V–0.4 V) に Pt²⁺ の検出ピークに対応する i_{CE} の増加が確認され, 検出ピークの電気量から溶解量を定量すると, 0.22 ng であった. Pt 板材 (ECSA = 0.05 cm²) で同様の実験を行うと, 10 サイクル目の Pt の Pt²⁺ および Pt⁴⁺ としての溶解量は, それぞれ 0.015, 0.13 ng であった. つまり, Pt の Pt²⁺ としての溶解は Pt/C 触媒および Pt 板材の双方で検出された. 一方, Pt/C 触媒では Pt⁴⁺ としての溶解は CFDE で検出されず, 抑制されていることがわかった.

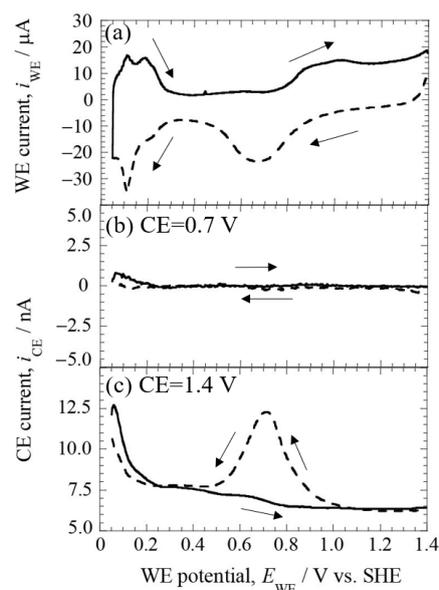


Fig. 1 (a) Pt/C 触媒の CV
(b) CE の電流変化 ($E_{CE} = 0.7 \text{ V}$)
(c) CE の電流変化 ($E_{CE} = 1.4 \text{ V}$)

(1) Z. Wang, E. Tada and A. Nishikata, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (4), F380-F385 (2014)

2F03

濃厚リチウム塩水溶液中におけるステンレス鋼の電気化学挙動

○土谷博昭, 徳岡 聡, 藤本慎司 (阪大)

Electrochemical behavior of stainless steels in highly concentrated lithium salt solutions
Hiroaki Tsuchiya, Satoshi Tokuoka and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

1. 目的

リチウムイオン電池の電解液には有機電解液が使用されるが、発火事故などの要因となる危険性があるため、近年、有機電解液に代わるリチウムイオン電池の新規電解液として濃厚リチウム塩水溶液が注目されている。¹濃厚リチウム塩水溶液を用いたリチウムイオン電池の集電体や外装材へのステンレス鋼の適用を判定するためには、濃厚リチウム塩水溶液中でのステンレス鋼の電気化学挙動を検討する必要がある。そこで本研究では濃厚リチウム塩水溶液中でのステンレス鋼の電気化学挙動を検討した。

2. 実験

リチウム塩水溶液中での電気化学挙動を調査するために、参照電極および対極をそれぞれ Ag/AgCl 電極および白金板とした電気化学セル内でサイクリックボルタメトリー(CV)測定を行った。供試材には白金および SUS304 ステンレス鋼を鏡面仕上げにして使用した。また試験溶液に、塩濃度を 5 mol% および 20 mol% に調整したトリフルオロメタンスルホン酸リチウム水溶液(以降、リチウムトリフラート水溶液と表記)を用いた。測定電位範囲を -2.0 ~ 2.0 V、掃引速度および繰り返しサイクル数をそれぞれ 20 mV/s、100 とし、分極中の電流を記録した。CV 測定後、溶液に溶出したイオンの濃度を原子吸光により定量した。

3. 結果および考察

濃厚リチウム塩水溶液において水分子は自由水もしくは水和水として存在し、その化学状態の違いによって異なる反応性を示すと考えられる。そのため、本研究では調整したリチウムトリフラート水溶液についてラマン分光測定を行った。比較のために行った蒸留水では 3225 cm⁻¹ 付近にショルダーが、3450 cm⁻¹ 付近にピークが見られた。リチウムトリフラート塩濃度が高くなると、ショルダーが消失し、ピークは高波数側へシフトした。得られたスペクトルのピーク分離を既報^{2,3}を参考にして行うことにより、塩濃度の増加に伴うショルダーの消失およびピークシフトはリチウムイオンに水和した水和水の割合が増加し、イオンに水和していない自由水が減少することによることが明らかとなった。この結果より、リチウムトリフラート水溶液では、塩濃度に応じて水分子の化学状態が異なることが分かった。

CV 測定においてリチウムトリフラート水溶液中で白金をアノード分極すると、塩濃度が 5 mol% では 1.5 V 以上、20 mol% では 1.7 V 以上において水の酸化による電流が顕著に増大した。アノード電流の立ち上がり電位が異なることから、塩濃度に依存してリチウムトリフラート水溶液の反応性が変化していることが分かった。SUS304 ステンレス鋼においても白金と同様の電位域でアノード電流の増大が確認された。また 20 mol% リチウムトリフラート水溶液において、5 mol% 水溶液では見られなかった電流ピークが 1 V 付近に生じた。CV 測定後に溶液中の溶出イオン濃度を測定すると、Fe および Cr の溶解が確認できたことから、1.5 V 以上では水の酸化とともにステンレス鋼の溶解が生じていることが明らかとなった。また Fe は塩濃度が低いほど多量に溶解するのに対し Cr は塩濃度が高いほど多く溶解し、塩濃度によってステンレス鋼の溶解挙動も変化することが分かった。また 1 V 付近で見られた電流ピークが Cr の過不動態溶解によることも分かった。これらの結果より、水分子の化学状態の違いがリチウムトリフラート水溶液の反応性およびステンレス鋼の電気化学挙動に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

(1) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, Science 350 (2015) 938.

(2) 中嶋悟, 表面科学 30 (2009) 140.

(3) R. Yang, Y. Zhang, K. Takechi, E.J. Maginn, J. Phys. Chem. 122 (2018) 13815.

S 9. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

腐食制御・電析（一般講演2）

座長:菊地 竜也(北海道大学)

2019年9月6日(金) 09:45 ~ 10:45 F会場 (LC-27)

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。

[2F04] 3Dプリンタにより作製したマルチセル Sf-MDCを用いる局部陽極酸化

○坂入 正敏¹、Muhammad Bilal¹ (1. 北海道大学)

09:45 ~ 10:00

[2F05] Al-Zn-Zr複合対極と薄層セルを用いた EMIC-AlCl₃浴からの Al-Zn-Zr電析物の組成制御

○安住 和久¹、金子 直樹² (1. 北海道大学工学研究院、2. 北海道大学総合化学院)

10:00 ~ 10:15

[2F06] 中性水溶液中での Alの陽極酸化により形成される微細孔の成長

○大杉 尊斗¹、西尾 和之¹ (1. 東京工科大学)

10:15 ~ 10:30

[2F07] アルミニウムアノード酸化皮膜の孔発生過程に関する一考察

○小野 幸子¹、阿相 英孝¹ (1. 工学院大学)

10:30 ~ 10:45

2F04

3D プリンタにより作製したマルチセル Sf-MDC を用いる局部陽極酸化

○ Bilal Muhammad, 坂入正敏

Area Selective Anodizing with 3D Printed Sf-MDC
Bilal Muhammad¹ and Masatoshi Sakairi¹ (Hokkaido Univ.,¹)

1. Introduction

3D printing is a highly flexible technique in realizing electrochemical cells and setups tailored to specific measurements. It can use wide range of printing materials having good mechanical and chemical stability. Type of printing material and method depends on the desired application¹⁾. Electrochemical microdroplets cells can be fabricated using stereolithography type 3D-printer using photopolymer resin. In contrast to conventional electrochemical microdroplet cells used for localized anodizing of aluminium^{2, 3)}, 3D printing offers single-step fabrication of complex structures with excellent reproducibility.

Localized anodizing of Al with 3D-printed solution flow-type microdroplet cell (Sf-MDC) is cost-effective and environmental-friendly because small amount of solution is required. The purpose of this research is to fabricate a 3D-printed Sf-MDC and simultaneous formation of localized porous alumina lines with the Sf-MDC.

2. Experimental

Sf-MDC was designed using computer-aided design software. Photopolymer resin was used for 3D-printing the cell. Al sheets (99.99 %, 10 × 30 mm, 110 μm in thickness) were used as specimens. The specimens were cleaned in ethanol and then in highly purified water. Electropolishing of the specimens was carried out at 28 V and 278 K in 13.6 kmolm⁻³ CH₃COOH / 2.56 kmolm⁻³ HClO₄. The specimen was set on PC-controlled XYZ stage and anodized with 0.22 kmolm⁻³ (COOH)₂ at 323 K and 50 V to form porous alumina lines on the specimen with Sf-MDC. The moving speed of the specimen was kept at 2 μms⁻¹. The specimens were observed using optical microscope and SEM.

3. Results and discussion

Fig. 1 (a) shows image of the 3D-printed Sf-MDC and (b) shows the schematic representation of solution flow in Sf-MDC. The Sf-MDC can be used to form single, double and triple porous alumina lines. Before using Sf-MDC for anodizing, the support structure was trimmed and Pt wire was inserted inside the capillaries.

Optical microscope observations revealed that two same-sized porous alumina lines were simultaneously formed with Sf-MDC. Fig. 2 shows the surface SEM images of porous alumina lines. Average pore diameter of the anodized lines 1 and 2 is 37 nm and 65 nm respectively. Cross-sectional SEM results confirmed that the anodized lines have different thicknesses which is in a direct relation with pore diameter. These results indicate that the current passing through each droplet cell is different.

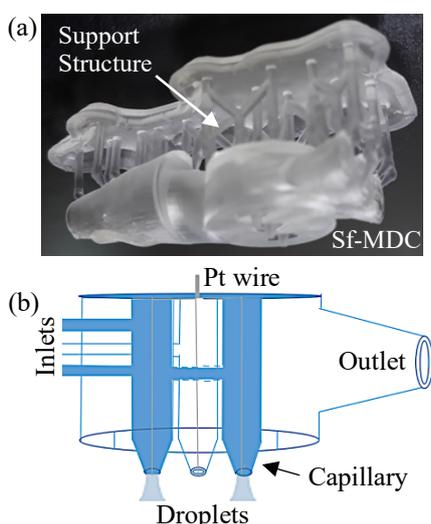


Fig. 1. (a) 3D-printed Sf-MDC, (b) schematic representation of solution flow in Sf-MDC

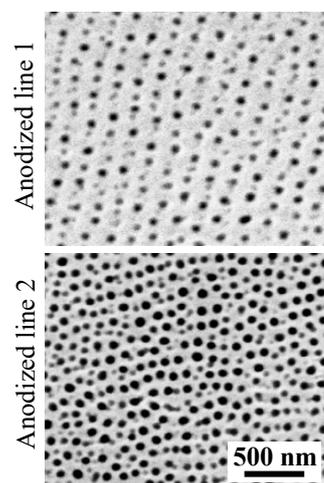


Fig. 2. SEM images of porous alumina lines formed by Sf-MDC

References

- (1) A. Ambrosi and M. Pumera, *Chem Soc Rev*, 45, 2740 (2016)
- (2) M. Sakairi, F. Nishino, and R. Itzinger, *Surface and Interface Analysis*, 48, 921 (2016)
- (3) T. Matsumoto and M. Sakairi, *Journal of the Japan Institute of Light metals*, 68, 401 (2018).

2F05

Al-Zn-Zr 複合対極と薄層セルを用いた EMIC-AlCl₃ 浴からの Al-Zn-Zr 電析物の組成制御

○安住 和久, 金子 直樹 (北大)

Compositional controlling of the Al-Zn-Zr deposits from EMIC-AlCl₃ bath using a Al-Zn-Zr multi-counter electrode and a thin electrolyte cell

Kazuhiisa Azumi, and Naoki Kaneko (Hokkaido University)

1. 目的

合金めっきでは、めっき浴に含まれる複数の金属イオン種、あるいは対極からアノード溶解する金属イオン種を基材(作用極)に電析する。この際、電析物の組成は各金属イオン種の浴に対する溶解度や電析電位による制約を受ける。これらの制約を緩和し、電析物組成の自由度を高めるために、異種金属を層状に積層した複合対極と薄層セルを組合せた電析法を開発した¹⁾。本研究では、Al, Zn, Zr から成る複合対極を用い、1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride (EMIC)-AlCl₃ イオン液体浴からの Al-Zn-Zr 電析物の組成制御を試みた。

2. 実験

Fig.1 に電気化学セルの構造を示す。対極は Al, Zn, Zr 板を交互に積層して樹脂に埋没し、断面を機械研磨して金属毎に配線を施したものである。対極に対し 2mm 間隔で対向するように Cu 作用極を配置した。対極/作用極間に電析浴を入れて薄層セル構造とした。電析浴には EMIC-AlCl₃ (濃度比 1:2) イオン液体浴を用いた。複合対極に含まれる一番上の Al 板を擬似参照電極とし、定電位分極あるいはパルス分極を行なうことで、対極金属をアノード溶解した金属を作用極上に電析した。このとき、アノード溶解する電極を切り替えることで、電析物の組成を変えることを意図した。

3. 結果および考察

Fig.2 に電析物の深さ方向元素プロファイルの例を示す。縦軸は各元素の深さ方向の変異を強調するためにピーク値をほぼ同じにしているが、実際の電析膜の元素組成は Al:Zn:Zr = 58.2:35.4:6.4 であった。溶解および電析における拡散律速層の成長を抑制するために定電位パルス電解を行ない、複合対極のアノード溶解は Zn → Al → Zr の順とした。EMIC-AlCl₃ 浴には電析可能な Al₂Cl₇⁻ 錯体が含まれるため、Cu 作用極上にはまず Al が電析した。つぎにアノード溶解により浴中濃度が増加した Zn が析出し、最後にアノード溶解した Zr が最外層で増加した。このように、複合対極からアノード溶解で電析浴に供給される金属イオンの順番を変えることで、傾斜組成電析膜を得ることができた。ただし、薄層電解質中で起こる対流により電析膜の上下方向で組成の分布ができることも明らかとなった。

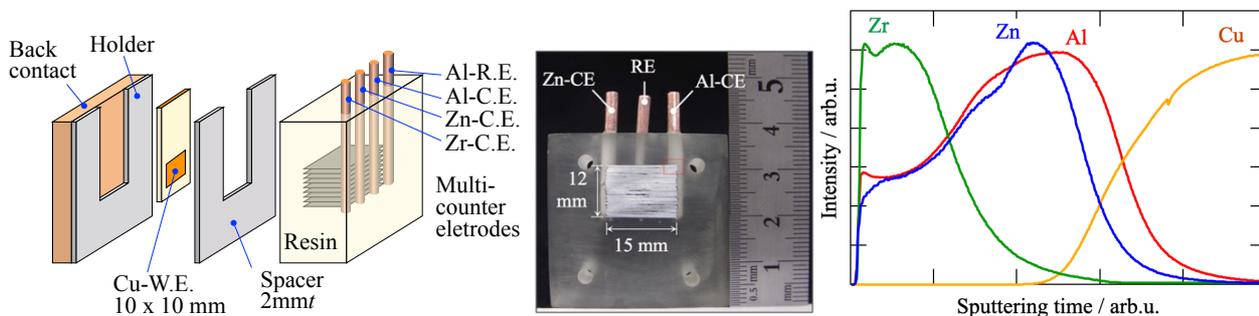
(1) Y. Sato, K. Azumi, *Surface & Coatings Technology* **286** (2016) 256–261.

Fig. 1. (a) Thin electrolyte cell combined with a multi-counter electrode.

Fig. 2. Elemental depth profile of Al-Zn-Zr deposits formed on a Cu-WE measured by GD-OES. Anodic dissolution order of multi-counter electrode was Zn → Al → Zr with a pulse timing of $t_{on} = 0.5$ s, $t_{off} = 2$ s.

2F06

中性水溶液中での Al の陽極酸化により形成される微細孔の成長

○大杉 尊斗, 西尾和之 (東京工科大工学部)

Formation of fine pores by anodization of Al in neutral oxalate solutions
Takato Ohsugi, Kazuyuki Nishio (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皮膜が得られ, その細孔間隔は化成電圧に比例して 2.5nm/V となる. 代表例として, しゅう酸水溶液中で 40V で陽極酸化して得られるポーラスアルミナの細孔間隔は 100nm となる¹⁾. しかし, ホウ酸系の水溶液を高温にして陽極酸化すると, より微細な細孔がバリアー型酸化皮膜の表面に形成されることが報告されている²⁻⁴⁾. 一方, 我々は, しゅう酸カリウムなどの中性しゅう酸塩水溶液中で Al を 40V で陽極酸化すると, 電解液の温度に依存せずに細孔間隔が約 25nm の微細なポーラスアルミナが得られることを報告した^{5,6)}. 今回は, 得られる微細構造の電位依存性を中心として検討を進めた結果を報告する.

2. 実験

純度 99.99% の Al 板を電解研磨後, 0.1M の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 のバリアー型皮膜を形成した. 50°C のクロム酸・リン酸混合液中でこの酸化皮膜を選択的に溶解し, 電解研磨の際に Al の表面に形成された微細な組織を除去した. これを陽極として, 25°C , 0.20M のしゅう酸カリウム水溶液 (pH 約 7.6) 中で 20V , 40V , 80V でそれぞれ陽極酸化を行った. 20V および 40V の陽極酸化は水銀/硫酸水銀参照電極 ($+0.64\text{V}$ vs. SHE at 25°C) を用いた定電位で, 80V の陽極酸化は定電圧で実施した.

3. 結果および考察

図 1 に, 20V , 40V , 80V で陽極酸化したときの電流値の変化を示す. 20V で陽極酸化した際, 酸化電流は 40V に対して低い値となったほか, 極大値に到達するまで時間が 40V の約 40 分に対して約 85 分であり, 約 2 倍に延びた. しかし, 一旦立ち上がった電流が減衰し, その後低い値を維持する基本的な挙動は同じであった. 80V の定電圧で陽極酸化した際, 水銀/硫酸水銀に対する陽極の電位は約 78V であった. 80V では酸化電流が増大し, ピーク電流が $1\text{mA}/\text{cm}^2$ を超えた. その後は減衰したものの, 200 分後も一定にはならなかった. 図 2 には 20V および 80V での陽極酸化により得られたポーラスアルミナの破断面 SEM 像の例を示す. いずれの電位・電圧でも微細な細孔が成長し, そのサイズと間隔は 40V で得られる細孔と同等であった. 一方, バリアー層の厚さは 20V で約 30nm , 80V で約 110nm であり, バリアー型皮膜の膜厚の化成電圧依存性 (1.4nm/V) と一致した. バリアー層の厚さが化成電圧に比例する一方, ポーラス層の細孔サイズと細孔間隔が化成電圧に依存しない現象の解明と応用により, 更に微細なポーラスアルミナの形成につながることを期待される.

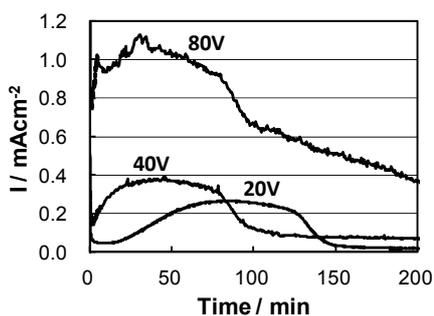


図 1 25°C , 0.20M しゅう酸カリウム水溶液中で 20 , 40 , 80V で陽極酸化した際の電流値の変化

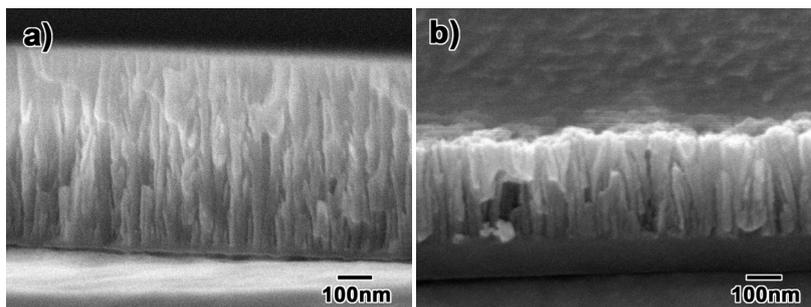


図 2 25°C , 0.20M しゅう酸カリウム中での陽極酸化により得られたポーラスアルミナの破断面 SEM 像の例: (a) 20V , (b) 80V

- (1) H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
- (2) J. S. L. Leach, P. Neufeld, *Corros. Sci.*, **9**, 413 (1969).
- (3) G. A. Dorsey Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 466 (1969).
- (4) H. Takahashi, M. Nagayama, *Electrochem. Acta*, **23**, 279 (1978).
- (5) 西尾, 佐々木. 電気化学会第 86 回大会 3G01 (2019).
- (6) K. Nishio, R. Sasaki, *Chem. Lett.*, accepted.

2F07

アルミニウムアノード酸化皮膜の孔発生過程に関する一考察

○小野幸子, 阿相英孝 (工学院大)

A consideration on the pore formation process of anodic oxide film on aluminum

○Sachiko Ono and Hidetaka Asoh (Kogakuin Univ.)

1. 目的

アルミニウムアノード酸化皮膜の成長初期の孔発生過程については、古くから多くの研究が行われ、初期に多数の細孔が発生し、その後電圧に対応した数と大きさの孔のみが成長を継続して定常的な孔分布に至ることが示されている。しかしその様な孔のサイズと数の変化が起こる原因については明らかにされていない。著者らは初期孔に類似した微小なサイズの孔が発生するアノード酸化条件に着目し、孔のサイズに及ぼす電場の影響に関して考察したので報告する。

2. 実験

純 Al 板(99.99%)を前処理として電解研磨後、 0.3 mol dm^{-3} シュウ酸 (30 °C), 0.3 mol dm^{-3} クロム酸 (40 °C), 0.5 mol dm^{-3} ホウ酸— 0.05 mol dm^{-3} ホウ酸ナトリウム (20 °C および 80 °C), 0.4 mol dm^{-3} リン酸(25 °C) など種々の典型的なアノード酸化電解液で皮膜を生成した。作製した皮膜の微細構造は、表面と破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で、断面切片を透過型顕微鏡(TEM)で観察した。

3. 結果および考察

図1は(a)シュウ酸, 40V, (b)クロム酸, 80V で定電圧電解した皮膜の表面付近の断面TEM像である¹⁾。いずれも表面には直径10nm前後の微細な孔が多数分布しているのが観察される。両皮膜の違いは、微細な初期孔がクロム酸の場合により長く、大きいことである。また両者とも表面深さ100nm付近から定常孔のサイズに至るが、クロム酸の場合は、定常孔の成長と同時に孔壁での微細な孔の半放射状の成長が共存している。

図2はホウ酸-ホウ酸ナトリウム(80V)でバリア型皮膜の得られる電解液でも、電解液温度が高いとポーラス化することを示すが、その際に発生する孔のサイズは小さい²⁾。また、図3に、ホウ酸-ホウ酸ナトリウムで100Vのバリア皮膜を生成後、リン酸中80Vで電解し、局部的に薄い部分からポーラス皮膜を成長させた結果であるが、皮膜断面から孔壁に多数の微細孔が生成している様子が分かる。

これらの結果から、厚いバリア層が存在する条件下で孔が発生する場合(低電場下)にはより微小な孔が生ずることが推察された。

(1) 小野, 橋本, 阿相, 表面技術協会第139回講演大会講演要旨集 p.230 (2019)

(2) S. Ono, N. Masuko, Proc. 2nd Inter. Conf. Proc. Mater. Properties, p.297 (TMS, 2000).

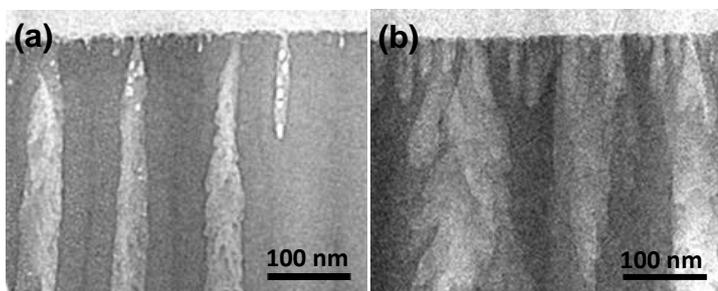


図1 (a)シュウ酸 40V および(b)クロム酸 80V で生成したアノード酸化皮膜の断面 TEM 像¹⁾

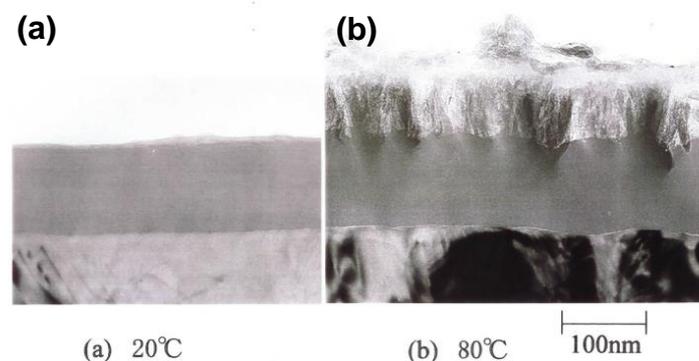


図2 ホウ酸-ホウ酸ナトリウム中、80V で生成したアノード酸化皮膜の断面 TEM 像 (a) 20 °C, (b) 80 °C²⁾

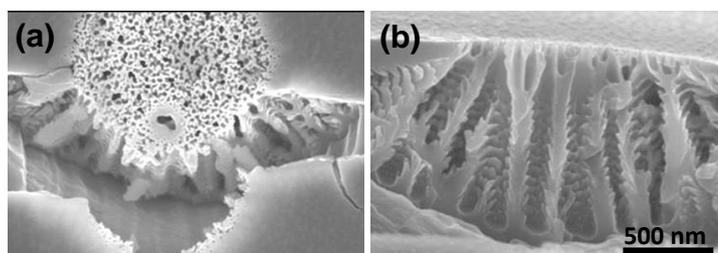


図3 ホウ酸-ホウ酸ナトリウムで100Vのバリア皮膜を生成後、リン酸中80Vで電解。局部的に薄い部分からポーラス皮膜が成長。

S 9. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

微細構造制御（一般講演3）

座長:坂入 正敏(北海道大学)

2019年9月6日(金) 11:00 ~ 12:00 F会場 (LC-27)

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。

[2F08] 有機電解液中でのステンレス鋼のアノード酸化を利用した表面超撥水化

○池浦 惇平¹、春日 敦史¹、Kowalski Damian¹、朱 春宇¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学)
11:00 ~ 11:15

[2F09] The influence of crystal orientation on the forms of anodic nanopores films on iron single crystals

○fadillah Laras¹、Kowalski Damian¹、朱 春宇¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学)
11:15 ~ 11:30

[2F10] 大周期高規則性ポーラスアルミナ形成条件の検討

○森安 亮介¹、柳下 崇¹、益田 秀樹¹ (1. 首都大都市環境)
11:30 ~ 11:45

[2F11] 四ホウ酸ナトリウムを用いた定電流アノード酸化により生成するポーラスアルミナのナノ構造

○菊地 竜也¹、國本 海斗¹、池田 大樹¹、中島 大希¹、鈴木 亮輔¹、夏井 俊悟² (1. 北海道大学、2. 東北大学)
11:45 ~ 12:00

2F08

有機電解液中でのステンレス鋼のアノード酸化を利用した表面超撥水化

○池浦惇平, 春日敦史, Kowalski Damian, 朱春宇, 青木芳尚, 幅崎浩樹 (北海道大学)

Superhydrophobic stainless steel surfaces formed by anodizing in organic electrolyte
 Jumpei Ikeura, Atsushi Kasuga, Damian Kowalski, Chunyu Zhu, Yoshitaka Aoki, and Hiroki Habazaki
 (Hokkaido Univ.)

1. 目的

ステンレス鋼は耐食合金として工業的に重要であるが、この表面を超撥水・超撥油化できるとさらに防汚性を付与することができ、化学プラントや食品加工をはじめとする幅広い分野での応用が期待される。超撥水・超撥油表面を作製するためには、表面エネルギーを低減することとともにマイクロ・ナノ階層構造表面を形成することが重要である。筆者らの研究室では、 NH_4F と少量の水を含む有機電解液中でステンレス鋼をアノード酸化することによりナノポーラス構造の皮膜を生成することに成功している[1]。本研究では、有機電解液中の水濃度を高くすると、皮膜生成ではなくステンレス鋼表面のエッチングが進行し、マイクロピットが形成することを見出したので、この手法とナノポーラス皮膜生成を組み合わせることで、ステンレス鋼表面に階層構造の形成を試みた。さらに、そのエッチング挙動とアノード酸化挙動、さらに階層構造化後の撥水性を調べた結果について報告する。

2. 実験

試料としてフェライト系 SUS430 ステンレス鋼板を用いた。前処理として過塩素酸-エチレングリコール (EG) 溶液中で電解研磨を行い、表面を平滑化した。試料のアノード酸化は、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ および $0.1 - 2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ を含むエチレングリコール溶液中 (278K) 定電流または定電圧条件で行った。アノード酸化後は 623 K まで 2.5 K min^{-1} で昇温後、30 分間 623 K で保持し、その後自然冷却することで熱処理を行った。FAS コーティングは試料を 5 分間プラズマ処理した後、2 vol% 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyl-triethoxysilane (FAS) -エタノール溶液中に 1 時間浸漬後 373 K で 1 時間熱処理をすることで行った。

3. 結果および考察

Fig.1a に水濃度 0.5 mol dm^{-3} の電解液中 80 V の定電圧条件で 1800 s アノード酸化を行った試料表面、Fig.1b に 2.0 mol dm^{-3} の電解液中、 400 A m^{-2} の定電流条件で 1200 s アノード酸化を行った試料の表面 SEM 写真を示す。水濃度 0.5 mol dm^{-3} の電解液中でのアノード酸化では(Fig.1a)、ナノポーラス構造のアノード酸化皮膜が生成する。一方、水濃度 2.0 mol dm^{-3} の電解液中においては(Fig.1b)、アノード酸化皮膜の生成は起こらず、表面に直径 $0.2-2.0 \mu\text{m}$ のマイクロピットが多数形成する電解エッチングが進行する。したがって、この有機電解液中においては、水添加量に応じてアノード酸化挙動が大きく変化する。水濃度が異なる二つの電解液を用いてアノード酸化を行い、表面形態の階層構造化を行った。Fig.1c に水濃度 2.0 mol dm^{-3} の電解液中でのアノード酸化によりピットを表面全体に形成し、その後水濃度 0.5 mol dm^{-3} の電解液中でのアノード酸化を行った試料表面の SEM 写真を示す。水濃度 0.5 mol dm^{-3} の電解液中でのアノード酸化後も水濃度 2.0 mol dm^{-3} の電解液中でのアノード酸化により形成したマイクロピットの形態が残り、その上にナノポーラス皮膜が形成している。さらに、その試料表面に FAS をコーティングすることにより表面エネルギーの低減を行った。その試料の水の接触角を測定すると 148.1° であり、高い撥水性を示した。水濃度 2.0 mol dm^{-3} の電解液中でのアノード酸化を行う前に、塩化鉄を含む溶液中で化学エッチングを行うことにより接触角は 150° を超え、接触角ヒステリシスは 3° 程度となり、SUS430 ステンレス鋼表面の超撥水化に成功した。

[1] K. Kure et al., *Electrochem. Commun.* 21 (2012) 1-4.

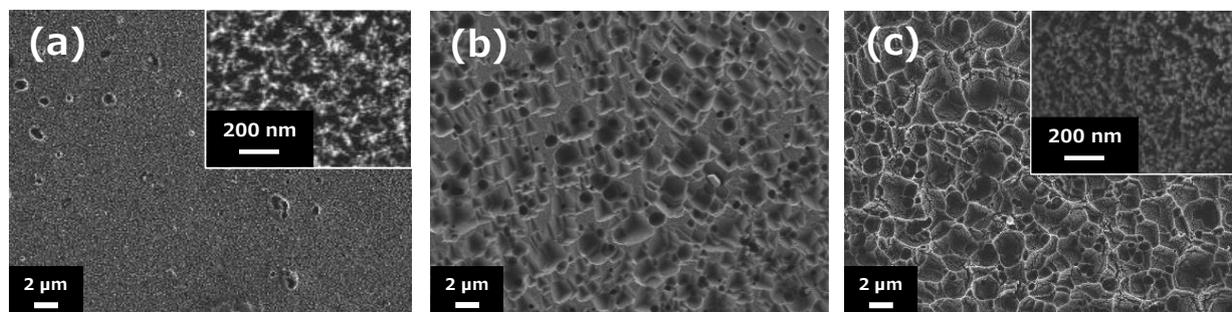


Fig.1 SEM images of SUS430 surface after anodizing; (a) 80 V in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ -containing electrolyte for 1800 s, (b) 400 A m^{-2} in $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ -containing electrolyte and (c) 600 A m^{-2} in $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ -containing electrolyte for 1200 s and then 80 V in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ -containing electrolyte for 1800 s.

2F09

The Influence of Crystal Orientation on the Formation of Anodic Nanopores Films on Iron Single Crystals

Laras Fadillah,¹ Damian Kowalski,¹ Chunyu Zhu,² Yoshitaka Aoki,² and Hiroki Habazaki² (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,¹ Faculty of Engineering, Hokkaido University.²)

1. Introduction

Iron oxide is an interesting material that can be used for a wide range of technological and environmental applications. Very recently, formation of self-organized oxide nanopores/nanotubes become possible on iron by means of anodizing technique [1, 2]. Modification of anodizing parameters such as voltage, current density, content of the electrolyte, temperature, as well as adding of alloying elements are effective ways to tune the geometry and chemical composition of the anodic nanopores/nanotubes. Among the above-mentioned anodizing parameters, the effects of crystallographic structure of iron on anodizing process has not been investigated so far. The present study is focusing on the growth of iron oxide on iron single crystals substrates having (100), (110) and (111) orientations in ethylene glycol electrolyte containing 0.1 M NH_4F and 1.5 M H_2O at 20°C temperature; the results are compared with polycrystalline iron.

2. Experimental

Polycrystalline iron and iron single crystals of (100), (110) and (111) orientation were mechanically polished by using SiC grinding paper (grade 1500), and abrasive alumina 0.05 μm followed by an electropolishing in a mixture of ethanol and 10mol % of perchloric acid. After electropolishing, the surface of iron specimens were examined by an Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD). The specimens were then anodized at 60 V for 900 s in ethylene glycol electrolyte containing 0.1 mol dm^{-3} ammonium fluoride and 1.5 mol dm^{-3} deionized water in o-ring type electrochemical cell with a two-electrode system using platinum counter electrode. The anodizing was carried out at 20 °C, the temperature of electrolyte was cooled by a Huber K6 chiller and was pumped through the cell by a Heidolph 5006 peristaltic pump and the temperature of electrode was maintained by using Peltier Element. The samples were characterized by FE-SEM, Raman spectroscopy and TEM/EDS Mapping.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the comparison of EBSD grain orientation map for polycrystalline iron specimen and iron (100), (110) and (111) single crystals. Anodizing of iron (110) and (111) at 60 V shows j - t curves analogous to polycrystalline specimen with total electric charge of $1.8 \pm 0.1 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Fig. 1). The shape of j - t curve obtained for iron (100) significantly differs from that for (110) and (111) with total charge of $2.6 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$. The higher electric charge observed for iron (100) anodizing is followed by the most rapid oxygen evolution reaction observed in the electrochemical cell during anodizing. The classic nanoporous film structure is formed for anodizing at 60V with thickness of 2.5 ± 0.1 , 2.1 ± 0.1 , and $2.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ for (100), (111) and (110), respectively, while the other structural parameters, such as the pore diameter, interpore distance, barrier thickness are not significantly changed. High resolution TEM on the barrier layer of the oxide show significantly higher degree of crystallinity at the barrier layer formed on (110) single crystal. Since the crystalline phase has higher ionic resistivity over the amorphous oxide resulting on higher electric fields, the detected nanocrystals are the possible locations for the oxygen generation. The possible reasons for crystallization related to crystallographic structure of iron and their implications in anodizing process will be discussed.

[1] H. Habazaki et al., J. Phys. Chem. 114, 18853-18859 (2010) [2] K. Shahzad et al., ChemElectroChem 5, 1-10 (2018).

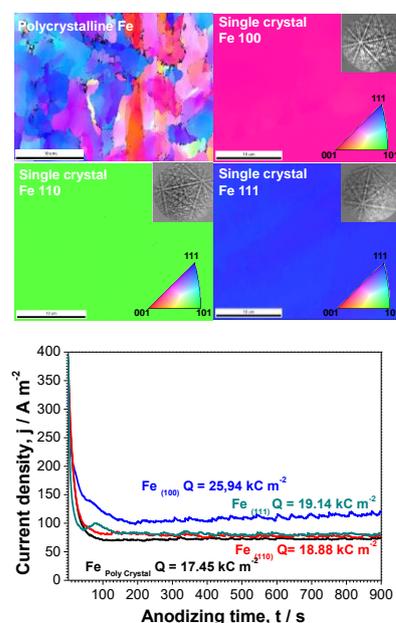


Fig. 1. EBSD Mapping and Anodizing Curve for polycrystalline iron and iron single crystals of (100), (110) and (111) orientation

2F10

大周期高規則性ポーラスアルミナ形成条件の検討

○森安亮介, 柳下 崇, 益田秀樹 (首都大都市環境)

Preparation of Long-Range Ordered Anodic Porous Alumina with Large Hole Period
Ryosuke Moriyasu, Takashi Yanagishita, and Hideki Masuda (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的 適切な条件下において Al を陽極酸化することで得られる高規則性ポーラスアルミナは、細孔が長距離にわたって規則配列した構造を有することから、様々な応用が期待できる機能性材料として検討が進められている。我々は、これまでに、リン酸を添加したクエン酸水溶液を用いると、細孔周期が 700 nm を超える大周期高規則性ポーラスアルミナの形成が可能であることを報告してきた [1]。クエン酸水溶液を用いた陽極酸化では、高電圧条件下での皮膜形成が可能となるため、大周期のポーラスアルミナを作製することができるが、クエン酸濃度や浴温等の条件を変化させても、細孔が規則配列したポーラスアルミナの形成は困難である。一方で、リン酸を添加したクエン酸水溶液を用いると、陽極酸化条件の最適化によって、細孔が規則配列したポーラスアルミナの形成が可能となる。本報告では、これまでに報告を行ったリン酸に加え、リン酸塩を添加したクエン酸浴を用いた陽極酸化によって大周期高規則性ポーラスアルミナの形成を行った結果について報告する。また、クエン酸浴へのリン酸あるいはリン酸塩添加が陽極酸化に与える影響についても検討したので併せて報告する。

2. 実験 前処理として、アセトン中で脱脂した Al 板に、過塩素酸-エタノール混合溶液中で電解研磨を施し、試料表面の鏡面化を行った。その後、クエン酸とリン酸を含む水溶液中で長時間陽極酸化を行い、ポーラスアルミナを形成した。陽極酸化後の試料は、ヨウ素飽和メタノール溶液中で Al 地金を選択的に溶解除去し、Ar イオンミリングを用いた貫通孔処理の後、SEM により試料底部の細孔配列を評価した。

3. 結果および考察 図 1 には、それぞれ、クエン酸水溶液単独浴とリン酸、あるいはリン酸塩（リン酸二水素ナトリウム）を添加したクエン酸浴を用いて得られたポーラスアルミナ裏面の細孔配列を示す。全ての陽極酸化は 300 V で行った。SEM 像より、クエン酸単独浴を用いた場合には、不規則なポーラスアルミナが得られているのに対し、リン酸、リン酸塩を含むクエン酸浴を用いた場合には、規則的なポーラスアルミナが形成されている様子が観察された。SEM 観察の結果より、本検討で得られた高規則性ポーラスアルミナの細孔周期は、ともに、750 nm であることが確認された。以上の結果より、従来報告を行ったリン酸を含むクエン酸水溶液だけでなく、リン酸塩を含むクエン酸水溶液を用いた場合においても大周期の高規則性ポーラスアルミナの形成が可能であることがわかった。本検討で得られた大周期高規則性ポーラスアルミナは、様々な機能性デバイスを作製する際の基盤材料として期待できる。

参考文献

[1] 柳下, 石井, 益田, 135 回表面技術協会講演大会, 09B-07 (2016).

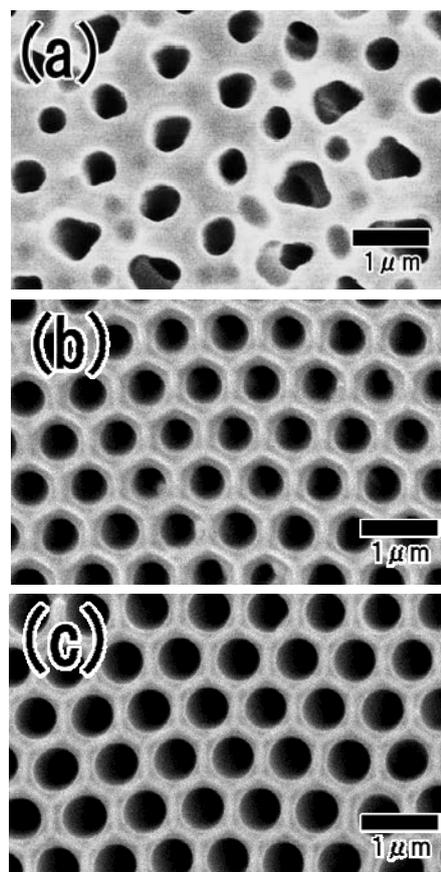


図 1 陽極酸化によって得られた試料の裏面 SEM 像(a)クエン酸単独浴, (b)クエン酸+リン酸浴, (c)クエン酸+リン酸塩浴

2F11

四ホウ酸ナトリウムを用いた定電流アノード酸化により生成する ポーラスアルミナのナノ構造

○菊地竜也¹, 國本海斗¹, 池田大樹¹, 中島大希¹, 鈴木亮輔¹, 夏井俊悟² (北大¹, 東北大²)

Nanostructure of Porous Alumina Formed by Galvanostatic Anodizing in Sodium Tetraborate
Tatsuya Kikuchi,¹ Kaito Kunimoto,¹ Hiroki Ikeda,¹ Daiki Nakajima,¹ Ryosuke O. Suzuki,¹ and Shungo Natsui²
(Hokkaido Univ.,¹ Tohoku Univ.,²)

1. 緒言

アルミニウムを酸性水溶液に浸漬してアノード酸化すると、ナノスケールの細孔をもつポーラス型アノード酸化皮膜（ポーラスアルミナ）が生成する。一方、塩基性水溶液を用いたアノード酸化によってもポーラスアルミナの生成が報告されているが、その成長挙動やナノ構造の詳細はほとんど明らかになっていない。本研究においては、アルミニウムを四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 水溶液に浸漬してアノード酸化した際のアノード酸化挙動を検討するとともに、得られたポーラスアルミナのナノ構造を詳細に評価した。

2. 実験方法

純度 99.999 wt% の高純度アルミニウム試料を電解研磨したのち、0.05-0.5 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液 (293-353 K, pH = 8.9-9.3) に浸漬して 2.5-400 Am^{-2} の定電流アノード酸化を行った。一部のアノード酸化試料においては、0.2 M CrO_3 /0.51 M H_3PO_4 水溶液 (353 K) を用いてポーラスアルミナのみを化学溶解することにより、皮膜成長界面に対応するアルミニウム表面に露出させた。アノード酸化試料の表面および破断面を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。また、Ar イオンビーム照射および超薄切片法により作製した薄膜試料を収差補正走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により観察するとともに、組成分析をエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) および電子エネルギー損失分光法 (EELS) により行った。アノード酸化試料表面に自己組織化単分子膜 (SAM) を修飾したのち、試料表面の水・油接触角および滑落性を拡張収縮法により測定した。

3. 結果および考察

アルミニウムを $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液に浸漬してアノード酸化すると、低濃度・低温の条件においては容易に絶縁破壊が生じて不均一な酸化皮膜が生成するのに対し、濃度 0.3 M 以上、温度 333 K 以上の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液を用いてアノード酸化することにより、定常的なポーラスアルミナの成長が観察された。図 1 は、アルミニウム試料を 0.3 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液 (333 K) に浸漬して 15-50 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 120 min 行った際の、酸化皮膜の破断面を SEM により観察したものである。電流密度が低い場合には、成長速度が遅く、セルサイズも小さいため、化学溶解によって不均一な皮膜が生成している様子が観察される。一方、電流密度の増大によって無数の細孔をもつポーラスアルミナが均一に生成している様子が観察される。定常的なポーラス皮膜の成長に対応する電圧は電流密度によって大きく変化し、10-230 V 程度の値を示した。生成したポーラスアルミナを STEM により観察すると (図 2)、皮膜上部には 10-20 nm 程度の微細な細孔が無数に生成し、内層にはアノード酸化電圧に対応したセルサイズをもつポーラスアルミナが生成していることがわかった。細孔内壁にはナノスケールの凹凸があり、クロム酸ポーラスアルミナに類似することがわかった。アノード酸化温度を 353 K に増大すると、ポーラスアルミナの高速成長に伴う規則化が誘起された。SAM 修飾により、滑落性の超撥水表面および吸着性の超撥油表面を構築できた。

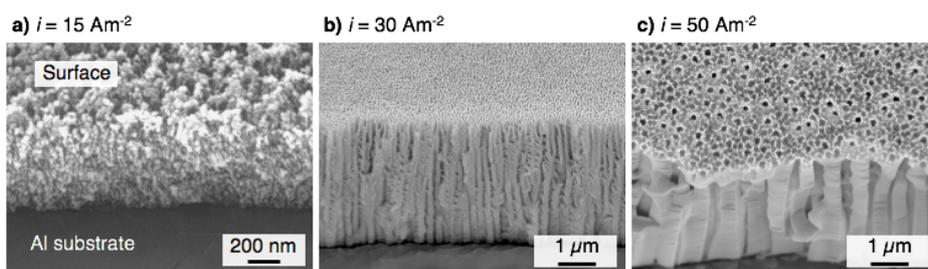


Fig. 1. SEM images of the porous alumina formed by anodizing in a 0.3 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ at 333 K.

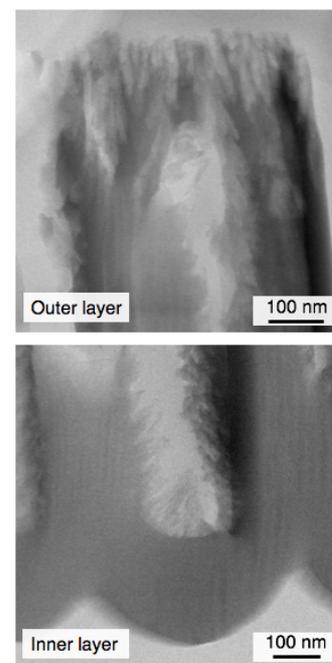


Fig. 2. STEM images of the a) outer and b) inner layers of the porous alumina.

S 9. 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 (招待講演)

座長:多田 英司(東京工業大学)

2019年9月6日(金) 13:00 ~ 13:45 F会場 (LC-27)

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。

[2F12] 計算科学手法を用いた金属腐食研究

○五十嵐 誉廣¹、大谷 恭平¹、小松 篤史¹、入澤 恵理子¹、上野 文義¹、山本 正弘¹、加藤 千明¹ (1. 日本原子力研究開発機構)

13:00 ~ 13:45

2F12

計算科学手法を用いた金属腐食研究

○五十嵐誉廣¹, 大谷恭平¹, 小松篤史¹, 入澤恵理子¹, 上野文義¹, 山本正弘¹, 加藤千明¹ (日本原子力研究開発機構¹)

Study on Metal Corrosion using Computer Simulation Method

Takahiro Igarashi,¹ Kyohei Otani,¹ Atsushi Komatsu,¹ Eriko Irisawa,¹ Fumiyoshi Ueno,¹ Masahiro Yamamoto,¹ and Chiaki Kato¹ (Japan Atomic Energy Agency¹)

1. 目的

金属材料の腐食は材料強度の低下等の問題を引き起こす。金属材料は、原子力プラント、化学プラントや橋梁等の大型構造物から水道管パイプ等の小型設備に至るまで様々なところで使用されていることから、これまでに金属材料の健全性確保や腐食予測、金属腐食の基礎メカニズム解明を目的とした数多くの研究がなされている。特に近年では、計算機能力の向上により計算解析による腐食研究が多くみられるようになってきた。本講演では、我々のグループにおける計算科学的研究のうち、マクロモデルを用いた腐食による形状予測研究と、量子科学計算を用いた溶液中化学種の表面吸着反応に関する研究について紹介する。

2. セルラーオートマトンを用いた粒界腐食形状予測

核燃料の再処理工程では、プルトニウムやネプツニウムなどの高酸化性元素を含む高濃度硝酸溶液を用いているため、非常に厳しい腐食環境に曝されている。そのような厳しい環境では粒界腐食が発生し脱粒による腐食速度の上昇の可能性があることから、再処理機器の健全性確保の観点から粒界腐食現象を正確に理解し予測する必要がある。そこで、セルラーオートマトンを用いた粒界腐食モデルを作成し、粒界腐食形状の経時変化と腐食速度の関係について議論した¹。系を粒界、粒内および溶液セルに分割し、粒界、粒内セルの浸食速度を決定することで粒界腐食形状を再現できた (Fig. 1)。また脱粒により腐食速度は上昇し、その速度は粒界浸食速度により決定されることがわかった。

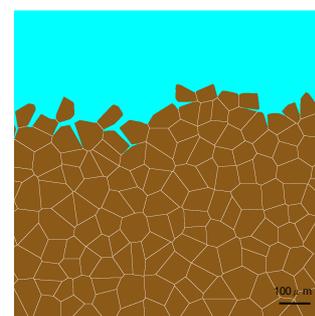


Fig.1 Intergranular corrosion using cellular automata model

3. 溶液中金属カチオンが鉄表面に与える影響の量子科学計算解析

金属腐食は、材料の組成や表面近傍の組織などの金属側の因子、そして溶液の種類や溶液中イオン種などの環境側因子の両方が密接に関係する現象である。大谷らは金属カチオンを含む溶液中の鋼材について腐食試験を行い、金属カチオン種と鋼材の腐食量との関係はカチオン硬さによって整理されることを示した²が、その詳細なメカニズムは不明瞭な部分が多い。そこで、第一原理計算と溶液近似を組み合わせた固液界面量子計算³を行い、金属カチオン4種 (Na, Mg, Al, Zn) の鉄表面吸着挙動について議論した。解析の結果、金属カチオン種の吸着電位とカチオン硬さの間に相関があることがわかった。また、表面近傍の差電子密度分布から、吸着電位が高い Al, Zn は表面の鉄原子との間に明確な化学結合があり、吸着電位の低い Mg, Na は化学結合が見られないことがわかった (Fig. 2)。吸着電位の高いカチオンは鉄表面に化学結合性の強固な被膜をつくることで耐食性を向上させる可能性が示唆された。

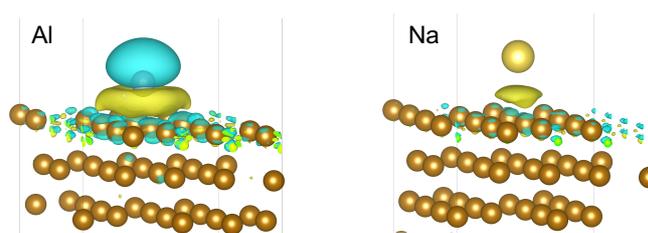


Fig.2 Charge density difference ρ around Fe surface. Yellow and blue isosurface represent $\rho = 0.002[\text{Bohr}^{-3}]$ and $\rho = -0.002[\text{Bohr}^{-3}]$, respectively.

- (1) T. Igarashi, A. Komatsu, T. Motooka, F. Ueno, Y. Kaji, and M. Yamamoto, *Zairyo-to-Kankyo* **63**, 431 (2014).
 (2) K. Otani, and M. Sakairi, *Corr. Sci.* **111**, 302 (2016).
 (3) S. Nishihara, and M. Otani, *Phys. Rev. B* **96**, 115429 (2017).

S 9. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

腐食機構・解析（一般講演4）

座長:多田 英司(東京工業大学)

2019年9月6日(金) 13:45 ~ 14:30 F会場 (LC-27)

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。

[2F13] 複素電位分布関数を用いた不均一な金属表面の電流線分布の解析○古川 敬之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)

13:45 ~ 14:00

[2F14] ナノスケール液中電位分布計測技術を用いたアルミニウム合金材料の粒界腐食機構の解明○山本 伸之介¹、谷口 大騎¹、平田 海斗¹、近江 純一¹、水島 大地¹、小澤 敬祐³、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、3. (株) 神戸製鋼所)

14:00 ~ 14:15

[2F15] 水電解におけるグラファイトアノードの腐食崩壊メカニズム○辻 流輝¹、春山 雄一²、新部 正人²、伊藤 省吾¹ (1. 兵庫県立大学 大学院工学研究科 材料・放射光工学専攻、2. 兵庫県立大学 高度産業術研究所)

14:15 ~ 14:30

2F13

複素電位分布関数を用いた不均一な金属表面の電流線分布の解析

○古川敬之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)Analysis of Current Line on Non-uniform Metal Surface Using Complex Potential Distribution Ratio
Noriyuki Furukawa¹, Yoshinao Hoshi¹, Isao Shitanda^{1,2}, Masayuki Itagaki^{1,2} (Tokyo University of Science¹, RIST TUS²)

1. 目的

局部腐食が進行する金属表面の不均一な電流線を解析する手法の一つとして、局所電気化学インピーダンス法(LEIS)¹が挙げられる。LEISでは二本の微小電極により構成されるプローブ電極により作用極に対して垂直方向の電位差を測定することで、作用極上の一つのサイトの局所インピーダンスを算出できる。本研究では、作用極に対して平行方向の電位差を測定することで作用極上の二つのサイトの電位分布を測定できる複素電位分布関数²の理論を確立し、不均一な金属表面における電流線分布の解析をおこなった。

2. 理論

作用極上の二つのサイトをサイト1, サイト2と定義する。このとき、各サイト直上の電位を V_1, V_2 とし、プローブ電極を用いて測定される作用極に対して平行方向の電位差を $\Delta V_p (= V_1 - V_2)$ とする。また、作用極から対極に流れる電流を ΔI_{CE} 、作用極と参照極間の電位差を $\Delta V_{applied}$ とすると、多重伝達関数を式(1)および式(2)と表すことができる。

$$Z = \Delta V_{applied} / \Delta I_{CE} \quad (1), \quad \Xi = \Delta V_p / \Delta V_{applied} \quad (2)$$

式(1)は系のインピーダンス, Z , 式(2)は複素電位分布関数(Complex Potential Distribution Ratio), Ξ , と命名し, CPDR と表記する。CPDRは作用極に入力された電位振幅に対する V_1, V_2 の電位分布を表す関数である。

3. 結果および考察

Fig. 1に全面腐食を仮定した模式図を示す。各サイトの界面インピーダンスをそれぞれ Z_1, Z_2 とすると、 Z_1 と Z_2 が等しい場合には、各サイトから対極に流れる電流密度の大きさは等しくなる。このとき、各サイトの溶液抵抗が等しいとすると、 iR ドロップの寄与が等しいため、 $V_1 = V_2$ となる。したがって、 $\Delta V_p = 0$ となるため、式(2)の分子が0となり Ξ は0に収束する。Fig. 2に局部腐食の進行を仮定した模式図を示す。 $Z_1 = 0, Z_2 = \infty$ [Fig. 2 (a)]では、サイト1において著しく腐食が進行している場合を表す。このとき、サイト1から対極に流れる電流密度の大きさは十分に大きく、サイト2から対極に流れる電流密度の大きさは0に近似できる。したがって、 ΔV_p は V_1 で表され Ξ は正の値をとる。 $Z_1 = \infty, Z_2 = 0$ [Fig. 2 (b)]では、サイト2において著しく腐食が進行している場合を表す。このとき、 ΔV_p は $-V_2$ で表されるため、 Ξ は負の値をとる。以上より全面腐食では Ξ は0に収束し、サイト1で腐食が進行している場合には Ξ は正の値、サイト2で腐食が進行している場合には Ξ は負の値をとることがわかった。したがって、CPDRにより Ξ の符号から腐食が進行しているサイトを判断できる。

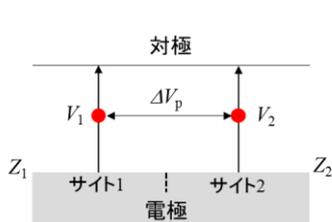


Fig. 1 Schematic of uniform corrosion on metal surface in the case of $Z_1 = Z_2$.

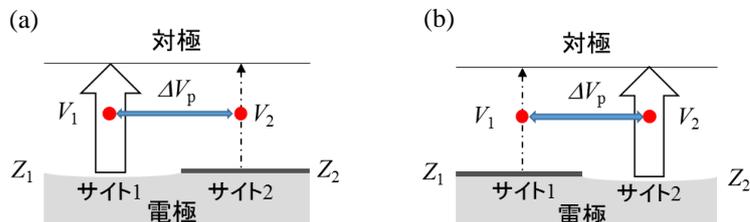


Fig. 2 Schematic of localized corrosion on metal surface in the case of (a) $Z_1 = 0, Z_2 = \infty$, (b) $Z_1 = \infty, Z_2 = 0$.

参考文献

- 1) R. S. Lillard, P. J. Moran, H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1007-1012 (1992).
- 2) N. Furukawa, Y. Hoshi, I. Shitanda, M. Itagaki, 11th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Program & Book of Abstracts, 137 (2019).

2F14

ナノスケール液中電位分布計測技術を用いたアルミニウム合金材料の粒界腐食機構の解明

○山本伸之介¹, 谷口大騎¹, 平田海斗¹, 近江純一¹, 水島大地¹, 小澤敬祐², 福間剛士^{1,3} (金沢大¹, (株)神戸製鋼所², 金沢大学ナノ生命科学研究所³)

Investigation of Grain Boundaries Corrosion Mechanism of Aluminum Alloy Using Nanoscale Potential Distribution Measurement Technique in Liquid

Shinnosuke Yamamoto¹, Daiki Taniguchi¹, Kaito Hirata¹, Junichi Omi¹, Daichi Mizushima¹, Takahiro Ozawa², and Takeshi Fukuma^{1,3} (Kanazawa Univ.¹, KOBE STEEL, LTD², NanoLSI³)

1. 目的

Al-Zn-Mg 系合金は卓抜した強度から自動車や航空機等の部材に使用されている。一方で、本合金系は、結晶粒界において、Zn 及び Mg の固溶量が減少している無析出物領域 (Precipitate Free Zone : PFZ)及び結晶粒界上に析出物 (MgZn₂) が点在している。このような微細な組織差により、結晶粒界付近では電位差が発生し腐食電池を形成することで粒界腐食を引き起こすと推定されている。しかし、粒界部における腐食挙動をナノスケールレベルで直接可視化した例はほとんどなく、腐食メカニズムは未解明な点が多く残されている。これらを解決するため、近年、我々は、原子間力顕微鏡をベースとしたオープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) と呼ばれる液中中局所電位分布計測技術を開発してきた。本研究では、このその場観察技術を用いて、Al-Zn-Mg 合金の粒界近傍の腐食挙動をナノスケール観察し、粒界腐食のメカニズムの検討を行った。

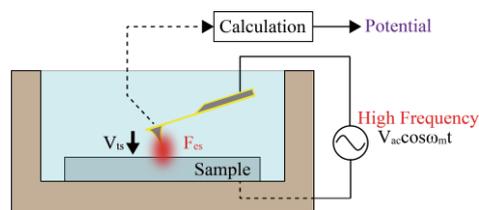


Fig.1 Experimental setup of OL-EPM in liquid.

2. 実験

測定試料には、Al-Zn-Mg 系合金を用いた。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) を用いて粒界における MgZn₂ の場所を同定し、同一箇所にて OL-EPM 計測を行い、表面形状と電位分布の経時変化を観察した。腐食液には pH 2.2 硫酸溶液を用い、環境を一定とするため 50 μl/h で溶液をフローさせた。

3. 結果および考察

Fig. 2(a), (b) に測定箇所の SEM 像及び OL-EPM 計測より得られた表面形状像と電位像の経時変化を示す。硫酸浸漬直後では、母相だけでなく粒界内部でも高電位の領域が複数存在しており (Fig.2(a)(i) 緑矢印)、本領域は、MgZn₂ (Fig.2(b)(i) 緑矢印) と対応していることが判る。また、MgZn₂ 周囲の電位が低い領域は PFZ 層である。先行研究から高電位領域の腐食活性が高いことがわかっており、浸漬 5 時間後では、MgZn₂ 部において約 10 nm 程度の腐食が計測された (Fig.2(c))。

さらに、硫酸浸漬 5 時間後では、表面全体の電位差が減少するとともに、MgZn₂ に対し、PFZ 層と母相の境界部分が高電位となった (Fig.2(a)(ii) 黄矢印)。また A-B ライン上におけるプロファイル (Fig.2(c)) より、深さ方向に加え、粒界が 150 nm 程度幅広化していることが示された。

これらの結果より、粒界腐食の初期過程では MgZn₂ がアノード、PFZ 層がカソードの腐食電池を形成し、MgZn₂ が優先腐食される。また、時間経過により MgZn₂ が完全に溶解すると母相がアノード、PFZ 層がカソードとなり、境界部分でガルバニック腐食が進行したものと考えられる。本研究では、OL-EPM 計測により、ナノスケールで生じている腐食現象を可視化することに成功した。

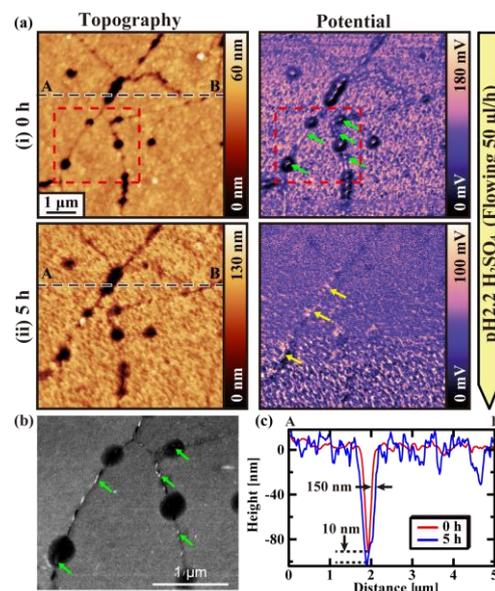


Fig.2 Topography and potential images of Al alloy in pH2.2 H₂SO₄ solution.

2F15

水電解におけるグラファイトアノードの腐食崩壊メカニズム

○辻 流輝¹, 春山 雄一¹, 新部 正人¹, 松尾 吉晃¹, 伊藤 省吾¹ (兵庫県大院工¹)Anode-Graphite Corrosion Mechanism during Water Electrolysis
Ryuki Tsuji,¹ Yuichi Haruyama¹, Masahito Niibe,¹ and Seigo Ito¹ (Univ. Hyogo¹)

1. 目的

水電解水素生成の高効率化, 低コスト化のためには, カソードとアノード, 両触媒電極の触媒能の向上が必要とされている. そのためには高活性かつ高耐久性を有する触媒材料を開発しなければならない. 我々はこれまでに, 鉛筆芯グラファイト(PGR)電極と火炎加熱処理を用いた, 安価で容易な触媒電極作製・評価手法を確立し, 水電解における触媒活性の評価を迅速に行えることを示した¹. 本手法は, 多くのトライアルアンドエラーを要する触媒開発に有効である. しかしながら, 水電解中での PGR 電極の長時間の耐久性試験を行った場合, アノードが腐食によって破壊され, 最終的に電極として機能しなくなる現象が見られた. この水電解中のアノードの腐食反応および, 腐食に伴う電極崩壊の詳しいメカニズムを解明することを目的とした.

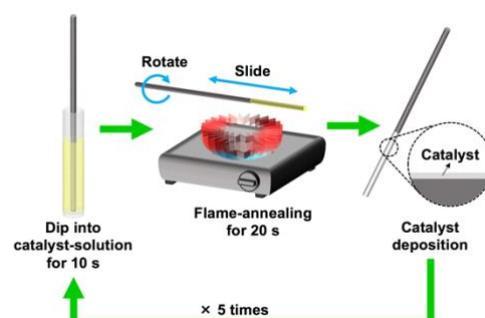


Fig. 1. Preparation process of catalyst deposited PGR electrode.

2. 実験

本研究では, 火炎加熱処理を施し不純物を除去した PGR 電極を水電解電極として使用した. 水電解中, PGR アノードの腐食に伴い電解効率が低下する. 定電流を印加し続けるクロノポテンシオメトリー(CP)を用いて, 水電解電圧の時間変化からアノードの腐食の程度を評価した. また, 各因子がもたらす腐食への影響を調べるため, 各条件での水電解を行なった. 種々の電解液を使用し, 様々なイオン種や pH による影響を調べた. 電極に掛かる電流密度と腐食速度の関係, 表面触媒の有無による腐食への影響についても CP によって調査した. アノード表面の触媒には, 酸素発生反応の高い活性を有する RuO_xを用いた. また, XRD, XAFS により腐食による表面構造の変化を分析した. さらに, 水電解時の両電極間を通る電気力線が腐食に及ぼす影響を調べるために, 両電極を Fig. 3 のように配置し水電解を行ない, 腐食ダメージが最も大きい部位を観察した.

3. 結果および考察

電解質に硫酸イオン, 硝酸イオンを含む場合, 特に腐食ダメージが大きかった. また, アルカリ水電解でよく使用される水酸化カリウム(KOH)でも腐食が観察された. また, 電流密度の上昇と腐食速度は比例しており, 表面触媒の存在によって腐食の進行をある程度抑制可能であることがわかった. また, 電気力線は両電極の再近接間を通り, その部位が最も激しく腐食することが予想されたが, Fig. 3 のいずれの場合でもアノードの最下部が最も腐食ダメージが大きかった. このことから, シリコンゴム栓の面上を最も強く電気力線が通ることが示唆された. 学会では以上の実験結果について詳しく発表する.

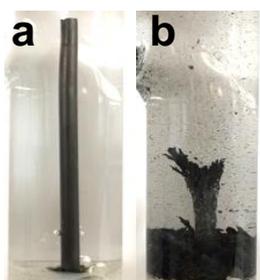


Fig. 2. Photograph of PGR anode in water electrolysis. (a) before (b) after.

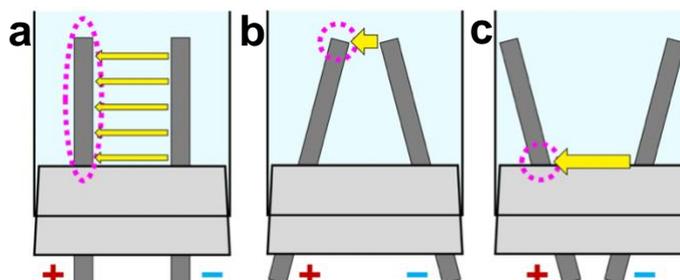


Fig. 3. Various electrode arrangements. (a) parallel (b) Λ-shaped (c) v-shaped.

参考文献

(1) R. Tsuji, H. Masutani, S. Ito, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7 (6), (2019) 5681-5689.

S 9. 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

腐食環境・防食（一般講演5）

座長:大井 梓(東京工業大学)

2019年9月6日(金) 14:45 ~ 15:15 F会場 (LC-27)

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。

[2F16] 土壌の電気化学特性が鋼上での電極反応に及ぼす影響

○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

[2F17] コンクリート細孔内模擬環境中における鉄筋表面に形成した不動態皮膜の複素キャパシタンス解析

○星 芳直¹、猪平 かな穂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

2F16

土壌の電気化学特性の鋼上での電極反応における影響

○林健一郎，土谷博昭，藤本慎司（大阪大）

Influence of the electrochemical properties of soil on the electrode reaction of steel
Kenichiro Hayashi, Hiroaki Tsuchiya, and Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

1. 目的

水道水や天然ガスを輸送する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、絶縁体による塗覆装と陰極防食の併用により防食される。しかし、交流架空送電線と平行してパイプラインが埋設される場合など、迷走電流が誘導される条件下では腐食が進行することがある。土壌中の腐食は、土壌の含水率、化学種、pH、砂粒の触媒作用、陰極防食条件など、多様な因子の影響を受け、そのメカニズムは複雑である。埋設パイプラインの腐食に関する多くの先行研究においては、土壌をより単純な系である水溶液等で模擬した実験や数値シミュレーションにより腐食速度の検討が行われているが、実際の土壌は砂粒やその間隙を占める水溶液、空気など多様な相から構成される複雑な系であり、土壌環境が腐食に及ぼす影響の検討は不十分である。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における鋼上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 mm³) を用い、希薄水溶液中および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作製した。作用極として湿式研磨した SS400 鋼を用い、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合うように設置し、それらの間を希薄水溶液または模擬土壌で満たした。動電位分極試験により、水溶液中/模擬土壌中で SS400 鋼上での電極反応速度を検討した。また、模擬土壌に加える水溶液の量を変化させ、土壌の含水率が電極反応速度に与える影響を調査した。さらに、メンブレンフィルターを用い模擬土壌中で電極に砂粒が接触しない条件で測定を行い、メンブレンフィルターの有無による電極反応速度の違いから砂粒の触媒作用の影響を検討した。SS400 鋼電極を水溶液中/模擬土壌中に浸漬し 30 分間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 1 mV/s で電位を掃引した。また、土壌の電気化学特性を調査するため 2 電極法で電気化学インピーダンス測定を行った。周波数が 10 mHz から 1 MHz、電位振幅が 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。測定は硫酸ナトリウム水溶液中/模擬土壌中で行い、得られたインピーダンススペクトルを比較した。

3. 結果および考察

SS400 鋼電極を作用極とする電気化学測定において、水溶液中で飽和した模擬土壌中では水溶液中に比べ酸素還元反応速度が小さかった。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のに対し、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のが原因であると考えられる。さらに、模擬土壌に加える水溶液の量を減少させると酸素還元反応速度は大きくなった。これは、水溶液中で飽和していない模擬土壌中には気相が存在するためであると考えられる。気相中では液相中に比べ酸素の拡散が速く、酸素還元反応速度がより大きくなる。そのため模擬土壌に加える水溶液の量を減少させると、気相のネットワークがより密になり、酸素還元反応速度はさらに増加する。アノード分極曲線においては、水溶液中、模擬土壌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。さらに、メンブレンフィルターを用い模擬土壌中で砂粒の電極表面への接触の影響を調査すると、砂粒が電極に接触する場合、接触しない場合に比べ鉄のアノード溶解反応速度が大きくなることが明らかとなった。一方で、カソード反応速度はほとんど変化しなかった。このことから、砂粒の接触が鋼の腐食反応に影響を及ぼすことが明らかとなった。また、模擬土壌中での電気化学インピーダンス測定において、インピーダンススペクトルに水溶液中では現れない容量性の特徴が得られ、模擬土壌が時間的に変化する電場中で電荷を蓄積しうることを確認できた。

2F17

コンクリート細孔内模擬環境中における鉄筋表面に形成した不働態皮膜の複素キャパシタンス解析

○星 芳直¹, 猪平 かな穂¹, 四反田 功^{1,2}, 板垣 昌幸^{1,2}
(東理大¹, 東理大総研院²)

Complex Capacitance Analysis of Passive Film Formed on Steel Rebar in Simulated Concrete Pore Environment

Yoshinao Hoshi¹, Kanaho Inohira¹, Isao Shitanda^{1,2}, and Masayuki Itagaki^{1,2}
(Tokyo University of Science¹, RIST TUS²)

1. 目的

電気化学インピーダンス法(EIS)は非破壊にコンクリート中に埋設されている鉄筋の腐食状態を評価する手法として期待されている¹⁾。これまで、われわれはコンクリート内鉄筋のインピーダンススペクトルの解釈²⁾、外部設置型電極によるコンクリート内鉄筋の腐食検出法の開発³⁾、埋め込み型電極を用いた鉄筋コンクリート内の環境劣化モニタリング法の開発⁴⁾をおこなってきた。本研究では、コンクリート内鉄筋表面に形成された不働態皮膜の状態を評価する方法として複素キャパシタンスによる評価法を検討した。この方法では、測定されたコンクリート内鉄筋のインピーダンスから算出したキャパシタンスを複素平面上にプロットする。本研究ではコンクリート細孔内模擬環境中において鉄筋表面に不働態皮膜が形成されている鉄電極のインピーダンススペクトルを測定し、複素キャパシタンスにより解析することで、不働態皮膜の容量の算出方法を検討した。

2. 理論および実験

三電極法により炭素鋼電極のインピーダンススペクトルの測定をおこなった。作用極には実構造物に多く用いられている鉄筋 SD345 と同様の組成である丸型炭素鋼 SR345 を用いて作製したロッド電極を用いた。対極には白金線、参照極には飽和 KCl 銀/塩化銀電極を用いた。コンクリート細孔内模擬環境として、飽和水酸化カルシウム水溶液を用いた。この溶液に、塩化ナトリウムを加えることで塩化物イオン濃度を 3.8 mmol dm^{-3} と 16 mmol dm^{-3} に調整したものを測定に用いた。測定装置には電気化学測定システム (HZ-7000, 北斗電工株式会社) を使用した。測定周波数は $10 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$ とし、交流電位振幅を 10 mV 、対数掃引一桁 5 点とした。

3. 結果および考察

等価回路を用いたインピーダンスシミュレーションにより、複素キャパシタンスによる不働態皮膜の容量の算出方法を検討した。シミュレーションにおいて皮膜抵抗 R_f と不働態皮膜の容量 C_f の並列回路に溶液抵抗 R_{sol} を直列につないだ等価回路からインピーダンスおよび複素キャパシタンスを計算した。Fig. 1 に等価回路から計算された複素キャパシタンスを示す。ナイキスト線図に描かれたインピーダンススペクトルでは、半円の一部が見られた。これに対し、Fig. 1 に描かれた軌跡では、高周波数領域に半円が確認された。この半円の直径から見積もられる容量は $35 \mu\text{F}$ となった。この値は、シミュレーションに用いた C_f の値とよい一致を示した。したがって、測定されるインピーダンスを複素キャパシタンスにより解析することで、描かれる半円の直径から不働態皮膜の容量を算出できると考えられる。

参考文献

- 1) J. L. Dawson et al., Proceedings of NACE Corrosion / 78, Paper No. 125 (1978).
- 2) Yoshinao HOSHI et. al, *Electrochemistry*, 87, 78-83 (2019).
- 3) Yoshinao HOSHI et. al, *J. Electrochem. Soc.*, 166, C3316-C3319 (2019).
- 4) 時枝寛之, 岡本樹, 星 芳直, 四反田 功, 板垣昌幸, 材料と環境, 66, 299-304 (2017).
- 5) 時枝寛之, 岡本樹, 星 芳直, 四反田 功, 板垣昌幸, 材料と環境, 67, 83-87 (2018).

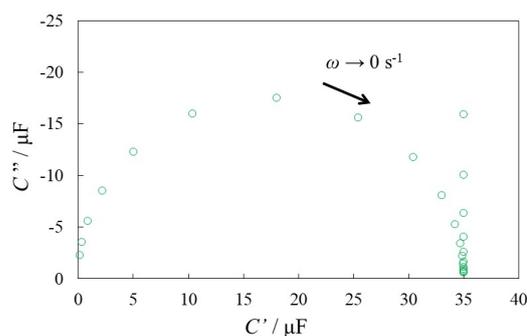


Fig. 1 Calculated results of complex capacitance. Simulation parameters: $R_{sol} = 7 \Omega$, $R_f = 100 \text{ k}\Omega$, $C_f = 35 \mu\text{F}$.

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

【水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望】

Electrocatalysts for Electrolyzers (一般講演1)

座長:内田 誠(山梨大学)

2019年9月6日(金) 09:45 ~ 10:45 G会場 (M-11)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[2G01] Oxygen evolution activity of oxide-based material for anode of water electrolysis

O Koichi Matsuzawa¹, Ryu Suzuki¹, Souma Hirayama¹, Kyogo Sumi¹, Yoshiyuki Kuroda¹, Shigenori Mitsushima¹, Ken-ichiro Ota¹, Akimitsu Ishihara¹ (1. Yokohama National Univ.)

09:45 ~ 10:00

[2G02] Fundamental studies on development of water electrolyzer - fuel cell hybrid electrocatalysts

O Ken Yoshinaga¹, Kensuke Ayato¹, Marika Muto¹, Mayumi Nagayama⁵, Kazunari Sasaki^{1,2,3,5}, Akari Hayashi^{1,2,3,4,5} (1. Kyushu Univ. Faculty of Engineering, 2. International Research Center for Hydrogen Energy, 3. NEXT-FC, 4. WPI-I2CNER, 5. C2RSC)

10:00 ~ 10:15

[2G03] Enhance the Electrocatalytic Activity of IrO₂ via Boron-doping of Carbon SupportO Prerna Joshi Joshi¹, Hsin-Hui Huang¹, Masanori Hara¹, Masamichi Yoshimura¹ (1. Toyota Technological Institute)

10:15 ~ 10:30

[2G04] CO₂ electroreduction using membrane electrode assembly having Pt/C catalyst: Frequency dependence of superimposed AC voltageO Shofu Matsuda¹, Yuuki Niitsuma¹, Shota Yamanaka¹, Yuuta Yoshida¹, Minoru Umeda¹ (1. Nagaoka Univ. of Technol.)

10:30 ~ 10:45

2G01

Oxygen Evolution Activity of Oxide-based Material for Anode of Water Electrolysis

○松澤幸一¹, 鈴木 隆¹, 平山想真¹, 角 恭伍¹, 黒田義之¹, 光島重徳^{1,2}, 太田健一郎¹, 石原顕光²
(横浜国大 グリーン水素研究センター¹, 横浜国大 先端科学高等研究院²)

Oxygen Evolution Activity of Oxide-based Material for Anode of Water Electrolysis

Koichi Matsuzawa,¹ Ryu Suzuki,¹ Souma Hirayama,¹ Kyogo Sumi,¹ Yoshiyuki Kuroda,¹ Shigenori Mitsushima,¹
Ken-ichiro Ota,¹ and Akimitsu Ishihara²
(Green Hydr. Res. Ctr. Yokohama Nat. Univ.,¹ IAS Yokohama Nat. Univ.²)

1. Introduction

Though the performance of AWE is very stable for long terms under rated power operations, it is unstable under fluctuation power operation because the degradation of catalytic activity on Ni anode was observed under potential cycling from our previous reports (1). When the hydrogen is produced from water electrolysis connecting with renewable energies such as wind and solar power, the alternative anode with high durability against potential cycling should be developed to produce “Green Hydrogen” (CO₂-free-hydrogen) (2). As is well known that zirconium oxide-based material is stable (3), and we focused on zirconium and titanium oxide-based electrocatalyst and apply to them new anode electrocatalyst (4). In this study, the catalytic activity of zirconium oxide-based electrocatalyst for the oxygen evolution reaction (OER) have investigated in the alkaline solution.

2. Experimental

ZrO₂ on TiO₂ (110) with 0.5 mol% of Nb doping (0.5Nb-TiO₂(110)) was fabricated by the arc plasma deposition (APD) procedure. The partial pressure of oxygen (P_{O_2}) during APD was varied from 4.4×10^{-4} to 30 Pa. We used conventional three electrode cell with each sample as working electrode while the reversible hydrogen electrode (RHE) and carbon plate were used as reference and counter electrode to demonstrate the electrochemical measurement. In order to evaluate the OER activity of samples, the slow scan voltammetry was performed from 1.2 to 1.8 V vs. RHE in 7 M KOH solution at 303 K.

3. Results and discussion

From XPS analysis, Zr3d spectra of ZrO₂ fabricated under P_{O_2} of 30 Pa was correspond to Zr⁴⁺, and this means that the surface structure is mainly consisted of ZrO₂. According to both spectra of Zr3d and O1s, peaks were shifted to lower binding energy in the case of lower P_{O_2} during fabrication of ZrO₂, and it is suggested that the oxygen vacancy is increased with decrease of P_{O_2} during fabrication.

Fig. 1 shows Tafel plots of ZrO₂ / 0.5Nb-TiO₂(110) as a function of P_{O_2} during fabrication. The Tafel plots of 0.5Nb-TiO₂(110) as a substrate also shows in this figure. The horizontal axis is normalized by the electric double layer capacity from 0.8 to 1.0 V as a pseudo-specific surface area. From Fig. 1, ZrO₂ has higher OER activity than substrate. The ZrO₂ fabricated under P_{O_2} of 30 Pa is the highest OER activity, and the ZrO₂ fabricated that under higher P_{O_2} has higher OER activity than that under lower P_{O_2} . As a result, higher oxidation state is effective for enhancing the OER activity of ZrO₂.

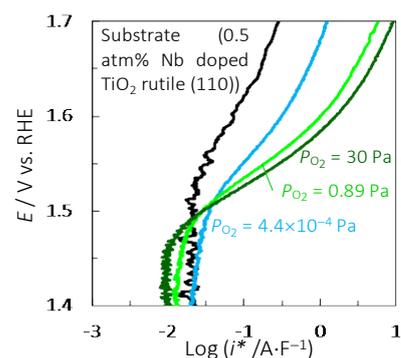


Fig. 1. Tafel plots of ZrO₂ / 0.5Nb-TiO₂(110) as a function of P_{O_2} during fabrication.

Acknowledgement

This work is partially supported by Toyota Mobility Foundation.

- (1) H. Ichikawa, K. Matsuzawa, Y. Kohno, I. Nagashima, Y. Sunada, Y. Nishiki, A. Manabe, and S. Mitsushima, *ECS Trans.*, **58**(33), 9 (2014).
- (2) K. Ota, A. Ishihara, K. Matsuzawa, and S. Mitsushima, *Electrochemistry*, **78**, 970 (2010).
- (3) A. Ishihara, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **55**, 8005 (2010).
- (4) A. Oishi, K. Matsuzawa, Y. Kohno, A. Ishihara, and S. Mitsushima, *Abst. ECS 228th Meeting*, #1890, Phoenix, AZ (2015).

2G02

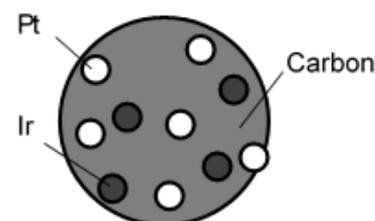
水電解・燃料電池ハイブリッド触媒に関する基礎研究

○吉永健¹, 綾戸健祐¹, 武藤穂佳¹, 永山まゆみ², 佐々木一成^{1,2,3,4}, 林灯^{1,2,3,4,5}
 (九州大学 工学府 水素エネルギーシステム専攻¹, 持続的共進化地域創生拠点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)

Fundamental studies on development of water electrolyzer – fuel cell hybrid electrocatalysts
 Ken Yoshinaga¹, Kensuke Ayato¹, Marika Muto¹, Mayumi Nagayama², Kazunari Sasaki^{1,2,3,4}, Akari Hayashi^{1,2,3,4,5}
 (Kyushu Univ. Department of Hydrogen Energy Systems,¹ C2RSC,² International Research Center for Hydrogen Energy,³ NEXT-FC,⁴ WPI-I2CNER⁵)

1. 目的

本研究では、固体高分子形水電解・燃料電池の酸素極側電極触媒として、Ir/Pt ハイブリッド触媒の開発に向けた基礎研究に取り組んでいる。高 OER (酸素発生反応) 活性を有する Ir 系触媒と、高 ORR (酸素還元反応) 活性を有する Pt 系触媒をハイブリッド化することで、高 OER 及び高 ORR 活性を両立する触媒の開発に着目している。一方で、Ir は酸素を吸着しやすく、Pt の ORR 活性を低下させる逆効果¹も知られていることから、Ir と Pt のそれぞれの割合が重要となる。そこで、まずは Fig.1 に示すようにカーボン担体上で Ir/Pt 割合を最適化することを、溶液系ハーフセル評価を通して行っている。最終的には、水電解の酸素極ではカーボンが酸化されるため、カーボン担体を用いることが出来ないことを受け、カーボンフリーの Ir/Pt ハイブリッド触媒の開発を目指している。

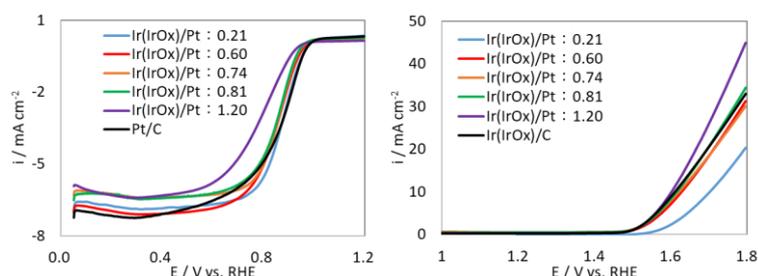
Fig.1. An image of Ir(IrO_x)/Pt/C

2. 実験

Ir(IrO_x)/Pt/C 触媒は、前駆体としてアセチルアセトナート錯体を用いることにより作製した。担体としては Vulcan carbon black を使用し、acac 試薬は Ir(acac)₃, Pt(acac)₂ を用い、ジクロロメタンを溶媒として使用した。まず、Vulcan carbon black と金属前駆体を溶媒中で混合し攪拌後、空気雰囲気下 255°C で焼成することで Ir(acac)₃ の熱還元を行い、Ir(IrO_x)/C を作製した後に、Pt(acac)₂ を前駆体として窒素雰囲気下 240°C で焼成することで Ir(IrO_x)/Pt/C 触媒を得た。作製した触媒について、ICP 測定や TEM-EDX 観察、XPS 解析による材料解析を行った。各種触媒をグラッシーカーボン (GC) 電極上に固定し、0.1M HClO₄ 電解質溶液中で酸素還元反応 (ORR) 活性、酸素発生反応 (OER) 活性について評価した。

3. 結果および考察

各種 Ir(IrO_x)/Pt 比の Ir(IrO_x)/Pt/C 触媒と Pt/C, Ir(IrO_x)/C の ORR, OER 活性を Fig.2 に示す。ORR 活性については、Ir(IrO_x)/Pt 比が増加するにつれ低下し、Ir(IrO_x)/Pt 比 1.20 の触媒は Ir による Pt の ORR 活性の阻害¹の影響により大幅に低下した。OER 活性については、Ir(IrO_x)/Pt 比が増加するにつれ酸素発生開始電位が低くなり、Ir(IrO_x)/Pt 比 0.81 以上の Ir(IrO_x)/Pt/C 触媒は標準 Ir(IrO_x)/C と同等の活性を示した。Ir/Pt ハイブリッドの最適化に向け、材料解析の結果も踏まえ検討したので詳細について報告する。

Fig.2 LSVs of Pt/C and Ir(IrO_x)/C, and Ir(IrO_x)/Pt/C

(1) Tao Zhang, Shuai-Chen Li, Wei Zhu, Zhi-Ping Zhang, Jun Gu, Ya-Wen Zhang, *Nanoscale*, **9**, 1154-1165 (2016).

2G03

Enhancing the Electrocatalytic Activity of IrO₂ via Boron Doping of Carbon Support

OPrerna Joshi, Hsin-Hui Huang, Masanori Hara, Masamichi Yoshimura (Toyota Technological Institute)

1. Introduction

Electrochemical splitting of water in polymer electrolyte water electrolyzers (PEWEs) is one of the excellent way for cheaper hydrogen production for energy purposes. Ideally, hydrogen generation at a specific rate requires a voltage application of at least 1.23 V to the system. However, practically, water splitting is restricted by its anodic reaction, i.e. oxygen evolution reaction (OER)¹. OER is a complex reaction with high over-potential and slow kinetics for which metal oxide catalysts such as, iridium oxide (IrO₂). IrO₂ has been practically materialized as one of the most efficient catalysts. Due to its high cost and low natural abundance, its extensive use is limited. To increase the specific activity and reduce the over-potential, the most plausible solution is the improvement of active surface area and/or modifying the electronic structure of catalyst. With reference to this, heteroatom-doped reduced graphene oxide (rGO) was chosen to be a potential substrate for the present work. Heteroatom-doped rGO² not only helps in altering the electronic structure of the IrO₂ nanoparticles (nps), but also promotes ion diffusion at the electrode-electrolyte interface and at the interior of the bulk electrode, enhancing the overall performance of the catalyst. The present research aims to study the effect of the heteroatom (B) doping on the OER activity of IrO₂ based electrocatalysts.

2. Experiment

The synthesis of the catalyst was carried out in two steps. Firstly, the carbon support was designed by using boric anhydride (BA) as the boron source for doping and graphene oxide (GO) (prepared from synthetic graphite (Sigma Aldrich) by modified Hummer's method). Pyrolysis of BA and GO was carried out at 1000 °C for 60 min in N₂ atmosphere. The pyrolysed sample was washed with boiling water and ethanol to obtain boron doped rGO (B-rGO). As the second step, hydrothermal synthesis is done to decorate IrO₂ nps onto B-rGO at 150 °C for 4 h using H₂IrCl₆ as the Ir precursor. The synthesized catalyst was characterized for its composition, morphology and electrocatalytic activity using analytical techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV).

3. Results and Discussion

XPS analysis of the synthesized catalyst confirmed the presence of all constituent elements at their corresponding binding energies. Deconvolution of C1s and B1s peaks was done to analyse the degree of reduction of GO and to determine the type of constituent B doped in B-rGO respectively. Ir 4f peaks for the synthesized catalyst, IrO₂-B-rGO, were shifted to lower binding energies (~0.5 eV) than that for commercial IrO₂ powder, demonstrating the change in electronic states of Ir due to boron doping. Further, the elemental composition and uniformity was confirmed by EDX mapping and analysis. Particle size and size distribution of IrO₂ nps was estimated by TEM which confirmed the uniform dispersion of IrO₂ over highly wrinkled B-rGO sheets with an average particle diameter of 1.5 nm. Electrochemical activity towards OER was studied by LSV with rotating disk electrode (RDE) system in 0.5 M H₂SO₄ solution (Fig. 1). Electrochemical analysis showed that the onset potential (E_{on}) was 1.37 V vs RHE for B doped catalyst, which was ~100 mV less than that of IrO₂-rGO (E_{on} =1.47 V) (Fig. 1). Higher current density was obtained for IrO₂-B-rGO (Ir: 7.1 wt%) as compared to IrO₂-rGO with high Ir content (11.7 wt% Ir). Increase in current density for B-doped catalyst is credited to electron transfer between heteroatom-doped carbon support to IrO₂ nps which alters the electronic states for Ir and provides additional active centres for catalysis.

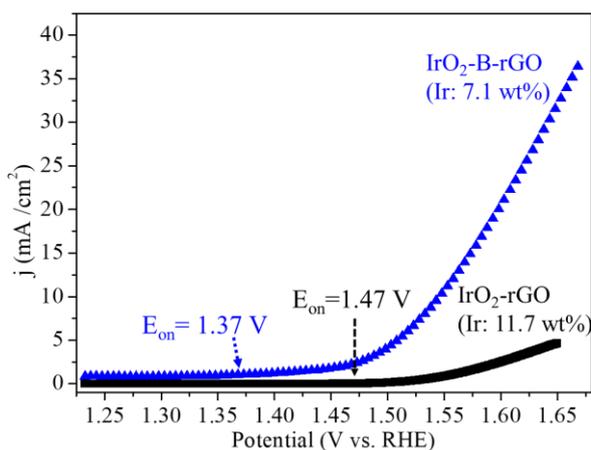


Fig. 1. OER electrocatalytic activity on IrO₂-B-rGO and IrO₂-rGO in 0.5M H₂SO₄

(1) C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16977–16987 (2013).

(2) J. Zhang and L. Dai, *ACS Catal.* **5**, 7244-7253 (2015).

2G04

CO₂ electroreduction using membrane electrode assembly with Pt/C catalyst: Frequency dependence of superimposed AC voltage

Shofu Matsuda¹, Yuuki Niitsuma¹, Shota Yamanaka¹, Yuuta Yoshida¹, and Minoru Umeda¹
(Nagaoka Univ. Technol.¹)

1. Objective Recently, CO₂ reduction is one of the most interesting topics in the field of electrochemistry. There are many reports on the CO₂ electroreduction at transition metal electrodes such as a Cu electrocatalyst.¹ In our previous study, we have proposed an approach that uses a polymer electrolyte single cell containing a Pt/C electrocatalyst, which enabled to reduce CO₂ at an electrode potential close to the theoretical CO₂ reduction.² Remarkably, we have demonstrated that CO₂ is reduced to CH₄ with a high efficiency and high selectivity by diluting the CO₂ concentration to be fed. However, the CH₄ generation quickly decreases within ~10 s. If the reaction continuance can be achieved, the system stabilization of CO₂-reduction technology will be established. In this study, we evaluated the frequency dependence of superimposed AC voltage on the CO₂ electroreduction (CH₄ generation) at Pt/C catalyst using membrane electrode assembly (MEA).

2. Experimental We prepared the polymer electrolyte single cell equipped with a Nafion-based MEA containing the 46.2 wt% Pt/C as the working and counter electrodes (WE and CE). Fully humidified H₂ and Ar/CO₂ (CO₂ partial pressure: 0.04 atm) were supplied to the CE and WE, respectively. After the WE potential was firstly stepped from 0.2 V to 0.1 V and held for 30 s or 1 s, the WE potential was stepped to 0.3 V and held for 30 s or 1 s. Then, the WE potential was stepped again to 0.1 V and held for 30 s or 1 s. This sequence of potential operations was repeated several times. The potential programs applied to the WE are shown in the upper of Figs. 1(a) and (b). At the same time, in-line mass spectrometry (MS) was conducted to analyze the products in real time. All the potentials are shown with the reference to reversible hydrogen electrode (RHE).

3. Results and Discussion The lower of Figs. 1(a) and (b) show MS signal of *m/z* 15 (for CH₄). As you can see, the attenuated CH₄ generation (*m/z* 15 signal) can be reactivated, which is realized by the second potential step to 0.1 V after that at 0.3 V. Compared to the following method of reactivation, which cleans the Pt electrocatalyst near 0.6-1.0 V, our approach achieves the reactivation of CH₄ generation with lower energy. Significantly, the observed *m/z* 15 signal scarcely decrease within ~5 min when the interval is 1 s (the frequency of applied voltage is 1 Hz; Fig. 1(b)). Therefore, this work reveals for the first time that the continuous and non-deactivated CH₄ generation from CO₂ reduction occurs on the Pt/C electrocatalyst. Details including the results in the case of other intervals will be discussed at the Conference.

References

- (1) Y. Hori et al., *J. Phys. Chem. B* **106**, 15 (2002).
- (2) M. Umeda et al., *J. Electrochem. Soc.* **166**, F208 (2019).

Acknowledgment

This work was supported by the Japan Science and Technology Agency (JST) through the Advanced Catalytic Transformation Program for Carbon Utilization (ACT-C).

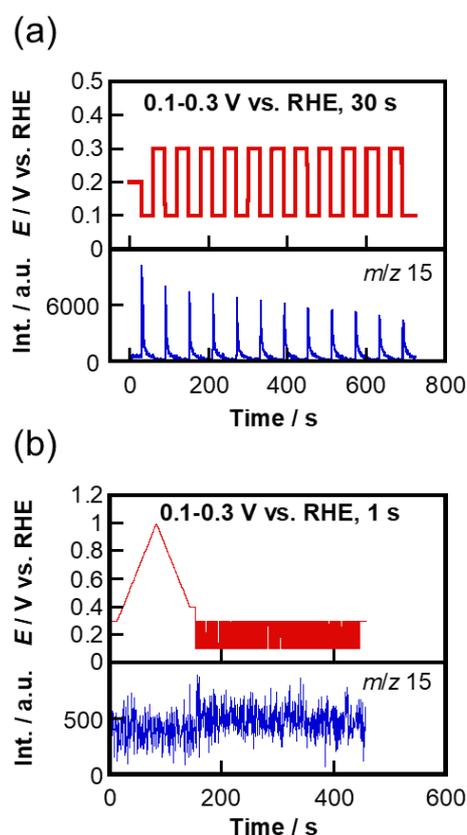


Fig. 1. Response of *m/z* 15 signal (lower) for a square wave potential modulation between 0.1 V and 0.3 V with intervals of (a) 30 s and (b) 1 s.

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

SOFCs and PCFCs (一般講演2)

座長:長田 憲和((株)東芝)

2019年9月6日(金) 10:45 ~ 11:45 G会場 (M-11)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[2G05] Incorporation of inorganic solid acid to the electrolyte and interface for medium-temperature anhydrous fuel cells

○Keiichiro Maegawa¹, Zay Ya Kyaw¹, Naohiro Matsubara¹, Kian Tan Wai¹, Go Kawamura¹, Hiroyuki Muto¹, Atsunori Matsuda¹ (1. Toyohashi University of Technology)

10:45 ~ 11:00

[2G06] Effect of atomic substitution in $(\text{Ba,Sr})_6\text{RE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ for cathodes of proton-conducting ceramic fuel cells

○Naoki Kunitomo¹, Koichi Eguchi¹, Toshiaki Matsui¹, Hiroki Muroyama¹, Kohei Manriki¹ (1. Kyoto Univ.)

11:00 ~ 11:15

[2G07] Performances of protonic ceramic fuel cells with cubic- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathodes

○Ning Wang¹, Yoshitaka Aoki¹, Chunyu Zhu¹, Hiroki Habazaki¹ (1. Hokkaido Univ.)

11:15 ~ 11:30

[2G08] Evaluation of Fe-Co based perovskite materials as the symmetric electrode for SOFC

○XIAOKAITI PAIRUZHA¹, YU tao¹, YOSHIDA akihiro^{1,2}, GUAN guoqing^{1,2}, ABULITI abudula¹ (1. Hirosaki Univ., 2. IRI)

11:30 ~ 11:45

2G05

Incorporation of inorganic solid acid to the electrolyte and interface for medium-temperature anhydrous fuel cells

○前川啓一郎¹, Kyaw Zay Ya¹, 松原直大¹, Tan Wai Kian¹, 河村剛¹, 武藤浩行¹, 松田厚範¹
(豊橋技科大¹)

Incorporation of inorganic solid acid to the electrolyte and interface for medium-temperature anhydrous fuel cells
Keiichiro Maegawa,¹ Kyaw Zay Ya,¹ Kyaw Zay Ya,¹ Naohiro Matsubara,¹ Wai Kian Tan,¹ Go Kawamura,¹ Hiroyuki Muto,¹ and Atsunori Matsuda¹ (Toyohashi Univ. Tech.¹)

1. 目的

水素ステーションに代表される水素インフラの設備費用の問題によって、燃料電池車の普及に向けた道筋は厳しい状況にある。そこで提案するのが、中温無加湿型の固体高分子形燃料電池 (PEFC) である。中温領域での動作により、水素の代わりにバイオメタノール等を燃料として供給でき、そこから改質された低純度の水素燃料が使用可能となる。この中温無加湿型 PEFC は、リン酸ドーパポリベンゾイミダゾール (PBI) を電解質として用いて実現できる。当研究室では、性能向上に向けて、中温無加湿条件で高いイオン伝導性を持つ無機固体酸複合体である、硫酸水素セシウム (CHS) -ケイタングステン酸 (WSiA) ミリング複合体 (CHS-WSiA) を開発し、PBI へ添加することによって、発電性能の向上を確認している¹。本研究では、さらなる性能向上を目指し、燃料電池セルにおいて、「電子」・「ガス」・「イオン」が集まる三相界面にも注目した。三相界面におけるイオンの伝導経路の確保は非常に重要である。従って今回は、CHS-WSiA を電解質および三相界面の両方に適応して性能向上を図ると共に、適用効果を詳細に解析した。

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) をモル比 1:1 で調製し、遊星型ボールミルを用いて 720 rpm, 1h の条件でメカニカルミリングを行い、CHS-WSiA を得た。電解質への適用では、CHS-WSiA を PBI に対して 20 wt% になるように PBI 溶液へ添加し、攪拌・超音波処理後、溶液をガラスシャーレに流し込み、60°C~120°C の温度条件で一晩乾燥した。得られた電解質膜は 5h の温水処理を行ったのち、リン酸 (85%) に浸漬してリン酸をドーパした。三相界面への適用では、CHS-WSiA をエタノール溶媒中に分散させてサスペンションを調製した。そのサスペンションを Pt 触媒付のカーボン電極 (Pt 0.5 mg cm⁻²) 上に CHS-WSiA の担持量が 1.3 mg cm⁻² となるように、スプレー塗布・乾燥させ、触媒層表面へ塗布する形で界面への適用を行った。なお、CHS-WSiA/PtC 触媒付電極はセルのアノードに適用した。上記のように得られた、電極及び PBI 電解質膜を用いて燃料電池の膜電極複合体 (MEA) を作製し、無加湿、160°C の条件下で燃料電池特性評価装置 (AutoPEM; 東陽テクニカ社) によって性能を評価した。

3. 結果および考察

CHS-WSiA を PBI 電解質膜に添加した (CHS-WSiA/PBI) と、CHS-WSiA を Pt 触媒付カーボン電極に塗布した触媒層付電極 (CHS-WSiA/PtC) を、それぞれ別々に燃料電池セルに適用し、評価を行った。Fig.1 に、24h が経過した時点での発電試験結果を示す。結果より、それぞれの最大電力密度は、Normal, CHS-WSiA/PBI, CHS-WSiA/PtC の順にそれぞれ、98 mW cm⁻², 240 mW cm⁻², 434 mW cm⁻² であった。CHS-WSiA の PBI 電解質膜および Pt/C 電極への適用によって大幅に最大電力密度が向上することを確認した。特性が向上した理由として、CHS-WSiA によってリン酸とは異なるプロトン伝導機構が付与されたことが挙げられる。特に、電極表面に適用した際は、適用前の 4 倍以上の出力を示していることから、三相界面におけるイオン伝導性の確保の重要性が示唆される。当日の発表では電解質と界面のどちらにも CHS-WSiA を適用し、更に詳細な検討を行った結果も報告する。

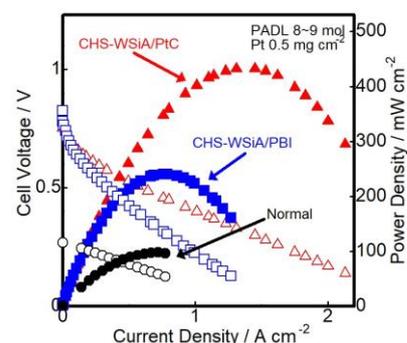


Fig.1 I-V curves and power density curves for Normal, CHS-WSiA/PBI, CHS-WSiA/PtC.

謝辞：本研究は科学研究費補助金基盤研究 A (26249097) および (18H03841) の助成を受けて行われた。

1. S-Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, J. Mater. Chem., 20 6359-6366 (2010).

2G06

Effect of atomic substitution in $(\text{Ba,Sr})_6\text{RE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ for cathodes of proton-conducting ceramic fuel cellsO Naoki Kunimoto¹, Kohei Manriki¹, Hiroki Muroyama¹, Toshiaki Matsui¹ and Koichi Eguchi¹¹Kyoto University, Kyoto, Kyoto, Japan

1. Introduction

Proton-conducting ceramic fuel cells (PCFCs) are promising energy conversion devices for intermediate-temperature operation, especially below 600 °C. This is because the activation energy of proton migration in proton-conducting oxides, such as rare earth-doped barium cerate, is lower than that of the oxide ion. At the current state, however, the performance of PCFCs is mainly limited by the cathode materials. Recently, we have reported that $\text{Ba}_4\text{Sr}_2\text{Sm}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ – $\text{BaCe}_{0.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ (BCPY) composite showed higher activity below 600 °C in 3% humidified synthetic air, as compared with high-performance cathodes reported¹). In this composite, $\text{Ba}_4\text{Sr}_2\text{Sm}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ mainly served as an active phase for the dissociative absorption of oxygen. In this paper, the effect of the elemental substitution, especially the Ba/Sr ratio and rare-earth elements, in $(\text{Ba,Sr})_6\text{RE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$, on the ASR and the CO_2 resistivity was studied.

2. Experimental

Symmetric cells consisting of the $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ (BCY) disk electrolyte and $\text{Ba}_5\text{SrRE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{Nd, La, Eu, Sm, Pr, Gd}$) or $\text{Ba}_4\text{Sr}_2\text{Gd}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ electrodes were fabricated. The electrode performance was measured in 3% humidified synthetic air (21% O_2 –79% N_2) at 450–700 °C by impedance spectroscopy. The CO_2 resistivity test was also conducted for $\text{Ba}_5\text{SrRE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{La, Sm, Gd}$) powder by annealing in 1% CO_2 containing synthetic air (1% CO_2 –99% synthetic air) at 600 °C for 24 h.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the temperature dependence of the ASR for $\text{Ba}_5\text{SrRE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{Nd, La, Eu, Sm, Pr, Gd}$) and $\text{Ba}_4\text{Sr}_2\text{Gd}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ electrodes. $\text{Ba}_5\text{SrGd}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ had the lowest ASR below 550 °C among $\text{Ba}_5\text{SrRE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ electrodes. The activation energy was the lowest for the electrode with $\text{RE} = \text{Gd}$, followed by Eu, Pr, Nd, and Sm. However, there was no correlation between the cathode performance and the ion radius of the rare-earth element. Regarding the Ba/Sr ratio, the ASR and the activation energy of $\text{Ba}_5\text{SrGd}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ were smaller than $\text{Ba}_4\text{Sr}_2\text{Gd}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$. This indicated that the larger amount of Ba led to higher cathode performance. Since Ba^{2+} has higher basicity than Sr^{2+} , the dissociative absorption of oxygen over $\text{Ba}_5\text{SrGd}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ might be promoted, leading to the improvement of the cathode performance.

Fig. 2 displays XRD patterns of $\text{Ba}_5\text{SrRE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{La, Sm, Gd}$) after annealing at 600 °C for 24 h. All samples were partially decomposed into BaCO_3 , RECoO_3 and unknown phases. The CO_2 resistivity was the highest for the cathode with $\text{RE} = \text{La}$, followed by Gd and Sm. However, there is no correlation between the cathode performance and the CO_2 resistivity.

4. Acknowledgements

This work was partially supported by Toyota Mobility Foundation.

1) T. Matsui, K. Manriki, H. Muroyama and K. Eguchi, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 14188–14194(2018).

2) D. Marrero-Lopez, D. Perez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazwues, M. C. Martin-Sedeno, P. Nunez, *Electrochim. Acta*, **52**, 5219 (2007).

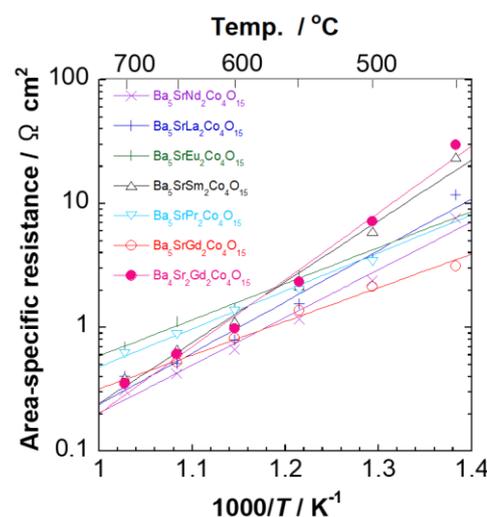


Fig. 1 Temperature dependence of area-specific resistance for $\text{Ba}_5\text{SrRE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) and $\text{Ba}_4\text{Sr}_2\text{Gd}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ electrodes in 20% O_2 –77% N_2 –3% H_2O at 450–700 °C.

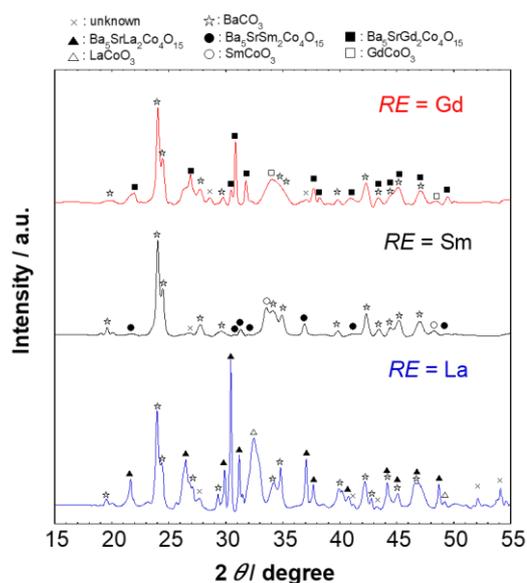


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ba}_5\text{SrRE}_2\text{Co}_4\text{O}_{15}$ ($\text{RE} = \text{La, Sm, Gd}$) after exposure to 21% O_2 –78% N_2 –1% CO_2 at 600 °C for 24 h.

2G07

Performances of protonic ceramic fuel cells with cubic-La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_{3-δ} cathodes

Ning Wang,¹ Yoshitaka Aoki,² Chunyu Zhu² and Hiroki Habazaki² (Graduate school of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.,¹ Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.²)

1. Introduction

Protonic ceramic fuel cells (PCFCs) are promising for the operations in the lower temperature region than solid oxide fuel cells (SOFCs), because the proton conductors, such as BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃ and BaZr_{0.8}Y_{0.2}O₃, possess lower activation energy (0.3-0.6 eV) for ionic conduction than practical oxide-ion conductor Zr_{0.8}Y_{0.2}O₂ (0.8 eV). Although several groups have developed thin-films PCFCs with very high-power output (more than 1.0 W cm⁻²) at 600 °C [1-3], P_{max} is still limited to around 0.5 W cm⁻² at 500 °C [1-2]. One of major problems in PCFCs are the relatively large cathode overpotentials since the effective cathodic reaction area on PCFCs are limited only gas-electrolyte-electrode triple phase boundary owing to the mismatch of ion carries of electrolytes and cathodes. Hence, it is strongly demand to develop H⁺/O²/e⁻ triple conductors for the cathodes. Previously we reported that cubic perovskite La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSM73) are hydrated at temperatures below 420°C in wet air with 14 mol% protons incorporated into the bulk. Hence, LSM73 and its derivatives are attractive target for the cathodes of PCFCs. In this study, we investigate the cathode performances of La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ on PCFCs.

2. Experimental Method

A single phase of La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ (LSMN; $x=0.1; 0.3$) was prepared by solution method. The required amounts of La(NO₃)₃•6H₂O, Sr(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂•6H₂O and Ni(NO₃)₂•6H₂O were dissolved into a pure H₂O, altogether with citric acid as a chelation reagent. Next, solution stayed at about 60 °C with stirring 300 rpm until the gelation. The gel thus obtained was sintered at 500 °C for 1h to obtain mixed precursors. Finally, the precursors were calcined at 800 and 1000 °C in O₂ atmosphere, and the resultant powders were characterized by XRD, TG, EXAFS, and so on.

Anode-supported PCFCs based on BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O₃ (BZCY442) electrolytes were fabricated by one-pot co-sintering process. BZCY442 thin films deposited on NiO-BZCY supports were fabricated by co-sintering at 1400 °C, and LSMN button electrodes were deposited on electrolyte as a porous cathode by screen printing, subsequent annealing at 700 °C.

3. Results and Discussion

Cubic La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₃ (C-LSMN7373) has capability of taking 20 mol% protons under wet air at 415 °C by hydration via the association of oxygen vacancy and water and the carrier exchange reaction between oxygen hole and the water protons. On the other hand, rhombohedral LSMN7373 (R-LSMN7373) does not cause hydration despite the same chemical composition as cubic phase. The peak power density of PCFCs with C-LSMN7373 cathodes equal 242 mW cm⁻² at 600 °C, which is twice higher than that of the cell with R-LSMN7373 at intermediate temperatures. Arrhenius plots of the polarization resistances (R_p^{-1}) for BZCY442 based PCFCs with various cathodes are shown in Fig. 1, cells with C-LSMN have significantly lower activation energy than R-LSMN cells, and even can be comparable with the widely used La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF6428) and Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ (BSCF).

Ref. [1] S. Choi et al., *Nat. Energy*, 2018, 3, 202–210; [2] H. An et al. *Nat. Energy*, 2018, 3, 870–875; [3] K. Bae et al., *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1801315.

○ Ning Wang (D2, wangning_ustb@foxmail.com)

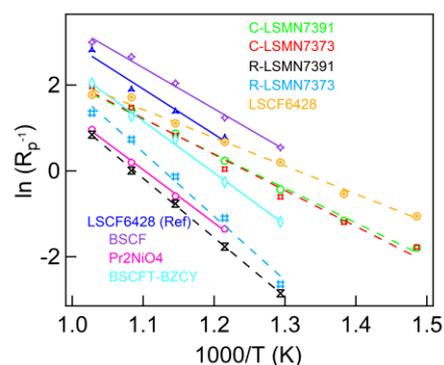


Fig. 1 Arrhenius plots of R_p^{-1} for BZCY442 based PCFCs with various cathodes.

2G08

SOFC 用対称電極としての Fe-Co 系ペロブスカイト材料の評価

○Xiaokaiti Pairuzha¹, 于涛¹, 吉田 暁弘^{1,2}, 官国清^{1,2*}, 阿布里提¹
 (弘前大学理工¹, 弘前大学地域戦略研究所²)

Evaluation of Fe-Co based perovskite materials as the symmetric electrode for SOFC
 Xiaokaiti Pairuzha (D3,h17ds204@hirosaki-u.ac.jp)¹, Tao Yu¹, Akihiro Yoshida^{1,2}, Guoqing Guan^{1,2}, Abuliti Abudula¹
 (¹ Graduate School of Science and Technology, ²IRI,Hirosaki Univ. *e-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp)

1. Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are devices that convert chemical energy into electricity as well as heat directly without involving combustion cycles. As shown in Fig.1, the typical SOFCs include porous anode and cathode separated by a dense electrolyte, which serves as a barrier to gas diffusion but allows either oxide-ion or proton transportation. Ions produced at the cathode side, then diffuse through the solid electrolyte towards the porous anode, where they participate in the electrochemical fuel oxidation. Comparing with traditional energy technology, SOFCs have many advantages, such as high-energy conversion efficiency, high power density, low pollution and flexibility in using hydrocarbon fuels. B-site Fe-Co-based perovskites have much lower thermal expansion coefficient (TEC) than Co-based ones, and have higher conductivity than Fe-based perovskites and have the highest class of activity toward the reduction of oxygen in a SOFC. Symmetric solid oxide fuel cells (SSOFCs), which employ the same material for both the cathode and anode, have received significant attention owing to their reduced fabrication cost, improved compatibility between the electrolyte and electrode materials.

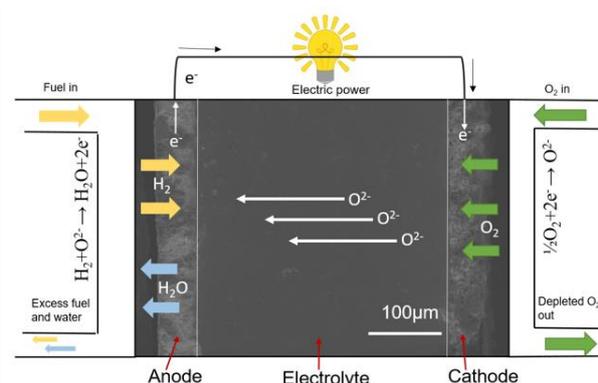


Fig.1 Schematic diagram of the working principle of SOFCs.

2. Experimental

(Ce_{0.1}Sr_{0.9})_{0.9}Co_{0.3}Fe_{0.7} (CSCF), Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.3}Fe_{0.6}Nb_{0.1}O_{3-δ} (PSCF_{0.6}N), Pr_{0.4}Sr_{0.6}(Co_{0.3}Fe_{0.6})_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-δ} (PSCFN_{0.1}), Ce_{0.1}Sr_{0.9}Fe_{0.6}Co_{0.25}Ti_{0.15}O_{3-δ} (CSCFT) perovskite oxides were prepared by the solid-state reaction method. Precursor materials were mixed with ethanol by ball milling for 8 h, and then dried in the oven. The precursor powders were calcined at 1050-1150 °C for 10 h in air to obtain a pure phase. La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM) electrolyte was prepared by mixing the original materials with ethanol by ball milling for 15 h, and then dried in the oven. Thereafter, LSGM powders were pressed into pellet with 20 mm in diameter under 200 MPa for 2 min and then sintered at 1450 °C for 10 h in air. For the cell performance test, a symmetric cell was prepared using the slurry coating method, in which the electrolyte thickness was 300 micrometers. The electrode powders slurry coated on the surface of the both sides of the dense electrolyte and sintered at 1250-1350 °C for 2 h. For the electrical impedance test, the thickness of a symmetric cell with electrolyte was 500 micrometers.

3. Results and discussion

In this study, characterizations of four different types of Fe-Co based perovskites materials, i.e., CSCF, PSCF_{0.6}N, PSCFN_{0.1} and CSCFT were performed. All of them exhibited high electrical conductivity. All the electrical conductivities increased first and then decreased by further elevating temperature over a transition temperature, and the maximum conductivity of 100-258.4 Scm⁻² were obtained. They follow the small polaron hopping mechanism before transition temperature, in which the electron holes act as the charge carriers. Because of the multiple Fe valences, the hopping hole between Fe³⁺ and Fe⁴⁺ will construct oxygen vacancies, and the increase in the concentration of oxygen vacancies will improve oxygen reduction reaction. All of them also showed lower polarization resistances, and the minimum polarization values of CSCF, PSCF_{0.6}N, PSCFN_{0.1} and CSCFT at 900 °C were 0.060, 0.030, 0.018 and 0.096 Ωcm², respectively. Based on the O₂-TPD analyses, the amounts of α desorption of oxygen for CSCF, PSCF_{0.6}N, PSCFN_{0.1} and CSCFT were estimated to be 0.100, 0.094, 0.090 and 0.126 mmol/g, and oxygen vacancy decreased when α desorption increased. These results indicate that the Fe-Co based electrode should be a promising material for SSOFCs.

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

【水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望】

Special Session 3 (招待講演4)

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

2019年9月6日(金) 09:00 ~ 09:30 H会場 (M-12)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[2H01] Effect of microstructure in cathode catalyst layer on cell performance and durability for PEFCs

○Makoto Uchida¹, Katsuyoshi Kakinuma¹ (1. University of Yamanashi)

09:00 ~ 09:30

2H01

固体高分子形燃料電池の電池性能と耐久性に及ぼすカソード触媒層の微細構造の影響

○内田 誠, 柿沼克良 (山梨大学、燃料電池ナノ材料センター)

Effect of microstructure in cathode catalyst layer on cell performance and durability for PEFCs
 Makto Uchida, and Katsuyoshi Kakinuma (Univ. of Yamanashi, Fuel Cell Nanomaterials Center)
 uchidam@yamanashi.ac.jp

In order to improve the cell performance and durability of PEFCs, we have attempted to improve the microstructures of various cathode catalyst layers (CLs) starting in the early 1990s¹⁻⁴. We have focused mainly on the catalyst supports and have investigated the influence of the support structure on the distribution of Pt nanoparticles and ionomer, as well as the effects on performance and durability. The results obtained from these approaches to carbon supports¹⁻⁹ were also applied to conductive ceramic supports¹⁰⁻¹⁵, and the unique advantages of the ceramic supports were also found¹²⁻¹⁵. We will introduce not only the improvement of the catalyst support itself but also the improvement by additives^{2,10,11} for gas supply channels and generated-water discharge channels and other approaches such as porosification by the electrostatic spray method¹³.

A concept for the ideal high performance cathode CL is shown in Fig. 1. Active sites for the reaction, which are located at the gas-proton-electron (three-phase) interface on Pt, are intrinsically concerned with the microstructures of the catalyst supports. We are investigating the effects of the carbon support on the Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance of carbon-supported Pt catalysts, by use of STEM observation, N₂ adsorption analysis (Fig. 2) and electrochemical characterization^{3,4,7,8}. Improvements in the effective Pt surface area and ionomer distribution have led to much higher cell performance of the AB-supported Pt catalysts, particularly under high current density conditions (Fig. 3). It is necessary that all of the Pt particles are present on the outermost surface of the support and also that the ionomer covers uniformly and continuously over the surfaces of the Pt particles and carbon, in order to establish the best-balanced supply paths of protons and oxygen for operation in the high current density region, where the reactant transport is rate-limiting⁸. We also found a novel platinum anti-dissolution mechanism of Pt/Nb-SnO₂ during load cycling under an oxygen atmosphere in the cathode, which is not operative for Pt/GCB (Fig. 4)¹⁵.

Acknowledgments

This work was partially supported by funds for the “Superlative, Stable, and Scalable Performance Fuel Cells” (S-Per-FC) project from the new Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan.

References

- (1) M. Uchida, et al., *J. Electrochem. Soc.* 142, 463 (1995).
- (2) M. Uchida, et al., *J. Electrochem. Soc.* 142, 4143 (1995).
- (3) M. Uchida, et al., *J. Electrochem. Soc.* 143, 2245 (1996).
- (4) M. Uchida, et al., *J. Electrochem. Soc.* 145, 3708 (1998).
- (5) M. Lee et al., *Electrochim. Acta*, 55, 8504 (2010)
- (6) M. Hara et al., *Electrochim. Acta*, 70, 171 (2012)
- (7) M. Uchida et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 11236 (2013)
- (8) Y.-C. Park et al., *J. Power Sources*, 315, 179 (2016)
- (9) K. Takahashi, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 163, F1182 (2016)
- (10) H. Shintani et al., *J. Power Sources*, 280, 593 (2015)
- (11) Y. Chino, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 162, F736 (2015)
- (12) Y. Chino, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 163, F97 (2016)
- (13) K. Takahashi, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 164, F235 (2017)
- (14) K. Kakinuma, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, J3083 (2018)
- (15) C. Takei, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 165, F1300 (2018)

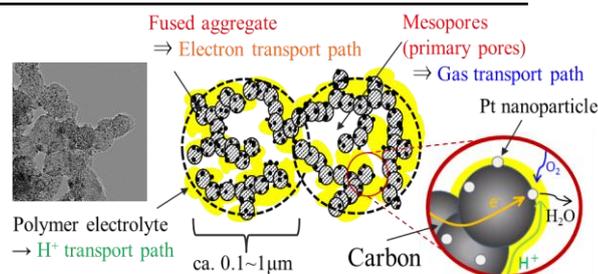


Fig. 1. Concept of cathode catalyst layer for PEFCs

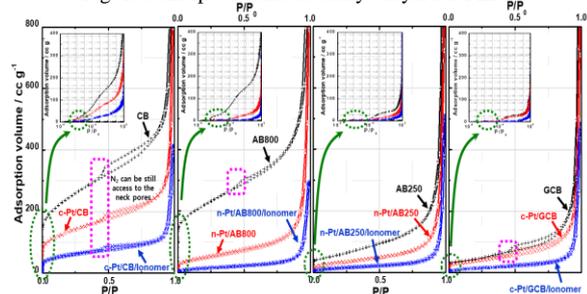
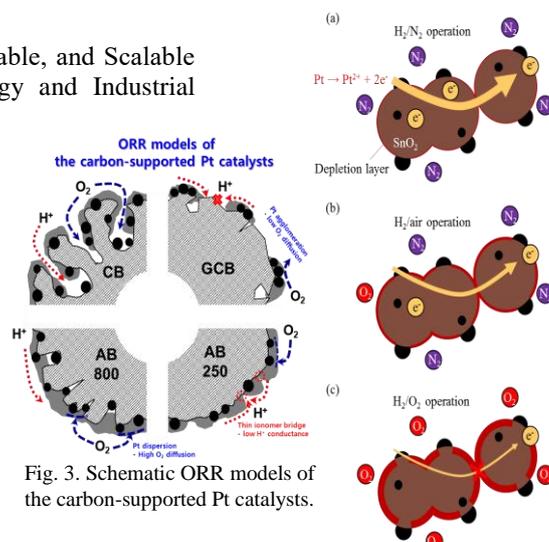
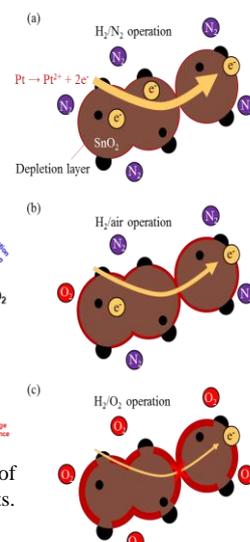
Fig. 2. Changes of the N₂ adsorption isotherms of the carbon supports after the Pt loading and ionomer addition

Fig. 3. Schematic ORR models of the carbon-supported Pt catalysts.

Fig. 4. Pt anti-dissolution mechanism using Pt/Nb-SnO₂ under OCV under (a) H₂/N₂, (b) H₂/air, and (c) H₂/O₂.

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

PEFC-1 (一般講演3)

座長:藤ヶ谷 剛彦(九州大学)

2019年9月6日(金) 09:30 ~ 10:30 H会場 (M-12)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[2H02] In-situ detection of superoxide anions in Pt/acid electrolyte solution interface using SEIRASOSURESH KUKUNURI¹, Hidenori Noguchi¹ (1. NIMS)

09:30 ~ 09:45

[2H03] Enhancement of Oxygen Reduction Activity by Modification of Platinum Nanoparticles by Melamine DerivativesOMasafumi Asahi¹, Shin-ichi Yamazaki¹, Tsutomu Ioroi¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

09:45 ~ 10:00

[2H04] Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/Zr/Pt(111) model catalystsDaisuke Kudo¹, Soma Kaneko¹, Rikiya Myochi¹, Yoshihiro Chida¹, ONaoto Todoroki¹, Tadao Tanabe², Toshimasa Wadayama¹ (1. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University)

10:00 ~ 10:15

[2H05] Development of low Pt-loading PEFC -Reducing concentration overvoltage-OShota Takei¹, Keisuke Uda¹, Zhiyun Noda², Mayumi Nagayama³, Kazunari Sasaki^{1,2,3,4}, Akari Hayashi^{1,2,3,4,5} (1. Kyushu Univ. Department of Hydrogen Energy System, 2. International Research Center for Hydrogen Energy, 3. COI-CESS, 4. NEXT-FC, 5. Q-PIT)

10:15 ~ 10:30

2H02

In-situ detection of superoxide anions at Pt/acid electrolyte interface using Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS)

Kukunuri Suresh, Hidenori Noguchi

Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0044, Japan

1. Purpose

Polymer electrolyte fuel cells (PEFC) are considered as efficient energy conversion devices for powering electric vehicles and other systems. The sluggish kinetics of oxygen reduction reaction (ORR), corrosion and dissolution of catalyst at the cathode compartment are the key factors that govern the overall efficiency of fuel cells. Therefore, in-depth understanding of the intermediates generated during ORR at the catalyst interface is essential to improve the cell efficiency by optimizing the catalyst design. As the number of molecules generated at the interface are very low, there is a requirement of highly sensitive technique for their detection. Electrochemical Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS) is one of the technique that provides in-detail information about the molecular changes of species at the interface during the fuel cell operation.¹ The main challenge involved in this study is to detect the superoxide anions in acidic electrolyte as these species are less stable. Present study involves the detection of superoxide anion species generated at Pt/electrolyte interface during ORR using an *in-situ* SEIRAS. Adzic *et.al.* have reported the detection of superoxide anion species in alkaline electrolyte solution and explained the reaction mechanism on a molecular level at Pt surface.²

2. Experiment

A ZnSe hemispherical prism is used as an internal reflection element as well as the substrate for the sputter deposition of the Pt/Au/Ti trilayer film. The thickness of these films is determined by employing optical profilometer and are found to be ~7, ~15 and ~6 nm for Ti, Au and Pt, respectively. Sputter Pt (Pt/Au/Ti/ZnSe) electrode surface is used as working electrode. Pt wire and RHE electrode are employed as the counter and reference electrodes, respectively. 0.1M HClO₄ is used as electrolyte solution and the reference spectrum is recorded at 1 V vs. RHE for SEIRAS measurements.

3. Results and Discussion

Potential dependent SEIRAS measurements are carried out under both N₂ and O₂ saturated conditions in order to detect the various species formed at the Pt/Au/Ti/ZnSe electrode surface. Negative band corresponding to Cl-O stretching vibrations from ClO₄⁻ anion is observed at 1100 cm⁻¹ under N₂-saturated conditions (fig.1). Positive band at 1095 cm⁻¹ is assigned to superoxide anion species that are generated during ORR. This peak is not seen in the case of Pt (without Au underneath) electrode surface. Underlying Au layer is enhancing the detection of these species on Pt surface. This kind of enhancement behavior is reported on Pt@Au surface by surface enhanced Raman spectroscopy.³ With increasing the negative potentials, the intensity of ClO₄⁻ stretching band decreases whereas the band corresponding to superoxide anion is increased. This clearly indicates that large number of oxygen molecules are adsorbed on the surface by displacing the adsorbed ClO₄⁻ ions under oxygen saturated conditions. Possible reasons to observe the superoxide anion species are (1) ZnSe prism has very small IR absorbance in the region of 1000 to 1300 cm⁻¹ and (2) Electromagnetic field enhancement on rough Pt surface because of underneath Au layer. Attempts are also made in detecting the species generated at commercial fuel cell catalysts/solution electrified interfaces (Pt/C and Pt₃Co/C) using SEIRAS.

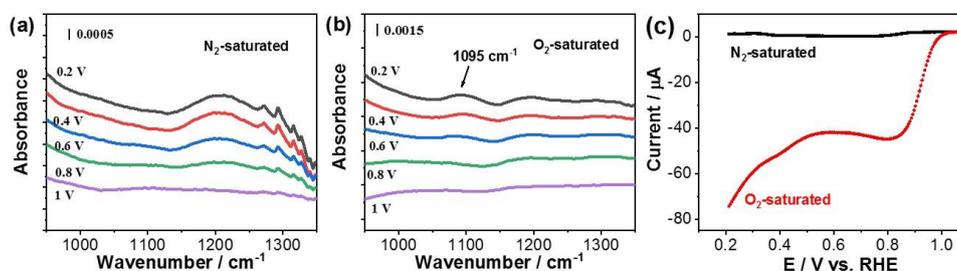


Fig. 1. SEIRAS spectra at different potentials measured N₂ (a) & O₂ (b) on Pt/Au/Ti/ZnSe in 0.1 M HClO₄. The reference spectrum was taken at 1 V vs. RHE and all other potentials vs RHE. (c) corresponding linear sweep voltammograms recorded in N₂ and O₂-saturated solutions.

1. Masatoshi Osawa *Topics Appl. Phys.*, **2001**, *81*, 163.
2. Shao, M.-h.; Liu, P.; Adzic, R. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7408.
3. Mrozek, M. F.; Yong, X.; Weaver, M. J. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5953.

2H03

Enhancement of Oxygen Reduction Activity by Modification of Platinum Nanoparticles by Melamine Derivatives

Masafumi Asahi, Shin-ichi Yamazaki, and Tsutomu Ioroi (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

1. Objective

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) are one of the most promising power sources, since the highly efficient conversion of chemical energy into electrical energy. The reduction of the amount of platinum on the cathode catalyst is an important issue for the penetration of PEFCs from the standpoint of the cost reduction.

The cathodic reaction (oxygen reduction reaction: ORR) on a platinum surface is thought to involve adsorbed species such as OH_{ad} and O_{ad} , derived from oxygen molecules and water molecules. Analysis based on density functional theory combined with a modified Poisson Boltzmann theory revealed that OH_{ad} is stabilized by being incorporated into a hexagonal network of water molecules on Pt(111).¹ This suggests that control of the Pt- OH_{ad} bond can be effective for improving the activity for ORR by disturbing the formation of the OH_{ad} -water networks. It has been demonstrated that the modification of commercial Pt/C catalysts by a kind of porphyrazine molecule is effective for enhancing the ORR activity under the concept of control of the Pt- OH_{ad} .² Moreover, we found that melamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine) derivatives, which is smaller molecular groups than the porphyrazine, enhance the ORR activity of a commercial Pt/C catalyst.³ In this study, we report the enhancement effect by the melamine derivatives including a commercial melamine-formaldehyde (MF) polymer.

2. Experimental

The Pt/C catalyst was purchased from Tanaka Kikinokogyo (TEC10E50E). The catalyst was loaded on a glassy carbon (GC) electrode. Cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry of the modified electrode were performed before/after the modification of the melamine derivatives in 0.1 M HClO_4 .

3. Results and Discussion

Figure 1 (A) shows cyclic voltammograms of the Pt/C catalyst before and after the modification by poly(melamine-co-formaldehyde) methylated (PMF), which is a kind of MF polymer. Redox peaks observed around 0.05 V–0.4 V (H_{upd} on Pt) was significantly decreased after the PMF-modification. The electrochemical surface area (ECSA) was decreased by 47%. On the other hand, the onset potential of ORR was shifted positively after PMF-modification compared to that of unmodified Pt/C catalyst (Fig. 1 (B)), resulting the increase in the mass activity at 0.9 V over 2-fold. If we assume that Pt surface covered by PMF does not have the ORR activity, the surface activity was increased 4-fold. This effect can be caused by weakening the Pt- OH_{ad} bond, because the peaks of OH_{ad} are greatly depressed and shifted toward the positive direction by several tens of millivolts by PMF-modification (Fig. 1 (A)).

The improvement of ORR by the adsorption on Pt were widely observed for the melamine monomer and *N*-alkyl derivatives of melamine. However, such improvement of ORR was not observed under the same conditions for aniline and 1,3,5-triazine. This indicates that this effect is unique not to N-containing aromatic compounds but to aminated 1,3,5-triazine compounds.

References

- (1) R. Jinnouchi, K. Kodama, and Y. Morimoto, *J. Electroanal. Chem.*, 716, 31 (2014).
- (2) S. Yamazaki, M. Asahi, and T. Ioroi, *Electrochim. Acta*, 297, 725 (2019).
- (3) M. Asahi, S. Yamazaki, and T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc.*, 166, F498 (2019).

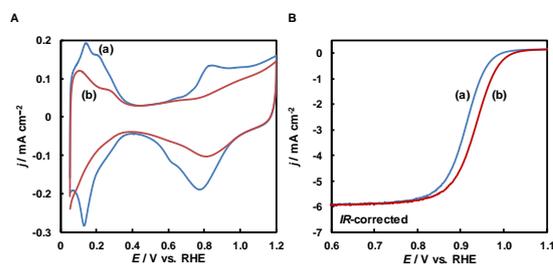


Fig. 1. (A) Cyclic voltammograms under argon and (B) linear sweep voltammograms under oxygen-saturated conditions of unmodified (line a) and PMF-modified (line b) Pt/C catalyst.

Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/Zr/Pt(111) model catalysts

Daisuke Kudo¹, Soma Kaneko¹, Rikiya Myochi¹, Yoshihiro Chida¹, Naoto Todoroki¹, Tadao Tanabe², Toshimasa Wadayama¹ (Graduate School of Environmental Studies, Tohoku Univ.¹, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.²)

1. Objective Pt-based alloys with 3d transition metals, such as Ni, Co, Fe etc., are widely studied as oxygen reduction reaction (ORR) electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells (PEFC). The alloying metals modify the electronic properties of surface Pt layers (Pt-shell) and improve the specific ORR activity, by so-called ligand and strain effect. Generally, because the effect of compressive strain in the Pt-shell is considered to be dominant factor of the specific ORR activity of the Pt-3d alloy catalysts, that of the tensile strain which should work on the Pt-based alloys with early transition metals X (Zr, Nb, Hf, etc.) have not been experimentally clarified. In addition, the Pt-X alloys might have high electrochemical stability owing to the much higher corrosion resistance of X elements in compared with 3d transition metals. In this study, we investigated ORR activity and electrochemical stability of the Pt/Zr/Pt(111) model catalysts prepared by an arc-plasma deposition (APD).

2. Experimental The sample preparation procedure is described elsewhere (1). After the surface cleaning of the Pt (111) substrate in ultra-high vacuum, the Zr and Pt were alternatively deposited on the Pt(111) substrate by APD method. The Pt/Zr/Pt(111) were referred by thicknesses of Zr layers (m nm) under the Pt-shell, as “ m -nm-Zr” ($m = 0.4$ – 3.2). After the surface structural analysis, the samples were transported to an electrochemical cell without air exposure. Then, cyclic voltammogram (CV) and linear sweep voltammogram (LSV) for ORR were collected in N_2 -purged and O_2 -saturated 0.1 M $HClO_4$. The ORR activity was evaluated from j_k values at 0.9 V vs. RHE by using Koutecky–Levich equation. The electrochemical stability was evaluated on the basis of ORR activity changes during applying the 5000 potential cycles (PCs) of 0.6–1.0 V vs. RHE.

3. Results and Discussion In-plane XRD results of the Pt/Zr/Pt(111) samples were shown in Fig.1 (a). It can be seen that the Pt220 peak positions gradually shifted to lower angle sides with increasing the Zr-thickness. The estimated tensile strains in the 0.8nm- and 3.2nm-Zr samples were ca. 0.1 and 0.8 %, respectively. The estimated strain values were much smaller than these predicted from ca. 15 % larger atomic radius of Zr than Pt. Cross-sectional HAADF-STEM image of the 3.2 nm-Zr sample is shown in Fig. 1(b). The atomically-resolved image suggests that the Pt(111)-shell layer is epitaxially grown on the Pt-Zr(111) alloy layers. One might notice that a twin boundary (black dashed line) is located at 10-stacking layers (ca. 2.3 nm) from the topmost surface. Therefore, such the twin boundary might release the surface tensile strains of the Pt(111)-shell. The initial ORR activity at 0.9 V are summarized in Fig. 2. The activity enhancement factor vs. Pt(111) are ca. 3 to 5: the 0.8nm-Zr sample surface showed the highest ORR activity. The ORR activity enhancement mainly stems from electronic charge transfers between Pt and Zr, so-called ligand effect. Furthermore, the activities are remained nearly unchanged by the PCs application except for the very early stage of PCs, indicating high electrochemical stabilities of the Pt/Zr/Pt(111) samples. The results obtained in this study suggest that alloys of Pt with 4 - 6 group early transition metal elements, e.g., Zr, should be considered for effective cathode ORR catalysts of PEFC (1).

References

(1) K. Daisuke et al., *ACS Appl. Energy*, (2019) DOI:10.1021/acsaem.9b00873.

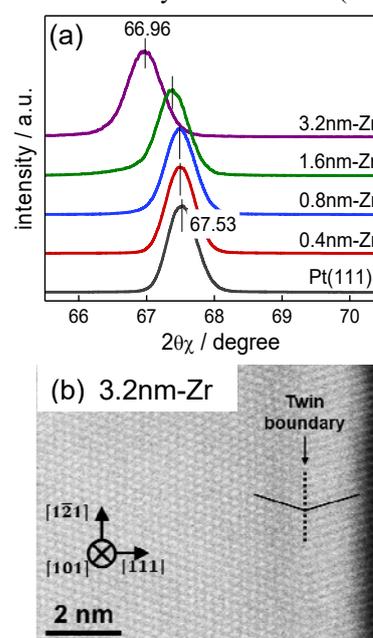


Fig.1 (a) in-plane XRD patterns. (b) HAADF-STEM image.

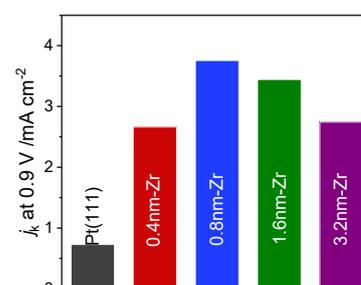


Fig.2 Initial ORR activity of the Pt/Zr/Pt(111) samples.

2H05

PEFC の低 Pt 化に向けた研究 —濃度過電圧低減の検討—

○武井翔太¹, 宇田圭佑¹, 野田志云², 永山まゆみ³, 佐々木一成^{1,2,3,4}, 林灯^{1,2,3,4,5} (九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻¹, 水素エネルギー国際研究センター², 持続的共進化地域創生拠点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 low Pt-loading PEFC -Reducing concentration overvoltage -

Shota Takeji,¹ Keisuke Uda,¹ Zhiyun Noda,² Mayumi Nagayama,³ Kazunari Sasaki,^{1,2,3,4} and Akari Hayashi^{1,2,3,4,5}
(Kyushu Univ. Department of Hydrogen Energy System,¹ International Research Center for Hydrogen Energy,² COI-CESS,³ NEXTE-FC,⁴ Q-PIT⁵)

1. 目的

燃料電池自動車は、すでに市販が開始されているものの、本格的普及に向けては固体高分子形燃料電池 (PEFC) の低コスト化が求められるため、電極触媒として使用されている高価な貴金属である Pt の使用量の低減が一つの課題としてあげられる。これまでに当研究グループでは、Pt 量の必要最低値を見極める目的で、異なるカソード Pt 量の MEA の作製、性能評価に取り組んできた⁽¹⁾。その中で、低 Pt 領域では、濃度過電圧が上昇するという新たな課題を明らかにしている。低 Pt 領域つまり低カーボン量 (触媒層の薄い) 領域では、ガスの移動距離は短い一方で、同等の電流が流れた場合に触媒層中の水の体積割合が増加し、それがガスの拡散を阻害することにより濃度過電圧が上昇すると考察している。そこで本研究では、濃度過電圧上昇のメカニズムを詳細に検討し低減することを目的とした。

2. 実験

本研究では、Pt/C 触媒と Nafion[®]電解質を用い、スプレー印刷法⁽²⁾によって、1cm²の MEA を作製し、性能評価を行った。この時、アノードは Pt/KB を用いて Pt 量を 0.30 mgPt/cm² (0.35 mgC/cm²) に固定し、カソード触媒量は 0.05 - 0.60 mgPt/cm² (0.06-0.70 mgC/cm²) に変化させた。性能評価に関しては、I-V 特性および ECSA 評価を行ったほか、インピーダンスも測定し、各種抵抗の分離解析も行った。触媒に関しては、撥水性の影響を検討する目的で、田中貴金属社製の TEC10E50E (46.5%Pt/KB) および TEC10E50EA (46.6%Pt/GKB) を用いて行った。

3. 結果および考察

これまでの研究で課題となった水の排出を促し、濃度過電圧を低減する目的で、MEA の評価条件とカソード触媒を変更することを検討した。まず、加湿度を下げることで、水の排出を促すことを検討した。具体的には、MEA の評価を RH100% から 57% に変更したが、濃度過電圧に変化は見られなかった。これは、この程度の湿度の変化では、生成する水の影響のほうが大きいためであると考えている。次に、疎水性の異なるカーボンとして、KB の代わりに GKB (高結晶 KB) をカソードカーボン担体として MEA を作製し、性能評価を行った。その結果、図 1 に示すように、Pt/KB を用いた場合には、濃度過電圧が上昇に転じる低カーボン量領域 (カーボン量 0.23 mgC/cm²) において、Pt/GKB を用いることで濃度過電圧の低減できることが確認された。つまり、疎水性を制御して生成水の排出を促すことができ、濃度過電圧を低減できることが示唆された。さらにカーボン量を変化して評価した結果や、カソード触媒層厚さに対する濃度過電圧の相関性についても詳細に報告する。

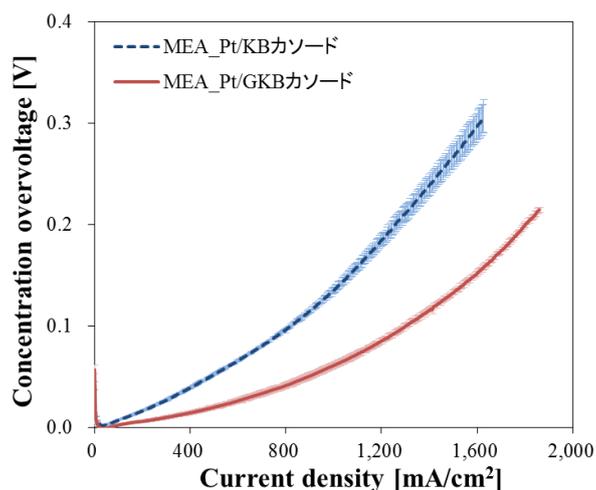


Fig.1 Pt/KB および Pt/GKB カソードからなる MEA のカーボン担持量 0.23 mgC/cm² における濃度過電圧の比較

(1) K. Uda, et al., *ECS Trans.*, **80** (8), 789 (2017).

(2) M. Okumura, et al., *J. Electrochem Soc.*, **164** (9), F928 (2017).

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

PEFC-2 (一般講演4)

座長:轟 直人(東北大学)

2019年9月6日(金) 10:30 ~ 11:30 H会場 (M-12)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[2H06] Durability analysis of the carbon nanotube-based polymer electrolyte fuel cell catalysts

○Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,3}, Ryo Yoshihara¹, Dhammika Weerathunga¹, Jayawickrama Samindi¹ (1. Kyushu Univ., 2. WPI-I2CNER, 3. CMS, Kyushu Univ.)

10:30 ~ 10:45

[2H07] Challenges of PGM- and Carbon-Free Cathodes Based on Metal Oxides for Future Advanced PEFCs

○Akimitsu Ishihara¹, Satoshi Tominaka², Takaaki Nagai¹, Yoshiyuki Kuroda¹, Koichi Matsuzawa¹, Shigenori Mitsushima¹, Hideto Imai³, Osamu Sugino⁴, Ken-ichiro Ota¹ (1. Yokohama National University, 2. National Institute for Materials Science, 3. Nissan Arc, 4. University of Tokyo)

10:45 ~ 11:00

[2H08] Enhanced CO tolerance from graphene oxide modified Pt/C and Pt₂Ru₃/C electrocatalysts for fuel cell anode

○Md saidul Islam¹, Daisuke Takimoto¹, Dai Mochizuki¹, Sho Hideshima^{1,2}, Wataru Sugimoto^{1,2} (1. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 2. Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University)

11:00 ~ 11:15

[2H09] Effect of Metal-Oxide on Impurity Tolerance of Pt Catalyst in PEFC Anode: First-Principles Study

○Nobuki Ozawa¹, Momoji Kubo¹ (1. Tohoku Univ.)

11:15 ~ 11:30

2H06

カーボンナノチューブを触媒担持体とする燃料電池触媒の耐久性

○藤ヶ谷剛彦^{1,2,3}, 吉原 峻¹, サミンディ ジャヤウィクラマ^{1,2}, ワラツンガ ダンミカ^{1,2}
(九大院工¹, WPI-I2CNER², 九大 CMS³)

Durability analysis of the carbon nanotube-based polymer electrolyte fuel cell catalysts.
Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,3}, Ryo Yoshihara¹, Samindi Jayawickrama^{1,2}, Weerathunga Dhammika^{1,2} (Grad. School of Engineering, Kyushu Univ.,¹ WPI-I2CNER,² Center for Molecular Systems, Kyushu Univ.³)

1. Abstract

Low durability of PEMFCs is a big issue that needs to be addressed for broad customer acceptance in the market. Checking the durability of the catalysts takes a very long time [1]. By accelerated testing protocols (ADT) the time can be reduced but still cumbersome preparation of the catalyst composites cannot be avoided, thus hindering the fast improvement in the field. This study aims to identify a simple physical parameter that can be taken to predict the durability of a catalyst composite.

2. Results and discussion

Four Pt composites supported on carbon nanotubes (CNT) were taken to study as CNT supported composites have proven better durability than carbon black [2]. As candidates for CNTs, two multi-walled CNT (Nikkiso and Nanocyl) and two single-walled CNT (eDIPS and Super growth) which are commercially available and produced by various chemical vapor deposition methods (CVD) were selected. Four CNTs were named as Nik, Ncy, eDIPS and SG respectively. Pt nanoparticles (Pt-NPs) were loaded on to the four types of CNTs. After coating the CNTs with polybenzimidazole (PBI), where PBI acts as an anchoring layer for the Pt-NPs [3]. The composites were denoted as Nik/PBI/Pt, Ncy/PBI/Pt, eDIPS/PBI/Pt and SG/PBI/Pt. As the ADT protocol, triangle potential cycling between 1.0 V – 1.5 V vs RHE was performed in order to accelerate the oxidation of carbon. Deterioration of electrochemical surface area (ECSA) was monitored by cyclic voltammetry (CV) and the cycle number (CyN) vs ECSA were plotted in Fig. 1b.

A relationship was found for the first time between the durability of the CNT supported Pt composites with the thermogravimetric analysis (TGA) on-set temperatures of CNT support materials (Fig. 1a). Lowest ECSA deterioration was observed in the CNT/Pt composite, which had a low degree of side-wall defects and low C=C bond strain. Therefore, we conclude multi-walled CNTs with large diameters are suitable for highly stable CNT/Pt composites. Furthermore, the onset temperature obtained by TGA of any carbon support or Pt composite can be used as a rough degree of the stability of Pt composites. [4].

References:

- [1] S. Shahgaldi, et al, *Carbon*, **94**, 705 (2015).
- [2] Z. Yang, et al, *Electrochimica Acta*, **170**, 1 (2015).
- [3] T. Fujigaya, et al, *Adv. Mater.*, **25**, 1666 (2013).
- [4] D. Weerathunga et al., *Diamond & Related Mater.*, in press

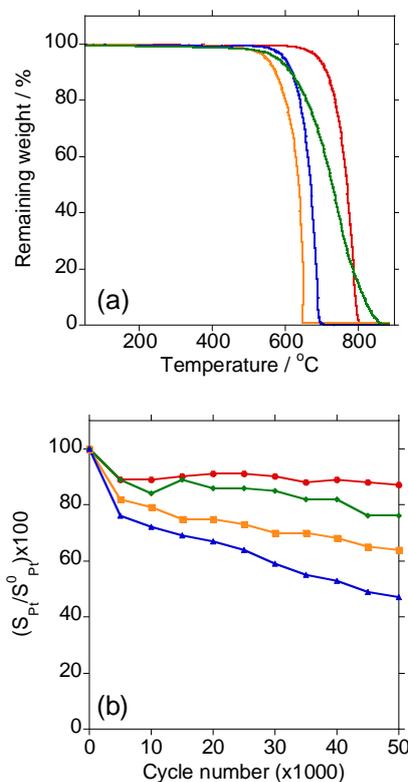


Fig. 1 (a) TGA graphs under air of Nik (red), Ncy (orange), eDIPS (green) and SG (blue). (b) normalized ECSA change at every 5,000 cycles of ADT cycled between 1.0 and 1.5 V vs RHE at 0.5 V s⁻¹ at 25 °C for Pt composites.

(Presentation Number, Arial 14 pt, Bold: **You need not write it**)

Challenges of PGM- and Carbon-Free Cathodes Based on Metal Oxides for Future Advanced PEFCs

Akimitsu Ishihara¹, Satoshi Tominaka², Takaaki Nagai¹, Yoshiyuki Kuroda¹, Koichi Matsuzawa¹, Shigenori Mitsushima¹, Hideto Imai³, Osamu Sugino⁴, and Ken-ichiro Ota¹
(Yokohama Nat. Univ.¹, NIMS², NISSAN ARC, LTD³, Univ. Tokyo⁴)

1. Objective In order to develop low-cost nonprecious metal cathodes that have both high activity of oxygen reduction reaction (ORR) and high durability as alternatives to Pt-based electrocatalysts for practical fuel cell vehicle application, we have focused on group 4 and 5 oxide-based compounds because they are insoluble in acidic media and are much less expensive than platinum. We already demonstrated that titanium and zirconium oxide-based compounds prepared from these oxy-phthalocyanines showed definite ORR activities.^{1,2} However, these types of the catalysts used multi-walled carbon nano-tubes as a support and deposited carbon derived from phthalocyanine as a local electron conduction path. Carbons are fundamentally oxidized at high potential and temperature. Therefore, carbon-free nonprecious ORR catalysts are required for fuel cell vehicle application. It is important for a support to have high resistivity against oxidation because the cathode catalyst exposes the severe oxidative atmosphere.

2. Experimental Tin oxide-based nano-particles (BET specific surface area: 90 m² g⁻¹, Resistivity: 10 Ω cm) were used as a carbon-free support because SnO₂ resists the oxidation. An arc-plasma deposition (APD) method was applied to prepare oxide-based nano-particles because the APD is useful to control the oxidation state of the oxides without heat-treatment. We prepared zirconium oxide-based cathode using SnO₂-based electroconductive support by APD (100 V, 1080 μF, pO₂=ca. 0.9 Pa) as a carbon-free nonprecious metal cathode.

3. Results and Discussion Figure 1 shows the potential-ORR current density curves of the ZrO_x/SnO₂-based support prepared by arc-plasma deposition method, the SnO₂-based support, and the Ti_xNb_yO_z+Ti₄O₇ in 0.1 M H₂SO₄ at 30 °C.³ The ZrO_x/SnO₂-based support had superior ORR activity. The SnO₂-based materials are n-type semi-conductor and the flat-band potential is relatively low, indicating that the potential difference between the SnO₂ and the electrolyte hardly changed at higher potential region. Thus, the ORR current at high potential suggested the creation of the defects in the SnO₂-based nano-particles, resulting in the decrease in the flat-band potential. These results indicate that the both ZrO_x and SnO₂-based material need to have defects to form that active sites and to increase in the flat-band potential. We think that Figure 1 suggests the great potential of carbon-free nonprecious metal oxide-based cathodes.

Acknowledgment The authors thank the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) for financial support. This work was conducted under the auspices of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) Program for Promoting the Reform of National Universities.

References

- (1) M. Chisaka, A. Ishihara, H. Morioka, T. Nagai, S. Yin, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *ACS Omega*, **2**, 678, (2017).
- (2) S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai, K. Ota, *ACS Omega*, **2**, 5214, (2017).
- (3) A. Ishihara, M. Hamazaki, M. Arao, M. Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, F603 (2016).

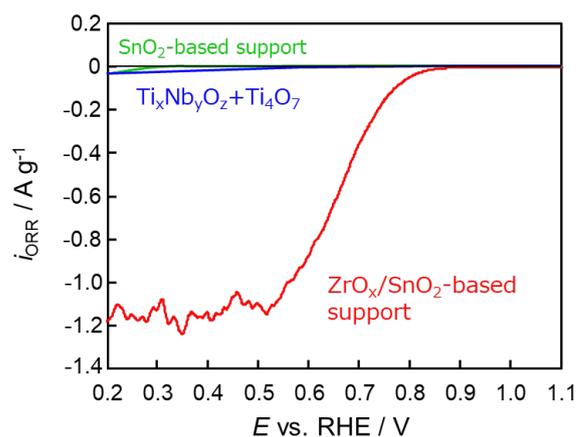


Fig.1 Potential-ORR current density curves of the ZrO_x/SnO₂-based support prepared by arc-plasma deposition method, the SnO₂-based support, and the Ti_xNb_yO_z+Ti₄O₇ in 0.1 M H₂SO₄ at 30 °C.

2H08

Enhanced CO tolerance from graphene oxide modified Pt/C and Pt₂Ru₃/C electrocatalysts for fuel cell anode

Md. Saidul Islam, Daisuke Takimoto, Dai Mochizuki, Sho Hideshima, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

1. Introduction

The development of stable fuel cell is desired to meet the challenges of global warming and exhaustion of fossil fuels. Efficient, CO tolerable and long lasting anode catalysts are necessary for fuel cells operating on reformed H₂. Currently, Pt-based electrocatalysts are widely used for this purpose. However, one of the major drawbacks is the surface poisoned by carbon monoxide (CO) leading to severe decrease in efficiency and long-term performance of catalyst. Therefore, the fabrication of CO tolerable anode catalysts remains the key challenge.^{1,2} In this context, we introduce graphene oxide (GO) as an additive to enhance CO tolerance of Pt/C and Pt₂Ru₃/C electrocatalysts by suppressing the adsorption of CO on the catalyst surface.

2. Experimental

GO-Pt/C and GO-Pt₂Ru₃/C were prepared by stirring, sonication and drying of a mixture of GO colloid with Pt/C (TKK TEC10E50E) and Pt₂Ru₃/C (TKK TEC61E54) powder respectively. In addition, a model electrode was prepared by deposition of GO on the surface of polycrystalline Pt (GO-Pt_{poly}). Hydrogen oxidation reaction (HOR) activity was characterized by chronoamperometry in 0.1 M HClO₄ saturated with either pure H₂ or 250 ppm CO/H₂ at 20 mV vs. RHE with 400 rpm rotation. Accelerated durability test (ADT) was conducted by square-wave potential stepping between 5 and 400 mV vs. RHE for 3000 cycles with a holding time of 3 seconds at each potential.

3. Results and discussion

TEM, XRD and XPS data revealed the intimate mixing of GO and Pt/C or Pt₂Ru₃/C. The model GO-Pt_{poly} electrodes shows significant CO tolerance than that of its blank. Moreover, the HOR activity in 250 ppm CO/H₂

saturated 0.1 M HClO₄ increased from 32 A (g_{Pt})⁻¹ for Pt/C to 93 A (g_{Pt})⁻¹ for GO-Pt/C. Also, the HOR activity in 250 ppm CO/H₂ saturated 0.1 M HClO₄ increased from 87 A (g_{PtRu})⁻¹ for Pt₂Ru₃/C to 111 A (g_{PtRu})⁻¹ for GO-Pt₂Ru₃/C catalysts (Fig. 1). The current findings suggest that the GO can remarkably increase the CO tolerance of Pt-based anode catalysts and has a great potential for use in fuel cell application.

References

- (1) M. Watanabe, T. Sato, K. Kunitani, and H. Uchida, *Electrochim. Acta*, **53**, 6928 (2008).
- (2) E. Antolini, *Appl. Catal. B Environ.*, **74**, 324 (2007), E. Antolini, *Appl. Catal. B Environ.*, **74**, 337 (2007).

This work was supported in part by the 'Polymer Electrolyte Fuel Cell Program' from the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan.

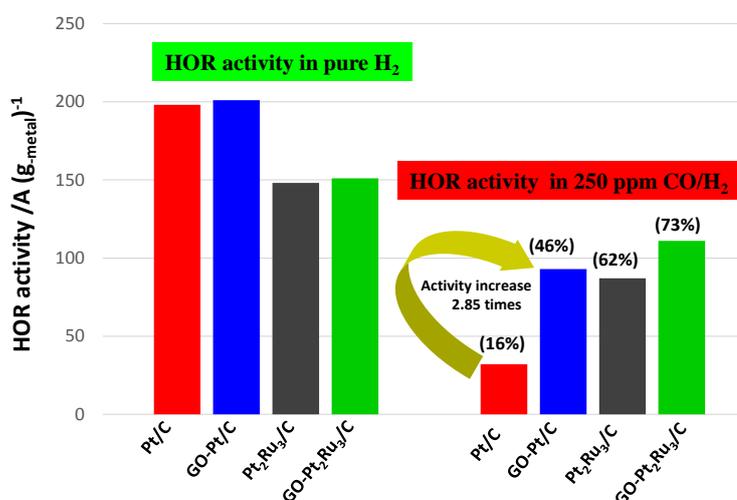


Fig. 1. Comparison of HOR conducted in pure H₂ and 250 ppm CO/H₂ saturated 0.1M HClO₄ solution for Pt/C, GO-Pt/C, Pt₂Ru₃/C and GO-Pt₂Ru₃/C.

2H09

Effect of Metal-Oxide on Impurity Tolerance of Pt Catalyst in PEFC Anode : First-Principles Study

○Nobuki Ozawa, Momoji Kubo (Tohoku Univ.)

1. Introduction

Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) needs anode materials with high tolerance to poisoning by impurities such as CO, NH₃, H₂S in the fuel, which degrades performance of the PEFC. Olu et al. revealed that combination of Pt catalyst and metal-oxide such as RuO₂ and WO₃ improves CO tolerance of a polycrystalline Pt catalyst.^{1, 2} For theoretical design of anode materials with high tolerance to impurity poisoning, it is necessary to understand the reason why the metal-oxide improves the CO tolerance of the Pt catalyst. In order to elucidate the effects of metal-oxide on the CO tolerance of the Pt catalyst, we investigated CO adsorption processes on RuO₂/Pt(111) and WO₃/Pt(111) by first-principles calculation.

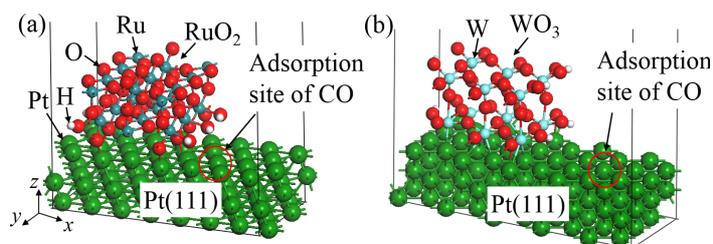


Fig. 1 Models of (a) RuO₂/Pt(111) and (b) WO₃/Pt(111).

2. Method

All calculations for electronic states were performed by DMol³ code based on density functional theory. To construct RuO₂/Pt(111) and WO₃/Pt(111) models, RuO₂ and WO₃ are put on Pt(111) and exposes [110] and [001] planes, respectively (Fig. 1).

3. Results and Discussions

In order to investigate the adsorption states of CO, we calculated the adsorption energy of a CO molecule on RuO₂/Pt(111) and WO₃/Pt(111). To discuss the effect of oxide on the tolerance with pure Pt, we also calculate the adsorption energy on Pt(111). The adsorption energy of CO on RuO₂/Pt(111) is 31.47 kcal/mol, while that on Pt(111) is 47.87 kcal/mol. This indicates that the combination with RuO₂ decreases the adsorption energy of CO on Pt(111). Here, d-orbitals of Pt contribute to the chemical bond between Pt and CO. When the energy level of the d-orbital decreases, the adsorption energy of CO also decreases. To reveal the reason why the adsorption energy of CO decreases, we calculated the d-band centers of the Pt atom on RuO₂/Pt(111) and Pt(111). The d-band center value on RuO₂/Pt(111) is -8.11 eV and lower than that on Pt(111) of -7.87 eV. On the other hand, the adsorption energy of CO on WO₃/Pt(111) is 46.47 kcal/mol, which is not lower than that on Pt(111) (47.87 kcal/mol). In addition, the d-band center value on WO₃/Pt(111) (-7.69 eV) is higher than that on Pt(111) (-7.87 eV). Thus, WO₃ does not suppress the CO adsorption on Pt. Experimentally, the combination of RuO₂ and WO₃ improves CO removal process by oxidation.^{1, 2} In addition, suppression of CO adsorption is observed on RuO₂/Pt(111), which is in good agreement with our calculation. Therefore, we suggest the role of the combination with RuO₂, which changes the electronic states of the Pt atom and suppresses the CO adsorption on Pt(111).

Table 1 CO adsorption energies (kcal/mol) and d-band centers (eV) on RuO₂/Pt(111), WO₃/Pt(111), and Pt(111).

	Adsorption energy (kcal/mol)	d-band center (eV)
RuO ₂ /Pt(111)	31.47	-8.11
WO ₃ /Pt(111)	46.47	-7.69
Pt(111)	47.87	-7.87

4. Acknowledgments

This work was supported by funds for the “Superlative, Stable, and Scalable Performance Fuel Cell (SPer-FC) Project” from the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan.

Reference

1. P.-Y. Olu, et al., *Electrochem. Commun.*, **71**, 69 (2016).
2. P.Y. Olu, et al., *J. Electroanal. Chem.* **810**, 109–118 (2018).

S7. 水素－燃料電池研究開発の現状と将来展望

PEFC-3 (一般講演5)

座長:尾澤 伸樹(東北大学)

2019年9月6日(金) 11:30 ~ 12:00 H会場 (M-12)

主催:燃料電池研究会、共催:SOFC研究会

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と固体高分子形燃料電池 (PEFC) ならびにそれらの電解モードでの水素製造 (SOEC, PEMWE) の研究開発の現状と将来展望について、基礎科学、材料、性能評価、システム、応用技術を含む広い範囲の国内外の研究者・技術者の招待講演と一般講演から構成。2つの燃料電池分野の研究の交流により、材料開発や評価法等での新しい展開を目指します。発表は全て英語とします。

[2H10] Evaluation of corrosion resistance at Cr-N prepared by reactive sputtering

OMING LI¹, Sakurako Yamada¹, Taichi Hoshino¹, Sayoko Shironita¹, Kenichi Souma¹, Minoru Umeda¹ (1. Nagaoka Univ.)

11:30 ~ 11:45

[2H11] Development and Analysis of an Innovative Flat-Metal Separator Integrating the GDL with Gas-Flow Channels as PEFC

OHiroshi Yanai¹, Mitsunori Nasu¹, Masahiro Watanabe² (1. ENOMOTO Co.,Ltd, 2. University of Yamanashi)

11:45 ~ 12:00

2H10

Evaluation of corrosion resistance at Cr-N prepared by reactive sputtering

Ming LI, Sakurako YAMADA, Taichi HOSHINO, Sayoko SHIRONITA, Kenichi SOUMA
and Minoru UMEDA (Nagaoka Univ. Technol.)

1. Objective Recently, due to excellent mechanical properties, low volume and good electrical conductivity, the stainless steels as an alternative material have been used for bipolar plate in PEFC.¹ However, stainless steels have corrosion issue when used in an especial PEFC environments.² We found that nitrogen-heat treated stainless steel exhibits high corrosion resistance, and has reported that the main factor is the formation of Cr-N.³ So the aim of this work is to prepare Cr-N film by reactive sputtering method, and use electrochemical measurements and characterization to investigate the relationship between its composition ratio and corrosion resistance.

2. Experimental SUS 430 stainless steel substrate size is $30 \times 30 \times 0.5$ mm. A part of the substrate was polished by REFLEX abrasive paper with P320, P1000, P2400. Then the sample was ultrasonically cleaned with acetone and distilled water for 5 min respectively. The deposition process accomplished by CS-200S (ULVAC, Japan). Before the deposition, the chamber was kept at base pressure at 5×10^{-4} Pa. Initially, deposit Cr layer for 10 min at 3 Pa and after the supply of nitrogen, the main sputtering was performed for 60 minutes at 0.16 Pa. Substrate rotation speed was 10 rpm. After the deposition, a part of the sample was annealed in a nitrogen atmosphere at different temperatures for 1 h. The sample after deposition was described as Cr-N/SUS_As-depo, after anneal at each temperature was described as Cr-N/SUS_temperature. The corrosion resistance was evaluated by linear sweep voltammetry (LSV) measured in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution using a 3-electrode cell. The working electrode was the prepared samples, counter and reference electrodes are Pt coil and Ag/Ag₂SO₄, respectively. Sweep range is from rest potential to 1.1 V vs. SHE with a scan rate of 0.33 mV s^{-1} .⁴ Characterization of each sample was performed by GD-OES, XRD and XPS.

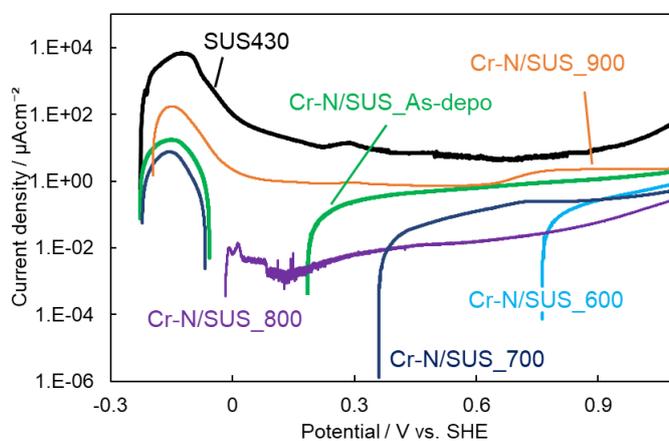


Fig. 1 The voltammograms of SUS430, and Cr-N/SUS.
Scan speed: 0.33 mV s^{-1}

3. Results and Discussion The LSV curves of SUS430 and Cr-N/SUS samples in the Ar-saturated $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ electrolyte are shown in Figure 1. The voltammogram for these sample are almost similar in shape, the voltammogram of the Cr-N/SUS sample that was annealed at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ shows the lowest current densities. In contrast to Cr-N/SUS_800, the current density of Cr-N/SUS_900 is the largest in the annealed sample. The results of GD-OES showed that Cr, O, N and other elements appeared on the surface of the sample after sputtering. In the results of the XPS experiment, peaks of Cr, CrN, Cr₂N and Cr₂O₃ appeared in the sample before annealing treatment. While, after annealing at $800 \text{ }^\circ\text{C}$, the peak of Cr metal element disappeared completely, and the peak intensities of CrN, Cr₂N and Cr₂O₃ increased. The results of XRD also pointed out that after the annealing treatment, stronger peaks of Cr-O, CrN and Cr₂N appeared on the sample. It can be considered that the bonding between chromium and nitrogen becomes tight by annealing treatment, so that corrosion resistance is improved.

Acknowledgement

A part of this work was supported by “Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program (SIP)”, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

References

- (1) Y. Yu, S. Shironita, K. Nakatsuyama, K. Souma, M. Umeda, *Appl. Surf. Sci.* **388**, 234 (2016).
- (2) H. Itaya, S. Shironita, A. Nakazawa, M. Inoue, M. Umeda, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 534 (2016).
- (3) Y. Yu, S. Shironita, T. Mizukami, K. Nakatsuyama, K. Souma, M. Umeda, *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 6303 (2017).
- (4) JIS (Japanese Industrial Standards), G0579 (2007).

2H11

Development and Analysis of an Innovative Flat-Metal Separator integrating the GDL with Gas-Flow Channels as PEFC Components

Hiroshi Yanai,¹ Mitsunori Nasu,¹ Masahiro Watanabe²
(ENOMOTO Co.,Ltd.,¹ University of Yamanashi²)

1. Objective

PEFCs are attracting enormous interest based on features of zero-emissions and high-power density in diverse application areas, including fuel cell vehicles (FCVs) and residential power (“EneFarms”), for which commercialization was started in 2014 and 2008, respectively, in Japan. It is, however, still essential to reduce the cost of electrocatalysts, membranes, gas-diffusion layers (GDLs) and separators, by an overall factor of ca. 10, without impairing cell performance or durability. The GDL plus separator, for example, is predicted to contribute more than 1/3 to the cost of a FC system, similar to that of the electrocatalyst, even at the mass production stage. Therefore, we have taken on the challenge of developing a low-cost, corrosion-resistant flat-metal separator (FMS) coated with a thin carbon black (CB)/resin layer, and a low-cost GDL, consisting of short carbon fibers (CFs) bound with conventional resin, forming gas-flow channels (FC⁺), termed a GDLFC⁺, and also an integrated FMS-GDLFC⁺, termed an FMSG⁺, over the past 8 years. This development is now being promoted as a 5-year national project supported by MEXT of Japan. The 2021 targets for the FMSG⁺ include: contact resistance < 10 mΩ/cm² (2020), corrosion resistance ≈ current Au or C-coated SUS or Ti separators and limiting current at cathode > current level × 2 (4 A/cm² under ambient air). The cost target of the FMSG⁺/unit is < 2 USD (2030), which may also bring about an assembly cost reduction due to the integration of two parts. From those results, we can expect to reduce the cost to one-half and double the performance from state-of-the-art PEFCs.

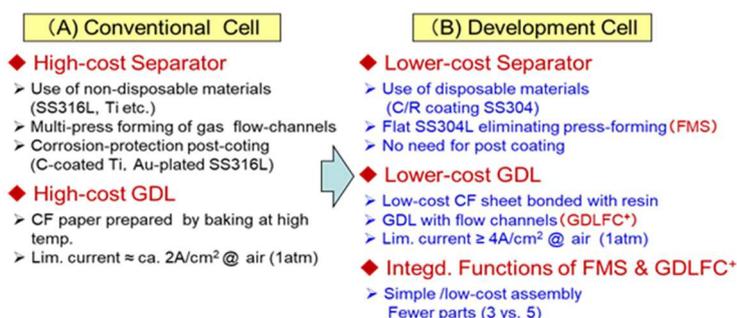


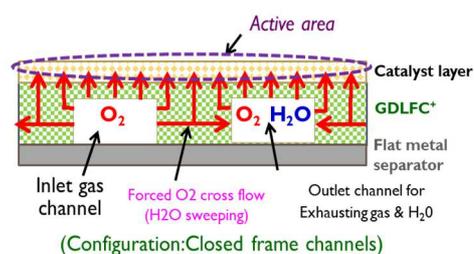
Fig. 1. Merits of the cell applied the newly developed separator (B), compared to a cell using conventional parts (A).

2. Results

Flat SUS 304 sheet has been tested with adherent coatings of CB/resin (20-40 μm thick) applying various CBs and resins. We have achieved 5.7 mΩ/cm² contact resistance, which is lower than the 10 mΩ/cm² DOE target. No corrosions were observed over 4,000 h on optimized FMSs in 0.1 M H₂SO₄ solution at 90 °C, which we have used as an accelerated corrosion test in the absence of a standard test protocol and is somewhat comparable to practical PEFC operating conditions. Various combinations of CFs and resins for the GDL have been examined to balance the pore size (gas-diffusivity), electrical resistance and mechanical strength. A distinctive feature of our approach for the GDLFC⁺ is the forming of gas-channels in the GDL to make possible a uniform distribution of reactant H₂ and air over the whole catalyst layer and uniform removal of product water by forced cross-flow of such reactants and products in the GDL and by elimination of the shadow portion versus the mass transport in the catalyst layer (CL) contacting with ribs of gas-flow channels in conventional separators (see below figure). Since this feature strongly depends on the FC⁺ patterns, we have tried to create effective patterns and procedures. Applying a developed GDLFC⁺, a limiting current of 3.3 A/cm² in a single cell has been achieved during operation with H₂ (U_{H₂} = 80%) and air (U_{air} = 40%) at 80 °C, humidified at 100% RH. For such optimization of the GDLFC⁺ design, modern in-situ visualization methods, applying phenomena such as luminescence changes of a sensing dye depending on O₂ concentration [1] or the absorption of a neutron beam by H₂O, have been used effectively to analyze the flow of reactant gases and product water. These results will be presented in detail.

Acknowledgements

This work is promoted in the Fuel Cells–Yamanashi Frontier for Innovation and Ecosystem, “FCyFINE”, program (2017-2021), supported by MEXT of Japan.



[1] J. Inukai et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2792-2795 (2008).

[2] M. Watanabe, H. Yanai, M. Nasu, *J. Electrochem. Soc.*, **166** (7) F3210-F3215 (2019)

S 6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

負極（一般講演13）

座長:安部 武志(京都大学)

2019年9月6日(金) 09:00 ~ 10:00 I会場 (N-11)

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。

[2I01] Enabling reliable lithium metal batteries by an organic electrolyte additive

○謝 正坤¹、武志俊^{1,2}、岳喜岩¹、于涛¹、吉田 曉弘^{1,2}、阿布里提¹、官国清^{1,2}（1. 弘前大学、2. 弘前大学地域戦略研究所）

09:00 ~ 09:15

[2I02] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた負極材料の形状とイオン濃度プロファイルの可視化

○高橋 康史^{1,3}、高松 大効²、周 縁殊¹、福間 剛士¹（1. 金沢大学、2. 日立製作所、3. JSTさきがけ）

09:15 ~ 09:30

[2I03] 電解液の違いがリチウム二次電池用 Si負極の体積膨張におよぼす影響

○道見 康弘^{1,3}、薄井 洋行^{1,3}、山口 和輝^{1,3}、淀谷 周平^{2,3}、安藤 明寛^{2,3}、坂口 裕樹^{1,3}（1. 鳥取大院工、2. 鳥取大院持続性科学、3. 鳥取大GSC研究センター）

09:30 ~ 09:45

[2I04] Cu/MWCNT複合集電体の創製とリチウムイオン電池用 Si負極への適用

○清水 雅裕¹、大貴 友也¹、伴野 嵩敏¹、新井 進¹（1. 信州大学）

09:45 ~ 10:00

2101

有機電解質添加剤による信頼性の高いリチウム金属電池の実現

○謝正坤¹, 武志俊^{1,2}, 岳喜岩¹, 于涛¹, 吉田曉弘^{1,2}, 阿布里提¹, 官国清^{1,2*}
(弘前大学理工¹, 弘前大学地域戦略研究所²)

Enabling reliable lithium metal batteries by an organic electrolyte additive
Zhengkun Xie,¹ Zhijun Wu,^{1,2} Xiyan Yue,¹ Tao Yu,¹ Akihiro Yoshida,^{1,2} Abuliti Abudula,¹ and Guoqing Guan^{1,2*}
(¹ Graduate School of Science and Technology, ² IRI, Hirosaki Univ. *e-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp)

1. Introduction

Lithium metal batteries (LMBs) are considered promising energy storage systems because of their ultrahigh theoretical gravimetric capacity and low redox potential. However, safety issue associated with the dendrite growth hinders their practical applications¹. One of the effective ways to suppress the dendrite growth and extend the cycle life is addition of the additive into the electrolyte. In this study, a novel electrolyte additive of 2-Fluoropyridine (2-FP) was introduced into the ester-based routine liquid electrolyte for the advanced LMBs.

2. Experimental Method

CR2032-type $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) | Li metal coin cells with a polypropylene (PP) separator wetted by commercial liquid electrolyte of 1 M LiPF_6 in EC: DEC (1:1 vol.%) (50 μl) were assembled to test electrochemical performance with a LAND batteries testing system at 30 °C. A certain amount of 2-FP was added to the commercial liquid electrolyte as the functional electrolyte. Similarly, CR2032-type Li | Li metal symmetrical cells with a polypropylene separator wetted by the above electrolyte (50 μl) were assembled to test electrochemical performance at 1 mA cm^{-2} and 30 °C. All the NMC | Li metal batteries were tested between 2.7 and 4.3 V. When the voltage reached 4.3V, a constant voltage charge process (4.3V) was applied until the charge current decayed to 0.1 C.

3. Results and Discussion

As shown in Fig. 1, the addition of 2-FP greatly enhanced the overall cell performance of high voltage NMC LMBs and particularly resulted in a higher discharge capacity, higher coulombic efficiency, and remarkable improvement of the capacity retention (65.78 % after 300 cycles). Meanwhile, from the Fig. 2, the Li/Li symmetrical cell with additive 2-FP renders a constant and stable voltage profile for more than 650 hours at high current density, suggesting a uniform Li metal electrode with a stable interface. In addition, it is found that this novel additive can participate in the formation of stable solid electrolyte interphase (SEI) layer, preventing the side reaction between the electrolyte and electrode, suppressing the Li dendrites growth, which finally improved the safety and stability of LMBs.

(1) H. Li, *Joule*, **3**, 908 (2019).

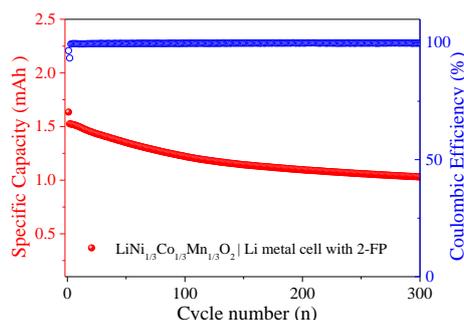


Fig. 1. Cycling stability of NMC | Li cells with additive

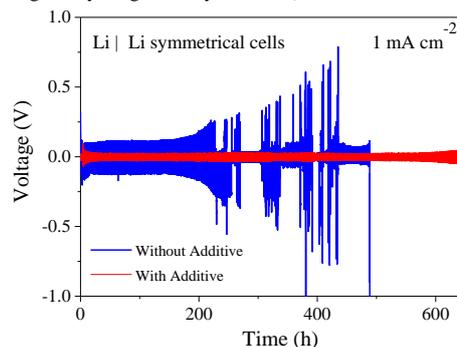


Fig. 2. Cycling curves of different Li | Li cells

2102

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた 負極材料の形状とイオン濃度プロファイルの可視化

○高橋康史^{1,2}, 高松大郊³, 周 縁殊¹, 福間剛士¹ (金沢大¹, JST さきがけ², 日立製作所³)

Visualization of topography and ion concentration profile
of negative electrode material using scanning ion conductance microscopy
Yasufumi Takahashi,^{1,2} Daiko Takamatsu,³ and Takeshi Fukuma¹ (Kanazawa Univ.,¹ JST PRESTO,² Hitachi, Ltd.,³)

1. 目的

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、試料表面のナノスケールの形状変化や電子伝導性が評価可能であり、我々は、これまで蓄電材料表面の反応性を電流や電位のイメージとして可視化できる SPM の開発を進めてきた¹⁻³。リチウムイオン電池のさらなる高出力化・長寿命化のためには、特に高速充放電時のイオン濃度の偏りやデンドライト形成などの不均一挙動の理解が重要であり、電池作動条件下での局所的な電気化学計測の実現が不可欠である。そこで、これまで生体試料の計測用に自作してきた走査型イオンコンダクタンス顕微鏡 (SICM)⁴ を、蓄電材料評価を実現できるように改造した。本研究では、負極ハードカーボン材料のサイクリックボルタンメトリー (CV) を取得しながら、形状やイオン濃度プロファイルを計測できるオペランド計測を確立した。

2. 実験

まず、自作の SICM、微小電流計測器、ポテンシオスタットをグローブボックス内に配置し、大気非暴露での計測を可能とした。電気化学計測は、試料であるハードカーボン負極の電流をポテンシオスタットで、SICM のナノピペットの電流を微小電流計測器で、それぞれ計測した。ナノピペットは、先端の開口半径が 50 nm のものを用いた。参照極と対極にはリチウム金属を用いた。試料であるハードカーボン負極の CV を計測しながら、生じる形状変化やイオン濃度プロファイルを SICM により捉えるため、SICM のナノピペットに印加される電圧を一定となるように制御するプログラムは、Labview により作成した。電解質には、1M LiClO₄ EC/DEC 有機電解液を用い、ナノピペット内にもこの溶液を充填し、Li 金属を担持した銅線をナノピペット内に挿入して電流を計測した。

3. 結果および考察

計測環境制御ができる SICM では、試料の形状変化を観察することはできるが、試料を充放電しながら計測を行うには、SICM の微小電流計測器と、試料の電気化学計測を行うポテンシオスタットの電位を同期させて使用する必要がある。そこで、計測プログラムを改良し、試料側の電位を制御するポテンシオスタットの電位をスイープした際にも、SICM のピペットに印加される電位が一定となるようにした。このシステムを用いて、負極材料であるカーボン電極に関して、CV を行った際の形状変化をイメージングした。SEI (Solid Electrolyte Interphase) などの形成により、表面形状が変化していく様子を SICM により捉えることに成功した。さらに、プローブを試料から 5 μm の距離に保った状態で、SICM の電極の電位を一定に保った状態で、カーボン電極の CV を計測したところ、SICM のナノピペットにより、カーボン電極での Li の挿入脱離に起因したイオン濃度プロファイルの変化に対応する電流変化を捉えることに成功した。現在、試料を駆動させた状態 (CV や充放電) で、ピペットを 3 次元的に走査させ、イオン濃度プロファイルの経時的な変化を、3 次元的に捉える新しいイメージングに取り組んでいる。

- (1) Y. Takahashi, A. Kumatani, H. Munakata, H. Inomata, K. Ito, K. Ino, H. Shiku, P. R. Unwin, Y. E. Korchev, K. Kanamura, T. Matsue, *Nat Commun* **2014**, 5.
- (2) H. Inomata, Y. Takahashi, D. Takamatsu, A. Kumatani, H. Ida, H. Shiku, T. Matsue, *Chem Commun* **2019**, 55, 545-548.
- (3) A. Kumatani, C. Miura, H. Kuramochi, T. Ohto, M. Wakisaka, Y. Nagata, H. Ida, Y. Takahashi, K. Hu, S. Jeong, J.-i. Fujita, T. Matsue, Y. Ito, *Advanced Science* **2019**, 6 (10), 1900119.
- (4) Y. Takahashi, H. Ida, Y. Matsumae, H. Komaki, Y. S. Zhou, A. Kumatani, M. Kanzaki, H. Shiku, T. Matsue, *Phys Chem Chem Phys* **2017**, 19 (39), 26728-26733.

2103

電解液の違いがリチウム二次電池用 Si 負極の体積膨張におよぼす影響

○道見康弘^{1,3}, 薄井洋行^{1,3}, 山口和輝^{1,3}, 淀谷周平^{2,3}, 安藤明寛^{2,3}, 坂口裕樹^{1,3}
 (鳥取大院工¹, 鳥取大院持続性科学², 鳥取大 GSC 研究センター³)

Effect of Difference in Electrolytes on Volume Expansion of Silicon Negative-Electrode for Lithium-Ion Batteries
 Yasuhiro DOMI,^{1,3} Hiroyuki USUI,^{1,3} Kazuki YAMAGUCHI,^{1,3} Shuhei YODOYA,^{2,3} Akihiro ANDO,^{2,3}
 and Hiroki SAKAGUCHI^{1,3}
 (Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,¹ Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,²
 Center for Research on GSC, Tottori Univ.,³)

1. 目的

Si はリチウム二次電池負極活物質として高い理論容量 (3580 mA h g^{-1}) を有するものの、充放電反応にともなう大きな体積変化に起因してサイクル安定性に乏しいという欠点を抱えている。これまでに充電容量規制下で Si 単独電極に対してある種のイオン液体電解液を適用したところ、従来の有機電解液中と比較してサイクル寿命が顕著に向上することを明らかにしてきた¹⁾。この理由を解明するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) および軟 X 線発光分光法 (SXES) を併用して異なる電解液中における Si の体積変化挙動を追跡した。

2. 実験

導電助剤や結着剤を全く用いないガスデポジション法により、銅箔上に厚さ約 $1.6 \mu\text{m}$ の Si 活物質層を製膜した。これを試験極とし対極に Li 金属箔を用いて二極式コインセルを構築した。イオン液体電解液には 1 mol dm^{-3} lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)/*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA) を用いた。比較として propylene carbonate (PC) に lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA) を溶解させた有機電解液も使用した。定電流充放電試験は電位幅 $0.005 - 2.000 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ 、電流密度 1.44 A g^{-1} (初回サイクル 0.36 A g^{-1}) の条件で充電容量を 1000 mA h g^{-1} に規制して実施した。充放電試験後の電極をグローブボックス内で取り出し、洗浄・乾燥後に集束イオンビームまたはクロスセクションポリッシャにより断面出しを行った。

3. 結果および考察

各電解液中において Si 単独電極のサイクル寿命を評価したところ、有機電解液中では 100 サイクル程で容量が減衰したのに対してイオン液体電解液中では 6 倍以上も寿命が向上した。Fig. 1 はサイクル数に対する Si 活物質層の厚さならびにアモルファス Li-rich Li-Si 合金相 (Li-rich 相) の生成量のサイクル依存性を示す。Li-rich 相の生成量は放電曲線の詳細な解析から算出した。300 サイクル後のイオン液体電解液中および 50 サイクル後の有機電解液中における結果を比較してみると、前者では圧倒的に Si の膨張が抑えられているにも関わらず、Li-rich 相は多く形成されていた。この結果から Si の膨張は単純に Li-rich 相の量に比例するのではなくその分布によっても支配されていると考えられる。Li-rich 相が均一に分布していると充放電反応にともない発生する応力が局所に集中することなく電極崩壊が抑えられるため、イオン液体電解液中では優れたサイクル寿命が得られたと結論した²⁾。

本研究は JSPS 科研費の助成を受けたものである。また、文部科学省委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」に基づいた物質・材料研究機構ナノ材料科学環境拠点の一環として実施したものであり関係各位に感謝する。

(1) K. Yamaguchi, Y. Domi, H. Usui, H. Sakaguchi, *ChemElectroChem*, **4**, 3257 (2017).

(2) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, S. Yodoya, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 2950 (2019).

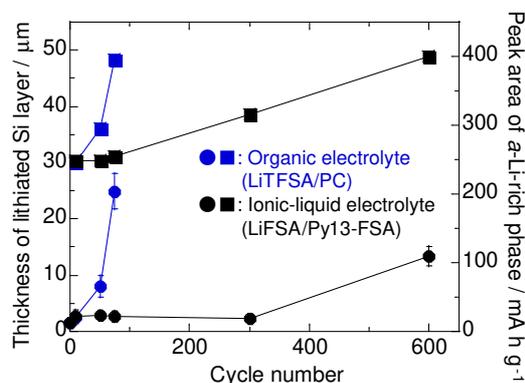


Fig. 1 Correlation between the thickness of lithiated Si layer or the peak area of amorphous Li-rich phase and the cycle number. Circle and square indicate the Si thickness and peak area, respectively.

2104

Cu/MWCNT 複合集電体の創製とリチウムイオン電池用 Si 負極への適用

○清水雅裕, 大貫友也, 伴野高敏, 新井 進 (信州大工)

Electrodeposition of Cu/MWCNT Films and Their Application to Si Negative Electrode for Li-ion Batteries
Masahiro Shimizu, Tomonari Ohnuki, Taketoshi Banno, and Susumu Arai (Shinshu Univ.)

1. 目的

Si はその極めて高い理論容量 ($\text{Li}_{3.75}\text{Si}$: 3580 mA h g^{-1}) から, 次世代リチウムイオン電池 (LIB) の負極材料として魅力的である. しかしながら, 乏しい電子伝導性・遅い Li 拡散などの欠点を有する. 特に, 充放電 (Li 吸蔵-放出) 時における激しい体積変化にともない活物質層が集電体基板から剥離するため, 長期サイクルにわたって潜在的な高容量を十分に引き出すことが困難である. これまでに我々は, 一般的な Cu めっき浴にポリアクリル酸 (PAA, $M_w=5,000$) を加えることで, Cu がシート状に基板から成長した粗面化集電体を開発してきた. また, これをナトリウムイオン電池用 Sn 負極に適用することで, 集電体からの Sn 活物質層の剥離を抑制し, 高い電極性能が得られることも示してきた¹⁾. このように, 集電体表面の粗面化度は電極の機械的耐久性に影響するだけでなく, その性能をも決定付ける重要な構成要素の 1 つである. 本研究では, 多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を基板上に固定化した複合集電体の創製を行った. これにより, 電極合剤層と集電体基板間での良好な電子伝導と反応可逆性の向上による Si 負極の高性能化を期待した.

2. 実験

0.85 M $\text{CuSO}_4/0.55 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中に 5 g L^{-1} VGCF (SHOWA DENKO K.K.) を 0.02 mM PAA を用いて分散させた溶液から電気めっきにより, Cu 基板上に VGCF を固定化した. これに, Si (70 wt.%), carboxymethyl cellulose (CMC, 10 wt.%), Ketjen black (KB, 20 wt.%) からなるスラリーを塗布・乾燥し合剤電極を得た. 電解液には, 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (50:50 vol.%) with 5 vol.% FEC を用い, 電圧範囲 0.005–2.000 V (vs. Li/Li^+), 電流密度 358 mA g^{-1} (0.1C) の条件で充放電試験を実施した. Cu 基板上に固定化した MWCNT (VGCF) の結晶性およびその析出形態は, 顕微ラマン分光と電界放出走査型電子顕微鏡をそれぞれ用いて調査した.

3. 結果および考察

Fig. 1 は Cu/MWCNT 複合集電体の表面 FE-SEM 像およびラマンスペクトルを示す. VGCF が基板上に固定化されていることが分かる. また, 摩擦を加えてもこれらが基板から脱落することなく, 高い密着性が確認された. 複合めっき時には酸性水溶液を用いることから, CNT への欠陥導入 (電気伝導度の低下) が懸念されるが, 固定化後においてもその結晶性が損なわれていないことを確認した²⁾.

作製した Cu/VGCF 集電体を用いた Si 電極のサイクル性能を Fig. 2 に示す. 複合集電体を用いたものは, 平滑なものと比較して高い容量維持率を示した. また, 同条件下で充放電を 20 回繰り返した後の電極厚は複合集電体を用いたものが小さく, 電極合剤層の電氣的孤立が抑制されていることが示唆される.

(1) M. Shimizu and S. Arai *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 27285 (2017). (2) M. Shimizu *et al.*, *RSC Adv.* (2019) *in press*.

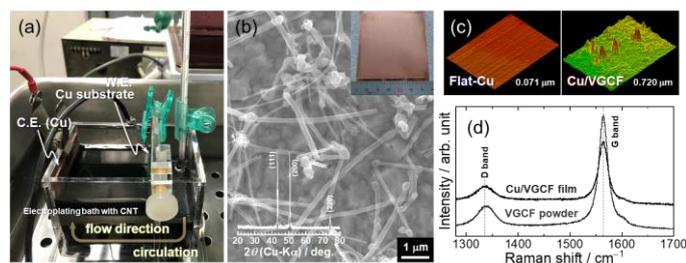


Fig. 1 (a) Photograph under preparation for Cu/MWCNT film by an electroplating method using an aqueous solution consisted of 0.85 M $\text{CuSO}_4 + 0.55 \text{ H}_2\text{SO}_4$ with 0.02 mM poly(acrylic acid). (b) FE-SEM images, (c) CLSM image, and (d) Raman spectra of Cu/VGCF composite current collector.

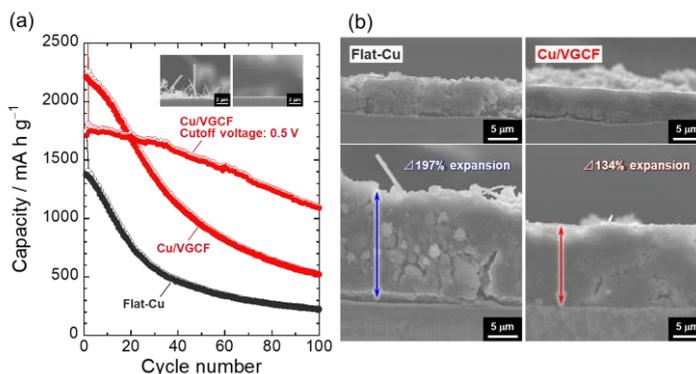


Fig. 2 (a) Cycling performance of Si electrodes operated in the voltage ranges of 0.005–2.00 V and 0.005–0.50 V. (b) Cross-sectional FE-SEM images of the electrodes before and after the 20th cycling in the voltage range of 0.005–0.50 V.

S 6. 電池の新しい展開

負極（一般講演14）

座長:雨澤 浩史(東北大学)

2019年9月6日(金) 10:00 ~ 11:00 |会場 (N-11)

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。

[2I05] Si合金-Gr混合負極の operando ^7Li NMR解析

○上口 憲陽¹、後藤 習志¹、越谷 直樹¹、細井 慎¹、中村 泰弘¹、古池 陽祐¹、下田 景士²、村上 美和²（1. 株式会社村田製作所、2. 京都大学）

10:00 ~ 10:15

[2I06] 中性子回折データを用いた機械学習による Si合金-Gr混合負極の容量分離

○越谷 直樹¹、増田 泰之¹、上口 憲陽¹、古池 陽祐¹、細井 慎¹、米村 雅雄²（1. 株式会社村田製作所、2. 高エネルギー加速器研究機構）

10:15 ~ 10:30

[2I07] 中性子回折によるグラファイト極のオペランド構造解析

○高木 繁治¹、下田 景士¹、藤本 宏之¹、中 貴弘¹、岡崎 健一¹、福永 俊晴¹、松原 英一郎¹、小久見 善八¹、安部 武志¹（1. 京都大学）

10:30 ~ 10:45

[2I08] Electrochemical evaluation of carbon coated lithium vanadium oxide anode by single particle measurement

○リム ソンヒョン¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹（1. 首都大学東京）

10:45 ~ 11:00

2105

Si 合金-Gr 混合負極の operando ^7Li NMR 解析

○上口憲陽¹, 後藤習志¹, 越谷直樹¹, 細井慎¹, 中村泰弘¹, 古池陽祐¹, 下田景士², 村上美和²
(株式会社村田製作所¹, 京都大学²)

Operando ^7Li NMR Analysis on the Blended Anode with Silicon-based-alloy and Graphite

Kazuhiro Kamiguchi,¹ Shuji Goto,¹ Naoki Koshitani,¹ Shizuka Hosoi,¹ Yasuhiro Nakamura,¹ Yosuke Koike,¹
Keiji Shimoda,² and Miwa Murakami² (Murata Manufacturing Co., Ltd.,¹ Kyoto University²)

1. 目的

Si 合金-Gr 混合負極によるリチウムイオン二次電池の高容量化を検討するうえで、サイクル容量維持率の向上が課題である。充放電時に Si をどの深度まで使用するかは、重要な制御因子の一つであるが、充放電過程において電気化学的に Si 合金と Gr の容量を分離して議論することが困難である。容量分離ができれば、急速充電やサイクル特性の向上に向けた充放電制御方法の開発等に繋がることが期待される。近年、 ^7Li NMR 測定により、Si-Gr 混合負極の Si と Gr に格納されたリチウム量比すなわち容量比を分離して解析できることが報告されているが¹、この解析を operando で行なうことは容易ではない。本講演では、Si 合金-Gr 混合負極を対象とした operando ^7Li NMR の解析手法を開発し、充放電過程において Si 合金と Gr の容量算出方法を検討した結果を報告する。

2. 実験

負極には Si 合金単体負極、Gr 単体負極、Si 合金(8 wt%)-Gr 混合負極を用いた。対極には Li 箔、電解液は LiPF_6 溶液(Si 合金単体負極では EC/EMC=3/7、それ以外の負極では EC/PC=1/1)を用いて、NMR 測定用のラミネート型セルを作製した。セルを operando 測定用 NMR プロブにセットして、充放電を行ないながら、14.1 T の静磁場で ^7Li NMR 測定を行った。充放電試験は、0.08 C CCCV 充電(0 V cutoff)、0.08 C CC 放電(1.5 V cutoff)の条件で、3 サイクルを実施した。NMR 測定データは1スペクトルあたり15分間のデータを積算して取得した。

3. 結果および考察

Si 合金単体負極、Gr 単体負極、Si 合金(8 wt%)-Gr 混合負極を用いて、operando ^7Li NMR 測定を行った。3 サイクル目の Si 合金(8 wt%)-Gr 混合負極の operando ^7Li NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。初めに、Si 合金単体負極、Gr 単体負極の測定データを解析し、充放電過程において Si 合金と Gr に格納されたリチウムの ^7Li NMR スペクトルを把握した。それらをもとに、3 サイクル目の充電過程の Si 合金(8 wt%)-Gr 混合負極のスペクトルを解析し、Si 合金と Gr に格納されたリチウム量比すなわち容量比を解析した。解析結果を Fig. 2 に示す。充電初期には主に Si 合金に、中期～後期では主に Gr に、末期には主に Si 合金にリチウムが挿入されていることが分かった。

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)の支援を受けて実施されました。関係各位に深く感謝致します。

(1) H. Jung, K. S. Kim, S.-E. Park, J. Park, *Electrochim. Acta* **245**, 791 (2017).

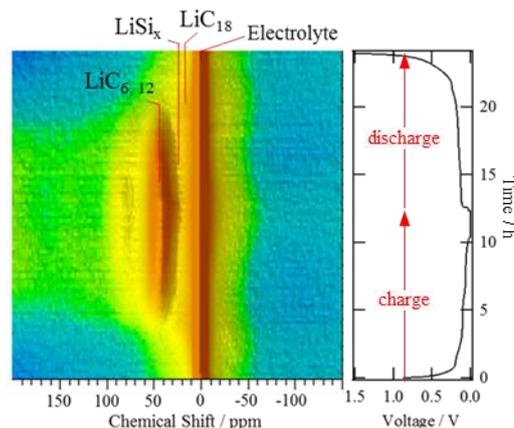


Fig. 1. Operando ^7Li NMR spectra and the 3rd charge-discharge cycle profile.

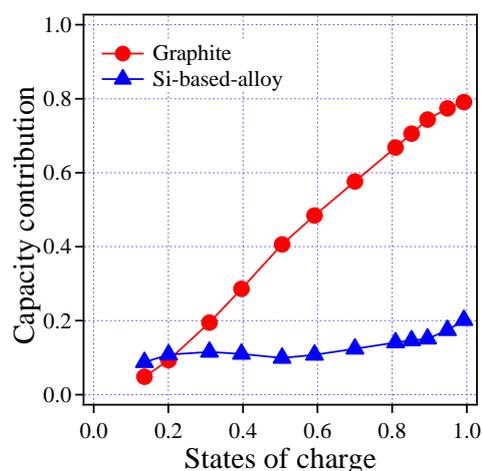


Fig. 2. Si-based-alloy and Graphite capacity contributions calculated on the basis of operando NMR analysis.

2106

中性子回折データを用いた機械学習による Si 合金-Gr 混合負極の容量分離

○越谷直樹¹, 増田泰之¹, 上口憲陽¹, 古池陽祐¹, 細井慎¹, 米村雅雄²
 (株式会社村田製作所¹, 高エネルギー加速器研究機構²)

Capacity Separation of Blended Anode with Graphite and Silicon-based-alloy
 by Machine Learning Using Neutron Diffraction Data

Naoki Koshitani,¹ Yasuyuki Masuda,¹ Kazuhiro Kamiguchi,¹ Yosuke Koike,¹ Shizuka Hosoi,¹ and Masao Yonemura²
 (Murata Manufacturing Co., Ltd.,¹ High Energy Accelerator Research Organization²)

1. 目的

Si 合金-Gr 混合負極による高容量化を検討するうえで、サイクル容量維持率の向上が課題である。充放電時に Si をどの深度まで使用するかは、重要な制御因子の一つであるが、充放電過程において電気化学的に Si 合金と Gr 容量を分離して議論することが困難である。容量分離ができれば、急速充電やサイクル特性の向上に向けた充放電制御方法の開発等に繋がるのが期待される。本講演では、セルの operando 中性子回折データに機械学習を適用し、充放電過程において Si 合金と Gr の容量算出方法を検討した結果を報告する。

2. 実験

測定試料は、正極に LiCoO₂、負極に Gr 単体負極と Si 合金(8 wt%)-Gr 混合負極からなるラミネート型セルをそれぞれ用意した。測定は、特殊環境中性子回折装置 SPICA(BL09)にて、パルス中性子ビームを用いた飛行時間法(Time-Of-Flight:TOF)型の中性子回折測定を実施した¹。中性子照射領域は、セルのほぼ中央部の Height:40 mm×Width:20 mm で、平均 400 kW 出力強度の中性子ビームを照射した。セルは 0.1 C で 4.4 V に達するまで定電流充電し、充電電流が 0.025 C に達するまで定電圧充電した。30 分間休止後、0.1 C にて 3 V カット放電を実施した。中性子回折測定データは、充電開始から放電終了まで常時取得し、取得したデータを 60 秒毎に積算してプロファイルを作成した。

3. 結果および考察

Si 合金はアモルファスであり中性子回折による定量評価は困難である。そこで電池容量から Gr 容量を差し引くことで Si 合金容量を算出することを試みた。正極に LiCoO₂、負極に Gr 単体負極を用いたセルの充電過程の operando 中性子回折データを Fig.1(a)に示す。これらを教師データとして、ニューラルネットワークを用いた機械学習を実施し、中性子回折プロファイルから容量を予測するモデルを構築した。Fig.1(b)の Si 合金-Gr 混合負極を用いた中性子回折データに対して構築したモデルを適用し、Si 合金と Gr 容量を算出した結果を Fig.2 に示す。充電開始から充電終了までの Si 合金容量と Gr 容量を算出することができた。当日は放電開始から放電終了までの容量解析や他手法と比較検討した結果も報告する。

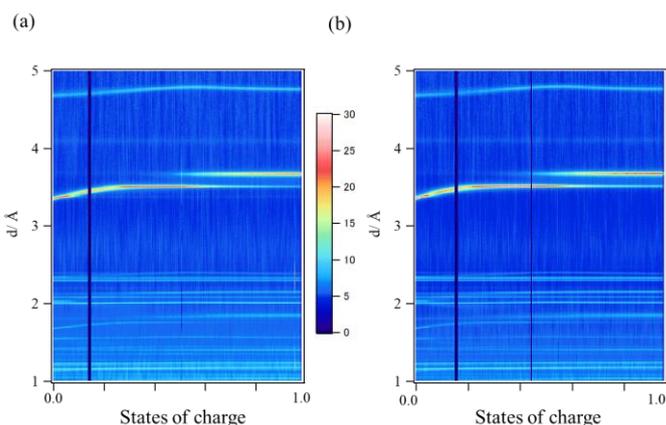


Fig. 1. Neutron diffraction patterns during the charge process at the 0.1 C rate.

(a) Si-based-alloy 0 wt%, (b) Si-based-alloy 8 wt%.

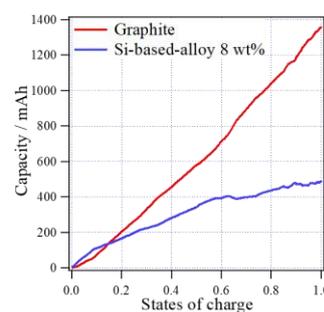


Fig. 2. Capacity during the charge process at the 0.1 C rate.

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)の支援を受けて実施されました。関係各位に深く感謝致します。

(1) S. Taminato, *et al.*, *Scientific reports*. **6**, 28843 (2016)

2107

中性子回折によるグラファイト極のオペランド構造解析

○高木繁治¹, 下田景士¹, 藤本宏之¹, 中貴弘¹, 岡崎健一¹,
福永俊晴¹, 松原英一郎¹, 小久見善八¹, 安部武志¹
(京大¹)

Operando Structure Analysis of Graphite Electrode by Neutron Diffraction
Shigeharu Takagi¹, Keiji Shimoda¹, Hiroyuki Fujimoto¹, Takahiro Naka¹, Ken-ichi Okazaki¹,
Toshiharu Fukunaga¹, Eiichiro Matsubara¹, Zempachi Ogumi¹, and Takeshi Abe¹ (Kyoto University¹)

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、低温特性向上等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であり、これまでに低温制御治具を開発して中性子回折によるオペランド構造解析を行ってきた¹。また面内配置(LiC₆型 $p(\sqrt{3}X\sqrt{3})R30^\circ$, LiC₉型 $p(3X3)R0^\circ$)の構造、及び積層方向の構造解析が重要であるため、これまでに放射光回折によるオペランド構造解析を進めてきた^{2,3}。今回は、中性子回折によりグラファイト極の面内配置(LiC₆型, LiC₉型)構造と積層方向の運動性の解析を行う。

2. 実験

銅集電箔上に塗布したグラファイト極を作製、電解液に1mol/LのLiPF₆を溶解させたEC/EMC=3/7(vol%)を用い、対極をLiとして単セルを作製した。中性子回折測定は、J-PARC MLF BL09(SPICA)⁴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)を行った後、RTにおいてCC(0.05C)(to 0.05V)にて充電(Li挿入)反応解析を行った。また、RTと0°CにおいてCC(0.05C)(to 2.5V)にて放電(Li脱離)反応解析を行った。

3. 結果および考察

RT充電時(Li挿入過程)の中性子回折結果をFig.1, Fig.2に示す。Fig.1は積層方向の解析結果、Fig.2は面内配置の解析結果を示した。積層方向においては、C(d値: 3.35Å付近)からLiC₁₂(d値: 3.5Å付近)を経て、LiC₆(d値: 3.7Å付近)へ変化する様子を確認、ステージ構造変化を確認できた。面内配置においては、d値が2.13Å付近から2.14Å付近を経て、2.16Å付近へ変化する様子を明確に確認した。その結果、面内配置と積層方向の構造の運動性を解析できることが分かった。

当日は、面内配置と積層方向の構造の運動性に関して、RTと0°Cの放電時(Li脱離過程)の中性子回折パターンについても報告する。

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) 高木繁治他, 2018年電気化学会秋季大会講演要旨集, 1E04 (2018)
- (2) 高木繁治他, 第59回電池討論会講演要旨集, 2E14 (2018)
- (3) 藤本宏之他, 第59回電池討論会講演要旨集, 2E15 (2018)
- (4) M. Yonemura *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.*, 502 (2014)

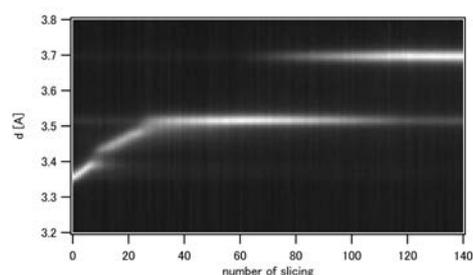


Fig.1. *Operando* neutron diffraction patterns of lithium-intercalated graphite at d value range of 0.32-0.38nm (at room temperature).

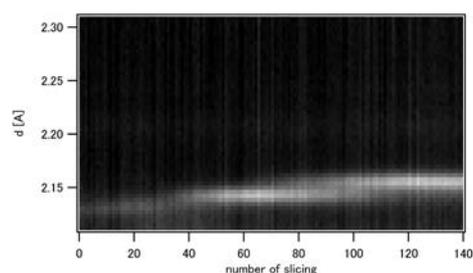


Fig.2. *Operando* neutron diffraction patterns of lithium-intercalated graphite at d value range of 0.211-0.231nm (at room temperature).

2108

Electrochemical evaluation of carbon coated lithium vanadium oxide anode by single particle measurement

Seonghyeon Lim¹, Hirokazu Munakata¹, Kiyoshi Kanamura^{1,*} (Tokyo Metropolitan Univ.¹)

1. Introduction

Rechargeable Lithium Ion Batteries (LIB) have been attracting much attention as a power source for many electronic devices. Recently, power tools, stationary applications and EVs have been expanding in our life. From the early stage to next, the anode active material is one of key factors for improving the capacity of lithium rechargeable batteries. LVO ($\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$) has been investigated as a potential candidate to replace the conventional carbonaceous materials. LVO has 314 mAhg^{-1} of theoretical gravimetric capacity but, volumetric capacity of LVO is 30% larger than the graphite (790 mAh cm^{-3}). However, pristine LVO has many kinds of drawbacks, such as low initial efficiency, poor cycle life and low electrical conductivity. In this study, the carbon coating on LVO was carried out to improve its electrochemical performance. To clarify the effect of carbon coating more quantitatively, the single particle method that can evaluate the electrochemical properties of electrode active materials under eliminating the structural factors of electrode such as thickness and density was also applied.

2. Experiments

Sample preparation

The anode material pristine LVO was prepared as solid state reaction. A stoichiometric amount of Li_2CO_3 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd, 99.9%) and V_2O_5 (High Purity Materials, 99.9%) mixed in mortar during 20 min. The reactants were calcined at 1100°C for 8 h in 3% of H_2/Ar gas. Heating rate is 5°C min^{-1} . To prepare carbon coated LVO, the pristine LVO powder was immersed in an water solution containing 5 wt% CMC (Carboxymethyl cellulose, Wako Pure Chemical Industries, Ltd) relative to weight of LVO, and the resulting samples was dried at 80°C . The sample was subsequently heat-treated under an argon atmosphere at 750°C for 10 h with a heating rate of 5°C min^{-1} .

Single particle measurement

The LVO sample powders were spread on a filter paper in electrochemical cell. A copper coated gold tip micro electrode (diameter:20 μm) was interlocked with micromanipulator (MicroSupport). Through the CCD camera (Hirox), the copper coated gold tip was connected to a LVO sample particle. Lithium foil was counter electrode and used electrolyte was $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ LiPF_6 in organic solvent mixture (EC:PC =1:1 by volume). This electrochemical evaluation was performed as 2-electrode system. And charge and discharge tests were carried out with a galvanostat (Ivium) between 0.005 V and 2 V (vs. Li/Li^+). All the measurements were carried out at room temperature (298 K) in an argon gas filled glove box.

3. Results and discussion

We confirmed the effects of the carbon coating on modified surface area and improved electrochemical properties. In electrochemical evaluations, single particle measurement showed clear differences electrochemical properties. Case of rate capability, discharge capacity of carbon coated LVO was 50% higher than pristine LVO, at high current condition (42 C) with relatively stable voltage profile. Also, calculated charge transfer resistances were $46 \sim 210 \Omega \text{ cm}^2$, which were 45% lower that of pristine LVO.

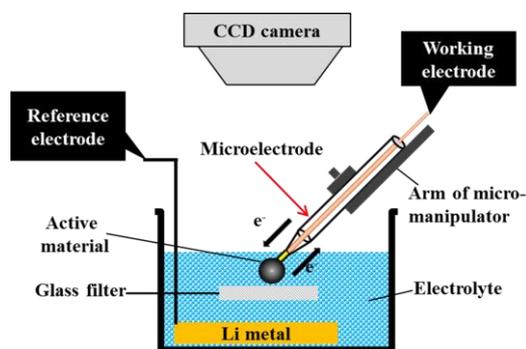


Fig 1. The scheme of single particle measurement.

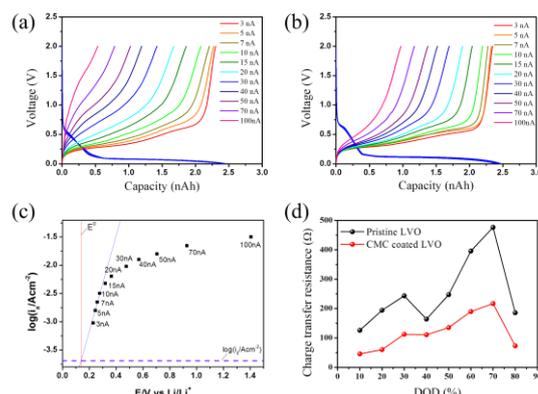


Fig 2. Voltage curves at various discharge current density of (a) Pristine LVO and (b) CMC coated LVO by single particle measurement. (c) Tafel plot for a Pristine LVO single particle electrode at DOD 10%. (d) Value of transfer resistance (R_{ct}) for various DOD(%)

S 6. 電池の新しい展開

特別講演

座長:岡田 重人(九州大学)

2019年9月6日(金) 11:00 ~ 12:00 |会場 (N-11)

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.

[2I09] リチウムイオン電池用電極の律速段階

○安部 武志¹ (1. 京都大学大学院)

11:00 ~ 11:30

[2I10] ナノ結晶粒子の溶液プロセッシングとマグネシウム電池電極材料への応用

○本間 格¹ (1. 東北大学)

11:30 ~ 12:00

2109

リチウムイオン電池用電極の律速段階

○安部武志 (京都大学大学院工学研究科)

Rate Determining Steps of Electrodes in Lithium-ion Batteries
Takeshi Abe (Graduate School of Engineering, Kyoto University)**1. 緒言**

リチウムイオン電池 (LIB) が市販されてから 30 年近くなるが、この間、LIB の利用は電気自動車、再生可能エネルギー、ロボットなど広範囲にわたっている。電気自動車用 LIB では航続距離を向上させるために、高エネルギー密度化をはかることが必要であるが、急速充電も要求される。したがって、高エネルギー密度化をはかりながら、内部抵抗の低減を行う必要がある。内部抵抗の低減について、我々はこれまでに特に黒鉛負極を中心として、電極反応の律速過程を調べる研究を行ってきた。特に、電極/電解質界面のリチウムイオン移動に伴う活性化エネルギー、合材電極内のイオン輸送に伴う抵抗などを報告してきた。本講演では、リチウムイオン電池用電極の律速過程に関するこれまでの我々の研究を紹介し [1-6]、さらに、皮膜存在下での電荷移動抵抗についての最近の研究成果についても報告する。

2. 電極/電解質界面

黒鉛負極、LiCoO₂、LiMn₂O₄ 正極と電解液界面での電荷移動抵抗から活性化障壁を調べた結果、炭酸エチレン系電解液では、50 kJ mol⁻¹ 程度の活性化障壁を示す。最近、計算でもこの活性化障壁の値が認められている。この要因をモデル界面として、電解質/電解液界面を構築し、種々の電解液を用いて調べた結果、溶媒のルイス塩基性に起因することが認められた。一方、閉孔構造が多いハードカーボン負極では、電解液依存性はほぼ無い。さらに、Li イオンよりもルイス酸性の低い Na イオンの場合は、電解液に関係なく幅広い活性化障壁を示すことがわかった。

3. 合材電極中のイオン輸送

高密度の合材電極を用いた場合、電極中のイオン輸送抵抗は高くなることが容易に予想され、高い出入力特性が要求される電池では、電極の薄層化と密度の低減が求められる。電極を高密度化する場合、メソ孔、ミクロ孔の増加することが予想される。そこで、孔径と比イオン伝導度の関係を調べることを目的として、均一な孔径を有するアルミナ膜を用いて、その中のイオン伝導性を調べた結果、メソ孔ではバルクの比イオン伝導度の 10% 程度になること、および、バルクのイオン伝導性とほぼ同等となる孔径のクライテリオンを見出すことができた。

4. 皮膜存在下での電荷移動抵抗

黒鉛負極上には皮膜が存在するため、その皮膜によっては反応サイトが低減することが予測される。そこで、高配向性黒鉛電極を用いて、まず、その反応サイト数と相関する電気二重層容量などを調べ、その値と電荷移動抵抗について、添加剤の有無によってどのように変化するかを調べた。その結果、添加剤依存性があることを見出した。

謝辞

本研究の一部は JST-CREST の助成を得て行われた。

参考文献

- [1] T. Abe et al. J. Electrochem. Soc., 151, A1120-A1123 (2004).
- [2] T. Abe et al. J. Electrochem. Soc., 152, A2151-A2154 (2005).
- [3] T. Doi et al. J. Electrochem. Soc., 152, A1521-A1525 (2005).
- [4] Y. Yamada et al. Langmuir 26, 14990-14994 (2010).
- [5] Y. Ishihara et al. J. Electrochem. Soc., 161, A1939-A1942 (2014).
- [6] T. Fukutsuka et al. Electrochim. Acta, 199, 380-387 (2016).

2110

ナノ結晶粒子の溶液プロセッシングとマグネシウム電池電極材料への応用

本間 格 (東北大学多元物質科学研究所)

Solution processing of nanoparticles for Magnesium battery electrode materials
Itaru HONMA (IMRAM, Tohoku University)

1. 目的

資源的制約が小さく安価で高い体積エネルギー密度が期待されるマグネシウム電池はポストリチウムイオン電池として有望な反面、2価イオンである Mg^{2+} の活物質固体内拡散が遅いため十分な容量や充放電レートが得られないことが課題である。本研究ではその課題解決策として活物質のナノサイズ化を検討した。ナノサイズの活物質では Mg^{2+} イオンの固体内拡散長が小さくレート特性が向上することや充放電に伴う相変化の可逆性が向上することが期待できる。正極活物質としてスピネル複酸化物 $MgMn_2O_4$ を選び、それらのナノ結晶粒子の作製と評価を行った。アルコール還元法、ホットインジェクション法、ソルボサーマル法などの溶液プロセッシングを用いて単分散性ナノ結晶粒子を作製し、5 nm~50 nm レベルで系統的なサイズ制御に成功した。 $MgMn_2O_4$ ナノ結晶粒子では Mg^{2+} イオンの可逆的脱挿入が可能となり良好な電極特性が得られた。

2. 実験

$MgMn_2O_4$ は以下の3つの手法で作製した。アルコール還元法では7価の過マンガン酸塩を Mg^{2+} イオン存在下、エタノール中で還元させることでナノ粒子を作製した。ホットインジェクション法ではキシレン溶媒に Mn 塩、Mg 塩、ステアリン酸とオレイルアミンを加え、80°C に保持後に水を注入することでコロイド分散液を得た。得られた分散液を遠心分離、洗浄、乾燥しナノ粒子を得た。ソルボサーマル法では MnO_2 、 $MgCl_2$ 、エタノールをテフロン内筒型耐圧容器に入れ175°C、3時間以上のオートクレーブ処理にてナノ粒子を得た。

3. 結果および考察

XRD パターンおよび ICP-AES 分析より、得られた試料は全てスピネル複酸化物であることが確認された。図1に3つの異なる溶液プロセスでの合成条件と得られた $MgMn_2O_4$ 単分散性ナノ結晶粒子の電子顕微鏡(TEM/SEM)像と一次粒子径を示した。アルコール還元法では室温かつ30分以内に反応が完了し、一次粒子径約5 nmの極小ナノ粒子が生成した一方で凝集により1 μm以上の緻密な二次粒子が形成した。ホットインジェクション法では7 nm径の単分散性ナノ粒子が作製出来た。既報の $MgMn_2O_4$ ナノ粒子合成例ではゾルゲル法¹(400°C焼成)による11 nmが最小径であるが、低温での非水系溶液プロセスを用いて溶解再析出による核成長を抑制して粒径10 nm以下のナノ結晶粒子が作製出来た。

またソルボサーマル法による合成では、含水条件(水熱法)では Mn_3O_4 が、脱水条件では $MgMn_2O_4$ が生成した。これは水存在下では水が強く溶媒和した Mg^{2+} イオンの脱溶媒和が進行せず、スピネル骨格に導入されなかったためであり、マグネシウム複酸化物の溶液プロセッシングでは溶液中の Mg^{2+} イオンの溶媒和制御が重要な要素であることが明らかとなった。またソルボサーマル法では反応温度、反応時間を変えることで容易に粒子サイズ制御が可能であることを見出した。本講演では3つの異なる溶液プロセスで得られたスピネル複酸化物のナノ結晶活物質粒子の室温でのマグネシウム電池正極特性および性能向上の指針について議論する。

参考文献

- (1) J. Yin, A. B. Brady, E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok and K. J. Takeuchi, *Chem. Commun.* 2017, **53**, 3665-3668.
- (2) Q. D. Truong, M. K. Devaraju, P. D. Tran, K. Nayuki, Y. Sasaki, I. Honma, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 6245-6251

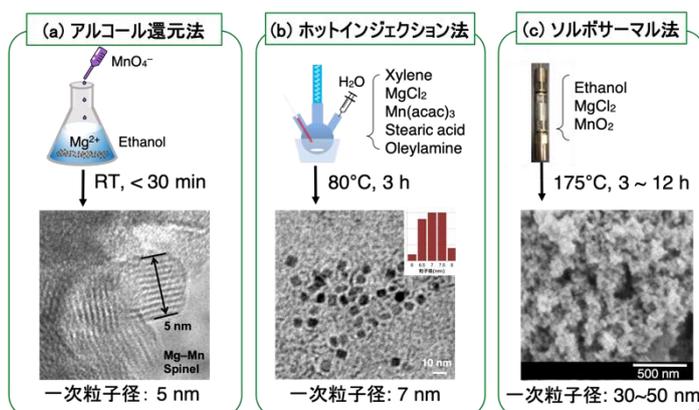


図1. スピネル複酸化物 $MgMn_2O_4$ ナノ結晶粒子の3種類の溶液合成法および電子顕微鏡像 (a) アルコール還元法 (b) ホットインジェクション法 (c) ソルボサーマル法

S 6. 電池の新しい展開

負極（一般講演15）

座長:今西 誠之(三重大学)

2019年9月6日(金) 13:00 ~ 14:00 |会場 (N-11)

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。

[2I11] 次世代電池構成へ向けた厚膜 Si負極への均一 Liプレドープ法の検討

○齋藤 守弘¹、加藤 清美²、廣澤 航矢²、石井 駿也²、吉井 一記³、鹿野 昌弘³、柴部 比夏里³（1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 産業技術総合研究所）

13:00 ~ 13:15

[2I12] One step hydrothermal synthesis MoS₂ as high performance anode material for sodium ion batteries

○岳 喜岩¹、謝 正坤¹、武 志俊^{1,2}、パティル アマル²、于 涛¹、吉田 暁弘^{1,2}、阿布里提 阿布都拉¹、官 国清^{1,2}（1. 弘前大学、2. 弘前大学地域戦略研究所）

13:15 ~ 13:30

[2I13] 表面改質を施した600, 700, 800°C焼成 LFSCの Na吸蔵・放出時の EIS測定

○藤井 勇生¹、加納 達也¹、菅田 桂輔¹、小村 五和¹、久保田 成海¹、鈴木 純二¹（1. 松江工業高等専門学校）

13:30 ~ 13:45

[2I14] 種々のアンチモン合金からなる電極の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性

○高田 奈緒人^{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）

13:45 ~ 14:00

2111

次世代電池構成へ向けた厚膜 Si 負極への均一 Li プレドープ法の検討

○齋藤 守弘¹, 加藤 清美², 廣澤 航矢², 石井 駿也², 吉井 一記³, 鹿野 昌弘³, 栄部 比夏里³
(成蹊大¹, 東京農工大², 産総研³)

Study on Homogeneous Li Pre-doping Method toward High Loaded Si Anode for Next Generation Batteries
Morihiro Saito,¹ Kiyomi Kato,² Koya Hirotsawa,² Shunya Ishii,² Kazuki Yoshii,³ Masahiro Shikano,³ and Hikari Sakaebe³ (Seikei Univ.,¹ Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,² National Inst. of Adv. Industrial Sci. and Tech.,³)

1. 目的

Li-O₂ や Li-S 電池など次世代電池ではその多くが Li 金属負極を想定しているが、その最大の課題はデンドライト析出である。一方、これに匹敵する比容量を有する負極は Si 以外にないが、Si 負極は Li を含有しないため、予め Li をドープ(合金化)しておく必要がある。我々は、これまで Li プレドープの駆動力を利用し Si 負極界面を安定化する技術を開発しており、結果として Si 負極の利用率やサイクル寿命を向上できることを見出してきた¹⁾。しかし、実用電極を考えた場合、数十 μm 以上のより高厚膜且つ高目付 Si 塗布電極でも十分にスムーズ且つ均一に Li プレドープできることが重要となる。本研究では、直接法による Si 負極への Li プレドープについて塗工電極の Si 目付量の影響を詳細に評価した。また、均一な Li プレドープがより容易と考えられる Li-ナフタレン(NTL)錯体溶液を用いた手法を同時に検討することで、均一プレドープのために考慮すべき点やそれを達成し得る方法論を提示することを目的とした。

2. 実験

Si 電極は、Si ナノ粒子($\phi = 30 \sim 50 \text{ nm}$)、ケッチェンブラック(KB)導電助剤、ポリイミドバインダー(PI)を重量比(80 : 5 : 15)で秤量し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶媒で混練してスラリーを調製し、目付量を調製するためドクターブレード(60, 80, 120, 150 μm)を用いて、Cu 箔に塗布・乾燥して得た。これらを 1.0 M LiPF₆/EC+DMC(体積比 3:7)+10 wt% FEC 電解液に浸漬し真空含浸した後、Li 箔を貼り合わせた状態にて再度電解液に 3 時間浸漬することで Li プレドープを施した(直接ドープ)¹⁾。得られた Li-Si 合金電極のキャラクターゼーションは、XRD による結晶解析から Li 合金化度を、対極に Li 金属負極を用いた半セルのサイクリックボルタンメトリー(CV)測定から Li ドープ量やその均一性の評価を行った。更に、定電流充放電試験にて Li-Si 合金負極の可逆性やサイクル寿命等の安定性を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、Si 活物質の目付量が (a)0.7 及び (b)1.6 mg cm^{-2} の塗工電極のラマンマッピングの結果を示す。図より、より高目付な塗工電極では結晶 Si が多く残存しており、十分に Li 合金化が進んでいないことがわかる。また、高目付電極では直接プレドープに使用した Li 金属から遠い位置にある集電体に近い Si 粒子ほど Li 合金化が不十分であることも明らかになった。すなわち、直接法による Li プレドープでは Li 箔に近い部分から Li 合金化が進行するため、均一に Li プレドープするには一定目付量以下に制限するなど工夫が必要であることが示唆された。Fig. 2 は、それらの Li-Si 合金負極の半セル充放電試験の結果であるが、Li プレドープが不均一となる 0.7 mg cm^{-2} 以上の高目付では明らかに初期から容量が安定せず、サイクル寿命も短いことがわかった。また、初期サイクルが安定している目付量でも、より均一ドープが容易な 0.4 mg cm^{-2} の方が充放電曲線もより安定化し、サイクル寿命も延伸された。当日は、更なる均一 Li プレドープを可能とする手法として、Li-NTL 錯体溶液を用いた結果についても比較し議論する。

謝辞 本研究の一部は、NEDO RISING2 の支援を受けて実施された。関係各位に深く感謝いたします。

- (1) M. Saito et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A5174–A5183 (2019).
(2) 齋藤守弘ら, 第 59 回電池討論会要旨集, 2E24.

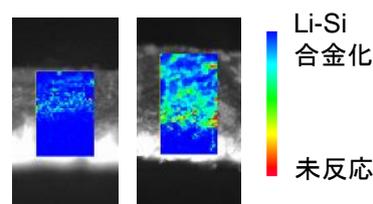


Fig. 1. Raman images for Li pre-doped Si anodes. Loading amount of Si: (a) 0.7 mg cm^{-2} and 1.6 mg cm^{-2} .

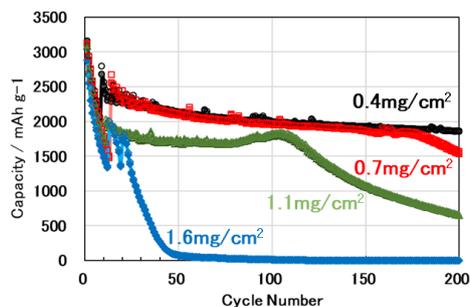


Fig. 2. Cycle performances for Li-Si alloy anode prepared by a direct Li pre-doping method for different loading Si anodes.

2112

ナトリウムイオン電池用の高性能アノード材料としての MoS_2 の一段階水熱合成

○岳 喜岩¹, 謝 正坤¹, 武 志俊^{1,2}, パティル アマル², 于 涛¹, 吉田 暁弘^{1,2}, 阿布里提¹, 官 国清^{1,2*}
(弘前大学理工¹, 弘前大学地域戦略研究所²)

One step hydrothermal synthesis of MoS_2 as high performance anode material for sodium ion batteries

Xiyan Yue,¹ Zhengkun Xie,¹ Zhijun Wu,^{1,2} Amar M. Patil,² Tao Yu,¹ Akihiro Yoshida,^{1,2} Abuliti Abudula,¹ Guoqing Guan^{1,2*} (¹Graduate School of Science and Technology, ²IRI, Hirosaki Univ. *e-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp)

1. Introduction

Two-dimensional layered sulfide (MS_2) has drawn increasing attention as a promising anode material for sodium ion batteries (SIBs) since its large distance between stacked layers can provide more active sites for Na^+ storage. However, because of low conductivity and volume variation during sodiation/desodiation, the specific capacity of MS_2 decreased rapidly¹. To overcome these problems, various nano-structures formed by combining MS_2 with conductive materials, have been proposed to increase the performance of MS_2 . Unfortunately, the preparation process of such composite materials is complex and requires high temperature calcination. In this work, low crystalline MoS_2 (LC- MoS_2) was synthesized by one step hydrothermal synthesis method, which showed a good electrochemical performance when using as the anode material for SIBs.

2. Experimental Method

LC- MoS_2 materials were synthesized through a hydrothermal synthesis method. Firstly, 1.5 mmol $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was dissolved in the mixture of 30 ml distilled water and 2 ml ammonia solution. Then, 12 mmol $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (TAA) was added and dissolved by ultrasonic dispersion. After that, the solution was transferred to a 50 ml Teflon-lined sealed autoclave and heated at 220 °C for 24 h. The obtained product was collected by centrifugation and washed for several times using distilled water and ethanol. Finally, the products were dried at 80 °C in a vacuum oven for 12 h. HC- MoS_2 was obtained by calcining the LC- MoS_2 at 800 °C for 2 h under argon flow.

For the preparation of the working electrode, 80 wt % active material, 10 wt% super P and 10 wt% carboxymethylcellulose sodium salt (CMC) were dissolved in water. The obtained slurry was pasted onto a copper foil, and then dried in a vacuum oven at 80 °C overnight. The cells were assembled in an argon-filled glove box, using the sodium metal and the glass fiber as the counter electrode and the separator, respectively. The electrolyte was 1 M sodium trifluoromethanesulfonate (NaSO_3CF_3) in diglyme. Charge/discharge measurements were carried out at various current densities over a voltage range of 0.3-3 V.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows that the LC- MoS_2 delivered the initial discharge and charge capacities of 498.5, and 438.9 mAh g^{-1} , respectively, at a current density of 100 mA g^{-1} , which is higher than that of HC- MoS_2 . Fig. 2 shows that the LC- MoS_2 delivered the reversible specific capacities of 392, 368, 234, 317, 288, 237, and 179 mAh g^{-1} at the current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 A g^{-1} , respectively. Remarkably, even at a very high current density of 20 A g^{-1} , a stable reversible capacity of 100 mAh g^{-1} could also be found for the LC- MoS_2 . Most importantly, when the current density gradually returned back to 10, 5, 2.1, 0.5, 0.2 A g^{-1} , the reversible capacities were recovered to 183, 242, 290, 315, 333, and 356 mAh g^{-1} , respectively. The rate performance of the LC- MoS_2 was much higher than that of the HC- MoS_2 . As shown in Fig. 2, the LC- MoS_2 delivered the reversible specific capacities of 182, 189, 189, 181, and 166 mAh g^{-1} at the current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 A g^{-1} , respectively. Especially, when the current density was increased to 5 A g^{-1} , the capacity of HC- MoS_2 decreased to 0 mAh g^{-1} , indicating that the rate performance of LC- MoS_2 was much higher than that of the HC- MoS_2 .

(1) Z. Hu, Q. Liu, S. L. Chou, and S. X. Dou, *Advanced Materials* **29**, 48 (2017).

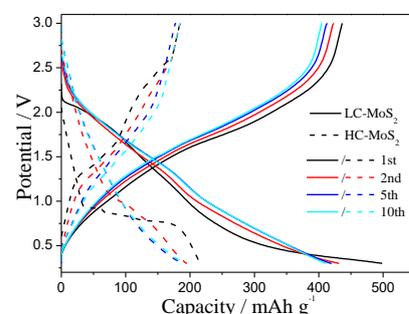


Fig. 1. Galvanostatic charge/discharge profiles

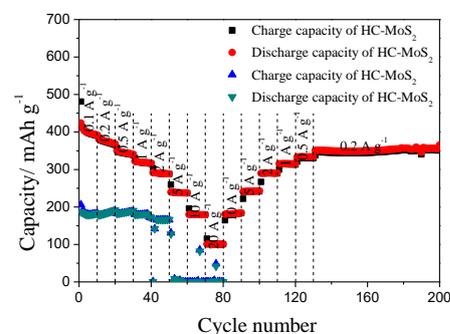


Fig. 2. Rate performances of LC- MoS_2 and HC- MoS_2 .

2113

表面改質を施した 600, 700, 800°C 焼成 LFSC の Na 吸蔵・放出時の EIS 測定

○藤井勇生¹, 加納達也¹, 菅田桂輔¹, 小村五和¹, 久保田成海¹, 鈴木純二¹ (松江高専¹)EIS Measurements of Na Insertion/Extraction as SIB Anode of Surface Treated 600, 700 and 800°C Fired LFSC Fibers
Y. Fujii¹, T. Kano¹, K. Sugata¹, Y. Omura¹, N. Kubota¹ and J. Suzuki¹ (NIT Matsue College¹)

1. 目的

Na-ion 電池 (SIB) 負極材候補の 1 つに低温焼成易黒鉛化炭素 (LFSC) がある。LFSC は焼成温度によって黒鉛化度が異なり、内部構造が連続的に変化する。当研究室では LFSC への Na 吸蔵・放出反応速度について調査を行い、600°C から 950°C 焼成の LFSC の中で 800°C 焼成 LFSC の反応速度 (見かけの拡散係数 D_{chem}) は比較的大きいことを見出した ($D_{chem} = 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$)。炭素材の本質的な性能を引き出すために Ag 蒸着後に加熱する表面改質を施すと反応速度が大幅に増大した ($D_{chem} = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$)¹。この反応速度増大の要因を調査するために EIS 測定を導入した。結果、表面改質後の試料は炭素材表面における電荷移動抵抗が 90% 減少していることが確認された²。このような現象は 700°C 焼成 LFSC に対しても確認できた³。

今回は 600°C から 800°C までの焼成温度と Na 吸蔵・放出反応抵抗の関係を明らかにすることを目的とした。EIS 測定により 600, 700, 800°C 焼成 LFSC の Na 吸蔵・放出反応抵抗を系統的に調査し、反応抵抗の焼成温度、電位との関係および表面改質の効果を総合的に議論する。

2. 実験

試料は 600, 700, 800°C 焼成のフェルト状メソフェーズピッチ系 LFSC 繊維 (平均繊維直径: 10 μm , Petoca Materials Ltd. 製) を用いた。前処理として 300°C - 1 時間の減圧加熱を施した (Pristine)。表面改質として小型真空蒸着装置で Ag を 90 nm 蒸着した後、350°C - 1 時間の減圧加熱を施した。フェルト状試料を 10 mm × 10 mm (約 2.5 mg) に切出し、15 mm × 15 mm の Ni エキスパンデッドシートで挟み込み、周りをスポット溶接し、Ni ワイヤでリードをとって試験極とした。対極と参照極には金属 Na を用いた。電解液には 1 M の NaClO₄ を含むプロピレンカーボネイト (PC) を用いた。以上の条件で 3 極式電解セルを作成した。

まず、CV 測定を走査速度 0.1 mV/sec, 走査範囲 5 ~ 2000 mV (vs. Na/Na⁺) で 3 サイクル行った。その後 EIS 測定を測定電位 30 mV ~ 1000 mV, 測定周波数 100 mHz ~ 100 kHz, 印加交流電圧の振幅 10 mV で行った。

3. 結果および考察

まず 600, 700, 800°C 焼成 LFSC Pristine の EIS 測定を行った (Fig. 1)。700, 800°C 焼成 LFSC の Cole-Cole プロットでは、被膜抵抗と電荷移動抵抗に由来する 2 つの半円が確認できた。電解液抵抗を除く抵抗値は 800°C 焼成 LFSC が 78.5 Ω , 700°C 焼成 LFSC が 118 Ω , 600°C 焼成 LFSC が 579 Ω であった。焼成温度 600°C から 800°C の間では焼成温度が低いほど反応抵抗が大きくなる傾向が見られた。600°C 焼成 LFSC の反応抵抗が 700, 800°C 焼成 LFSC よりも著しく大きい要因として炭化が不十分で結晶量が少なく電気伝導度が低いことが考えられる。一方で 700°C 焼成 LFSC と 800°C 焼成 LFSC との差は表面状態が要因だと考えられる。これらの知見に加え、各電位における反応抵抗や表面改質の効果を踏まえて系統的に調査した結果を発表で述べる。

- (1) J. Suzuki, N. Kubota, Y. Omura, K. Sugata, K. Kisa, H. Sofuji, M. Hattori, *Electrochemistry*, **86**(3), 116-121(2018).
- (2) 菅田桂輔, 藤井勇生, 久保田成海, 小村五和, 鈴木純二, 電気化学会第 86 回大会, 1013, 2019.3.27.
- (3) 藤井勇生, 菅田桂輔, 小村五和, 久保田成海, 鈴木純二, 電気化学会第 86 回大会, 1014, 2019.3.27.

Acknowledgement: This work was partially supported by the Asahi Glass Foundation.

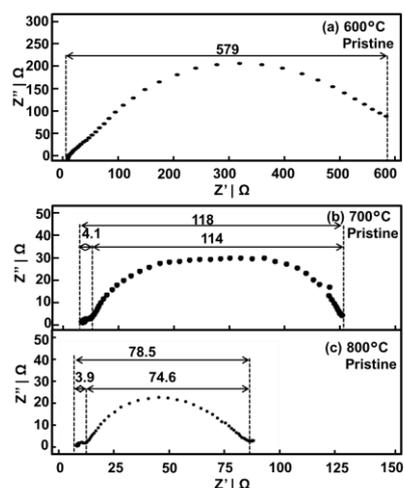


Fig.1. Cole-Cole plots during extraction at 300 mV of LFSC fiber felt. (a) 600°C Pristine, (b) 700°C Pristine, (c) 800°C Pristine

2114

種々のアンチモン合金からなる電極の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性

○高田奈緒人^{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)

Electrochemical Sodiation-Desodiation Properties of Various Antimony-Based Alloy Electrodes
 Naoto TAKADA,^{1,3} Hiroyuki USUI,^{2,3} Yasuhiro DOMI,^{2,3} 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)

1. 目的

ナトリウムイオン電池 (NIB) はリチウムイオン電池と異なり Na 原料の入手が容易なことから, これを大量に使う定置用電源にふさわしいものとして期待されている. NIB の負極材料にはハードカーボンが用いられており, その可逆容量は 300 mA h g^{-1} 程度である. しかしながら, 電池の高エネルギー密度化のため, より多くの Na^+ を吸蔵することが可能な負極材料が求められており, 当グループはこれまでに種々の合金系材料の創製を行ってきた^{1,2}. アンチモン (Sb) は, 660 mA h g^{-1} の高い理論容量を有するものの, 充放電時の大きな体積変化による活物質の微粉化が原因となり, サイクル安定性に乏しいという問題を抱える. そこで, Sb 負極の性能改善を目的として In, Sn および Y と合金化させ, それらの性質の違いが Sb 合金からなる電極の NIB 負極特性に与える影響を調べた.

2. 実験

In, Sn および Y を Sb とともにステンレス容器もしくはジルコニア容器に入れ, 試料とボールの重量比を 1:30, 回転速度を 380 rpm として 10 時間のメカニカルアロイング処理を行い, InSb, SnSb および YSb を得た. この Sb 合金 (70 wt.%) を Acetylene black (15 wt.%), Carboxymethyl cellulose (10 wt.%), Styrene-butadiene rubber (5 wt.%) とともに混合し Al 箔上に塗布することで合剤電極を作製した. 塗工量は 1.0 mg cm^{-2} 程度とした. これを試験極とし, 対極に Na 金属を用いて 2032 型二極式コインセルを構築した. イオン液体電解液として *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA) に濃度 1 M となるよう Sodium bis(fluorosulfonyl)amide (NaFSA) を溶解させたものを用いた. 定電流充放電試験を電位範囲 0.005–2.000 V vs. Na^+/Na , 電流密度 50 mA g^{-1} , 温度 303 K の条件で実施した.

3. 結果および考察

X 線回折と電気化学的測定により InSb 電極の充放電メカニズムを調べたところ, 初回充電時に In と Sb に分相し, 以降のサイクルではそれぞれが Na^+ を吸蔵-放出していることが確かめられた. Fig. 1 は種々の Sb 合金からなる電極の充放電サイクル数にともなう放電 (Na^+ 放出) 容量の推移を示す. Sb 単独電極はサイクルを重ねるごとに急激な容量衰退を引き起こすことが確認された. 一方, InSb 電極および SnSb 電極は 400 mA h g^{-1} 程度の放電容量を 240 サイクルにわたり維持した. これは, 初回充電時の分相で生じた In 相や Sn 相が変形しやすい性質をもつことが Sb の体積変化に由来する微粉化を軽減させたものと考えられる. これらに対し, YSb 電極は 40 mA h g^{-1} の低い容量しか示さなかった. これは, YSb の標準生成自由エネルギー (-231 kJ mol^{-1}) が他の Sb 合金の値 (InSb: -25 , SnSb: -31 kJ mol^{-1}) よりも負に大きいため, 充電時に分相が起こらず単体の Sb が形成しなかったことによるものと推察される.

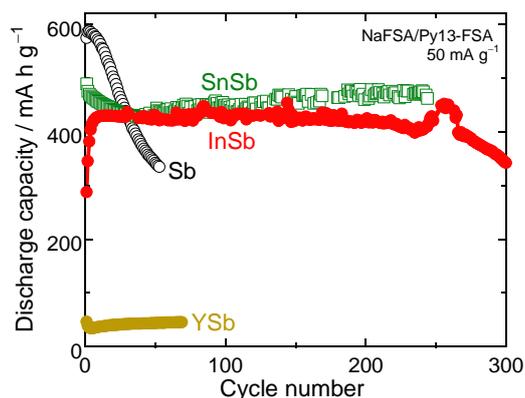


Fig. 1 Cycling performances of InSb, SnSb, and YSb electrodes in ionic liquid electrolyte.

- (1) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 1139.
- (2) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, K. Fujiwara, H. Nishida, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018) 306.

S 6. 電池の新しい展開

負極 解析 (一般講演16)

座長:道見 康弘(鳥取大学)

2019年9月6日(金) 14:00 ~ 15:00 |会場 (N-11)

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。

[2I15] 内部反射法の FT-IR測定を用いたマグネシウム析出溶解反応のその場観察○中林 志達^{1,3}、宗 健也^{1,3}、万代 俊彦^{2,3}、袖山 慶太郎^{2,3}、館山 佳尚^{2,3}、金村 聖志^{1,3} (1. 首都大学東京、2. 物質・材料研究機構、3. ALCA-SPRING)

14:00 ~ 14:15

[2I16] *In-situ*インピーダンス法によるリチウムイオン二次電池正極の電極構造がインピーダンスに及ぼす影響の解析○小島 史也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)

14:15 ~ 14:30

[2I17] *In-situ*インピーダンス法を用いたリチウムイオン二次電池の電気化学特性に対する正極活物質粒径の影響○大本 慎也¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、板垣 昌幸^{2,1} (1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究院)

14:30 ~ 14:45

[2I18] 異種活物質混合電極を利用した局部電池反応の可視化○鈴木 陸矢¹、有吉 欽吾¹ (1. 大阪市立大学大学院)

14:45 ~ 15:00

2115

内部反射法の FT-IR 測定を用いたマグネシウム析出溶解反応のその場観察

○中林志達^{1,3}, 宗健也¹, 万代俊彦^{2,3}, 袖山慶太郎^{2,3}, 館山佳尚^{2,3}, 金村聖志^{1,3}
(1.首都大, 2.物質・材料研究機構, 3. ALCA-SPRING)

In-situ FT-IR measurement of internal reflection method for the reactions of Mg deposition/dissolution

Yukihiro Nakabayashi,^{1,3} Kenya Sou,¹ Toshihiko Mandai,^{2,3}
Keitaro Sodeyama,^{2,3} Tateyama Yoshitaka,^{2,3} Kiyoshi Kanamura,^{1,3}
(TMU,¹ NIMS,² ALCA-SPRING,³)

1. 目的

Mg イミド塩(Mg(TFSI)₂)のトリグリム(G3)溶媒の電解液(Mg(TFSI)₂/G3 電解液)での Mg 析出溶解の効率は、マグネシウムの塩化アルコキシド塩(EtOMgCl)を添加により、90%まで向上することが判明した¹。この3成分電解液(EtOMgCl/Mg(TFSI)₂/G3 電解液)での EtOMgCl の効果を解析するため、本研究室では内部反射法での FT-IR 測定で、Mg 析出溶解の反応をその場観察してきた。これまでは、ダイヤモンドの ATR 結晶を用いた内部反射法により、電極表面近傍の電解液の動的な挙動を観察した。より詳細に析出溶解の反応を解析するため、本研究では、白金(Pt)被覆 ATR 結晶を用いて、電解液/電極界面のその場観察を行った。電極近傍の電解液の動的挙動も含め、Mg 析出溶解の反応の電解液中の成分の全体的な挙動と EtOMgCl の効果を考察した。

2. 実験

Pt 膜被覆 ATR 結晶の他、Mg 棒の対電極と参照電極を用いて電気化学セルを構築した²。この電気化学セルでは Pt 膜が作用電極として振舞う。Pt 膜の表面で Mg の析出と溶解が起こり、ATR 結晶から染み出した赤外線(エバネッセント波)の吸収を測定して電解液/Pt 膜の界面の挙動を観察する。一定の大きさの電流が生じる条件下で析出と溶解を交互に行い、電解液/Pt 膜の界面の挙動を、分解能を 4 cm⁻¹、積算回数を 128 回、検出器を MCT に設定した FT-IR 測定により観察した。電流の大きさは、Mg(TFSI)₂/G3 電解液(80 °C)では 1 mA cm⁻²、EtOMgCl/Mg(TFSI)₂/G3 電解液(80 °C)では 0.2 mA cm⁻² に設定した。

3. 結果および考察

Mg の析出と溶解に付随した電解液/電極の界面での赤外線の吸収の増加と減少を観察した。DFT 計算を基に、赤外線の吸収が増減するのは Fig.1 の成分であると考察された。上記の2種類の電解液で共に、Mg の析出時にはアニオンや溶媒等の赤外線の吸収が増加する一方で、それらの赤外線の吸収は Mg 溶解時に減少した。赤外線の吸収の増加や減少は、成分の密度の増加や減少に、それぞれ対応するので、参考文献³も考慮し、Mg 析出に伴い Pt 電極の表面にアニオンや溶媒等が吸着し、Mg の溶解時には電極に吸着したアニオンや溶媒等が脱離すると考察された。

一方、過去の ATR 結晶を用いた電極表面近傍の電解液のその場観察では、上記の2種類の電解液で共に、Mg の析出時にはアニオンや溶媒等の赤外線の吸収が減少する一方で、それらの成分の赤外線の吸収は Mg 溶解時に増加した。電解液/電極界面の挙動も考慮して、Mg 析出時にはアニオンや溶媒等が電極近傍の電解液から Pt 電極の表面に吸着し、Mg 溶解時には電極表面から電解液へとアニオンや溶媒等が脱離する、という Mg の析出と溶解での電解液中の成分の全体的な挙動が考察できた。

また、錯体1と2の赤外線の吸収の増加や減少は、EtOMgCl を含む3成分電解液での Mg の析出時にのみ観察された。これらの成分は共に Mg²⁺イオンを含むため、3成分電解液での Mg 析出反応の反応物であると予想される。以上のことから、EtOMgCl は、Mg(TFSI)₂/G3 電解液へ添加されると、塩素やエトキシ基を含む Mg 析出反応の新たな反応物の形成させる考察した。

4. 参考文献

- (1) T. Mandai, et.al, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 3152-3156 (2017).
- (2) H. Kuwata, et.al, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A3229-A3236 (2017).
- (3) D. Aurbach, et.al, *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, 1, 31-34 (2000).

5. 謝辞

This study has been supported by ALCASPRING of JST, and DFT calculation has been carried out by Dr. Choudhary Ashu of NIMS.

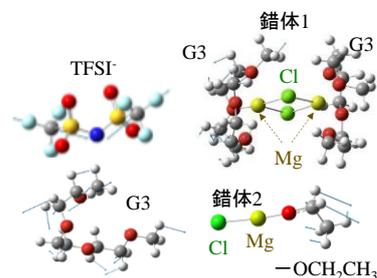


Fig.1 Mg析出溶解時に赤外線吸収が増減する成分(DFT計算)

2116

In-situ インピーダンス法による リチウムイオン二次電池正極の電極構造がインピーダンスに及ぼす影響の解析

○小島 史也¹, 星 芳直¹, 四反田 功^{1,2}, 板垣 昌幸^{1,2} (東京理科大学¹, 東京理科大学総合研究院²)

In-situ EIS to Investigate Effect of Electrode Structure of Positive Electrode of
Lithium-ion Rechargeable Battery on Impedance

○Fumiya Kojima,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda,^{1,2} Masayuki Itagaki^{1,2}
(Tokyo University of Science¹, RIST TUS²)

1. 目的

電気化学インピーダンス法 (EIS) によるリチウムイオン二次電池 (LIB) の解析では、電池内部の状態に起因した電気化学パラメータを非破壊に得ることができる。しかし、LIB のインピーダンス測定は LIB の充放電を停止した平衡状態でおこなわれることが多いため、充放電中の電池内部の状態を反映した電気化学パラメータを得ることは困難である。本研究では、LIB の充放電中のインピーダンスが測定可能な *in-situ* インピーダンス法 (*in-situ* EIS)¹⁾により LIB のインピーダンス測定をおこなった。導電助剤添加率を変化させた正極の内部抵抗と充電状態の関係を明らかにし、正極の電極構造がインピーダンスに及ぼす影響を解析した。

2. 実験

東洋システム社製の三極セルを用いて、Ar 雰囲気グローブボックス内で測定をおこなった。正極は LiCoO₂ (日本化学工業(株))、アセチレンブラック (AB) (デンカ(株)) および PVDF ((株)クレハ) を NMP (富士フイルム 和光純薬(株)) 中で分散させ、ハンドスクリーン印刷により Al 箔に塗布することで作製した。導電助剤である AB は 8~15 wt% の割合で添加した。負極には天然球状グラファイト (パイオトレック(株)) を用いた。参照極は Li 箔 (本城金属(株))、電解液には 1.0 mol dm⁻³-LiPF₆/EC-EMC (3:7) (キシダ化学(株)) を用いた。測定ではポテンショガルバナスタット (SP-50, Bio-Logic) を使い、0.3 C-rate で充放電をおこなった後、電気化学測定システム (HZ-7000, 北斗電工(株)) により充放電中の正極のインピーダンスを測定した。*In-situ* インピーダンス測定では、電流振幅 200 μA、周波数範囲 100 kHz ~ 100 mHz、対数掃引一桁 5 点とした。

3. 結果および考察

Fig.1 に *in-situ* EIS により測定した AB 添加率 10 wt%, 1 C-rate 充電中の LIB の正極のインピーダンスを示す。これらのインピーダンスにおいて、高周波数領域に一つの容量性半円、中間周波数領域から低周波数領域にかけて時定数が近い二つの容量性半円が見られた。最も低周波数側の時定数の大きい容量性半円の直径は充電状態 (State of Charge, SOC) の増加とともに減少したことから、この容量性半円は電荷移動抵抗 R_{ct} に起因する容量性半円であると考えられる¹⁾。次に、正極中に添加する導電助剤の添加率が R_{ct} に及ぼす影響を検討した。 R_{ct} は AB 添加率の異なる正極のインピーダンススペクトルに対して、等価回路によるカーブフィッティングをおこなうことで見積もった。Fig. 2 に SOC に対する R_{ct}^* (正極の活物質 1 g あたりの電荷移動抵抗) を示す。充電および放電における各 SOC に対する R_{ct}^* から、 R_{ct}^* は 10 wt% < 15 wt% < 8 wt% となった。これは、AB 添加率 10 wt% では電極内に効率的な導電パスが形成されたため、 R_{ct}^* が最も小さな値を示したと考えられる。また、AB 添加率 15 wt% では添加剤の凝集により電解質と活物質との間の Li イオンの輸送が阻害されたため、 R_{ct}^* は最も大きな値を示したことが示唆される。

参考文献

(1) M. Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, I. Shitanda, *J. Electroanal. Chem.*, **737**, 78–84 (2015).

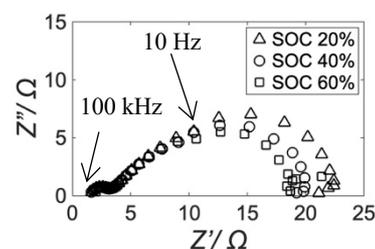


Fig. 1 *In-situ* EIS により測定した AB 添加率 10 wt%, 1 C-rate 充電中の LIB の正極のインピーダンス。

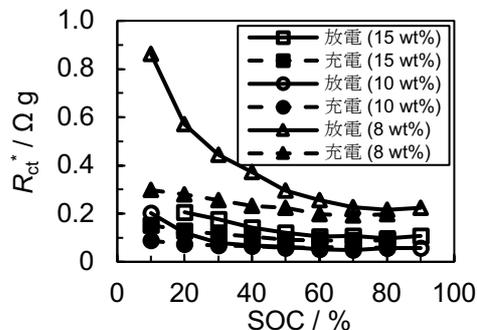


Fig. 2 SOC に対する各導電助剤添加率における正極の R_{ct}^* 。

2117

In-situ インピーダンス法を用いたリチウムイオン二次電池の電気化学特性に対する正極活物質粒径の影響

○大本 慎也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)

Effect of Particle Size of Cathode Active Material on Electrochemical Properties of Lithium-ion Battery Investigated by *In-situ* EIS

Shinya Omoto,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda,^{1,2} and Masayuki Itagaki^{1,2}
(Tokyo University of Science¹, RIST TUS²)

1. 目的

リチウムイオン二次電池(LIB)は高出力、高容量の観点から携帯端末のバッテリーをはじめとして電気自動車などの電源として搭載されている。電気化学インピーダンス法(EIS)は非破壊に電池の内部状態を分析できるため、LIBの研究に適用されている。その多くはLIBの充放電をいったん停止し、平衡状態においてインピーダンス測定がおこなわれている。しかし、さらなるLIBの性能向上のためには、充放電中の電池の内部挙動を明らかにすることが重要である¹⁾。本研究では正極活物質の粒径に着目し、*in-situ* インピーダンス法²⁾により充放電中におけるLIBの正極のインピーダンスに対する粒径依存性を検討した。

2. 実験

正極活物質には粒径 5 μm , 10 μm , 20 μm の LiCoO₂ を使用し、導電助剤 AB, 結着材 PVDF を Al 集電体上にハンドスクリーン印刷することで正極を作製した。LiCoO₂ の容量密度から作製した正極の理論容量の算出法を決定し、算出した理論容量の値を 1C-rate と定義した。負極は集電体に銅箔, 活物質として天然球状グラファイトを用いた電極を用いた。参照極には金属リチウム箔, 電解液には LiPF₆ を含む EC/EMC(体積比 3 : 7)の混合溶液を用いた。測定には東洋システム社製三極セルを使用した。ポテンショガルバノスタット(sp-50, Bio-Logic)を用いて充放電試験後、*in-situ* インピーダンス法により 1C-rate 充放電中における正極のインピーダンスを測定した。周波数範囲は 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)を用い、3種類の粒径の異なる正極のインピーダンスの測定結果を比較した。

3. 結果および考察

0.3C-rate 充放電試験後に 1C-rate 充放電中において各粒径の LiCoO₂ により作製した正極のインピーダンススペクトルを測定した。Fig. 1 に各粒径のインピーダンススペクトルに対して等価回路によるカーブフィッティングから見積もられた電荷移動抵抗 R_{ct} と SOC の関係を示す。各粒径において R_{ct} の値は SOC の増加とともに減少したことから、 R_{ct} に対する SOC 依存が確認された。SOC に対する各粒径の正極の R_{ct} の値を比較すると、粒径によらず充電時よりも放電時の R_{ct} の値が大きくなり、ヒステリシスカーブが見られた。これは R_{ct} が充電および放電における電流の方向に依存して変化することを示唆している。また、充放電中の粒径 5 μm [Fig. 1(a)], 10 μm [Fig. 1(b)], 20 μm [Fig. 1(c)]における R_{ct} の値は、粒径が小さくなるにつれて R_{ct} の値も小さくなった。これは、正極活物質の粒径の減少にともなう反応表面積の増大や Li イオンの固相内拡散距離に対する粒径の影響が考えられる。

参考文献

- 1) D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2882 (1995).
- 2) M. Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, I. Shitanda, *J. Electroanal. Chem.*, **737**, 78 (2015).

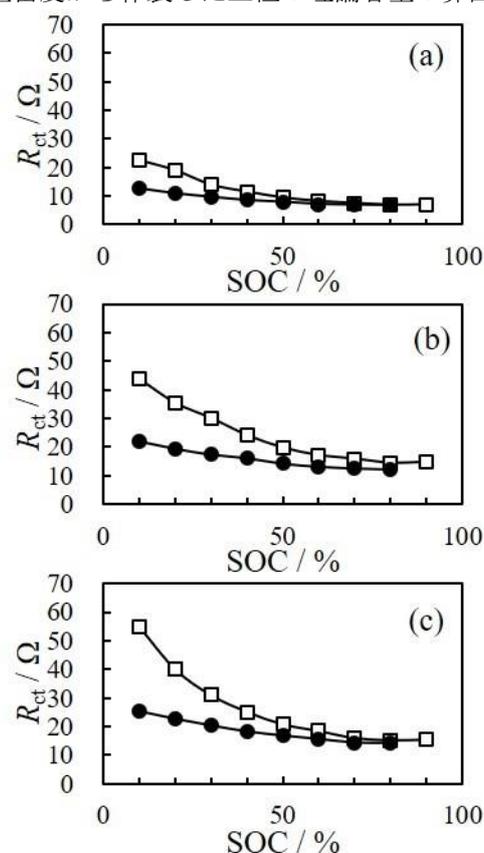


Fig. 1 SOC に対する LiCoO₂ の粒径(a) 5 μm , (b) 10 μm , (c) 20 μm における正極の R_{ct} の変化 (● : 充電時, □ : 放電時).

異種活物質混合電極を利用した局部電池反応の可視化

○鈴木 陸矢, 有吉 欽吾 (阪市大院工)

Observation of Local Cell Reaction in Blended Electrode of $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}]\text{O}_4$ - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$
Rikuya Suzuki and Kingo Ariyoshi (Osaka City Univ.)

1. 目的

インサレーション電極に数十～数百 μm の厚みを持たせた場合には、高電流密度で充放電した際に電極内で電流・電位分布が生じるため、活物質粒子の充電状態にも大きな差が生じる。このような状況では、活物質の電極電位が充電状態によって変化する場合には、電極内部の活物質間に電位差が生じるため、局部電池反応が起こることが予想される。このような局部電池反応は、電極内部の活物質粒子の充電状態を均一化するのに重要な役割を果たすことが期待される。

本研究では、作動電位の異なる二種類の活物質 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}]\text{O}_4$ (LAMO) と $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (LiNiMO) を混合した混合電極における開回路電位の時間変化から電極内局部電池反応の可視化について検討した。

2. 実験

LAMO-LiNiMO 混合電極は各材料を 1:1 の重量比で混合し、厚さを約 100 μm にしたものを用いた。また局部電池反応に起因する電位変化は、混合電極を用いたセルを 7.5 mA cm^{-2} で所定の容量まで定電流放電を行った後に開回路状態でその電位の時間変化を測定することでを行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に LAMO-LiNiMO 混合電極について異なる電流値で放電試験を行った結果を示す。放電曲線は LiNiMO と LAMO の反応電位である 5 V と 4 V 領域にそれぞれ電位平坦部が現れた。

Fig. 2 に混合電極の放電とそれに続く開回路状態における電位の時間変化を示す。放電休止後においては、初期に LAMO の作動電位に対応する 4 V の電位平坦部があらわれ、その後、LiNiMO の作動電位である 4.75 V に到達した。この電位変化は、混合電極に含まれる LAMO と LiNiMO との間で局部電池反応が起こり、LAMO が充電、LiNiMO が放電されたためであると考えられる。

LAMO の放電容量 (Q_{LAMO}) に対して、局部電池反応に要する時間 (緩和時間) の対数をプロットしたところ (Fig. 3)、両者の間には線形関係 $Q_{\text{LAMO}} = a \ln(t_{\text{Relax}}) + b$ がみられた。ここで a および b はフィッティングに用いた係数である。これら係数は厚みの異なる電極で試験した場合に顕著に変化した。

発表では、これらの結果をもとに電極内局部電池反応について考察するとともに、レート特性との関係についても議論する。

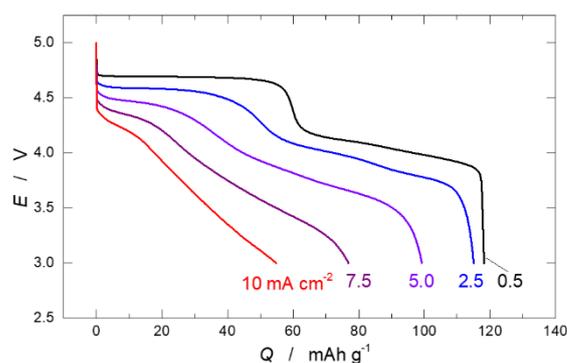


Fig. 1 Discharge curves of LAMO-LiNiMO blended electrodes operated at a rate of 0.5, 2.5, 5.0, 7.5, and 10 mA cm^{-2} .

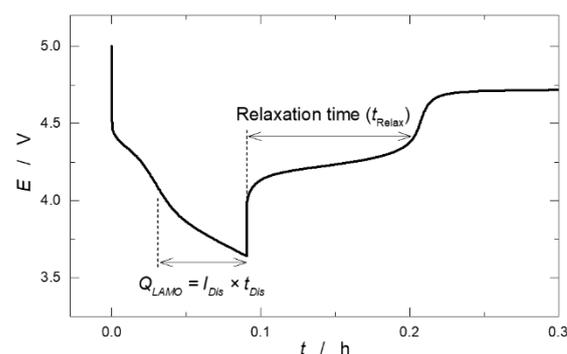


Fig. 2 The time course of electrode potential of LAMO-LiNiMO blended electrode. The electrode was discharged at 7.5 mA cm^{-2} and then at open-circuit.

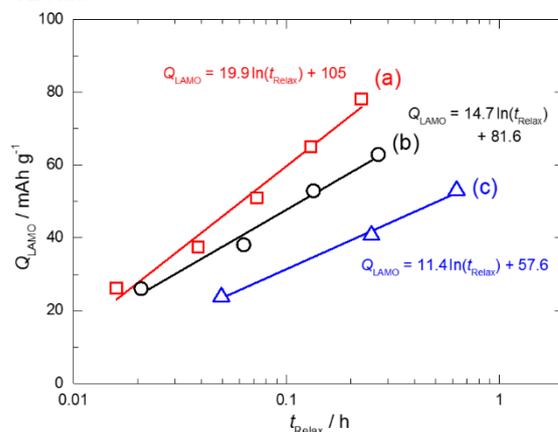


Fig. 3 The relationship between LAMO discharge capacity and relaxation time. Electrodes thickness were (a) 46 μm , (b) 96 μm , and (c) 229 μm , respectively.

S 6. 電池の新しい展開

解析 鉛蓄電池（一般講演17）

座長:知久 昌信(大阪府立大学)

2019年9月6日(金) 15:00 ~ 16:00 |会場 (N-11)

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。

[2I19] 蓄電池等-平行平板電極間の非破壊リアルタイム電流密度分布イメージング

○松田 聖樹¹、鈴木 章吾¹、藪本 海¹、田口 龍一¹、坂倉 涼太¹、美馬 勇輝^{3,4}、木村 憲明^{3,4}、木村 建次郎^{2,4} (1. 神戸大学理学研究科、2. 神戸大学数理データサイエンスセンター、3. Integral Geometry Science、4. NEDO)

15:00 ~ 15:15

[2I20] Impact of Calendar Degradation on the Performance of Li-ion Cells during charge-discharge cycling at -5 °C

○メンドサ オマール¹、細野 英司²、朝倉 大輔²、松田 弘文²、白仁田 沙代子³、梅田 実³、曾根 理嗣¹ (1. 宇宙航空研究開発機構、2. 産業技術総合研究所、3. 長岡技術科学大学)

15:15 ~ 15:30

[2I21] 80°C保管した Ni系18650型リチウムイオン二次電池の dQ/dV-V曲線解析

○杜 雅婷¹、藤田 耕補¹、白仁田 沙代子¹、曾根 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)

15:30 ~ 15:45

[2I22] 正極集電体に樹脂分散黒鉛シートを利用した鉛蓄電池の内部インピーダンス評価

○羽野 祐太¹、岡野 寛¹、井上 崇²、細川 敏弘²、武田 章義²、岩井 太一³、藪塚 武史³、高井 茂臣³、八尾 健³ (1. 香川高等専門学校、2. 東洋炭素(株)、3. 京都大学)

15:45 ~ 16:00

2119

蓄電池等-平行平板電極間の非破壊リアルタイム電流密度分布イメージング

○松田聖樹¹, 鈴木章吾¹, 藪本海¹, 田口龍一¹, 坂倉涼太¹, 美馬勇輝^{3,4}, 木村憲明^{3,4}, 木村建次郎^{2,4}
(神戸大学理学研究科¹, 神戸大学数理データサイエンスセンター², Integral Geometry Science³, NEDO⁴)

Nondestructive real-time distribution imaging for current density between parallel plate electrodes (e.g. battery).
Seiju MATSUDA,¹ Shogo SUZUKI,¹ Kai YABUMOTO,¹ Ryuichi TAGUCHI,¹ Ryota SAKAKURA,¹ Yuki MIMA,^{3,4}
Noriaki KIMURA,^{3,4} Kenjiro KIMURA,^{2,4} (Kobe Univ. Graduate School of Science,¹ Kobe Univ. Center for
Mathematical and Data Science,² Integral Geometry Science,³ NEDO,⁴)

1. 目的

セル内部における反応分布は、時間と共にダイナミックに変化する。我々の研究グループでは、セル動作中にセル外部に漏洩する磁場を、マルチアレイ磁気センサにて計測し、これを境界条件として磁場に関する逆問題を解き、平行平板セル内部の電流に起因する磁場分布、若しくは電流密度分布をリアルタイム非破壊映像化する技術開発を進めてきた¹。本発表では、電解液に満たされた平行平板間に電析によって析出した金属が正負極間を電氣的に短絡する様子をその場観察した結果について報告する。

2. 実験

125×93 mm の銅板 2 枚を 1 mm の距離にて対向させた平行平板間に、1 M の硫酸銅水溶液を電解液として満たし(図 1(a),(b))、引き出しタブから 80 mA の電流を印加した。この時、陰極では銅イオンが還元され、印可した電流に伴い極板間に短絡が生成される。電極内部を流れる電流に起因し電極外部に漏洩する磁場を、磁気検出限界 2 pT/√Hz (at 100 Hz) の超高感度磁気センサを 24×15 ch マルチアレイした 2 次元磁気センサモジュールにて計測し、磁場に関する逆解析理論²を適応することで平行平板内を流れる電流に対応した磁場分布を映像化した。ただし地磁気等の影響を低減させる為、印可する電流は 160 mAp-p, 10 Hz にて変調し、これに同期した交流磁場のみを検出する。測定範囲は 240×150 mm、測定時間は 0.5 sec/frame、磁気検出方向は画像横方向とした。

3. 結果

セルの経時変化測定結果を図 1(c)に示す。図中の t はそれぞれ電流印加時からの経過時間(sec)である。t=1 では見られなかった短絡が、t=5 から画像内にて強いコントラストとして検出され、t=86 で 2 つ目の短絡が発生するが、その後、t=305 では消失する等、電流密度分布のダイナミックな変化が見て取れる。

- (1) 松田聖樹, 田口龍一, 鈴木章吾, 美馬勇輝, 木村憲明, 木村建次郎. pT スケール高感度磁気センサ 2 次元アレイの開発と蓄電池内部電流密度分布の非破壊リアルタイム計測. 電気化学会第 86 回大会, 2019,2P08.
(2) 木村建次郎, 美馬勇輝, 大藪範昭, 稲男健, 木村憲明. 高感度磁気抵抗効果素子による磁場の計測と電磁場再構成法を用いた高分解能コンクリート内部鉄筋検査技術に関する研究. Journal of JSNDI Vol.62, No.10, pp.527-528

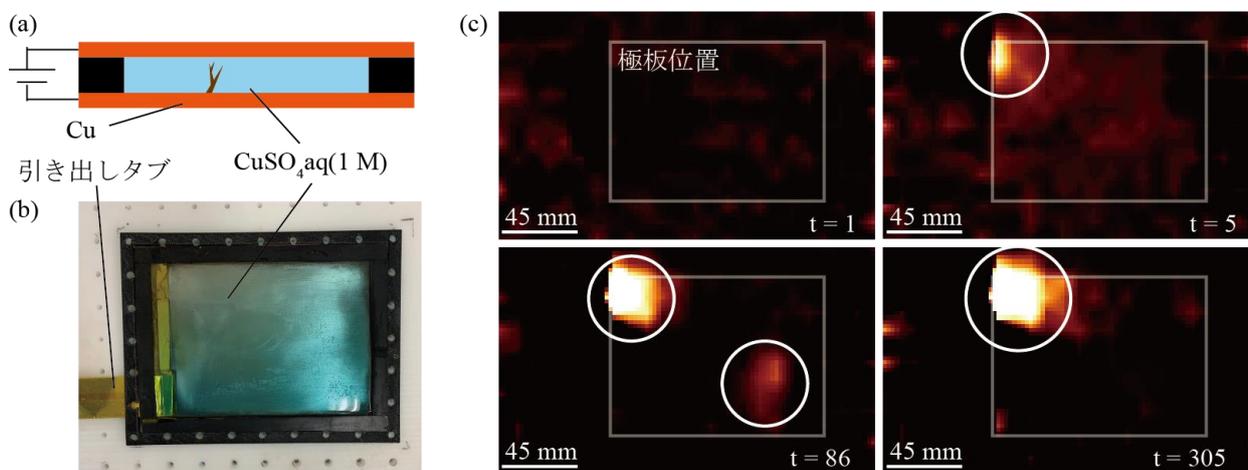


図 1(a)サンプル構造図., (b)サンプル光学写真., (c)各時刻における磁場分布.

2120

Impact of Calendar Degradation on the Performance of Li-ion cells during charge-discharge cycling at -5 °C

Omar S. Mendoza-Hernandez,¹ Eiji Hosono,² Daisuke Asakura,² Hirofumi Matsuda,²

Sayoko Shironita,³ Minoru Umeda,³ Yoshitsugu Sone,^{1,4}

(Japan Aerospace Exploration Agency,¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,² Nagaoka University of Technology,³ The Graduate University of Advanced Studies⁴)

1. Objective

Li-ion cells have become the first choice to power a wide range of aerospace and space exploration applications, where high reliability and performance are essential. To ensure a high reliability during the utilization of Li-ion cells, it is important to investigate and congregate more knowledge about the factors that contribute to the degradation of the cells. In order to elucidate the impact of calendar degradation on charge-discharge cycling under low temperature, we evaluated and compared the performance of fresh and calendar degraded LiFePO₄-Graphite Li-ion cells during cycling at -5 °C.

2. Experimental

Commercially available 18650-size LiFePO₄/Graphite Li-ion cells with a rated capacity of 1050 mAh were used in this work. To control the temperature during the tests, the cells were placed inside a climate chamber ETAC FL414P. All electrochemical measurements were carried out using a Solartron 1470E battery tester.

2.1 Calendar degradation

In order to accelerate the calendar degradation of the Li-ion cells, these were charged to 100% state of charge (SoC), and stored for 4 weeks at 60 °C.

2.2 Charge-discharge cycling

Fresh and calendar degraded Li-ion cells were exposed to charge-discharge cycling at -5 °C. The cells followed a CC-CV protocol during charge. The applied current rate was 2C (2100 mA) and 3.6 V was the maximum voltage. Right after the charging process finished, the cells were discharge until 2.0 V following a CC protocol with a discharge rate of 0.2C (210 mA). To assure that the cells were charged under -5 °C, there was a rest time of 1 hour after the discharge process to allow the cell temperature to stabilize.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the discharge curves of the fresh (a) and calendar degraded (b) Li-ion cells after being charged at -5 °C. A relatively good performance is observed in the case of the fresh cell, with a capacity fade of 5% after 20 cycles. However, in the case of the calendar degraded cell, a capacity fade of 25% is observed after 20 cycles. Additionally, a high voltage plateau appeared at the beginning of the discharge profiles, this plateau is related to the stripping process of metallic lithium, which is a consequence of the occurrence of lithium plating during the charge process of a Li-ion cell [1]. The occurrence of lithium plating accelerates the electrolyte reduction, which reduces the amount of cyclable lithium leading to a significant capacity fade. These results show that calendar degradation can compromise the performance and safety of Li-ion cells during charge-discharge cycling at low temperatures.

References

(1) M. Petzl, M. Kasper, M. A. Danzer, *J. Power Sources*. **275**, 799 (2015).

Acknowledgements

This work has been partially supported by the International Joint Research Program for Innovative Energy Technology of the Ministry of Economy, Trade and Industry (METI), Japan.

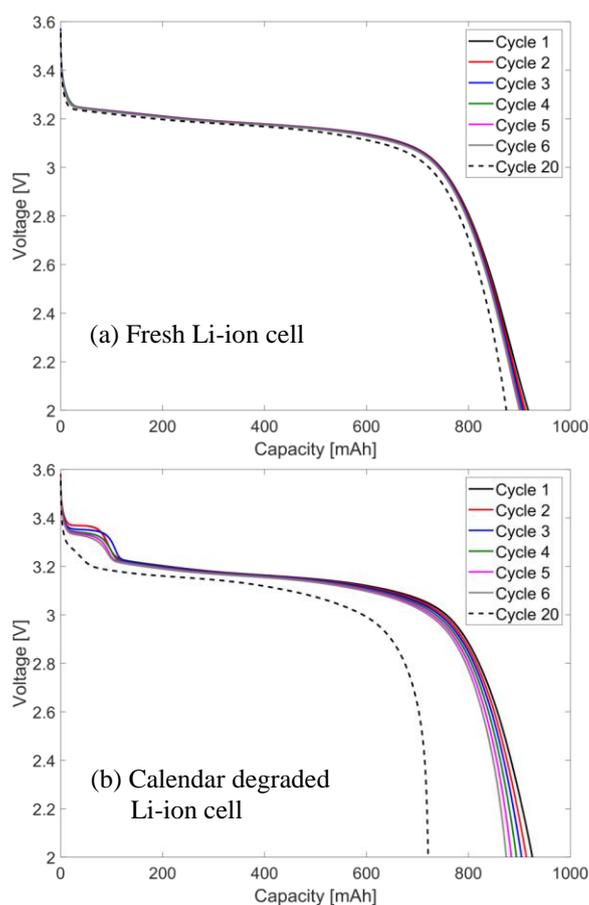


Fig. 1 Discharge curves of the fresh (a) and calendar degraded (b) Li-ion cells after charging at -5 °C.

2121

80°C保管した Ni 系 18650 型リチウムイオン二次電池の dQ/dV - V 曲線解析

○杜雅婷¹, 藤田耕輔¹, 白仁田沙代子¹, 曾根理嗣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)

dQ/dV - V curve analysis of Ni-based 18650 type lithium ion secondary cell stored at 80°C

Yating Du,¹ Kosuke Fujita,¹ Sayoko Shironita,¹ Yoshitsugu Sone,² Eiji Hosono,³ Daisuke Asakura,³ Hirohumi Matsuda,³
 and Minoru Umeda¹ (Nagaoka University of Technology,¹ JAXA,² AIST³)

1. 目的 リチウムイオン二次電池はパソコンや携帯電話等のモバイル機器とする様々な用途で使用されており、低炭素社会を構築するためにその用途は今後もさらに拡大することが予想される。このとき、電池を使用する時の環境温度が室温以外の可能性が考えられ、高温条件下における電池の熱的挙動を知ることが必要である。本研究では市販品 18650 型リチウムイオン二次電池を 80°C で保管した後、25°C に戻し、充放電試験により微分容量 (dQ/dV - V) 曲線を測定することで高温劣化メカニズムの解析を行うことを目的とした。その結果、高温保管後に電池容量が低下することを確認し、 dQ/dV - V 曲線より、電池容量の低下は正極の六方晶構造変化に起因していることが示唆されたので報告する。

2. 実験 本測定で使用した 18650 型リチウムイオン二次電池は正極活物質に LiNiO_2 に置換元素を付加したもの、負極活物質に Graphite を用いた。80°C で保管した Ni 系 18650 型リチウムイオン二次電池を 25°C 環境下で dQ/dV - V 測定を行った。まず、0.05 C、1 サイクル CC 充放電で一回目の dQ/dV - V 測定を行った。次に、25°C で電池を 0.2 C、CC/CV 方式で満充電状態に調整し、80°C で 2 日間保管した後、25°C に戻して下限電圧 2.5 V、0.2 C、CC 方式で完全に放電させ、二回目の dQ/dV - V 測定を行った。同様に、80°C 保管を追加で 3 日 (5 日保管)、4 日 (9 日保管) 行い、 dQ/dV - V 測定を行った。本測定は、バッテリーテストシステム (PFX-2011 及び PFX2021, KIKUSUI) を使用した。

3. 結果および考察 Figure 1 に 25°C における 80°C 高温保管前後のリチウムイオン二次電池 dQ/dV - V 曲線測定時の充放電曲線を示している。グラフより、80°C で 9 日間保管した電池の放電容量は新品電池より、約 89 mAh 低下したことを確認した。Figure 2 に、80°C 保管前の dQ/dV - V 曲線と 80°C で 2 日、5 日、9 日保管した後の dQ/dV - V 曲線をそれぞれ示す。電池の正極材料 (LiNiO_2)¹ と負極材料 (Graphite)² の先行研究結果より、Fig. 2 の曲線のピークをそれぞれ帰属した。Figure 2 で、80°C で保管した電池のピーク D'、ピーク C に著しい変化がみられる。帰属結果により、ピーク D' は充電中における正極の Hexagonal と Monoclinic が共存下でリチウムイオンの脱離に由来し、ピーク C は放電中における正極の Hexagonal 3 と Hexagonal 2 共存下でリチウムイオンの挿入に由来することが分かった。ピーク D' とピーク C の結果から、リチウムイオンが正極の六方晶構造に脱離/挿入が起こりにくくなったため、高温保管後の電池容量が低下したと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は、経済産業省「革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業」の支援を受けて実施されており、関係各位に深く感謝申し上げます。

- (1) W. Li et al., *Solid State Ionics*. **67**, 123-130 (1993).
 (2) M. Umeda et al., *Electrochim. Acta*. **47**, 885-890 (2001).

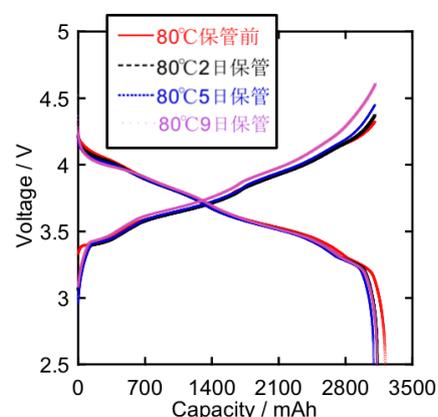


Fig. 1 Charge/discharge curves of 0 day, 2 days, 5 days, 9 days stored at 80°C. (Measured at 25°C).

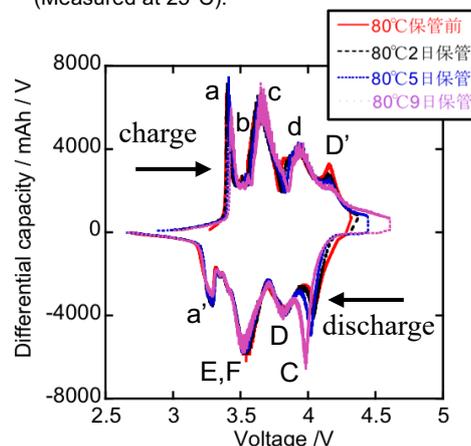


Fig. 2 dQ/dV - V curves of 0, 2, 5, 9 days stored (80°C). (Measured at 25°C).

2122

正極集電体に樹脂分散黒鉛シートを利用した鉛蓄電池の内部インピーダンス評価

○羽野祐太¹, 岡野寛¹, 井上崇², 細川敏弘², 武田章義², 岩井太一³, 藪塚武史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)

Impedance of Lead-Acid Batteries using Cathode Current Collector of the Graphite Sheet contains polypropylene
Yuta Hano,¹ Hiroshi Okano,¹ Takashi Inoue,² Toshihiro Hosokawa,² Akiyoshi Takeda,² Taichi Iwai,³ Takeshi Yabutsuka,³ Shigeomi Takai,³ and Takeshi Yao¹ (NIT Kagawa,¹ Toyo Tanso Co., Ltd.,² Kyoto Univ.³)

1. 目的

鉛蓄電池は、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できない。我々は、正極集電体として鉛の代わりに金や白金を用いることで、局部電池反応による α - PbO_2 の生成を阻害し、完全放電後も再充放電可能であることを報告してきた^{1,2}。また、正極集電体にコスト面で有利な黒鉛シートや、樹脂分散黒鉛シートを使用した鉛蓄電池でも、金や白金と同様に過放電後も再充放電可能であることを報告してきた³⁻⁵。本研究では、我々が提案する過放電に耐性を有する鉛蓄電池の内部インピーダンスを評価した。

2. 実験

市販の二酸化鉛（以下 PbO_2 ，Johnson Matthey製）を自動乳鉢で24時間以上粉碎した後、 PbO_2 :アセチレンブラック（以下AB）:ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFE）を80:15:5 wt%の割合で混合し、正極活物質とした。ABは正極支持体と活物質との間の導電性を向上させるために添加し、PTFEは正極活物質が正極支持体と接着するよう含有させた。正極支持体には樹脂分散黒鉛シートを用いた。黒鉛シートは天然黒鉛を酸処理・熱処理することによって得られる膨張黒鉛を、ロール圧延・シート化したものである。シート化の際、膨張黒鉛にポリプロピレン（以下PP）を5%添加し、100℃で10分間、180℃で10分間熱処理をして樹脂分散黒鉛シートとした。上記活物質と樹脂分散黒鉛シートを圧着し正極とした。負極には鉛プレートを使用し、電解液に35wt%の硫酸を使用しガラスセルにて電池を製作した。電池の挙動安定化のため、 PbO_2 の質量を基に 9 mA g^{-1} で20分放電、 180 mA g^{-1} で30分充電を20回繰り返した。その後、日置電機バッテリーハイテスタ BT3562を用いて、セルのインピーダンスを測定した。

3. 結果および考察

Fig.1に正極集電体として樹脂分散黒鉛シートを使用した鉛蓄電池の充放電波形を示す。放電電圧が0Vとなる深い放電後に48時間静置、その後充電を行うサイクルを、5ヶ月間以上継続して行うことができた。

Table 1に正極集電体として鉛板、黒鉛シート、樹脂分散黒鉛シート、等方性黒鉛を使用した鉛蓄電池のインピーダンス測定の結果を示す。1kHz交流インピーダンス測定の結果、黒鉛シートを正極集電体とする鉛蓄電池は、鉛を正極集電体を使用した場合と比較して内部インピーダンスを1/3程度に抑えられることが確認できた。

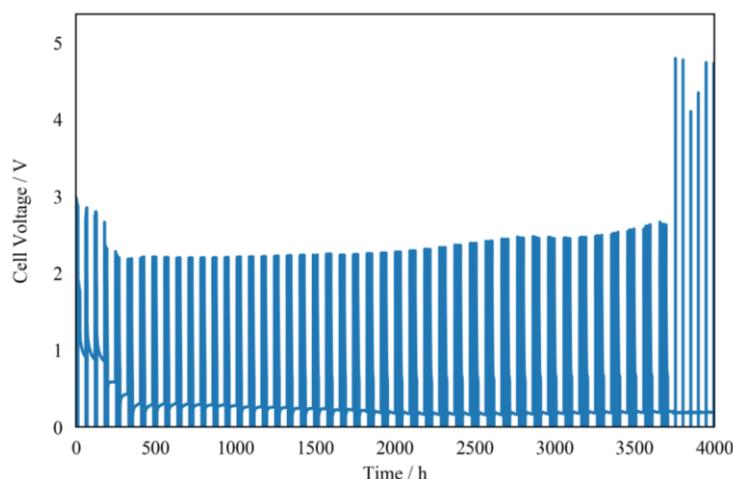


Fig.1 Charge-discharge characteristics of Lead-Acid Batteries using Graphite Sheet with polypropylene as the cathode current collector. One cycle is consist of full discharge to 0V and 48h rest then charge. This type of battery could continue the cycle for more than 5 months.

Table 1 Internal Impedance at Current Collector in Lead-Acid Batteries measured by AC 1kHz method.

Type of Current Collector	Pb Plate	Graphite Sheet	Graphite Sheet with 5% Polypropylene
Internal Impedance (1kHz AC) / Ω	8.880	2.533	1.957

(1) T. Iwai, D. Kitajima, S. Takai, T. Yabutsuka, and T. Yao, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A3087 (2016).

(2) T. Iwai, M. Murakami, S. Takai, T. Yabutsuka, and T. Yao, *J. Alloys and Compounds.* **780**, 85 (2019).

(3) T. Ohkubo, Y. Nakamura, H. Okano, T. Inoue, T. Hosokawa, A. Takeda, T. Iwai, T. Yabutsuka, S. Takai and T. Yao, *ECSJ Fall Meeting*, 1F01-1F02 (2018).

(4) Y. Hano, T. Ohkubo, Y. Nakamura, H. Okano, T. Inoue, T. Hosokawa, A. Takeda, T. Iwai, T. Yabutsuka, S. Takai and T. Yao, *ECSJ Spring Meeting*, 3O03 (2019).

(5) Y. Nakamura, T. Ohkubo, H. Okano, T. Inoue, T. Hosokawa, A. Takeda, T. Iwai, T. Yabutsuka, S. Takai and T. Yao, *235th ECS Meeting*, Z01-2143 (2019).

S 6. 電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

空気極 電極触媒（一般講演18）

座長:湯浅 雅賀(近畿大学)

2019年9月6日(金) 09:00 ~ 10:00 J会場 (N-12)

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。

[2J01] レドックスメディエーター含有空気極を用いたリチウム空気電池の過電圧抑制機構の解析○宗宮 穰¹、林 義哉²、大塚 裕美³、伊藤 仁彦³、久保 佳実³、齋藤 守弘¹（1. 成蹊大学、2. 東京農工大学、3. 物質材料研究機構）

09:00 ~ 09:15

[2J02] 二酸化マンガン/窒素ドーパカーボンを空気極触媒として用いたマグネシウム空気電池の開発○立花 直樹¹、金井 稔²（1. 東京都立産業技術研究センター、2. 東京電業株式会社）

09:15 ~ 09:30

[2J03] Fe/rGO複合材料の作製と鉄/空気二次電池への応用○浅見 健太¹、タン ワイキアン¹、クマール ラジェッシュ¹、河村 剛¹、武藤 浩行¹、松田 厚範¹（1. 豊橋技術科学大学）

09:30 ~ 09:45

[2J04] ナノカーボンを素材とした貴金属を用いない高性能電池触媒の合成○中嶋 直敏¹、西田 仁¹、内村 駿介¹、松田 潤子¹（1. 九州大学）

09:45 ~ 10:00

2J01

レドックスメディエーター含有空気極を用いた リチウム空気電池の過電圧抑制機構の解析

○宗宮 穰^(R)¹, 林 義哉^(D2)², 大塚 裕美³, 伊藤 仁彦³, 久保 佳実³, 齋藤 守弘¹ (成蹊大¹, 東京農工大², 物材研³)

Analysis of the Effect of Redox Mediator (RM)-containing Air Electrodes on Suppression of Charge Overpotential for Lithium-Air Battery

Minoru Sohmiya,¹ Yoshiya Hayashi,² Hiromi Otsuka,³ Kimihiko Ito,³ Yoshimi Kubo,³ and Morihito Saito¹
(Seikei Univ.,¹ Tokyo Univ. Agriculture&Technol.,² NIMS³)

1. 目的

リチウム空気電池(LAB)は、大きな理論エネルギー密度(3505 Wh kg⁻¹)を有することから、次世代電池として期待されている。実用化に向けての課題として、放電時に空気極(正極)に生成する Li₂O₂ が充電時に分解されにくく、過電圧を上昇させ、放充電サイクル特性を低下させることが挙げられる。これを解決するため、空気極触媒の開発や、I⁻や Br⁻などのレドックスメディエーター(RM)の電解液への添加が検討されている¹。RMは充電時に空気極で酸化され、逐次的に Li₂O₂ と反応することで、その分解反応を促進する。しかしながら、RMの低溶解性のため添加量に制限があること、Li 金属負極近傍へ拡散した RM 酸化体が Li 金属負極と直接反応し放電効率を低下させること(シャトル効果)などの問題が残る。

我々はこれまで RM の機能向上を目指し、溶媒と作動温度の効果を調査してきた。低粘性溶媒との混合および作動温度の上昇による電解液の粘性の低下により、電解液中の RM の拡散性が向上し RM としての機能を向上させる一方、シャトル効果および溶媒劣化を促進することがわかった。そこで、空気極近傍のみに RM を高濃度で存在させることで、RM 機能を活かしかつシャトル効果を抑制することを期待し、RM として LiBr を用いて、炭素微粒子と直接混練・塗布した空気極を調製し²、その効果と反応機構を検証・調査した。

2. 実験

ケッチェンブラック(KB)および LiBr を乳鉢でよく混ぜた後、PVdF および NMP を加え、混練機にて攪拌しスラリーを調製した。これをカーボン紙に塗布した後、乾燥し、空気極(正極)とした(正極一枚につき LiBr 40 μmol を含む)。LAB セルは、調製した正極、電解液(0.2 M LiTFSI/G2 溶液)、および負極として Li 金属箔を用いて作製し、放充電試験は酸素でページした後、30 °C、電圧範囲 2.0-4.5 V、印加電流 0.2 mA cm⁻²、最大電気量 0.5 mAh cm⁻² の条件で行った。また、比較のため、KB のみを正極に塗布し、LiTFSI-G2 溶液または LiBr を溶解した LiTFSI/G2 溶液 (LiBr 50 mM、含有量 40 μmol)を電解液としたセルについても放充電試験を行った。

3. 結果および考察

LiBr-LiTFSI/G2 溶液を電解液とした場合、放電曲線に変曲点が見られ、かつサイクルごとに充電過電圧の上昇がみられた。これは Br⁻の酸化体 Br₃⁻が Li 金属負極と直接反応した影響(シャトル効果)と示唆される。一方、同量の LiBr を空気極に直接混練した場合には、放電曲線に変曲点は見られず、またサイクルごとの充電過電圧の上昇も抑制された。加えて、放電サイクルの寿命が 50%程度延伸された(Fig. 1)。これは、溶解度の低い RM を空気極へ直接固定することで、RM 酸化体の Li 金属極までの拡散を抑制し、空気極近傍に高濃度で RM を局在化することができたためであると考えられる。

・ **謝辞**：本研究は、JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の助成を受けて実施されました。関係者各位に深く感謝いたします。

・ **参考文献**：(1) H. D. Lim, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 3926 (2014). (2) 特願 2019-44897 (2019年3月12日)。

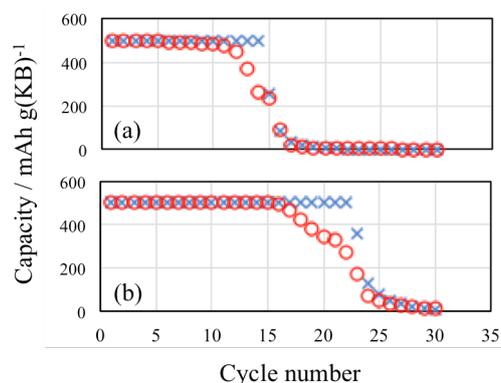


Fig. 1. Charge (○)/discharge (×) cycle performances of LAB cells; (a) Li | 0.2 M LiTFSI + 40 μmol LiBr/G2 | KB and (b) Li | 0.2 M LiTFSI/G2 | KB + 40 μmol LiBr.

2J02

二酸化マンガ/窒素ドーブカーボンを空気極触媒として用いた マグネシウム空気電池の開発

○立花 直樹¹, 金井 稔² (東京都立産業技術研究センター¹, 東京電業株式会社²)

MnO₂/nitrogen-doped carbon as an air cathode catalyst in Mg-air battery

Naoki Tachibana,¹ and Minoru Kanai²

(Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute,¹ Tokyo Dengyo Engineering Co., Ltd.²)

1. 目的

Mg 空気電池は理論エネルギー密度が極めて大きいので、小型かつ高容量の非常用電池として注目され、また、自動車・ポータブルデバイス等の電源としての応用が期待されている。しかし、空気極において進行する酸素還元反応の過電圧が大きい。近年、窒素ドーブカーボン (NC) はコストに優れ、かつ高い酸素還元活性を示すことから、盛んに研究が進められているが、NC 上では完全な四電子還元反応は進行せずに、反応生成物として水酸化物イオンだけでなく、一部、過酸化水素イオンを生成していると考えられる⁽¹⁾。本研究では、過酸化水素分解活性の高い MnO₂ を NC に添加した MnO₂/NC コンポジット触媒をマグネシウム空気電池における空気極用触媒として使用し、電池特性の向上を図った。

2. 実験

NC の合成フローチャートを Fig. 1 に示す。70%硝酸で酸処理 (60°C, 5時間) を予め施したカーボンブラック (EC600JD, ライオン) 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°Cで4時間保持して縮重合過程を経てカーボンナイトライド (C₃N₄) をカーボンブラック表面に生成させ、続けて 1000°C, 4時間、熱処理を行って、C₃N₄ を完全に分解させて NC を得た⁽¹⁾。これに市販の MnO₂ (高純度化学) を添加し、得られた MnO₂/NC コンポジットを触媒層、市販のアセチレンブラック (HS-100, 電気化学工業) をガス拡散層として、これらの二層および Ni 集電体をホットプレスしてガス拡散電極を得た。このガス拡散電極を正極 (空気極), Mg 合金 (Al: 6%, Zn: 1%) を負極, 23%NaCl 水溶液を電解液に用いた Mg 空気電池セルを作製した。

3. 結果および考察

Fig. 2 に作製した Mg 空気電池セルの電流密度-電圧特性および電流密度-出力特性を示す。MnO₂/NC コンポジットを空気極触媒として用いたセルは MnO₂/C を触媒として用いたセルと比較して過電圧が小さくなり、最大出力が大きく向上した。NC のみを触媒として用いたセルはカーボンのみを用いたセルと比較して小さな過電圧を示し、それに伴って高い出力を示すが⁽²⁾、この MnO₂/NC コンポジットを触媒として用いたセルはさらに低い過電圧およびより優れた出力特性を示した。このセル特性の向上は NC 上で生成した過酸化水素イオンを添加した MnO₂ が速やかに接触分解しているためであると推測される。

(1) N. Tachibana, S. Ikeda, Y. Yukawa, and M. Kawaguchi, *Carbon*, **115**, 515 (2017).

(2) 立花直樹、金井稔：日本化学会第 99 春期年会要旨集 3D5-18、2019 年 3 月。

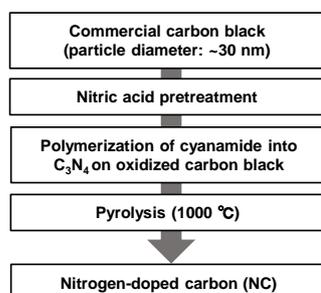


Fig. 1. Process flowchart for synthesis of nitrogen-doped carbon applied thermal treatment technique.

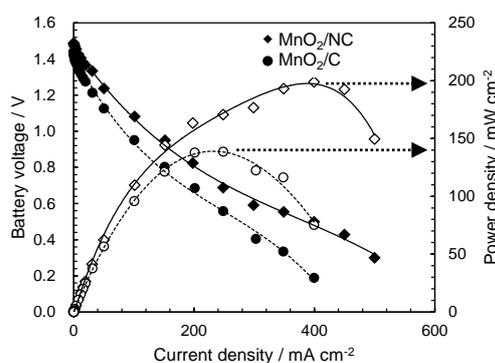


Fig. 2. Mg-air battery polarization and power density plots.

2J03

Fe/rGO 複合材料の作製と鉄/空気電池への応用

○浅見 健太, Tan Wai Kian, Kumar Rajesh, 河村 剛, 武藤 浩行, 松田 厚範
(豊橋技術科学大学)

Fabrication of Fe-embedded-rGO composite for Fe-air battery application

Kenta Asami, Wai Kian Tan, Rajesh Kumar, Go Kawamura, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda
(Toyohashi University of Technology)

1. 目的

金属/空気電池は、負極活物質に金属、正極活物質に空気中の酸素を用いる電池である。電池内部に正極活物質の充填が不要であり、高エネルギー密度、小型、軽量化が可能であることから大規模エネルギー貯蔵への応用が期待されている。負極活物質に鉄を用いた鉄/空気電池では、鉄が資源的に豊富かつ安価であり、充放電中にデンドライトを形成しないというメリットがある。一方で、鉄負極において鉄の電子伝導性が低いため放電速度が低い、不働態膜の形成によって放電容量が低下するといった問題がある。

当研究室ではこれまでに、静電吸着法により作製した酸化鉄担持カーボンペーパーを負極として用いることで非常に高い放電容量を有する電極の作製に成功した^[1]。しかし、充放電中の酸化鉄粒子の剥離によりサイクル安定性に問題が生じている。本研究では、より高い放電速度および優れたサイクル安定性を有する負極活物質の開発を目的に、高い電子伝導性を有する還元型酸化グラフェン (rGO) に鉄 (Fe) を担持させた Fe/rGO 複合材料を作製し、評価を行った。

2. 実験

rGO は化学酸化法により作製した酸化グラフェン(GO)をマイクロ波照射によって剥離、還元することで作製した^[2]。作製した rGO と FeCl₃ をエタノール中で攪拌、乾燥させることで前駆体を調製した。得られた前駆体を窒素雰囲気下で熱処理することで Fe/rGO 複合材料を作製した。

NMP を溶媒とし、Fe/rGO 複合材料、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調製し、これをニッケルフォームに塗布し、12 時間乾燥させることで電極を作製した。3 電極法による充放電試験によって負極の特性評価を行った。3 電極法では、電解液には 0.01M の Na₂S を添加した 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、充電および放電はそれぞれ 10 mA cm⁻², 1 mA cm⁻² とし充電容量を 1000 mAh g⁻¹、放電のカットオフ電圧を -0.4 V とした。

3. 結果および考察

SEM 観察および XDR 測定より Fe/rGO 複合材料の rGO のシート内に Fe ナノ粒子が埋め込まれている構造を確認した。これにより、電子伝導性の確保、鉄の凝集の防止が期待できる。

Fig.1 に 3 電極法により測定した Fe/rGO 負極の充放電曲線を示す。Fig.1 より放電曲線において、-0.9、-0.75 および -0.66V において鉄の 0 価から 2 価、2 価から 3 価の酸化に起因する放電プラトーを確認した。また、放電容量は 1 サイクル目から 50 サイクル目にかけて大きく増加しており、これは鉄粒子の形成によるものであると考える。特に、50 サイクル目においては 188 mAh g⁻¹(Fe) と高い放電容量を示しており、サイクル特性に関しても良好であることから鉄/空気電池の負極としての応用が可能であると考えられる。

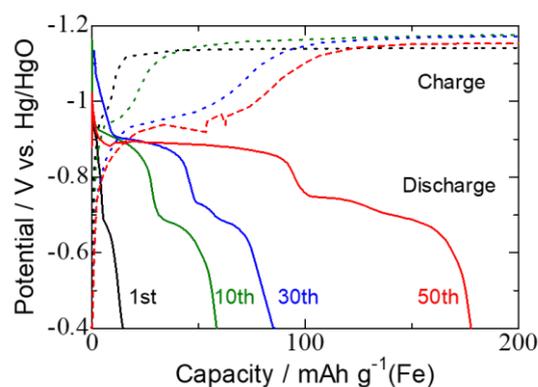


Fig.1 Charge-Discharge curves of Fe/rGO electrode.
(Counter: Pt, Reference: Hg/HgO, in 8M KOH with 0.01M Na₂S.
Charge, Discharge = 10, 1 mA, Charge capacity 1000 mAh g⁻¹)

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] Wai Kian Tan, Kenta Asami, Yasutaka Maeda, Kazushi Hayashi, Go Kawamura, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda, *Applied Surface Science* 486, (2019) 257-264.

[2] Rajesh Kumar, Rajesh K. Singh, Andrei V. Aliferdov and Stanislav A. Moshkalev, *Electrochimica Acta* 281, (2018)78-87.

2J04

ナノカーบอนを素材とした貴金属を用いない高性能電池触媒の合成

西田 仁¹, 内村俊介², 松田潤子³, 中嶋 直敏¹
 (九大 i2CNER¹, 九大院工², 九大水素エネルギー国際研究センター³)

Synthesis of a Nanocarbon-based non-precious metal electrocatalyst with high performance
 Jin Nishida,¹ Shunsuke Uchimura,² Junko Matsuda,³ and Naotoshi Nakashima¹ (Kyushu Univ.)

1. 目的

燃料電池触媒としては Pt, 水分解触媒としては、Pt とイリジウム (Ir) が実用化されている。しかし、Pt や Ir は、非常に高価であり、埋蔵量も限られている。従って、高価な Pt や Ir を使わない電池触媒開発が重要である¹。従って、地球に豊富な元素から成る非貴金属触媒のデザイン、合成が強く望まれている。これに対して、我々は、タロシアニン鉄(II)/CNT 触媒^{2, 3}、並びに CNT/Ni-Co 型スピネル酸化物触媒⁴に関する研究を報告してきた。近年、Li イオン電池の普及に伴い、原料の1つであるコバルトの価格が急上昇している。これを踏まえ、ここでは、安価な Ni, 鉄を素材としたカーボンナノチューブ(CNT)/Ni-Fe 逆スピネル酸化物触媒の合成を行い、その ORR, および OER 特性を評価した。

2. 実験

CNT/Ni-Fe 逆スピネル酸化物触媒は、CNT/Ni-Co 型スピネル酸化物触媒⁴と類似の方法で合成した。

3. 結果および考察

Fig.1 に合成した CNT/Ni-Fe 酸化物触媒の TEM 像を示す。これより、CNT と共に粒径が数 nm の金属酸化物が存在していることが確認された。

合成された CNT/Ni-Fe の電気化学触媒活性を評価するため、OER、ORR 測定を行った。結果を Fig. 2 に示す。OER (Fig. 2a) において、10mA/cm²での電位は 1.54V であった。この値は、これまでに報告している CNT/Ni-Co で得られている 1.54V や IrO₂/C の 1.53V と同程度であり、高い活性を示すことが分かった。一方で、ORR (Fig. 2b) における half-wave potential は 0.676V であり、CNT/Ni-Co の 0.811V には及ばない結果であった。

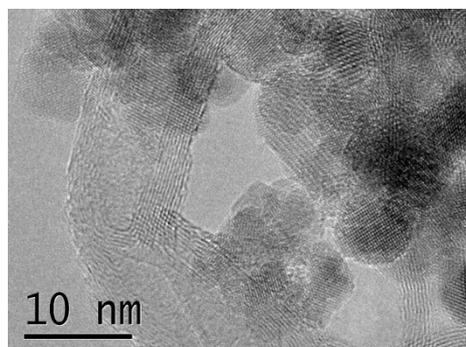


Fig.1. TEM image of CNT/NiFe₂O₄.

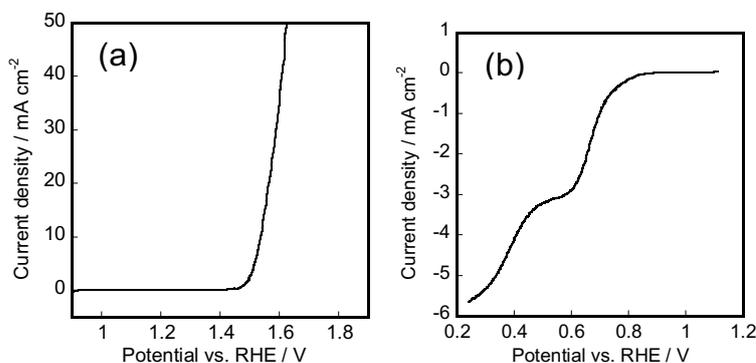


Fig. 2. (a) OER and (b) ORR polarization curves of CNT/NiFe₂O₄.

文献

- (1) N. Nakashima (Editor), "Nanocarbons for Energy Conversion-Supramolecular Approach", Springer, **2018**, pp. 1-564.
- (2) J. Yang, J. Tao, T. Isomura, H. Yanagi, I. Moriguchi, N. Nakashima, *Carbon*, **2019**, *145*, 565-571.
- (3) J. Yang, F. Toshimitsu, T. Fujigaya, N. Nakashima, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 1184-1191
- (4) J. Yang, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, art.no.45384.

S 6. 電池の新しい展開

空気極 電極触媒 (一般講演19)

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)

2019年9月6日(金) 10:00 ~ 11:00 J会場 (N-12)

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。

[2J05] 金属-空気二次電池用の Ni含有バナジン酸塩ガラス空気極触媒の開発○杉本 亮弥¹、宮本 孟¹、櫻木 貴久²、増田 彩花¹、湯浅 雅賀²、西田 哲明²、岡 伸人² (1. 近畿大学 大学院、2. 近畿大学)

10:00 ~ 10:15

[2J06] メカノケミカル法により合成したナノカーボンの酸素還元発生特性田中 未有¹、清水 雅代¹、○湯浅 雅賀¹ (1. 近畿大学)

10:15 ~ 10:30

[2J07] 高アルカリ電解液中における酸素発生・酸素還元用炭素導電材料の酸化消耗に対するナノ構造依存性○佐藤 優樹¹、Kowalski Damian¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学)

10:30 ~ 10:45

[2J08] 修飾電解二酸化マンガンの OER/ORRバイファンクショナル特性○藤本 航太郎^{1,3}、上田 祐司¹、中山 雅晴^{1,2}、藤井 康浩³ (1. 山口大学大学院、2. ブルーエネルギーセンター、3. 東ソー株式会社)

10:45 ~ 11:00

2J05

金属空気二次電池用の Ni 含有バナジン酸塩ガラス空気極触媒の開発

○杉本亮弥, 宮本 孟, 櫻木貴久, 増田彩花, 湯浅雅賀, 西田哲明, 岡 伸人 (近畿大学)

Development of air-electrode catalyst using Ni-containing vanadate glass for rechargeable metal-air battery

Ryoya Sugimoto, Hajime Miyamoto, Takahisa Sakuragi, Sayaka Masuda, Masayoshi Yuasa, Tetsuaki Nishida, and Nobuto Oka (Kindai Univ.)

1. 目的

金属-空気電池では大気中の酸素を正極活物質として用いるため、高いエネルギー密度を有する。金属-空気電池を二次電池として使用するためには、空気極上で放電（酸素還元）・充電（酸素発生）を担う二元機能空気極触媒が有効となる。そこで本研究では、 V_2O_5 を主成分とする導電性バナジン酸塩ガラスに着目し、貴金属および希少金属フリーの空気極触媒材料を開発した¹。本研究では、Ni を添加したバナジン酸塩ガラスを二元機能空気極触媒とする空気電池を開発し、詳細な評価試験を行った。

2. 実験

試薬特級の $BaCO_3$ 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 V_2O_5 の必要量を混合し、 Al_2O_3 磁性るつばに入れて $1100^\circ C$ で 2 時間溶融した。その後、これを室温まで急冷（空冷）することにより均質なガラス材料を得た。さらにガラス骨格のゆがみを小さくする目的で $450^\circ C$ で 30~300 分間の熱処理を施した。これら導電性バナジン酸塩ガラスを用いて空気極を作製し、参照極に Hg/HgO 、対極に Pt メッシュ、電解液として 8 M-KOH 水溶液を用いて電気化学セルを組み、酸素還元能および酸素発生能を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 30 分熱処理した $20BaO \cdot 5Fe_2O_3 \cdot 5NiO \cdot 70V_2O_5$ ガラス (▲) および $20BaO \cdot 10Fe_2O_3 \cdot 70V_2O_5$ ガラス (△) を用いた空気極の酸素還元・酸素発生プロファイルを示す。Fig. 1 に示すように、5 mol% の Ni を添加することで、酸素発生能が大幅に向上することが分かった。とりわけ、30 分熱処理した触媒材料が、空気極としての性能が最も高いことが明らかになった。これは、熱処理することでガラス骨格の歪みが緩和することにより、酸素分子を吸着しやすくなると考えられる。これらの結果は、従来報告されてきたペロブスカイト型酸化物触媒 ($LaNiO_3$ など²) を上回るものであった。

- (1) 宮本孟, 湯浅雅賀, 西田哲明, 岡伸人, 第 55 回化学関連支部合同九州大会 (2018).
- (2) M. Yuasa, M. Nishida, T. Kida, N. Yamazoe, K. Shimano, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) A605–A610.

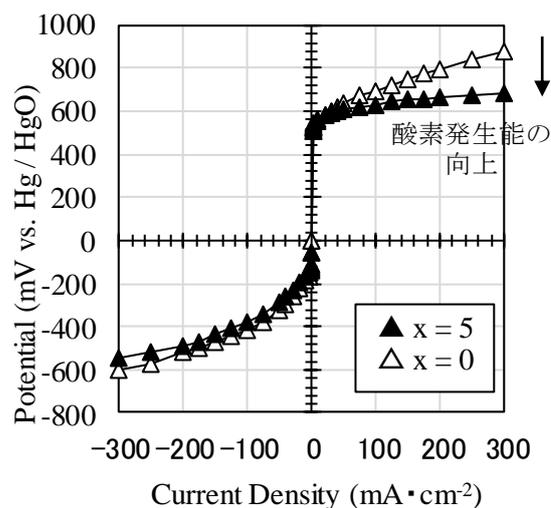


Fig. 1. Potential curves for the metal-air battery in which $20BaO \cdot (10-x)Fe_2O_3 \cdot xNiO \cdot 70V_2O_5$ glass ($x=0, 5$) was utilized as the air-electrode catalyst. The annealing time was 30 min.

2J06

メカノケミカル法により合成したナノカーボンの酸素還元発生特性

田中未有、清水雅代、○湯浅雅賀（近畿大）

Oxygen reduction/evolution activity of nanocarbons synthesized by the mechanochemical method
Miu Tanaka, Masayo Shimizu and Masayoshi Yuasa (Kindai Univ.)

1. 目的

金属空気電池は空気中の酸素を正極活物質とするため高い理論エネルギー密度を有する。この金属空気電池の空気極には触媒を担持したカーボンブラックが主に用いられるが、カーボンブラックは充電時の酸素発生反応で電解液に溶出することが課題である。そこでこれまでに我々は、導電性酸化物 LaNiO_3 をカーボンの代替材料として検討した。¹しかし、 LaNiO_3 は酸素発生反応に対して安定で高活性であるものの、酸素還元活性が低いことが課題であった。そこで我々は、酸化グラフェンを水熱還元²することによって得られる還元型酸化グラフェンをカーボン代替材料として検討した結果、還元型酸化グラフェンはアノード酸化に対して安定であったが³、酸素還元・発生活性ともに十分ではなかった。そこで本研究では、遊星ボールミル装置を用いたメカノケミカル反応⁴によりグラファイトからグラフェンを直接合成し、その酸素還元・発生活性を調べた。さらに、メカノケミカル法により合成したグラフェンへの N, S などの異種元素のドーピングが酸素還元および発生活性に与える影響を調べた。

2. 実験

還元型酸化グラフェンは Modified Hummer's 法²により合成した。メカノケミカル法によるグラフェンの合成は、以下の方法により行った。まず、グラファイト 0.3 g と直径 10 mm のステンレス球をアルゴン雰囲気下でステンレス容器(12 cc)に充填した。そして遊星型ボールミル装置を用いて 700 rpm で 2 時間ミリングしグラフェンを得た。異種元素 (N, S) をドーピングする場合は、グラファイト 0.3 g に対し N の場合はメラミン、S の場合は硫黄粉末をそれぞれ 0.03 g 加え、700 rpm で 12 時間ミリングした。得られた材料の構造を粉末 X 線回折、ラマン分光で、微細構造を電子顕微鏡により、比表面積を窒素吸脱着装置により、ドーピング元素のグラフェン中での結合状態を X 線光電子分光法(XPS)により評価した。

得られた試料にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を 20 wt% 添加し、これをガス供給層粉末(疎水性カーボン+30 wt% PTFE)とともに Ni メッシュ上に積層して空気極を作製した。この空気極をテフロン製セルに固定し、対極を Pt 金網電極、参照電極を Hg/HgO 電極、電解液を 8 mol L⁻¹ KOH 水溶液として酸素還元・酸素発生特性を評価した。

3. 結果および考察

Fig.1 に、カーボンブラック (Ketjen Black EC600JD) , LaNiO_3 , 還元型酸化グラフェン (rGO) , 遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法によるグラフェン (BM-G) を用いた空気極の酸素還元発生分極曲線を示す。カーボンブラックは酸素発生反応により直ちに分解して電解液に溶出したが、 LaNiO_3 , rGO, BM-G は酸素発生反応に対して安定であった。rGO は LaNiO_3 よりも高い酸素還元活性を有するものの、酸素還元活性は LaNiO_3 の方が優れていた。BM-G と rGO を比較すると、BM-G は酸素還元、酸素発生活性いずれも rGO よりも優れており、ボールミルを用いたメカノケミカル法によるグラフェンが空気極材料として有望であることがわかった。また、BM-G への硫黄ドーピング (S-doped BM-G) が BM-G の酸素発生活性の向上に有効であることが確認された。

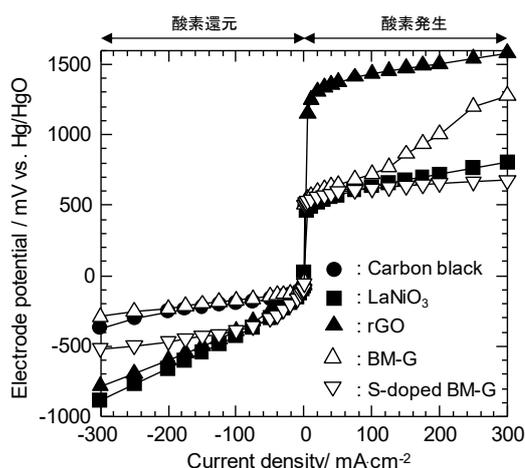


Fig. 1. Oxygen reduction and evolution polarization curves of air electrode using carbon black, LaNiO_3 , rGO, BM-G and S-doped BM-G.

- (1) M. Yuasa, M. Nishida, T. Kida, N. Yamazoe, K. Shimanoe, *J. Electrochem. Soc.*, **5**, A605 (2011).
- (2) K.-H. Liao et al., *ACS Nano*, **5**, 1253 (2011).
- (3) 湯浅雅賀, 阿部賢太, 末永侑子, 渡邊俊介, 2017年電気化学秋季大会 要旨集 2J08 (2017).
- (4) V. León et al., *Chem. Commun.*, **47**, 10936 (2011).

2J07

高アルカリ電解液中における酸素発生・酸素還元用炭素導電材料の酸化消耗に対するナノ構造依存性

○佐藤 優樹, Damian Kowalski, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹 (北海道大学)

Nano-structure dependency of the nanocarbon materials for the anodic corrosion in highly-concentrated alkaline media
Yuki SATO, Damian KOWALSKI, Yoshitaka AOKI, Hiroki HABAZAKI (Hokkaido Univ.)

1. 目的

高エネルギー密度の二次電池として期待されている亜鉛-空気二次電池において、空気極には、放電時の酸素還元反応 (ORR) と充電時の酸素発生反応 (OER) に対する電極活性とともに、充電時の OER 高電位環境においても劣化しない耐久性が求められている。空気極の導電助剤や触媒担体として、一般に炭素材料が用いられているが、充電時の高電位では酸化消耗が進行する。本研究では、アルカリ電解液中、高電位環境下でも酸化消耗しにくい炭素材料の探索を目的として、カーボンブラック (CB)、多層カーボンナノチューブ (MWCNT)、プレートレット構造炭素 (pCNF) を導電助剤とする電極を作製し、その OER 耐久性を評価した。この結果をもとに、炭素材料のナノ構造が高電位環境下での酸化消耗へどう影響するかを評価した。

2. 実験

pCNF はアノード酸化アルミナを鋳型、ポリ塩化ビニル粉末を炭素原料とする液相鋳型炭素化法[1]により合成した。鋳型から単離した pCNF は Ar 中 1500°C (pCNF1500) もしくは 2400°C (pCNF2400) にて熱処理した。MWCNT は、市販品 (Sigma Aldrich, PR-25-XT-HHT) をそのまま用いた。また、CB は市販品 (電気化学工業株式会社製, デンカブラック 粒状) と、これを 2400°C, アルゴン雰囲気下にて熱処理したもの (CB2400) を用いた。電気化学評価は 4 mol dm⁻³ KOH 水溶液中にて行った。電極は OER 高活性である Ca₂FeCoO₅ (CFCO) [2]および各炭素材料、中性化したナフィオンからなる触媒インクをカーボンペーパーに塗布し作製した。

3. 結果および考察

Figure 1 は今回検討した各炭素材料の高分解 TEM 写真である。pCNF では、黒鉛六角網面がファイバー軸方向に積層したプレートレット構造となっており、熱処理温度を 1500°C から 2400°C に上げることで、黒鉛化度が大きく向上していることが明瞭である。また、pCNF2400 では、ファイバー側面にループ構造が生成し、炭素エッジ面の露出がなくなっていることもわかる。MWCNT も黒鉛化度が高いが、炭素六角網面がファイバー軸と平行であり、ファイバー側面が炭素基底面から構成されていることがわかる。CB は黒鉛化度が pCNF2400 や MWCNT ほど高くなく、乱層構造であり、これを 2400°C で熱処理しても (CB2400) その構造は大きく変化しなかった。

次に、各炭素材料を導電助剤として添加した電極の耐久性を +40 mA cm⁻² の定電流電解 2 h と自然電位保持 15 min のサイクルを最長 4 週間繰り返すことで評価した。OER 活性を 2 週間の耐久性試験後に評価したところ、CB, CB2400, MWCNT, pCNF1500 を添加した電極では、OER 活性が大きく低下し、唯一 pCNF2400 を添加した電極でのみ、高い活性が維持された。低加速電圧 SEM で 2 週間の耐久性試験後の電極表面を観察したところ、活性が低下した試料では炭素の酸化消耗が見受けられ、CB や CB2400 を用いた場合には、炭素がほとんど消失し、バインダーとして添加したナフィオンが膜状に露出している様子までもが観察された。一方、pCNF2400 の場合には、4 週間の耐久性試験でもほとんど酸化消耗は認められなかった。したがって、耐久性は、黒鉛化度のみならず、ナノ構造に大きく依存することが明らかとなった。

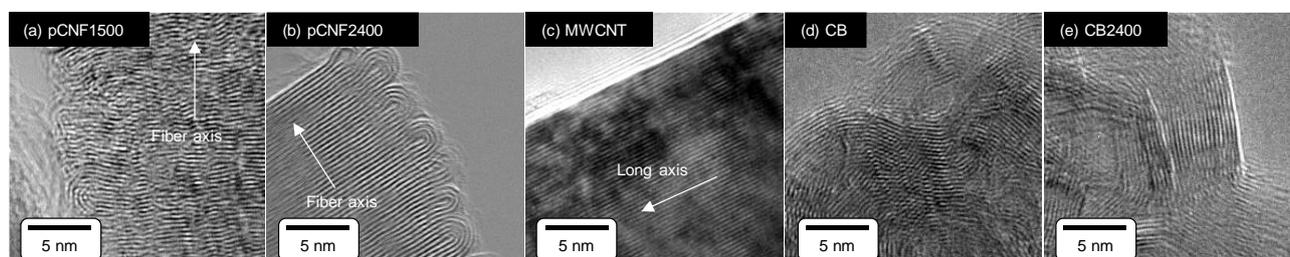


Figure 1. High resolution TEM images of carbon materials used in this study.

謝辞 この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) の結果得られたものです。

参考文献

- [1] H. Konno *et al.*, *Carbon* **42**, 2756-2759 (2004). [2] E. Tsuji *et al.*, *ChemSusChem*, **10**, 2864-2868 (2017).

2J08

修飾電解二酸化マンガンの OER/ORR バイファンクショナル特性

○藤本 航太郎^{1,3}, 上田 祐司¹, 中山 雅晴^{1,2}, 藤井 康浩³
 (山口大学大学院¹, ブルーエネルギーセンター², 東ソー株式会社³)

OER/ORR Bifunctional Properties of Modified Electrolytic Manganese Dioxide
 Kotaro Fujimoto,^{1,3} Yuji Ueda,¹ Masaharu Nakayama,^{1,2} and Yasuhiro Fujii³
 (Yamaguchi Univ.,¹ Blue Energy Center,² Tosoh corp.³)

1. 目的

亜鉛-空気電池は高エネルギー密度、低コストといった優れた特性を有するが、充放電中に空気極上で酸素発生反応(OER)と酸素還元反応(ORR)を伴い、その遅い反応速度が性能を大きく制限している。近年、これを解決するため安価な遷移金属に基づく触媒開発が盛んに行われており、特にマンガン酸化物(MnO₂)は ORR に対する高い活性をもつことで知られている。しかし、MnO₂はOER 活性が低い。DuらはOER 活性をもつ Co₃O₄ との複合化によってこれを克服したが、このような手法はORR 活性サイトの減少をもたらす¹。つまり OER と ORR 双方に活性な要素を導入した上で、互いの特性を相殺しない触媒設計が求められる。本研究では、ヒドラジンを用いた湿式処理によって電解二酸化マンガ(EMD)へのCo ドープを行い、EMD 本来の ORR 特性を損なうことなく、OER 活性を付与することを試みた。

2. 実験

CoSO₄水溶液にヒドラジン N₂H₄を加え、攪拌した。この溶液に EMD 粉末(東ソー: HMRAF)を分散させ、さらに攪拌した。その後、濾過を行い、残渣を水洗、乾燥させることで触媒粉末を得た。生成物のキャラクタリゼーションを XRD, XPS により行った。次に、得られた触媒粉末にナフィオン、導電性カーボンを加え、触媒インクを調製した。得られた触媒インクを回転ディスク電極にキャストした。電気化学試験は酸素飽和した 1.0 M KOH 中、LSV によって行った。OER 測定では酸素気泡を取り除くため、作用極を 1600 rpm で回転させた。他方、ORR では電解液表面に酸素ガスを供給しながら異なる回転速度(400, 900, 1600, 2500 rpm)で測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 は Co/N₂H₄ で処理する前後に測定した EMD の XPS スペクトルである。Mn 3s 領域中のピーク分裂幅(ΔE)から Mn の平均酸化状態が見積もられ、処理後に酸化数の減少(3.73→3.38)が観察された。加えて Co 2p 領域からは Co³⁺に帰属されるピークが新たに現れ、N 1s 領域の結果と合わせて、EMD に Co が N₂H₄ を伴わずに単体でドープされていることが示唆された。この Co/N₂H₄ で処理したサンプルを以後 Co-EMD と表記する。Fig. 2 に EMD, Co-EMD, Pt-C の OER 電流応答を示す。EMD 単体の OER 活性は低く、10mAcm⁻²到達過電圧は 626 mV であった。しかし、Co を導入することで性能は著しく改善され、過電圧は 439 mV まで低減された。Fig. 3 は RRDE 上で観察された Carbon, EMD, Co-EMD, Pt-C の ORR 挙動である。Disk 側で観察される ORR 電流は、Carbon が 2 電子反応を示唆する低い限界電流を示したのに対して、その他の触媒は H₂O 生成を経由しない 4 電子反応選択性を示した。H₂O 酸化に対応する Ring 電流挙動もこの結果を支持する。過電圧は -1mAcm⁻²到達時で規定し、Co-EMD(447 mV) > EMD(413 mV) > Pt-C(312 mV)の順に低い値を示した。Co-EMD は OER 活性サイトである Co が含有されているにも関わらず、ORR に関して処理前(EMD)から約 30 mV の過電圧上昇に留まり、この結果バイファンクショナル特性(OER と ORR の過電圧の和)は EMD(1039 mV)より優れた値(886 mV)を示した。これは Pt-C の値(860 mV)に匹敵する。

(1) G. Du, et al., *Nanoscale*, **5**, 4657 (2013).

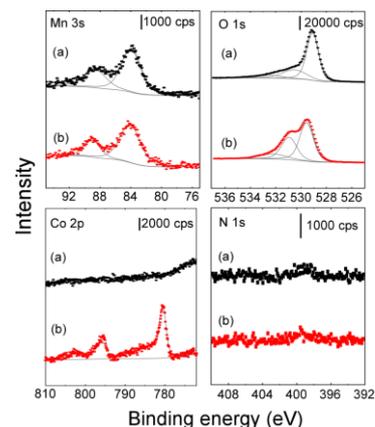


Fig.1 XPS spectra of EMDs taken before (a) and after (b) contacting with CoSO₄/N₂H₄.

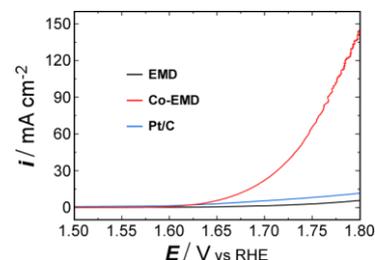


Fig.2 LSV curves of EMD, Co-EMD, and Pt-C on RRDE taken in O₂-saturated 1 M KOH solution at 1 mV/s.

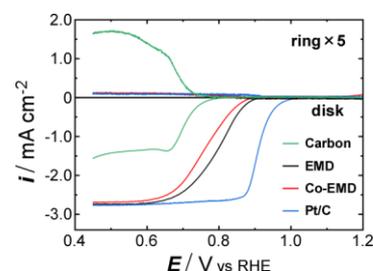


Fig.3 LSV curves of Carbon, EMD, Co-EMD, and Pt-C on RRDE taken in O₂-saturated 1 M KOH solution at a rotation speed of 1600 rpm and a scan rate of 5 mV/s.

S 6. 電池の新しい展開

空気極 電極触媒 (一般講演20)

座長: 荒井 創(東京工業大学)

2019年9月6日(金) 11:00 ~ 12:00 J会場 (N-12)

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。

[2J09] リン添加カーボンナノ材料を用いた空気極触媒の開発○今村 涼太¹、岡村 智也¹、伊與久 唯¹、増田 彩花²、杉本 亮弥²、湯浅 雅賀¹、西田 哲明¹、岡 伸人¹ (1. 近畿大学、2. 近畿大学院)

11:00 ~ 11:15

[2J10] キトサンの熱処理により合成した窒素ドーパカーボン-LaMnO₃複合体の酸素還元活性○古賀 優希¹、上田 葉月¹、湯浅 雅賀¹ (1. 近畿大学)

11:15 ~ 11:30

[2J11] 電解法を用いた金属空気二次電池用 LaMn系酸化物触媒の作製○西村 崇¹、斉藤 誠¹、中出 卓男¹ (1. (地独) 大阪産業技術研究所)

11:30 ~ 11:45

[2J12] 鉄フタロシアニン/酸化グラフェンハイブリッド電極触媒の酸素還元反応○入佐 謙一郎¹、鯉沼 陸央¹、伊田 進太郎¹ (1. 熊本大学)

11:45 ~ 12:00

2J09

液中プラズマ法により作製したリン添加カーボンナノ粒子を用いた空気極触媒

○今村涼太, 岡村智也, 伊與久 唯, 増田彩花, 杉本亮弥, 湯浅雅賀, 西田哲明, 岡 伸人 (近畿大)

Air-Electrode Catalyst using P-doped Carbon Nanoparticles Synthesized by Solution Plasma Method

Ryota Imamura, Tomoya Okamura, Yui Iyoku, Sayaka Masuda, Ryoya Sugimoto, Masayoshi Yuasa, Tetsuaki Nishida, and Nobuto Oka (Kindai Univ.)

1. 目的

金属-空気電池は大気中の酸素を正極活物質とするため、リチウムイオン電池をはるかに上回る高いエネルギー密度を有する。金属-空気電池を二次電池として使用するためには、空気極上で放電（酸素還元）と充電（酸素発生）の双方を行う二元機能空気極触媒が必要となる。本研究では、金属-空気電池の空気極触媒として従来のカーボン材料を上回るデバイス性能を実現することを目的に、液中プラズマ法によりカーボンナノ粒子を合成した。液中プラズマとは、溶液中に設置した金属電極に電場印加して発生させる非平衡低温プラズマを意味し、これまでに有機溶媒を原料とすることでカーボンナノ粒子を合成できることが報告されている¹。本研究ではプラズマを発生させる溶媒を適切に選択することにより、空気極材料に求められる優れた二元触媒機能（酸素還元能および酸素発生能）を付与することに成功した。

2. 実験

ベンゼン、トルエン、リン酸トリフェニル（リン供給のため）を添加したベンゼンを原料とする溶媒中でプラズマを発生させ、カーボンナノ粒子を合成した。合成したカーボンナノ粒子を 10 mass% の PTFE と混合して膜状の試料を得た。この試料を Ni メッシュ上にのせ、5 MPa でホットプレスし、空気極を作製した。電池の評価実験では電解液として 8 M-KOH 水溶液を用いて、対極に Pt メッシュを、参照電極に Hg/HgO 電極を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に合成したカーボンナノ粒子を用いた空気極の酸素還元・酸素発生プロファイルを示す。従来の炭素材料としてアセチレンブラックを用いた空気極(○)は酸素還元能を有するが、酸素発生能は有していない。これはアセチレンブラック自身が自己酸化するためである。これに対して本研究で合成したカーボンナノ粒子はいずれも優れた二元触媒機能を有することが分かった。ベンゼン原料(△)とトルエン原料(□)の結果を比較すると、酸素還元・酸素発生のいずれにおいてもベンゼン原料の方が優れた結果となった。また、ベンゼンにリン化合物を添加(×)することにより更に優れた酸素発生能が確認された。

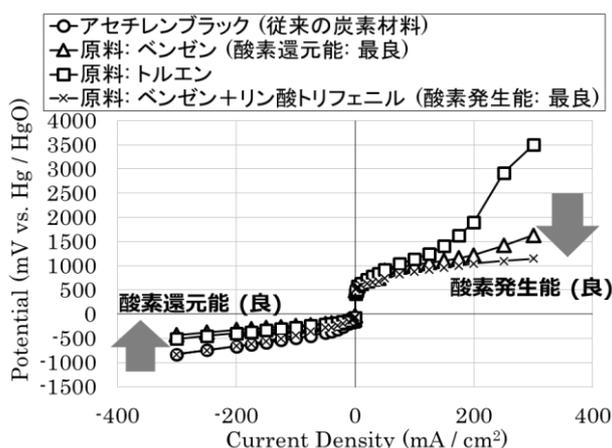


Fig. 1. Potential curves for the metal-air battery in which carbon nanoparticles prepared by the solution plasma method was utilized as the air-electrode catalyst.

(1) J. Kang, O.L. Li, N. Saito, *Carbon*, **60**, 292–298 (2013).

2J10

キトサンの熱処理により合成した窒素ドーブカーボン-LaMnO₃複合体の酸素還元活性○古賀 優希¹, 上田 葉月¹, 湯浅 雅賀¹ (近畿大¹)Oxygen reduction activity of nitrogen-doped carbon-LaMnO₃ composite synthesized by pyrolysis of chitosan

Yuki Koga, Haduki Ueda, and Masayoshi Yuasa (Kindai Univ.)

1. 目的

金属空気電池は、正極活物質に空気中の酸素を用いるため理論エネルギー密度が高い電池の構築が期待できる。この空気電池に酸素を取り込むための空気極は電極触媒とカーボン担体から構成され、電極触媒の酸素還元活性が重要であるが、触媒担体であるカーボンの活性もまた、重要である。本研究では、窒素含有多糖類であるキトサンから、高い酸素還元活性を示す⁽¹⁾窒素ドーブカーボンを合成した。キトサンはエビ、カニ等の甲殻類から得ることができるため、本研究で取り組むキトサンからのカーボン合成は、酸素還元活性の高い材料の創出だけでなく、水産廃棄物の有効利用にも貢献することができる。本研究では、キトサンからカーボンを合成する際の熱分解条件の検討し、さらに、得られたカーボンへ La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物触媒⁽²⁾の担持効果を検討した。

2. 実験

1g あるいは 4g のキトサンを 100 ml の酢酸水溶液に 50°C で溶解した。溶液を耐圧密閉容器に入れ 180°C で 20 時間水熱処理し、褐色沈殿物を得た。得られた褐色沈殿物を回収後、窒素流通化 850°C で 3 時間熱処理し、カーボンを合成した。(以後、1g のキトサンから得たカーボンを CH_C1、4g のキトサンから得たカーボンを CH_C4 と表記)。比較として、水熱処理を経ずキトサンを直接、窒素流通化 850°C で 3 時間熱処理する方法でもカーボンを合成した (これを CH と表記)。得られたカーボンに LaMnO₃ を 5~30wt% 担持した。得られた電極材料に PTFE を 20wt% 添加した後、これを疎水性カーボンに PTFE を 30wt% 添加して得たガス拡散層、Ni メッシュと重ねてホットプレスして空気極を作製した。作製した空気極は電解液を 8 mol/L KOH 水溶液、対極を白金メッシュ、水銀酸化水銀電極を参照電極とした測定系にて酸素還元特性を評価した。

3. 結果および考察

Fig.1 に、CH, CH_C1, CH_C4 および CH_C1 に LaMnO₃15wt% 担持したものをを用いた空気極の酸素還元分極曲線を示す。CH と CH_C1 の活性を比較すると、CH_C1 が高活性であることがわかった。これはキトサンを水熱処理することで微小な粒子になり、表面積が向上したことが要因と考えられる (CH: 242.89m²/g, CH_C1:1137.0 m²/g)。CH_C4 の酸素還元活性が低かった要因として水熱処理時のキトサン濃度が高いとキトサンの熱分解生成物が凝集し、表面積が低下したことが考えられる (CH_C4 の比表面積: 385.71 m²/g)。酸素還元触媒 LaMnO₃ を 15wt% 担持酸素還元活性は向上した。触媒添加量は 15wt% 以下では酸素還元触媒である LaMnO₃ の添加効果が働いた。しかし、LaMnO₃ を 15% 以上担持すると酸素還元活性は低下した。これは、LaMnO₃ の担持による比表面積の低下の効果が触媒の担持効果よりも強く影響したためと考えられる。

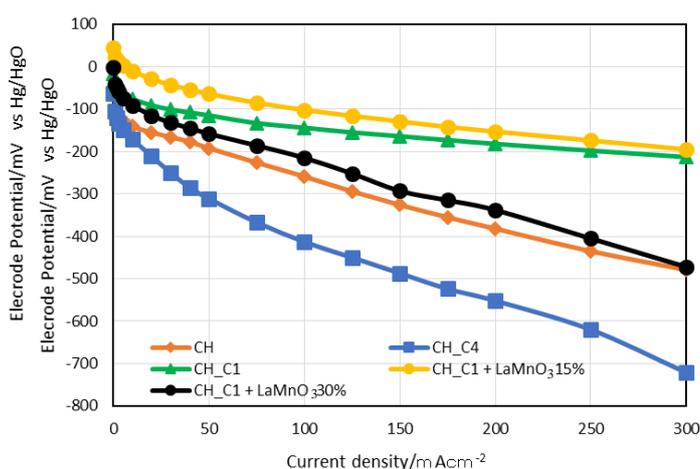


Fig.1 Polarization curves of air electrodes using LaMnO₃ and nitrogen-doped carbon.

(1) D.Guo, R.Shibuya, C.Akiba, S.Saji, T.Kondo, J. Nakamura, *Science* **351**, 361-365

(2) M. Yuasa, T. Matsuyoshi, T. Kida, K. Shimanoe, *J. Power Sources*, **242**, 216-221 (2013)

2J11

電解法を用いた金属空気二次電池用 LaMn 系酸化物触媒の作製

○西村 崇, 斉藤 誠, 中出卓男 (大阪技術研)

Preparation of La-Mn-based oxide catalyst for Metal-Air secondary batteries using electrolysis technique

Takashi Nishimura, Makoto Saito, and Takuo Nakade
(Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

1. 目的

電解法は大面積化や量産化に対応できる安価な手法であるため、電池電極触媒の製造技術として大変興味深い。さらに、作製条件により析出物の組成や形態を制御でき、種々の触媒設計が可能となる。我々は、これまでに電解法を貴金属触媒の作製に応用し研究を進め、高活性かつ高耐久性を示す触媒の作製に成功した^{1,2)}。今回、電解法を金属酸化物触媒の作製にも適用し、La と Mn の複合酸化物の共析と組成制御に成功した。さらに、金属空気二次電池用正極触媒としての性能を評価したので報告する。

2. 実験

La, Mn 酸化物は、3 極式の電気化学系 (参照極: Ag/AgCl, 対極: 白金線) を用いて作製した。作用極としてカーボンペーパー (TGP-H-030 東レ製) を用い、定電位電解することによりカーボンペーパー上に金属酸化物を析出させた。溶液には 0.05 M 硝酸マンガン + x M 硝酸ランタンを用い、x を 0.03~0.07 まで変化させ析出物の組成を制御した。析出電位はいずれも -2.3 V で、1000 mC 電解することで試料を作製した。析出した酸化物の組成は SEM-EDX を、結晶構造は XRD を用いて確認した。金属空気二次電池用正極触媒としての性能は、0.1 M KOH 水溶液中での酸素発生および酸素還元特性を評価することで確認した。

3. 結果および考察

電解時、硝酸イオンが溶液中に存在すると、作用極では硝酸イオンが還元されて電極付近の pH が上昇する。その影響を受けて、溶液中の金属イオンは、酸化物となり析出する^{3,4)}。マンガンおよびランタンは、pH が上昇するといずれも酸化物として析出するため、これを利用して共析を行った。

x=0.048 M で作製した析出物の SEM 写真を Fig. 1 に示す。ひび割れがみられるが、カーボンペーパー上に一様に膜状の析出物が観察された。この析出物を SEM-EDX で分析したところ、Mn と La が 1:1 の割合で共析していることが判明した。また、共析物を 800°C で 4 時間焼成した後 XRD 測定を行った結果、斜方晶 LaMnO₃ が生成していることがわかった。

共析物の La/Mn 組成比は電解液中の硝酸ランタンの濃度を変えることにより、0.4~2.4 の範囲で制御可能となった。溶液中の硝酸ランタン濃度と析出物の La/Mn 組成比の関係を Fig. 2 に示す。La/Mn 組成比が酸素発生および酸素還元特性に与える影響については当日発表する。

(1) T. Nishimura, T. Nakade, T. Morikawa, and H. Inoue: *Electrochim. Acta*, 129, 152 (2014).

(2) T. Nishimura, T. Morikawa, M. Yokoi, C. Iwakura, and H. Inoue: *Electrochim. Acta*, 54, 499(2008).

(3) H. Konno, M. Tokita, and R. Furuichi, *J. Electrochem. Soc.*, 361, 137 (1990).

(4) M. Izaki, and T. Omi, *J. Electrochem. Soc.*, 143, L53 (1996).

本研究は JSPS 科研費 JP18K14020 の助成を受けたものです。

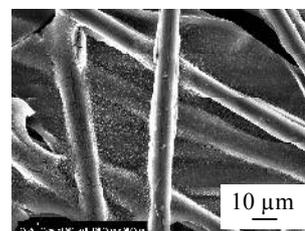


Fig. 1 析出物の SEM 写真

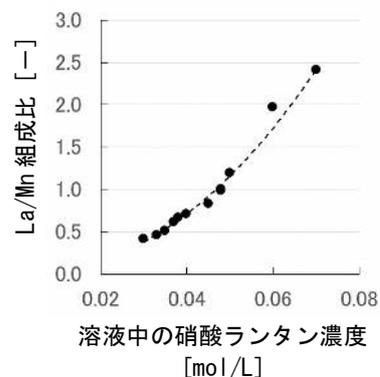


Fig. 2 溶液中の硝酸ランタン濃度と析出物の La/Mn 組成比

2J12

鉄フタロシアニン / 酸化グラフェンハイブリッド電極触媒の酸素還元反応

○入佐謙一郎¹, 鯉沼陸央¹, 伊田進太郎¹ (熊本大¹)Oxygen Reduction Reaction of Iron-phthalocyanine / Graphene Oxide Electrocatalyst
Kenichiro Irida,¹ Michio Koinuma,¹ and Shintaro Ida¹ (Kumamoto Univ. ¹)

1. 目的

燃料電池はアノードで水素の酸化反応、カソードで酸素の還元反応を行うことでエネルギーを取り出す次世代型のデバイスである。カソードの酸素還元反応(ORR)には、水を生成する 4 電子反応と過酸化水素を生成する 2 電子反応があり、より効率的にエネルギーを取り出すためには選択的に 4 電子反応を起こす必要がある。この触媒として一般的に Pt/C が用いられるが、白金が高価かつ一酸化炭素で被毒するなどの問題点があるため代替触媒の研究が盛んに行われている。酸化グラフェン(GO)はヒドロキシル基やカルボキシル基などの酸素官能基を有しているため溶液中で負に帯電しており、静電的相互作用により金属イオンと容易にハイブリッド化することができる。また GO を還元することで得られる還元型酸化グラフェン(rGO)は sp^2 ドメインが増加し電気伝導性が高くなるため、GO は触媒の担持に適している。本研究では、GO と鉄フタロシアニン(FePc)をハイブリッドした FePc/GO 電極触媒、電極上で GO を電気化学的に還元して作製した rGO に FePc を担持した FePc/rGO 電極触媒、FePc/GO を電気化学的に還元して作製した ER(FePc/GO)電極触媒について ORR 活性の評価を行った。

2. 実験

Hummers 法により作製した GO を N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に分散させ、GO/DMF 分散液(0.2 g/l)を得た。この分散液 50 μ l と FePc/クロロホルム分散液(0.5 g/l) 20 μ l を GC 電極上で混合し、真空乾燥することで FePc/GO 電極触媒を作製した。また、GC 電極上に GO/DMF 分散液 50 μ l を滴下して乾燥させた後電気化学還元を行い、そこに FePc/クロロホルム分散液 20 μ l を滴下して FePc/rGO 電極触媒を作製した。また、FePc/GO を 0.1 M KOH 中で電気化学還元を行うことで ER(FePc/GO)電極触媒とし、O₂ 通気した 0.1 M KOH 溶液及び 0.1 M KOH に KCl や KBr, KI, KNO₃, KClO₄ が 0.1 M 存在するように調製した溶液にて CV 測定を行い、ORR 活性の評価を行った。

3. 結果および考察

FePc/GO および FePc/rGO、ER(FePc/GO)の 0.1 M KOH 中における ORR 測定結果を Fig.1 に示す。GO と FePc を混合した FePc/GO や、電気化学還元した rGO とハイブリッドした FePc/rGO よりも、FePc/GO を電気化学還元した ER(FePc/GO)の方が高い ORR 活性を示すことが確認された。これは Fe の還元も起こることで、より Fe が 2 価で存在しているためだと考えられる。Fig.2 に ER(FePc/GO)の種々の溶液における ORR 測定結果を示す。ER(FePc/GO)は塩基性溶液において 20wt% Pt/C よりも高い開始電位を示した。また、0.1 M KCl や 0.1 M KNO₃ を含む 0.1 M KOH 溶液中での開始電位が 0.1 M KOH 中のものより高い開始電位を示し、電解質の種類によって ORR 活性が変化することが確認された。KOH 中では FePc の中心金属である Fe に OH⁻が配位するが、より π 受容性の大きい Cl⁻や NO₃⁻が存在すると Fe と OH⁻の結合が切れ、Cl⁻や NO₃⁻と配位しているものと考えられる。Fe と π 受容性配位子との結合により、フタロシアニン環内の Fe の 2 価から 3 価への酸化が抑制され、その結果 ORR 活性が向上したのと考えられる。

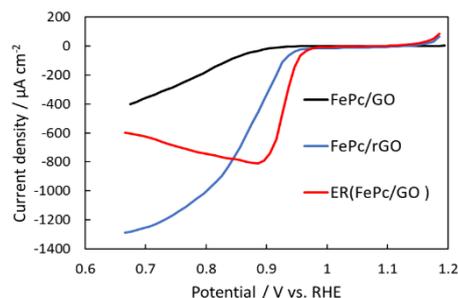


Fig. 1. The ORR polarization curves of FePc/GO, FePc/rGO and ER(FePc/GO) in 0.1 M KOH.

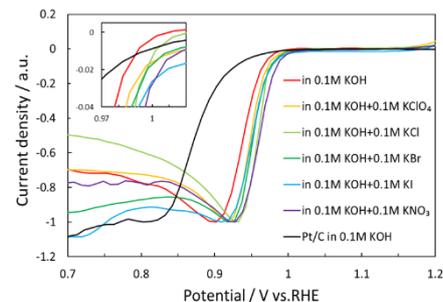


Fig. 2. The ORR polarization curves of ER(FePc/GO) in various solution and 20wt% Pt/C in 0.1 M KOH. (The current value was standardized.)

S 6. 電池の新しい展開

空気極 電極触媒 (一般講演21)

座長:湯浅 雅賀(近畿大学)

2019年9月6日(金) 13:00 ~ 14:00 J会場 (N-12)

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。

[2J13] $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ エピタキシャル膜の空気極活性と表面構造変化○平山 雅章¹、松崎 陽¹、池澤 篤憲¹、鈴木 耕太¹、荒井 創¹、菅野 了次¹、田村 和久² (1. 東京工業大学、2. 原子力機構)

13:00 ~ 13:15

[2J14] アルカリ溶液中における Zn-Mn系スピネル型酸化物の電気化学特性○高島 裕二¹、宮崎 晃平¹、宮原 雄人¹、近藤 靖幸¹、横山 悠子¹、松岡 孝司²、佐藤 康司²、安部 武志¹ (1. 京都大学大学院工学研究科、2. JXTGエネルギー株式会社)

13:15 ~ 13:30

[2J15] アルカリ水溶液における空気極作動状況に関する考察○池澤 篤憲¹、関 滉太郎¹、荒井 創¹ (1. 東京工業大学)

13:30 ~ 13:45

[2J16] Nickel phosphate nanorod-enhanced polyethylene oxide-based polymer electrolytes for solid-state batteries○武志俊^{1,2}、XIE ZHENGKUN²、岳喜岩²、于涛²、吉田 暁弘^{1,2}、阿布里提²、官国清^{1,2} (1. 弘前大学 地域戦略研究所、2. 弘前大学 理工学研究科)

13:45 ~ 14:00

2J13

La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ エピタキシャル膜の空気極活性と表面構造変化

○平山雅章¹, 松崎 陽¹, 池澤篤憲¹, 鈴木耕太¹, 荒井 創¹, 菅野了次¹, 田村和久²
(東工大¹, 原子力機構²)

Electrochemical activity and surface structure changes of epitaxial La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ film electrode
Masaaki Hirayama¹, Akira Matsuzaki¹, Atsunori Ikezawa¹, Kota Suzuki¹, Hajime Arai¹, Ryoji Kanno¹,
Kazuhiisa Tamura² (Tokyo Inst. Tech.¹, JAEA²)

1. 目的

金属空気二次電池の充放電効率向上には、空気極における酸素発生・還元反応の過電圧低減が必要である。これまでにエピタキシャル膜電極を用いることで、La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 空気極活性が結晶面により変化することを報告してきたが[1]、定量的評価が不十分であった。詳細な反応理解には、反応場である電気化学界面での結晶構造変化との関連も明らかにする必要がある。本研究では、異なる配向を有する La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ エピタキシャル膜でモデル空気極を作製し、塩基性水溶液中における直流分極測定から求まる Tafel 勾配から酸素還元反応時の電荷移動速度を調べた。さらに、(100)配向膜について in situ X 線回折測定から酸素発生・還元反応時における界面数 10 nm 領域の構造変化を測定し、電気化学活性との関連を調べた。

2. 実験

パルスレーザ堆積法で MgO(100)または SrTiO₃(100)(110)(111)単結晶基板上に La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃(100)(110)(111) エピタキシャル膜を合成した[1]。X 線回折測定 (XRD) から擬立方晶として指数づけし格子定数を算出した。膜厚と表面粗さは X 線反射率 (XRR) 解析で調べた。1 mol dm⁻³ KOH 水溶液、参照極に Hg/HgO、対極に Pt 線を用いた 3 極セルを作製し、酸素飽和状態において設定電位 0 V から -0.4 V(vs. Hg/HgO)の範囲で定常分極測定した。得られた定常電流から Tafel プロットを作成し、その傾きから空気極活性を評価した。SPRING-8 BL14B1 における in situ 放射光 XRD 測定から、酸素還元・酸素発生過程における界面構造変化を観察した。

3. 結果および考察

XRD 測定から SrTiO₃(100)(110)(111)基板上に合成した La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 膜は面直方向に 100, 110, 111 配向しており、格子定数は 3.776(4) Å, 3.816(12) Å, 3.807(3) Å であった。いずれも配向膜も厚さは 24 nm, 表面粗さは 1 nm 程度であった。反応面積に有意な違いがなく、結晶面による空気極活性を調べるに適した試料であることを確認した。Fig. 1 に初回および 2 サイクル時における酸素還元反応の Tafel プロットを示す。還元電流密度は (100)>(110)>(111)面の順で高い値を示した。初回の Tafel 勾配は(100) : -57 mV decade⁻¹, (110) : -81 mV decade⁻¹, (111) : -118 mV decade⁻¹ となった。これらの結果から、(100) 面が最も電荷移動反応速度に優れた。一方、いずれも反応面においても 2 サイクル時には電流密度が低下、Tafel 勾配は増加し、活性低下が観測された。In situ X 線回折から、初回酸素還元時に La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 格子が面直方向へ膨張、酸素発生時に収縮することを観測し、触媒反応時に La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 構造が変化した。ペロブスカイト型酸化物で報告されている酸素の脱挿入が生じていると推測される[2]。一方、3 サイクル時における酸素還元では初回と比較して格子膨張は小さく、空気極反応場における構造が変化した。以上より、空気極活性の低下が電極表面構造変化と関連する可能性を見いだした。

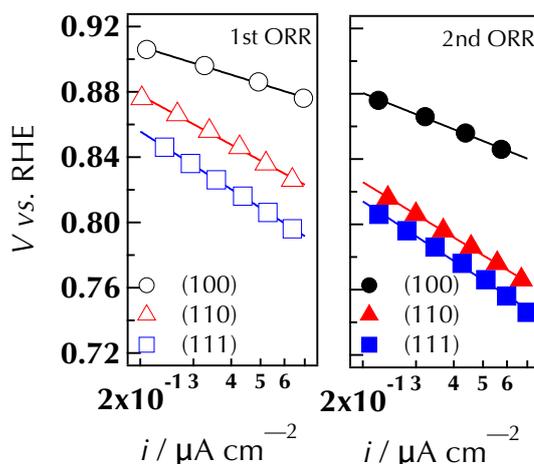


Fig. 1 Tafel plots of La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃(100), (110), and (111) films at the first and second oxygen reduction.

- (1) M. Komo, A. Hagiwara, S. Taminato, M. Hirayama, R. Kanno, *Electrochemistry*, 80, 834 (2012).
(2) A. Nemudry, M. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev, R. Schöllhorn, *Chem. Mater.*, 10, 2403 (1998).

2J14

アルカリ溶液中における Zn-Mn 系スピネル型酸化物の電気化学特性

○高島 裕二¹、宮崎 晃平¹、宮原 雄人¹、近藤 靖幸¹、横山 悠子¹、松岡 孝司²、佐藤 康司²、安部 武志¹
 (京都大学大学院工学研究科¹, JXTG エネルギー株式会社²)

Electrochemical Properties of Zn-Mn Spinel Oxide in Alkaline Solutions

○Yuji Takashima¹, Kohei Miyazaki¹, Yuto Miyahara¹, Yasuyuki Kondo¹, Yuko Yokoyama¹, Koji Matsuoka², Yasushi Sato², and Takeshi Abe¹ (Graduate School of Engineering, Kyoto University¹, JXTG Nippon Oil & Energy Corporation²)

1. 目的

負極に亜鉛金属、正極に遷移金属酸化物を用いた水系亜鉛二次電池は低コストで安全性が高いため、大型蓄電デバイスへの応用が期待されている。本電池における正極反応は、2 価のカチオンである Zn^{2+} イオンの挿入脱離反応を用いるため、反応に適した正極宿主材料が探索されている。これまでマンガン酸化物^[1]、バナジウム酸化物^[2]などを正極宿主材料として用いた報告がなされているが、主に電解液に中性もしくは弱酸性溶液を用いている。負極に用いる亜鉛金属の反応性から、電解液にはアルカリ溶液を用いることが好ましいと考えられる。そのため、アルカリ条件下で機能する正極宿主材料が探索されている。これまでの研究において、電解液に ZnO 飽和 4 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用いた場合における $\alpha\text{-MnO}_2$ 電極の電気化学挙動を検討した結果、 $\alpha\text{-MnO}_2$ は初回放電時に正方晶構造を持つスピネル型酸化物となり、続く充電時に正方晶構造を持つスピネル型酸化物は立方晶構造を持つスピネル型酸化物となることが分かった^[3]。このことから、アルカリ溶液中において Zn-Mn 系スピネル型酸化物の酸化還元反応が進行することが示唆された。そこで本研究では、正方晶構造を持つ Zn-Mn 系スピネル型酸化物を合成し、アルカリ溶液中における電気化学特性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

Zn-Mn 系スピネル型酸化物はシュウ酸塩法により合成し^[4]、ボールミルによる粉砕を行った。キャラクターレ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 Zn-Mn 系スピネル型酸化物および導電助剤にカーボンナノチューブ、バインダーにポリフッ化ビニリデンからなる合剤電極、対極に Pt メッシュ、参照極に Zn 板、電解液に ZnO 飽和 4 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用いた三極式セルを構築した。以下、電位は Zn 参照極基準で示す。電気化学測定はサイクリックボルタンメトリー (走査範囲 $1.0\text{--}2.0 \text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 、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 $1.0\text{--}2.0 \text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$) を行った。

3. 結果および考察

合成した粉末の XRD パターンは、正方晶系スピネル型構造の XRD パターンと一致し、ボールミル後の粒径は数百 nm~1 μm 程度であった。Fig. 1 に $ZnMn_2O_4$ [理論容量: 224 mAh g^{-1} , $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$] を正極活物質に用いた場合の充放電測定結果を示す。充電時 (充電速度: 112 mA g^{-1}) には 1.95 V 付近に電位平坦部が見られ、ここでは $ZnMn_2O_4$ の充電反応及び酸素発生反応の競合が生じたと考えられる。続く放電時 (放電速度: 44.8 mA g^{-1}) には 1.3 V 付近に電位平坦部が見られた。カットオフ上限電位を下げた場合は、放電反応による電位平坦領域が減少または消失した。そのため、充電反応が 2.0 V 付近において進行することが示唆された。反応機構及び反応生成物の組成については当日発表する予定である。

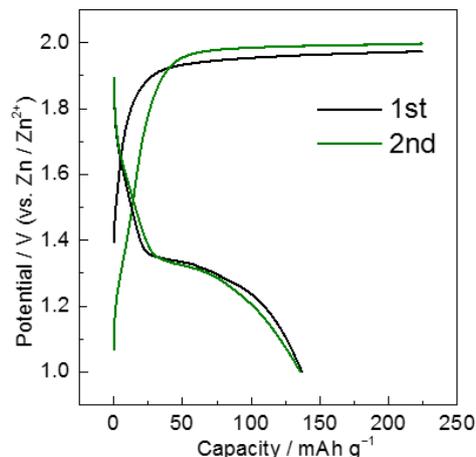


Fig. 1. Charge-discharge curves of $ZnMn_2O_4$ composite electrodes in a ZnO -saturated 4 mol dm^{-3} KOH solution.

- (1) W. Sun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 9775–9778 (2017).
- (2) D. Kundu *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16119 (2016).
- (3) 高島ら. 2018 年電気化学秋季大会 2E09, (2018).
- (4) J. C. Knight *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **3**, 21077–21082 (2015).

2J15

アルカリ水溶液における空気極作動状況に関する考察

○池澤 篤憲, 関 滉太郎, 荒井 創 (東京工業大学)

Consideration of Operating Condition of Alkaline Air Electrodes
Atsunori Ikezawa, Kotaro Seki and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

亜鉛—空気二次電池をはじめとするアルカリ水溶液を用いる金属—空気二次電池は、低コスト、高安全性、高エネルギー密度を満たすことが期待でき、次世代の大型蓄電デバイスとして期待されている。しかし、正極である空気極における過電圧が非常に大きいため実用化にはいたっていない。過電圧低減のためには高活性な二機能性触媒を用いることに加えて、良好な反応場を形成させることが必要であるが、空気極の反応場形成は容易ではないことが知られている。これは、反応種である酸素の輸送がアルカリ水溶液中で極めて遅いことに起因している。また、充放電反応である酸素発生反応および酸素還元反応では、良好な反応場がそれぞれで異なることが知られている。^{1,2} 比較的高活性な空気極としては、疎水性のガス拡散層とやや親水性の触媒層からなる多孔質ガス拡散電極が知られているが、実用化に耐えうる性能が得られていないのが現状である。高活性な空気極の設計に向けた指針を得るためには、空気極作動時の反応場の状態を把握することが重要となる。しかし、多孔質ガス拡散電極内微細構造における電解液の分布を測定する手法は確立しておらず、反応場に関する知見はあまり得られていないのが現状である。一方、多孔質ガス拡散電極作動時および休止時における物質輸送抵抗を測定する手法は複数報告されている。^{3,4} 本研究では、アルカリ水溶液において多孔質ガス拡散電極における物質輸送抵抗を測定することにより、空気極作動時における反応場の状態を考察した。

2. 実験

多孔質ガス拡散電極はホットプレスにより作製した。¹ 触媒層として $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (50 wt%)、黒鉛化カーボンブラック (35 wt%) (TOKABLACK、東海カーボン)、PTFE (15 wt%) の混合物、ガス拡散層として市販のカーボンペーパー (TGP-H、ケミックス) を用い、 350°C 、 40 kg cm^{-2} で 20 分間ホットプレスを行った。得られたガス拡散電極を作用極、 Hg/HgO を参照極、白金メッシュを対極、 KOH 水溶液を電解液とした 3 電極式セルを構築し、定電流分極測定および交流インピーダンス測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に酸素還元反応時 (-50 mA cm^{-2}) および電流遮断後の多孔質ガス拡散電極のナイキストプロットを示す。電流遮断後のナイキストプロットでは、酸素還元反応時には明確に認められなかった分布定数域が高周波数域に認められた。分布定数域の形状は電流遮断後の経時変化とともに変化した。これは、電極作動時と休止時には電極内のイオン輸送抵抗分布が異なり、電流遮断後に緩和挙動が見られたことを示唆している。詳細は当日報告する。

- (1) A. Ikezawa et al., *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1646 (2015).
- (2) A. Ikezawa et al., *Electrochem. Commun.*, **84**, 53 (2017).
- (3) H. Arai et al., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3584 (2000).
- (4) A. Kaisheva et al., *J. Power Sources*, **13**, 181 (1984).

謝辞

黒鉛化カーボンブラック (TOKABLACK) は東海カーボン株式会社より提供された。

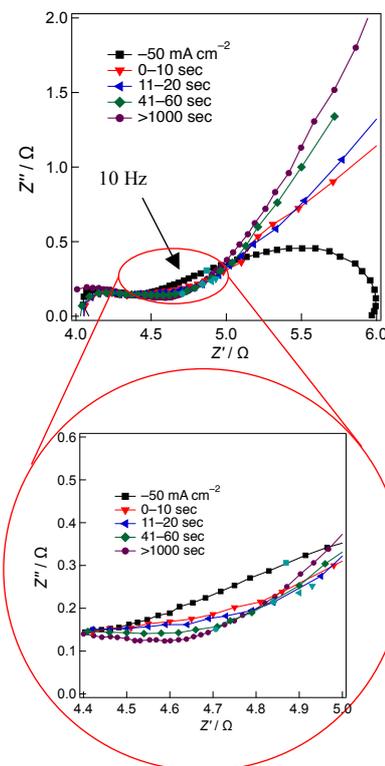


Fig. 1. Nyquist plots of porous gas diffusion electrode during oxygen reduction (-20 mA cm^{-1}) and after current interruption (0 mA cm^{-1}) in 4.0 mol dm^{-3} KOH aq .

2J16

全固体電池におけるリン酸ニッケルナノロッドで強化したポリエチレンオキシド系高分子電解質

○武志俊^{1,2}, 謝正坤², 岳喜岩², 于涛², 吉田暁弘^{1,2}, 阿布里提², 官国清^{1,2,*}
(弘前大学地域戦略研究所¹, 弘前大学理工学研究科²)

Nickel phosphate nanorod-enhanced polyethylene oxide-based polymer electrolytes for solid-state batteries
Zhiyun Wu,^{1,2} Zhengkun Xie,² Xiyan Yue,² Tao Yu,² Akihiro Yoshida,^{1,2} Abuliti Abudula,² and Guoqing Guan^{1,2,*}
(¹IRI, ²Graduate School of Science and Technology, Hirosaki Univ. *e-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp)

1. Introduction

Solid polymer electrolytes (SPEs) have attracted much attention for their high energy density as well as high safety performance¹. To enhance the ionic conductivity and stability of SPEs, many attempts such as doping other materials and crosslinking have been performed. Nickel phosphate VSB-5 (Versailles-Santa Barbara) is a nanoporous material with 24-ring open framework and high thermal stability. VSB-5 has 1-D channels with larger pore size of 1.1 nm, which could provide pathway for lithium ions². Considering all of these outstanding characteristics, VSB-5 was selected to add to PEO-based SPE, and the new SPEs of PEO-LiTFSI-x%VSB-5 (x = 0, 1, 3, 5, and 10) were synthesized for the first time.

2. Experimental

VSB-5 was synthesized by a hydrothermal synthesis way: 1 mmol nickel chloride, and 10 mmol hexamethylenetetramine were dissolved in 25 mL water and then different amounts of dibasic sodium phosphate was added. After stirring for 30 min, the final gel was kept in a Teflon-lined stainless autoclave and heated in an oven at 140 °C for 8 h. Finally, the as-synthesized samples were calcined at 350 °C in air for 1 h. Polyethylene oxide (PEO), LiTFSI, and VSB-5 were mixed using an agate mortar for preparation of a rough sheet film. The amount of LiTFSI was determined by the molar ratio of (EO)/Li⁺ (EO/Li⁺=8), and the quantity of VSB-5 was decided by the mass ratio of VSB-5/LiTFSI and PEO (0, 1, 3, 5, 10 wt%). The sheet film was sealed and transferred to a vacuum oven at 80 °C for 12 h. Subsequently, by pressing for 2 h under 5 MPa, a uniform composite membrane with a thickness of 80-120 μm was obtained.

3. Results and discussion

As shown in Fig. 1A, the ionic conductivity of the PEO-LiTFSI-x%VSB-5 (x = 1, 3, 5, and 10) increased compared with the PEO-LiTFSI. The PEO-LiTFSI-3%VSB-5 showed the highest ionic conductivity of $4.83 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30 °C, which is approximately three times higher than that ($1.52 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 30 °C) of the PEO-LiTFSI. However, the ionic conductivity of PEO-LiTFSI-x%VSB-5 began to decrease with the further increase in x. The varied behavior of conductivity is understandable because excessive VSB-5 nanorods filling in polymer matrix will lead to the aggregation and free-volume depletion of the nanorods, causing the decrease of ionic conductivity. The cycling performance of LiFePO₄/SPE/Li at 60 °C is presented in Fig. 1B. One can see that the discharge capacity decreased with the increase in the cycle number. The discharge capacity of the LiFePO₄/PEO-LiTFSI/Li battery is 50.2 mAh·g⁻¹ after the 100 cycles with only a capacity retention of 51.4%. In contrast, the discharge capacity of the LiFePO₄/PEO-LiTFSI-3%VSB-5/Li battery is 71.2 mAh·g⁻¹ after the 100 cycles with a capacity retention as high as 68.7%.

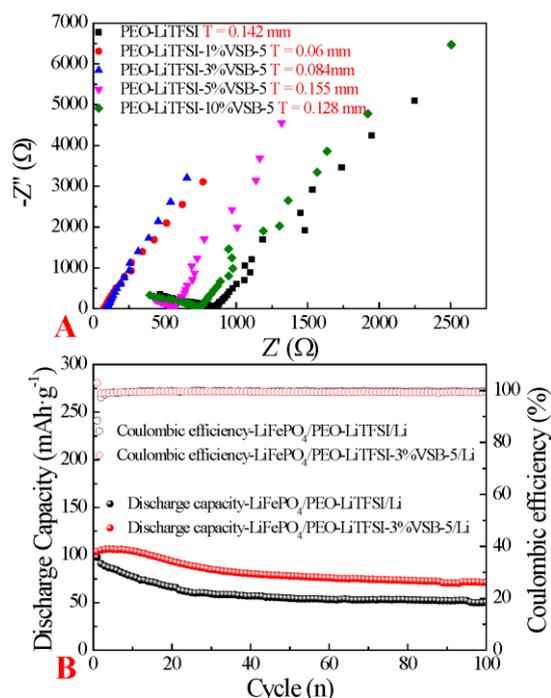


Fig. 1. (A) EIS of PEO-LiTFSI-x%VSB-5 (x = 0, 1, 3, 5, and 10) at 30 °C; (B) Cycling performance of battery using SPEs with and without VSB-5 at 60 °C.

(1) W. Tang, S. Tang, C. Zhang, Q. Ma, Q. Xiang, Y.W. Yang, and J. Luo, *Adv. Energy Mater.* **8**, 24 (2018).

(2) Z. Chen, D. Zhou, T. Gao, W. Shen, X. Dong, S. Naito, L. Qin, and Y. Huang, *Catal. Today* **258**, Part 1 (2015).

S 6. 電池の新しい展開

亜鉛 フッ化物 (一般講演22)

座長: 本山 宗主(名古屋大学)

2019年9月6日(金) 14:00 ~ 15:00 J会場 (N-12)

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。

[2J17] アルカリ電解液中への四級アンモニウム塩添加が Znの析出形態にあたる影響

○石田 有希¹、清水 雅裕¹、新井 進¹ (1. 信州大学)

14:00 ~ 14:15

[2J18] 層状二酸化マンガン薄膜被覆窒素ドープカーボンを正極に用いた水系亜鉛イオン二次電池の製作とその性能向上

○片岡 風凱¹、名木田 賢治¹、石田 智也¹、山吹 一大¹、中山 雅晴^{1,2} (1. 山口大学大学院創成科学研究科、2. 山口大学ブルーエナジーセンター)

14:15 ~ 14:30

[2J19] フッ化物含有有機電解液中におけるフッ化ビスマス合剤電極の電気化学的挙動

○吉岡 陸¹、福塚 友和²、宮崎 晃平¹、宮原 雄人¹、近藤 靖幸³、横山 悠子⁴、安部 武志¹ (1. 京大院工、2. 名大院工、3. 京大地環堂、4. 京大産官学)

14:30 ~ 14:45

[2J20] 第一原理計算を用いたフッ化物シャトル電池の電極内フッ化/脱フッ化反応の解析

○春山 潤¹、岡崎 健一²、森田 善幸³、中本 博文²、松原 英一郎²、池庄司 民夫⁴、大谷 実⁴ (1. 東京大学物性研究所、2. 京都大学、3. 本田技術研究所、4. 産業技術総合研究所)

14:45 ~ 15:00

2J17

アルカリ電解液中への四級アンモニウム塩添加が Zn の析出形態にあたる影響

○石田有希, 清水雅裕, 新井 進 (信州大工)

Effect of Addition of Quaternary Ammonium Salts on Zn Deposition Morphology in Alkaline-based Electrolytes
Yuki Ishida, Masahiro Shimizu, and Susumu Arai (Shinshu Univ.)

1. 目的

持続可能社会の実現に向けた再生可能エネルギーの有効利用のために大型蓄電システムへの要求が近年高まっている。このような背景に加え、可燃性を伴わない水系電解液で動作可能かつ安価な Zn を用いる Zn 空気電池は有望である。しかしながら、その負極材料である Zn は充放電（析出-溶解）を繰り返すことで、低電流密度下では立体的にかさ高く（苔状）、高電流密度下ではデンドライト状に成長する。この成長が一度起きると電極内の電流分布がさらに偏るため、その形状は一層発達し、内部短絡を起こしかねない。従って、Zn 空気電池を実用に供するためには、その析出形態の制御が極めて重要な課題となる。そこで本研究では、析出形態の改善に向けて電解液に第四級アンモニウム塩などの界面活性剤を添加し、これらが析出形態に与える影響を調査した¹⁾。

2. 実験

Zn の電析には三極式セルを用い、作用極には Cu 箔、対極および参照極には Zn 板と Zn ワイヤをそれぞれ使用した。電解液には 0.25 mol dm⁻³ (M) ZnO を含む 4 M KOH 水溶液に対して、sodium dodecyl sulfate (SDS), polyacrylic acid (PAA), trimethylstearyl ammonium chloride (STAC) などの界面活性剤をそれぞれ添加したものを使用し、定電流条件下で電析を実施した。また、電析した Zn を電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。

3. 結果および考察

Fig. 1 にそれぞれの界面活性剤を含む電解液から得られた Zn 析出物の FE-SEM 像を示す。アニオン系の SDS およびノニオン系の PAA 添加したものは、添加剤不使用のときと同様に苔状 Zn の形態となった。他方、STAC を用いたものでは、平滑性が極めて高い析出物が得られた。また、STAC 存在下において析出に要する電圧が最も大きい結果となった。我々は、電離した四級アンモニウムカチオンが形態変化の原因となる突起状析出物に静電的に吸着し、これが過度な Zn の成長を抑制することで高い平面性が得られるものと推察している。STAC (N_{111,18}) を基に、異なるアルキル鎖長を有するアンモニウム塩含有電解液を用いた Zn 対称セルの交流インピーダンス測定結果を Fig. 2 に示す。カチオン炭素鎖に依存して、Zn 析出にともなう電荷移動抵抗を示す半円が大きくなるのが分かる。このことから、電離したイオンの正電荷だけでなく、添加剤の立体障害（炭素鎖）も Zn の電荷移動過程に大きな影響を与えることが示唆された²⁾。

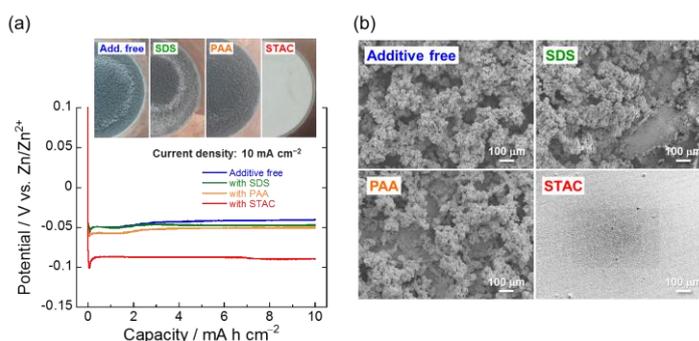
(1) M. Shimizu, K. Hirahara, S. Arai, *Phy. Chem. Phys. Chem. Phys.* **21**, 7045 (2019).(2) M. Shimizu, K. Hirahara, Y. Ishida, S. Arai, *J. Electrochem. Soc.* **166**, A2242 (2019).

Fig. 1 (a) Charge (Zn deposition) behaviors and photographs of the resulting deposits in electrolyte solutions (0.25 M + 4 M KOH) without and with 1 mM surfactant (SDS, PAA, STAC). (b) Surface FE-SEM images. (Deposition capacity: 10 mA h cm⁻², current density: 10 mA cm⁻²)

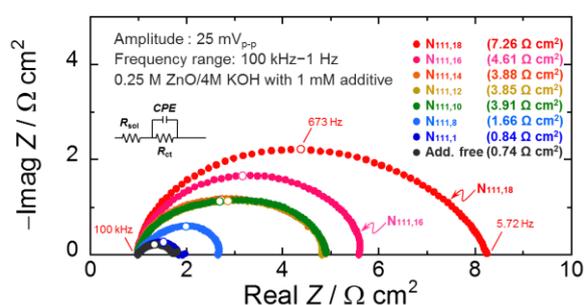


Fig. 2 Nyquist plots of symmetric Zn|Zn metal sheets cells in 0.25 M ZnO/4 M KOH with 1 mM additive at 303 K. Inset: the equivalent circuit for impedance analysis. The area of both Zn electrode is 1.33 cm². Plots at a frequency of 673 Hz are shown in white.

2J18

層状二酸化マンガン薄膜被覆窒素ドーパカーボンクロスを正極に用いた水系亜鉛イオン二次電池の製作とその性能向上

○片岡風凱¹, 名木田賢治¹, 石田智也¹, 山吹一大¹, 中山雅晴^{1,2}
(山口大院創成科学¹, ブルーエネルギーセンター²)

Fabrication and Performance Improvement of Aqueous Zinc Ion Battery with Layered Manganese Dioxide Thin Film Coated on Nitrogen-Doped Carbon Cloth as Cathode

Fuga Kataoka,¹ Kenji Nagita,¹ Tomoya Ishida,¹ Kazuhiro Yamabuki,¹ and Masaharu Nakayama^{1,2}
(Yamaguchi Univ.,¹ Blue Energy Center for SGE Technology²)

1. 目的 リチウムイオン電池(LIB)に代わるエネルギー貯蔵システムとして水系で動作する亜鉛イオン二次電池(ZIB)が注目を集めている。水系で動作するという ZIB の利点を最大限引き出すためには“ウェアラブル”という価値の賦与が好ましく、その実現のためにフレキシブル電極の開発が必要である。我々はバインダーフリーな電気化学的手法により、骨格に Co をドーパし、層間に Zn^{2+} をインターカレートした層状 MnO_2 薄膜($Zn/Co-MnO_2$)をカーボンクロス(CC)上に作製し、これを正極に用いた ZIB を作製した。このとき、湿式処理によって CC の骨格に窒素をドーパさせた(窒素ドーパ CC を NCC と略記)¹。得られた薄膜($Zn/Co-MnO_2/NCC$)は、 10500 mA g^{-1} の高電流密度において 30 mA h g^{-1} の放電容量を示し、良好な速度性能が示された。

2. 実験 NCC をテフロンホルダー(1 cm×1 cm の窓を有する)にセットし、50 mM $ZnSO_4$ と 1 mM $CoSO_4$ を含む 2 mM $MnSO_4$ 水溶液に浸漬し、浴温を 70 °C に保ちながら +1.0 V (vs. Ag/AgCl) で電解することで骨格に Co を、層間に Zn を有する層状 MnO_2 薄膜 ($Zn/Co-MnO_2$)を NCC 基板上に作製した。得られた $Zn/Co-MnO_2/NCC$ 薄膜を正極、金属 Zn 箔を負極、電解液に 1 M $ZnSO_4$ と 0.07 M $MnSO_4$ を含む水溶液を用いてコインセルを組み、1000 から 10500 mA g^{-1} の電流密度で各 10 サイクルの充放電試験を行った。比較のため酸化還元処理を行ったカーボンクロス(rCC)を基板に用いたもので同様の試験を行った。

3. 結果および考察 Fig. 1 に電流密度 1000, 1500, 3000 mA g^{-1} における $Zn/Co-MnO_2/NCC$ の充放電曲線を示す。各電流密度で放電プラトーが 1.4 V 付近で観察された。このプラトーは $Mn(IV) \rightarrow Mn(III)$ の還元とその電荷補償のために Zn^{2+} イオンおよび H^+ が膜内に挿入された結果と考えられる。 H^+ の MnO_2 への挿入($MnO_2 + H^+ + e^- \rightarrow MnOOH$)は近傍 OH 濃度を増加させ、Zn 水酸化物($ZnSO_4[Zn(OH)_2]_3$)の析出をもたらすと報告されている²。また、充電プラトーが 1.6 V 付近で観察され、これは $Mn(III) \rightarrow Mn(IV)$ の酸化と MnO_2 薄膜からの Zn^{2+}/H^+ の放出による。Fig. 2 に $Zn/Co-MnO_2/NCC$ と $Zn/Co-MnO_2/rCC$ のレート試験の結果を示す。どちらの薄膜も 1000 mA g^{-1} において放電容量が徐々に増加していき、10 サイクル後には 195, 225 mA h g^{-1} となった。3000 mA g^{-1} 以降は $Zn/Co-MnO_2/NCC$ が $Zn/Co-MnO_2/rCC$ の放電容量を大きく上回り、10500 mA g^{-1} では $Zn/Co-MnO_2/rCC$ がほぼ 0 であるのに対し、 $Zn/Co-MnO_2/NCC$ は 30 mA h g^{-1} となった。このことから、CC への窒素ドーパにより正極の速度性能が改善されたことが分かる。一般に、グラフェンなどの炭素材料へドーパされた窒素のうちグラフィック窒素は材料の導電性を向上させることが知られている³。今回の速度性能の改善は、基板 CC 内のグラフィック窒素によって MnO_2/CC 間の電子移動が促進された結果であると考えられる。

(1) M. Nakayama et al., *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2428 (2016).

(2) H. Pan et al., *Nat. Energy* **1**, 16039 (2016); B. Lee et al., *ChemSusChem.*, **9**, 2948 (2016).

(3) H. L. Guo et al., *J. Mater. Chem. A*, **1**, 2248 (2013).

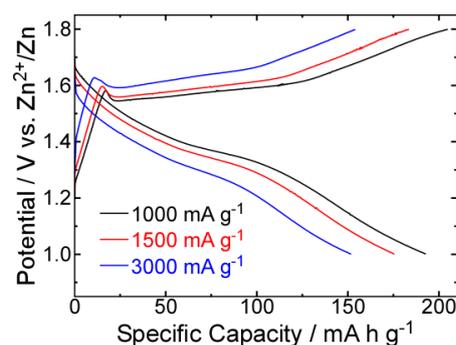


Fig.1. Charge and discharge profiles of $Zn/Co-MnO_2/NCC$ at various current densities.

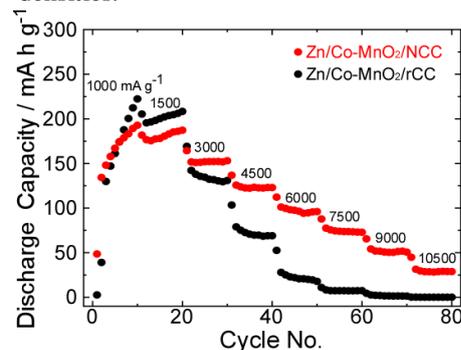


Fig.2. Rate performance of $Zn/Co-MnO_2/NCC$ and $Zn/Co-MnO_2/rCC$ at various current densities.

2J19

フッ化物含有有機電解液中におけるフッ化ビスマス合剤電極の電気化学的挙動

○吉岡陸¹, 福塚友和², 宮崎晃平¹, 宮原雄人¹, 近藤靖幸³, 横山悠子⁴, 安部武志¹
 (京大院工¹, 名大院工², 京大地環堂³, 京大産官学⁴)

Electrochemical Behavior of Bismuth Fluoride Electrodes in Fluoride-Containing Organic Electrolytes

Riku Yoshioka,¹ Tomokazu Fukutsuka,² Kohei Miyazaki,¹ Yuto Miyahara,¹ Yasuyuki Kondo,¹ Yuko Yokoyama,¹ Takeshi Abe,¹ (Kyoto Univ.¹, Nagoya Univ.², Kyoto Univ. Graduate School of Global Environmental Studies³, Kyoto Univ. SACI⁴)

1. 目的

電気自動車の本格的普及には現行のリチウムイオン電池を超えるエネルギー密度を有する革新型蓄電池が求められている。革新型蓄電池の候補としてフッ化物シャトル電池 (FSB; Fluoride Shuttle Batteries) が注目されている。FSB はフッ化物イオンを電荷担体とし、金属フッ化物の多電子反応を用いることで高エネルギー密度を示す電池系である。初期の研究は固体電解質を用いたものであり¹、室温での作動が課題であった。その後、イオン液体を用いた液系 FSB が室温で動作することが報告され²、FSB 用のフッ化物イオン伝導性電解液の開発が盛んに行われている³。本研究では、FSB 用電解液として、金属フッ化物塩よりも有機溶媒に対して高い溶解性を有するテトラアルキルアンモニウムフッ化物を溶解した有機電解液を用い、室温でのフッ化ビスマス電極の電気化学的挙動を調べた。

2. 実験

無水テトラメチルアンモニウムフッ化物およびトリメチルボロキシンを、テトラグライムに 0.25 mol dm^{-3} ずつ溶解させることで有機電解液を作製した。電気化学測定は三電極式セルを用い、アルゴンガス雰囲気下で行った。フッ化ビスマス (BiF_3)、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを混合したスラリーをアルミ箔集電体に塗布したもの (以下、 BiF_3 電極と表記) を作用極、アセチレンブラック合剤電極を対極、ダブルジャンクション型 Ag^+/Ag 電極を参照極に用いた (以下、表記する電位はすべて参照極基準)。 BiF_3 電極の電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定および定電位保持測定で調べた。CV は走査速度 0.1 mV s^{-1} 、電位走査範囲 $-2.2 \sim 0 \text{ V}$ とした。すべての測定は 25°C で行った。

3. 結果および考察

サイクリックボルタモグラムより、 -1.3 V 付近で酸化還元ピークが見られた。この酸化還元反応の生成物の同定を行うために、定電位保持後の BiF_3 電極の X 線回折 (XRD) 測定を行った。Fig. 1 に -2.0 V で定電位保持した電極 (b) と、さらに -0.5 V で定電位保持した電極 (c) の XRD パターンを示す。還元後に BiF_3 のピーク強度が減少し、Bi のピークが確認できたことから、サイクリックボルタモグラムで見られた還元電流は BiF_3 の脱フッ化反応に帰属した。さらに酸化後にも Bi のピークが見られたが、そのピーク強度は減少した。このことから、本研究のフッ化物イオン含有有機電解液を用いることにより、 BiF_3 の脱フッ化/フッ化反応が進行することが明らかとなった。

謝辞

本研究の一部は NEDO の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発で行われた。

参考文献

- (1) M. A. Reddy, *J. Mater. Chem.* **21**, 17009 (2011).
- (2) K. Okazaki, *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1460 (2017).
- (3) V. K. Davis *et al.*, *Science*, **362**, 1144 (2018).

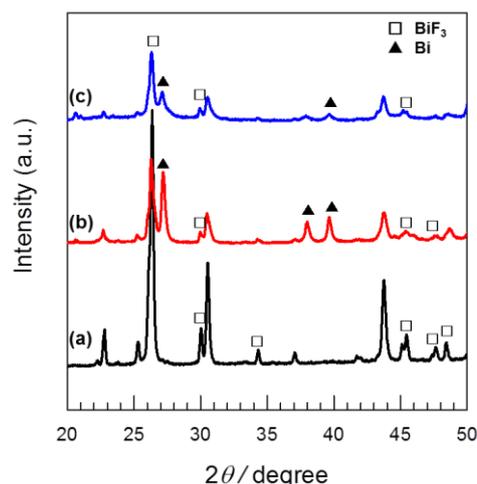


Fig. 1 XRD patterns of BiF_3 electrodes: (a) pristine, (b) after reduction at -2.0 V (vs. ref.) for 12 h and (c) subsequent oxidation at -0.5 V (vs. ref.) for 12 h.

2J20

第一原理計算を用いたフッ化物シャトル電池の電極内フッ化/脱フッ化反応の解析

○春山 潤¹, 岡崎 健一², 森田 善幸³, 中本 博文², 松原 英一郎², 池庄司 民夫⁴, 大谷 実⁴
(東大物性研¹, 京都大学², 本田技研³, 産総研⁴)

First-Principles Study for Fluorination/Defluorination Reaction in Fluoride-Shuttle Batteries

Jun Haruyama,¹ Ken-ichi Okazaki², Yoshiyuki Morita³, Hirofumi Nakamoto², Eiichiro Matsubara², Tamio Ikeshoji,⁴ and Minoru Otani⁴ (ISSP, Tokyo Univ.,¹ Kyoto Univ.,² Honda R&D Co., Ltd.,³ AIST⁴)

1. 目的

車載用の蓄電池として、フッ化物イオン F⁻ を電極間でやり取りするフッ化物シャトル電池(FSB)は理論的な重量エネルギー密度が Li イオン電池を越える次世代蓄電池の有望な候補である¹。最近の研究の進展によりイオン液体²や有機電解液³を用いて室温充放電が FSB は可能になった。このような電解液の発展により、今後の FSB の充放電反応の律速過程は液抵抗でなく、電極内のフッ化/脱フッ化反応になると考えられる。我々はこのフッ化/脱フッ化反応のミクロスコピックな理解に向け、第一原理計算を用いて FSB の起電力及びフッ化/脱フッ化過程の熱力学的な反応経路の解析を行なった。

2. 実験(計算方法)

密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算ソフト Quantum Espresso⁴を用い、種々の金属・金属フッ化物のエネルギー E_{DFT} を求めた。計算に用いた結晶構造は無機構造材料データベース⁵から室温で安定な相を取り出し作成した。フッ化/脱フッ化過程として固溶体経由の反応と二相共存反応が考えられる。固溶体は、フッ化/脱フッ化反応の初期には、金属・金属フッ化物中にフッ素 F の格子間欠陥あるいは空孔欠陥として存在すると考えられる。すなわち、欠陥の(フッ素ガス基準の)形成エネルギーと二相共存状態の混合エネルギーを比較し、熱力学的に固溶体と二相共存どちらの経路をとるかを予測した。

3. 結果および考察

図 1. に熱力学データベース⁶記載の標準生成自由エネルギー ΔG_{exp} と DFT 計算より得た生成エネルギー ΔE_{DFT} の関係を示した。フッ素ガスの計算誤差に起因する 0.27 eV のシフトを勘案すると、典型金属・遷移金属に関しては実験値との差がそれぞれ 0.1, 0.2 eV 以下で理論起電力を再現している。鉛などの相対論的な金属は 0.4 eV 程度実験値を過小評価することがわかった。

表 1. に計算で得られた生成エネルギー及び格子間・空孔欠陥の形成エネルギー E_i , E_v の一部を示した。計算した 10 種類程度の金属・金属フッ化物において $E_i < \Delta E_{\text{DFT}}$ 、 $E_v < -E_v$ の関係が成り立った。これは二相共存状態に比較して欠陥を導入した状態、すなわち固溶体がエネルギー的に不安定となり、フッ化/脱フッ化反応は熱力学的には二相共存反応として起こりやすいことが第一原理計算から示された⁷。

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) F. Gschwind, G. Rodriguez-Garcia, D. J. S. Sandbeck, A. Gross, M. Weil, M. Fichtner, and N. Hörmann, *J. Fluorine Chem.* **182**, 76 (2016).
(2) K.-I. Okazaki, Y. Uchimoto, T. Abe, and Z. Ogumi, *ACS Energy Lett.* **2**, 1460 (2017). (3) V. K. Davis et al., *Science* **362**, 1144 (2018).
(4) P. Giannozzi et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 395502 (2009).
(5) AtomWork <<http://crystdb.nims.go.jp/>> (6) 化学便覧 基礎編 (7) J. Haruyama, K.-I. Okazaki, Y. Morita, H. Nakamoto, E. Matsubara, T. Ikeshoji, and M. Otani, to be submitted.

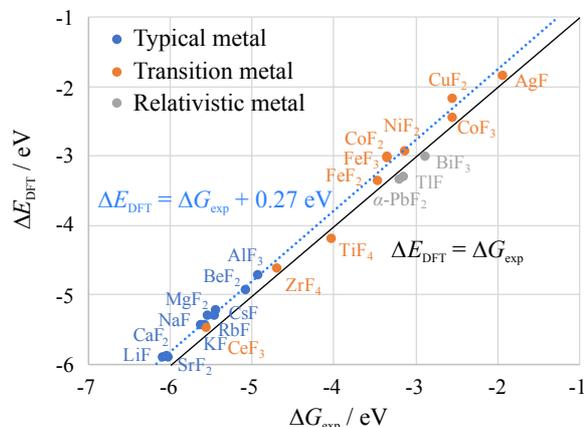


Fig. 1. DFT formation energy and experimental free energy.

Table 1. Formation energies of metal fluoride, interstitial defect, and vacancy.

M MF _n	ΔE_{DFT}	E_i	$-E_v$
Mg MgF ₂	-5.25	-4.19	-7.07
Cu CuF ₂	-2.14	0.76	-2.47
Pb β-PbF ₂	-3.37	-2.26	-4.77
Bi BiF ₃	-2.99	-1.95	-4.28

一般学術講演分類

【一般学術講演分類】

電気化学応用 1 (一般講演1)

座長:光島 重徳(横浜国立大学)

2019年9月6日(金) 10:00 ~ 11:00 K会場 (N-32)

[2K01] アルミニウム陽極酸化における電極表面温度上昇と気泡攪拌の数値解析

○藤中 恵都子^{1,2}、鳥居 健次郎¹、兒玉 学¹、平井 秀一郎¹ (1. 東京工業大学、2. 株式会社LIXIL)

10:00 ~ 10:15

[2K02] 磁場印加型アルカリ水電解の電気化学電磁流体連成解析

○木内 豪士¹、鳥居 健次郎¹、兒玉 学¹、平井 秀一郎¹ (1. 東京工業大学)

10:15 ~ 10:30

[2K03] Co-N₄-C触媒を用いた SPE型 CO₂電解還元

○井口 翔之¹、仙波 雄毅¹、荻島 裕司¹、山中 一郎¹ (1. 東京工業大学)

10:30 ~ 10:45

[2K04] Co-N-C電極による純 H₂O₂水電解合成における H⁺水和水拡散の影響

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

10:45 ~ 11:00

2K01

アルミニウム陽極酸化における電極表面温度上昇と気泡攪拌の数値解析

○藤中恵都子^{1,2}, 鳥居健次郎¹, 兒玉学¹, 平井秀一郎¹ (東京工業大学¹, 株式会社 LIXIL²)

Numerical analysis of electrode surface temperature rise and bubble agitation in aluminum anodic oxidation
Etsuko Fujinaka,^{1,2} Kenjiro Torii,¹ Manabu Kodama,¹ and Shuichiro Hirai¹ (Tokyo-tech.,¹ LIXIL Corp.²)

1. 背景・目的

高電圧や大電流密度で電気分解を行う場合、電極表面は電解電流と過電圧に起因するジュール熱で加熱されることから沖合部よりも高い温度を示す。アルミニウムの陽極酸化においても、陽極表面に形成される酸化被膜の底部にあるバリアー層において温度が上昇する。そこで電解液の温度の均一化、濃度の均一化、電解液と被処理物間の反応促進等を目的として、多くの場合において電解槽内の電解液が攪拌され、その攪拌方法の一つとして電極近傍への気泡打ち込みがあるが、その効果についての解析例は少ない。本研究では、アルミニウムの陽極酸化における気泡攪拌が電解液温へ与える影響について、三次元気液二相流数値解析を行い、気泡条件と電解液温度の均一化の関係について検討した。

2. 数値解析手法

アルミニウムの陽極酸化において発生する熱は、ジュール熱の他に酸化被膜の生成熱や溶解熱がある。星野ら⁽¹⁾の研究により、これらを含めた陽極での発生熱 Q [W/m²]は、電流密度 i [A/m²]、陽極の表面積 S [m²]、バリアー層に生ずる過電圧 η [V]を用いて式(1)のように表すことができる。この式を用いてアノード上に於ける発熱量を計算し、電解液の温度分布を、液温 T [K]、熱拡散率 α [m²/s]、密度 ρ [kg/m³]、比熱 c [J/(kg · K)]、 x , y , z 方向の流速 u , v , w [m/s]を用いて式(2)のエネルギー保存則から求めた。また、カソードは等温条件を仮定した。移流項の離散化には三次精度風上差分法を、拡散項の離散化に二次精度中心差分法を使用し、時間積分はオイラー陽解法により行った。二相流の圧力場ならびに流速場は Lattice Kinetic Scheme⁽²⁾を用いて解析を行った。

$$Q = 1.004 i S (\eta + 2.7) \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{Q}{\rho c} \quad (2)$$

3. 結果および考察

Fig.1 に収束後の電解液中の温度分布を示す。なお、ここで重力は図中下向きに働くとしており、初期条件として直径 0.4 mm の気泡をアノード近傍に配置した。また、 z 方向ならびに y 方向には周期境界条件を設定し、十分に大きい電解槽を模擬している。この図から、アノード-気泡間の温度の等値面がアノードと平行ではないことがわかる。これは気泡の運動に伴い電解液が攪拌されることにより、温度場が乱されたことに起因する。当該計算結果における x 方向の実効的な熱拡散率は 1.34×10^{-7} [m²/s]であり、電解液の熱拡散率 1.43×10^{-7} [m²/s]と比較すると低く、気泡により熱拡散が阻害されている。これは、気泡が熱伝導経路を遮断し、熱が陽極側から陰極側へ流れるのを抑制した結果である。

このように、気泡による電解液の攪拌は電極と垂直な方向については、熱拡散阻害を生じることがあり、気泡打ち込みが常に熱拡散を促進するとは限らないことが明らかとなった。

(1) 星野重夫, 呂戊辰, 金属表面技術. Vol.24, No.10 (1973).

(2) T. Inamuro, T. Yokoyama, K. Tanaka, and M. Taniguchi, Comput Fluids. 137 (2016)

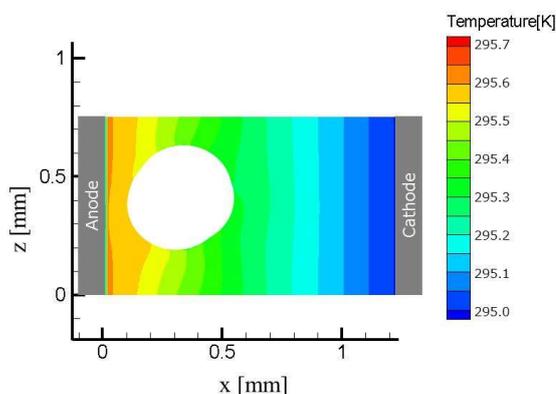


Fig.1 Temperature distribution with bubble agitation

2K02

磁場印加型アルカリ水電解の電気化学電磁流体連成解析

○木内豪士¹, 鳥居健次郎¹, 兒玉 学¹, 平井秀一郎¹ (東工大¹)

Coupled Simulation of Electrochemical Reaction and Magnetohydrodynamic Flow of Alkaline Water Electrolysis under a Magnetic Field

Takeshi Kiuchi,¹ Kenjiro Torii,¹ Manabu Kodama,¹ and Shuichiro Hirai¹ (Tokyo Tech.¹)

1. 目的

余剰電力のエネルギーを保存する方法の一つに水電解があり, その電解効率向上が求められている. 磁場印加による過電圧抑制方法が提案されており, 実験により電解効率向上が実証されている¹. しかしながら, その過電圧抑制の詳細なメカニズムは解明されておらず, 磁場印加時の過電圧低減メカニズム解明のための数値解析による検討が行われているものの, 既存の研究では気泡を固体壁に見立てて電解液の流動解析をしている限りで², 二相流計算や濃度場, 過電圧すべてを同時連成した解析は行われていない. そこで, 本研究では磁場印加型アルカリ水電解の三次元電磁流体連成解析を実施し, 磁場印加時の現象を明らかにする.

2. 計算手法

電解液中における濃度場の解析には Nernst-Planck 式を用い, 拡散項の離散化には四次精度有限差分法を, 移流項の離散化には三次精度風上差分法を用い, 時間積分をオイラー陽解法により行った. 電位場の解析には電荷流束の算出に Nernst-Planck 式を用い, Maxwell 方程式と連立させ, 得られる楕円型方程式を二次精度有限体積法により離散化した. 二相流の圧力場ならびに流速場は Lattice Kinetic Scheme³を用い, ローレンツ力を外力として加えた. 磁場印加によるローレンツ力の影響を明らかにするため重力加速度は 0 とした. 電解液は 6.0mol/L の KOH 水溶液とし, 平均電流密度は 7.8kA/m² とした. 本稿では電流と平行な磁場 (0.5T) を印加した際の解析結果について述べる.

3. 結果および考察

Fig.1 に電極に平行な面における流線と濃度分布を示す. 電極間をイオン電流が流れる際に電流は気泡を迂回するが, その際に磁場と垂直な方向の電流成分が発生する. これにより気泡周りに渦状のローレンツ力が誘起される. この力により, まず, 渦状の流れが生じる. さらにこの渦状の流れは遠心力を誘起し, 半径方向の流れも生ずる. 結果として Fig.1 に示すようにらせん状の流れが発生することになる. Fig.2 に電極に垂直な面における流線と濃度分布を示す. 気泡周囲に形成されたらせん状の流れにより, 渦中心の圧力が低下するため, 電極から気泡に向けて流れが発生し, カソード近傍の高濃度水溶液はアノード側に輸送される. この電解液の輸送は泳動によるイオン輸送と同方向に発生することから, 濃度過電圧を抑制し, 本解析に於いて磁場の印加により, 溶液過電圧は 0.125V から 0.100V まで低下する. 既存の実験的研究に於いて, 電流と平行に磁場を印加した場合の過電圧抑制はこの電解液攪拌による抵抗低下が原因の一つと考えられる.

謝辞

本研究は日新製糖奨学育英基金の援助を得て実施されました. 関係各位に深く感謝いたします.

- (1) T. Iida, H. Matsushima, and Y. Fukunaka, *J. Electrochem. Soc.* **154**, 112 (2007).
- (2) J. Koza, S. Mühlhoff, P. Żabiński, P. Nikrityuk, K. Eckert, M. Uhlemann, A. Gebert, T. Weier, L. Schultz, S. Odenbach, *Electrochimica Acta.* **56**, 2665 (2011).
- (3) T. Inamuro, T. Yokoyama, K. Tanaka, and M. Taniguchi, *Comput Fluids.* **137** (2016).

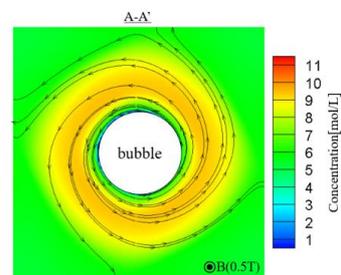


Fig.1. Concentration distribution and streamline of a plane parallel to the electrodes

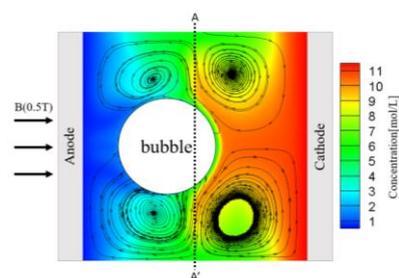


Fig.2. Concentration distribution and streamline of a plane perpendicular to the electrodes

2K03

Co-N₄-C 触媒を用いた SPE 型 CO₂ 電解還元

○井口翔之¹, 仙波雄毅¹, 荻島裕司¹, 山中一郎¹ (東京工業大学¹)

Co-N₄-C catalyst for efficient CO₂ reduction by the SPE-type electrolysis
Shoji Iguchi,¹ Yuki Semba,¹ Yuji Ogishima,¹ and Ichiro Yamanaka¹ (Tokyo Institute of Technology¹)

1. 目的

再生可能エネルギーの供給コスト低下を背景に、電解還元による CO₂ の再資源化が再び注目されている。SPE 型 CO₂ 電解は、電解液を使用する一般的な電解とは異なり、電解液への CO₂ の溶解度に制限されることがなく、大きい電流密度で反応を進行させることが可能である。我々はこれまでに、様々な N 源を用いて調製した Co-N-C 触媒が、SPE 型 CO₂ 電解還元活性を示すことを報告している¹⁻³。本研究では、新たに poly-4-vinylpyridine を N 源とした触媒を開発し、活性点構造と電解還元活性との関係を詳しく検討した。

2. 実験

Co-N₄-C 触媒は、硝酸コバルトと poly-4-vinylpyridine (以下 P4VPy) をケッチェンブラック (以下 KB) に含浸担持し、不活性ガス下 673 K で熱処理して調製した。得られた触媒を GDL-25-BC 上に塗布し、カソードとした。同様に Ir/KB 触媒を調製し、GDL-25-BC に塗布したものをアノードとした。カソードとアノードで Nafion®膜を挟み、膜/電極接合体 (MEA) を作製した。電極面積は 2.0 cm² とした。MEA を電解セルにセットし、アノード室にのみイオン交換水を満たした。アノードに Ar, カソードに CO₂ を流通し、298 K において、カソード電位を固定して定電位電解を行った。カソード出口ガス中の生成物をガスクロマトグラフにより定量分析し、CO と H₂ の生成速度 r とファラデー効率 FE を算出した。触媒のキャラクタリゼーションは、ICP-OES, TEM-EDS, XPS, TG-DTA-MS, CO₂-TPD-MS, Co-K 端 XAFS により行った。

3. 結果および考察

CO₂ 電解還元の結果、カソードで CO 及び H₂ が生成し、総 FE ($FE(\text{CO}) + FE(\text{H}_2)$) は 100% であった。Fig.1 (a) に示すように、673 K 熱処理で調製した触媒 (◆) は、カソード電位 -0.7 V において $r(\text{CO}) = 1.9 \times 10^3 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, $FE(\text{CO}) = 57\%$ であり、従来の N 源から調製した触媒よりも非常に高い CO 生成速度を示した。この触媒を XAFS により解析したところ、Co-N₄ 構造の他に CoO が含まれることが分かった。そこで、熱処理後の触媒を 0.1 M 硝酸中で攪拌し、CoO の除去を試みた。硝酸処理後の活性 (●) は、カソード電位 -0.7 V において $r(\text{CO}) = 2.1 \times 10^3 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, $FE(\text{CO}) = 72\%$ であり、CO 生成の選択率が 10% 以上増加することを見出した。この時の CO₂ 転化率は約 16% であった。Fig.1(b) に、様々な熱処理温度で調製した触媒について、XANES スペクトルから求めた触媒に含まれる Co 種のうち Co-N₄ 構造が占める割合と $FE(\text{CO})$ との関係性を示す。Co-N₄ 構造が多く含まれるほど $FE(\text{CO})$ が高いことから、硝酸処理により除去された CoO が H₂ 生成を促進する種であることが分かった。つまり、KB 表面に Co²⁺ と P4VPy から形成された Co-N₄ 構造が CO₂ 還元の活性点として作用すると考えられる。発表では、触媒の調製条件が CO₂ 還元活性に及ぼす影響と活性点形成過程について詳しく議論する。

- (1) H. Ogihara, T. Maezuru, Y. Ogishima, I. Yamanaka, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 5533.
- (2) H. Ogihara, T. Maezuru, Y. Ogishima, I. Yamanaka, *Electrocatalysis*, **2018**, *9*, 220.
- (3) M. Sato, H. Ogihara, I. Yamanaka, *ISIJ International*, **2019**, *59*, 623.

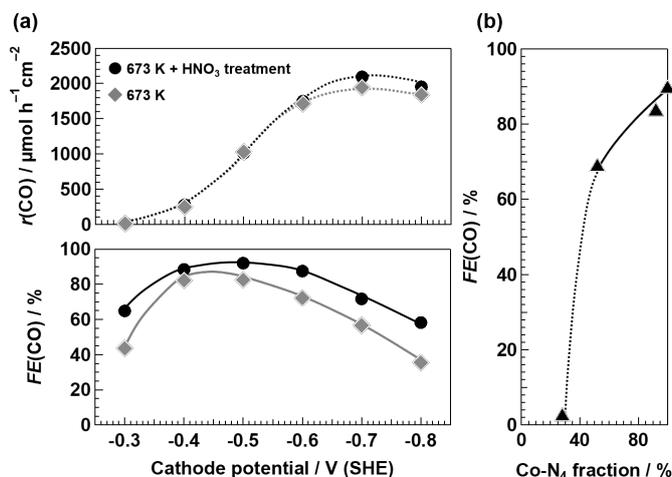


Fig.1 (a) Current density (j), formation rate of CO ($r(\text{CO})$), and Faradic efficiency for CO production ($FE(\text{CO})$) in the potentiostatic electrolysis of CO₂ at various cathode potentials. (b) Correlation between $FE(\text{CO})$ and Co-N₄ fraction determined from XANES spectra of electrocatalysts.

2K04

Co-N-C 電極による純 H₂O₂ 水電解合成における H⁺水和水拡散の影響

○山下 拓也¹, 大月 隆司¹, 大神田 貴治², 平方 聡樹², 井口 翔之¹, 山中 一郎¹ (東京工業大学¹, 富士電機 (株)²)

Effects of diffusion of hydration water to H⁺ on direct synthesis of pure H₂O₂ aqueous solution over Co-N-C electrocatalyst

Takuya Yamashita,¹ Ryuji Otsuki,¹ Takaharu Ohkanda,² Satoki Hirakata,² Shoji Iguchi,¹ and Ichiro Yamanaka¹ (Tokyo Institute of Technology,¹ FUJI ELECTRIC CO., LTD.²)

1. 目的

過酸化水素 (H₂O₂) 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. 現製造法よりもシンプル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, 活性炭 (AC) と気相成長カーボンファイバー (VGCF) から作製した炭素系カソードを用いて, 酸素と水の共電解により, 酸, アルカリ, 塩や有機溶媒を全く含まない純 H₂O₂ 水を直接合成できることを報告している⁽¹⁾⁽²⁾. アノードでは水が酸化され (2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻), H⁺と電子は, それぞれ H⁺伝導膜 (Nafion[®]) 及び外部回路を通じてカソード側に移動する. この時, 1 分子の H⁺に水 2~3 分子がカソード側に移動していた⁽¹⁾. 水は H⁺の水和水として拡散したと考えられる. カソード室では H⁺と電子が酸素と反応して H₂O₂ が生成する (O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O₂). この時, H⁺水和水により, 生成した H₂O₂ がカソード外へ洗い出されると考えている. 本研究では, コバルト-窒素-炭素系カソードを用いて水と酸素の共電解を行ったところ, H₂O₂ 生成速度, 電流密度, 電流効率が改善されることを見出した. また, 移動水量はアノードの性質により大きく影響されることを見出した.

2. 実験

5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine Cobalt (II) (CoTPP) を KB 上に含浸担持して調製した. Ar ガス流通下, 1023 K で 2 時間処理し, カソード触媒 (CoTPP/KB) とした. CoTPP/KB, Nafion 分散液, 2-propanol からなる触媒インクをカーボンペーパー (GDL-25BC, 2 cm²) 上に塗布し, カソードを作製した. アノードは, 20 wt% Ir/KB 触媒を VGCF 及び PTFE と混練し 2 cm² に圧延・成型した混練法アノード (Ir/KB (Mix)) と, 20 wt% Ir/KB, Nafion 分散液, 2-propanol からなる触媒インクをプラズマ処理により親水化したカーボンペーパー上に塗布した塗布法アノード (Ir/KB (Coat)) の 2 種類を作製した. 作製したカソードとアノードで 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. アノード室にイオン交換水を満たし, カソード室に O₂ (1 atm) を流通した. カソード電位 -0.1 V (SHE) で定電位電解を 2 時間行い, 生成した H₂O₂ を化学滴定で定量した. アノードからカソードへの移動水量はマスバランスから算出した.

3. 結果および考察

Fig.1 に各カソード/アノードを用いて定電位電解を行った時の H₂O₂ 生成速度 ($r(\text{H}_2\text{O}_2)$) と流れた H⁺ (電流) に対する移動水のモル比 (H₂O/H⁺) を示す. 以前の AC+VGCF⁽²⁾と比較して, CoTPP/KB は高い活性を示した (Entry1, 2). この高活性な CoTPP/KB カソードを用いて, アノードを Ir/KB (Mix) から Ir/KB (Coat) に変更すると, H₂O₂ 生成活性が大きく低下し, H₂O/H⁺が著しく低下した (Entry3). この原因を明らかにするために, Nafion 分散液を添加しないアノードインクを用いたところ, 高い H₂O₂ 生成活性を示すことを見出した (Entry4). つまり, アノード中の Nafion が移動水量を低下させている. 言い換えれば, H⁺水和水の拡散を阻害し, 結果的に H₂O₂ 生成活性が低下したと考えられる.

発表では, H⁺水和水の拡散性にアノード作製法が及ぼす影響の詳細と H₂O₂ 生成活性との関連について発表する.

(1) T. Murayama, I. Yamanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1900 (2008).

(2) 山下ら, 電気化学秋季大会, 2K05, 2018 年.

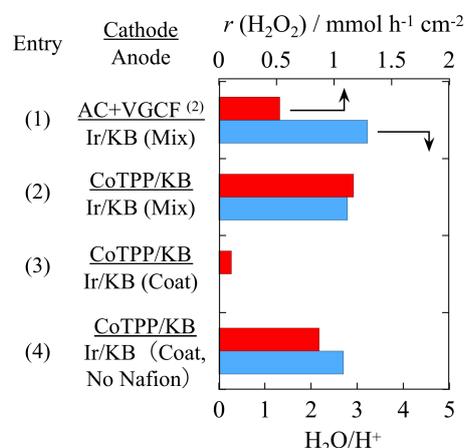


Fig. 1. Effect of cathode and anode materials on formation rate of H₂O₂ and H₂O/H⁺ ratio during the potentiostatic electrolysis of O₂ with H₂O

一般学術講演分類

電気化学応用 2 (一般講演2)

座長: 兒玉 学(東京工業大学)

2019年9月6日(金) 11:00 ~ 12:15 K会場 (N-32)

[2K05] PEFC用非貴金属カソードのための TiO_x ベース触媒の開発

○足立 吉徳¹、永井 崇昭¹、大城 善郎³、黒田 義之¹、松澤 幸一¹、光島 重徳^{1,2}、太田 健一郎¹、石原 顕光² (1. 横浜国立大学 グリーン水素研究センター、2. 横浜国立大学 IAS、3. 熊本産業技術センター)

11:00 ~ 11:15

[2K06] 固体高分子形燃料電池用ジルコニア系酸素還元粉末触媒の開発

○島袋 航¹、富中 悟史²、永井 崇昭¹、荒尾 正純³、松本 匡史³、黒田 義之¹、松澤 幸一¹、今井 英人³、光島 重徳^{1,4}、太田 健一郎¹、石原 顕光⁴ (1. 横浜国立大学 グリーン水素研究センター、2. 物質・材料研究機構、3. 日産アーク、4. 横浜国立大学 先端科学高等研究院)

11:15 ~ 11:30

[2K07] 複合金属フタロシアニンの炭酸ガス還元触媒活性

○高瀬 聡子¹、有津 拓¹、清水 陽一¹ (1. 九州工業大学大学院)

11:30 ~ 11:45

[2K08] In-situ morphological transformation of bismuth-based catalysts for the electroreduction of carbon dioxide

○安 小偉^{1,2}、シリソブーンチャイ スチャダ^{1,2}、楊 言言¹、ショケイティ パイルザ²、吉田 曉弘^{1,2}、于 涛²、阿布里提²、官 国清^{1,2} (1. 弘前大学地域戦略研究所・新エネルギー研究部門、2. 弘前大学大学院理工学研究科)

11:45 ~ 12:00

[2K09] Pt/Cを用いた水素発生反応における Nafion 添加量の影響

○島 朋助¹、荻原 仁志¹、黒川 秀樹¹ (1. 埼玉大学)

12:00 ~ 12:15

2K05

PEFC 用非貴金属カソードのための TiO_x ベース触媒の開発

○足立吉徳¹, 永井 崇昭¹, 大城 善郎², 黒田 義之¹, 松澤 幸一¹, 光島 重徳^{1,3}, 太田 健一郎¹,
石原 顕光³

(グリーン水素研究センター¹, 熊本県産業技術センター², 先端科学高等研究院³)

Development of TiO_x based catalysts for non-precious metal cathodes for PEFC

Yoshinori Adachi,¹ Takaaki Nagai,¹ Yoshiro Ohgi,² Yoshiyuki Kuroda,¹ Koichi Matsuzawa,¹ Shigenori Mitsushima,^{1,3}
Ken-ichiro Ota,¹ and Akimitsu Ishihara³ (Green Hydrogen Research Center,¹ Kumamoto Industrial Research Institute,²
Institute of Advanced Sciences,³)

1. 目的

現在固体高分子形燃料電池のカソードに使用されている白金担持カーボン触媒は少資源量、耐久性不十分という問題がある。このため、我々は 4,5 族金属酸化物を用いた白金代替触媒の開発を行っている¹。しかし、金属酸化物を用いた触媒は電気伝導性に乏しく、活性点に十分量の電子が供給されず、いまだ酸素還元反応 (ORR) 活性が乏しい。このため、本研究ではまずカーボンナノチューブ (CNT) を担体として用い、粉末触媒としての主要な電子供給パスとした。さらに、有機金属錯体を出発物質に用い、熱分解することにより、酸化物表面を錯体由来の析出カーボンで被覆し、酸化物表面に存在する活性点への局所的な電子供給パスの形成を試みた。本研究では、担体として用いた CNT が、作製した触媒の電気化学特性及び ORR 活性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

TiOTPPz (大日精化社製) 0.39 g と CNT として VGCF-X (BET 比表面積: 185 m²·g⁻¹, 昭和電工社製), カップスタックカーボンナノチューブ (CSCNT) (50 m²·g⁻¹, カルベール®, GSI クレオス社製), Flotube 9110 (190 m²·g⁻¹, CNano 社製) 0.26 g を混合し、回転数 280 rpm で遊星ボールミル (Premium line P-7, フリッチュ社製、Φ5 mm ZrO₂ ボール、45 mL ZrO₂ 容器) を行い、CNT と TiOTPPz を混合した前駆体を作製した。その前駆体を、Ar 不活性雰囲気中で室温から 900 °C まで 20 °C min⁻¹ で昇温し、TiOTPPz を熱分解した。900 °C に達した時点で、2% 水素及び 0.05% 酸素を含んだ Ar ガスに切り替え、さらに所定時間 (1, 3, 5 h)、900 °C に保持することにより粉末触媒を得た。

3. 結果および考察

熱処理時間 1, 3, 5 h での担体として用いた CNT による電気二重層容量 (C_{dl})、0.85 V における触媒重量当たりの ORR 電流値の比較を、それぞれ Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1 より、 C_{dl} は、CNT の種類に寄らず、同程度となった。BET 比表面積が異なる CSCNT でも同程度となったことより、 C_{dl} は、出発物質由来の析出カーボン量によって決まると考えられる。Fig. 2 より、ORR 活性に最も優れるのは VGCF-X であった。これは、VGCF-X は表面が荒れており、グラファイト化した平滑な表面を持つ他の CNT よりも酸化物が高分散に担持されたためであると考えられる。また、熱処理時間の増加とともに、ORR 電流値が増加した。これは熱処理時間の増加により酸化物表面を覆う析出カーボンが焼失し、酸化物の露出面積が増大したためである²。

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) の援助のもとに行われている。また、JSPS 科研費 JP18K05291、公益財団法人 スズキ財団、公益財団法人 東燃ゼネラル石油研究奨励・奨学財団の助成も受けて行われた。関係各位に感謝します。

(1) A. Ishihara, et al., *J. Phys. Chem. C*, 117, 18837 (2013).

(2) N. Uehara et al., *Electrochim. Acta*, 179, 146 (2014).

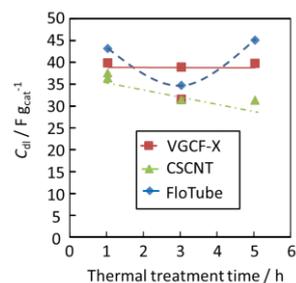


Fig. 1 Comparison of dependence of C_{dl} on heat treatment time.

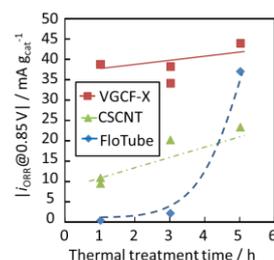


Fig. 2 Comparison of dependence of $|i_{ORR@0.85 V}|$ on heat treatment time.

2K06

固体高分子形燃料電池用ジルコニア系酸素還元粉末触媒の開発

○島袋 航¹, 富中 悟史², 永井 崇昭¹, 荒尾 正純³, 松本 匡史³, 黒田 義之¹, 松澤 幸一¹, 今井 英人³,
光島 重徳^{1,4}, 太田 健一郎¹, 石原 顕光⁴

(グリーン水素研究センター¹, 物質・材料研究機構², 日産アーク³, 先端科学高等研究院⁴)

Development of zirconia-based oxygen reduction powder catalyst for PEFC

Wataru Shimabukuro,¹ Satoshi Tominaka,² Takaaki Nagai,¹ Masazumi Arao,³ Masashi Matsumoto,³ Yoshiyuki Kuroda,¹
Koichi Matsuzawa,¹ Hideto Imai,³ Shigenori Mitsushima,^{1,4} Ken-ichiro Ota,¹ and Akimitsu Ishihara⁴ (Green Hydrogen
Research Center,¹ National Institute for Materials Science,² NISSAN ARC Ltd.,³ Institute of Advanced Sciences⁴)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の本格普及を目指して、我々は、低コストで豊富な資源量を有し化学的に安定である4族金属酸化物に着目した。そして酸化物表面をカーボンで薄く被覆することにより表面への電子伝導を担保した触媒($ZrC_xN_yO_z$ /MWCNT)を作製したり。それらを用いた単セルの発電特性は、 1 A/cm^2 でセル電圧 0.6 V を見通せるほどであったが、酸化物を被覆しているカーボンの劣化により、5000cycle後の酸素還元電流値が約 $1/10$ まで減少してしまう問題があった。そこで本研究は、アークプラズマ蒸着(Arc-Plasma Deposition; APD)法を用いて、劣化原因の被覆カーボンを有しない脱白金 ZrO_x 系触媒を作製し評価を行った。

2. 実験

多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon nanotube; MWCNT)に対し、 ZrO_x を担持させ粉末触媒を得た。APDの条件は触媒担持量と蒸着時間を考慮して適宜制御した。本研究では、触媒を[酸化物/担体_担持率]で表記する。三電極式セルを用いて起動停止を模擬した起動停止試験を行った。本試験は、燃料電池実用化推進協議会にて推奨されている劣化試験であり、条件は窒素中で 500 mV/sec 、 $1.0\text{ V} \sim 1.5\text{ V vs. RHE}$ で5000cycleまで行った。起動停止試験前後の窒素・酸素両雰囲気下でのサイクリックボルタモグラムから酸素還元電流値を算出した。

3. 結果および考察

Fig.1にAPDで作製した触媒[ZrO_x /MWCNT_20 wt%]と被覆カーボンを含む触媒[$ZrC_xN_yO_z$ /MWCNT_20 wt%]の 30°C での起動停止試験の結果を示す。縦軸は電極に担持した触媒全量で規格化した酸素還元電流値@ 0.8 V vs. RHE である。 $ZrC_xN_yO_z$ /MWCNT_20 wt%の酸素還元電流値は5000cycle後に約 $1/10$ まで減少していた。これは酸化物表面を薄く被覆しているカーボンの劣化による、表面への電子伝導パスが形成できなくなっていることが考えられる。一方、APDで作製した触媒は5000cycleの起動停止試験後であっても劣化しないという結果であった。故に、酸化物表面に被覆カーボンを含まない触媒は高耐久であることがわかった。また、起動停止試験後においてAPDで作製した触媒の方が高活性な理由としては、酸化物のナノ粒子化による酸化物触媒の表面積増加、更に担持した酸化物の結晶構造等の違いが挙げられるが、それらについては今後の検討事項である。APDで酸化物を高分散で担持することが出来れば、高耐久を維持しつつ更なる活性の向上が期待できる。

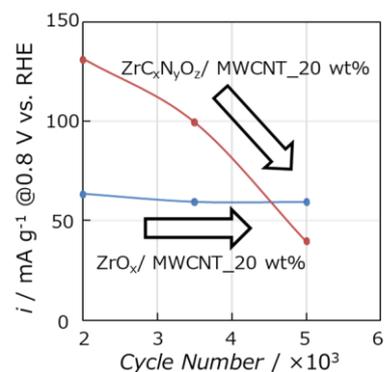


Fig.1 Results of start/stop cycle test

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)の援助のもとに行われている。また、JSPS 科研費 JP18K05291、公益財団法人 スズキ財団、公益財団法人 東燃ゼネラル石油研究奨励・奨学財団の助成も受けて行われた。関係各位に感謝します。

参考文献

1) M. Chisaka, A. Ishihara, H. Morioka, T. Nagai, S. Yin, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, ACS Omega, 2, 678 (2017).

2K07

複合金属フタロシアニンの炭酸ガス還元触媒活性

○高瀬 聡子、有津 拓、清水 陽一 (九州工業大学大学院)

The catalytic property of composite metal phthalocyanine for CO₂ reduction
Satoko Takase, Taku Aritsu, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 目的

CO は鉄鋼業などで還元剤として利用可能であるため、CO₂ の CO への還元は CO₂ を資源化する方法として検討されている。その一つの手法として電気化学的還元が検討されているが、選択的で高活性な電極触媒の開発が必要である。本研究では、CO₂還元触媒活性を持つ遷移金属フタロシアニン(MPc)に着目し、CO₂還元触媒特性向上を目的として、MPc が自己形成する積層体を種々の中心金属を持つ MPc を用いて金属複合化 MPc 触媒の作製と CO₂還元特性の評価を行った。

2. 実験

複合 MPc 触媒は、CF₃COOH を添加した CH₂Cl₂ に各 MPc (M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn) 溶液を単分子分散させた溶液を、NaOH 溶液またはヨウ素溶液に滴下して析出させた。得られた MPc 系触媒は、XRD, UV-vis, FT-IR, SEM, XPS によりキャラクタリゼーションを行った。CO₂還元触媒活性は、MPc 系触媒を担持したガス拡散型カーボン電極 (GDE) を用いて、30°C、0.1 M KHCO₃ 中で、CO₂流通条件で I-V 測定を行った。なお、対極には Pt 板、参照極には Ag/AgCl 電極を用いた。また、CO 生成量の確認は定電位条件下での生成ガスの分析をガスクロマトグラフィーにより行った。

3. 結果および考察

XRD 分析より、MPc (M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn) 溶液と NaOH 水溶液から得られた MPc 系触媒は、各単独 MPc 及び複合 MPc 系のいずれも α 相として得られることを確認した。一方、ヨウ素溶液から得られたのは単独 CoPc と NiPc が分離積層体である MPc-I、FePc と MnPc が交互積層体である MPc-I₂、および CuPc はヨウ素を含まない α 相として得られた。またヨウ素溶液を用いて CoPc と MPc (M=Fe, Ni, Cu, Zn) を混合した触媒は、CoPc-I と同じ結晶相が得られたが、NiPc と CuPc の混合系では NiPc-I と α-CuPc との混相の粉末が得られた。これらの結果より、中心金属種の違いにより、積層体形成傾向が異なることが分かった。また、複合化することで、単独の MPc では得られない構造を持つ触媒を形成できることが分かった。CuPc 以外の MPc 系でヨウ素イオンが水溶液中にあると、α 相よりヨウ素を含む積層構造が優先的に形成されたことから、ヨウ素導入系が α 相より安定であることが示唆された。分離積層構造はヨウ素がアクセプターとして、フタロシアニン環の電荷反発を低減させ、分子面距離が短くなることから安定構造であることが支持される。

得られた MPc 系触媒を担持した GDE 上での CO₂還元による生成ガスを、ガスクロマトグラフィーにより測定することで評価した。-1400 vs. Ag/AgCl 条件では、Fig. 1 に示すように CoPc を含む触媒上で CO の生成が水分解生成物の H₂ より多く、CO₂還元が優先的であることが示唆された。また、H₂ 生成が優先的であった CuPc を CoPc と複合させた α 相の触媒では CO 生成が優先的になり、さらに、CuPc と CoPc の複合系のヨウ素との分離積層構造 (MPc-I) では、最も多い CO 生成量が得られ、高い CO₂還元活性を示すことがわかった。

XPS スペクトルより、CO₂還元において高活性を示した (CoPc+CuPc)-I では、Cu の結合エネルギーが低エネルギー側にシフトしており、Cu の化学状態の変化が CO₂還元活性に関与したものと考えている。

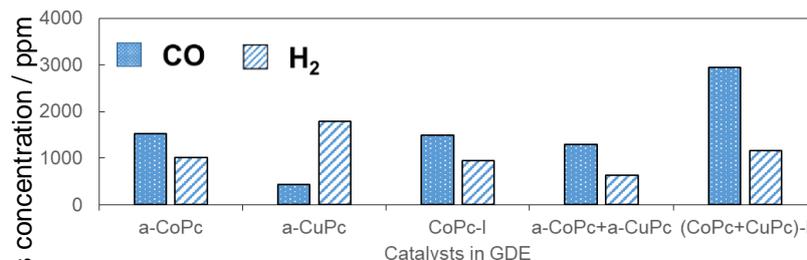


Fig. 1 Comparison of CO and H₂ production on GDE with various MPc catalysts at -1400mV vs. Ag/AgCl.

2K08

二酸化炭素電解還元のためのビスマス系触媒の in-situ モルフォロジー変換

○安 小偉^{1,2}, シリソンブーンチャイ スチャダ^{1,2}, 楊 言言², ショケイテイ パイルザ², 吉田 曉弘^{1,2}, 于 涛², 阿布 里提², 官 国清^{1,2*} (弘前大学地域戦略研究所¹; 弘前大学理工¹)

In-situ morphological transformation of bismuth-based catalysts for the electroreduction of carbon dioxide
 Xiaowei An,^{1,2} Suchada Sirisomboonchai,^{1,2} Yanyan Yang,² Pairuzha Xiaokaiti,² Akihiro Yoshida,^{1,2} Tao Yu,²
 Abuliti Abudula,² and Guoqing Guan^{1,2*}

(¹IRI, ²Graduate School of Science and Technology, Hirosaki Univ. *e-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp)

1. Introduction

Electroreduction of carbon dioxide (CO₂) to formic acid (HCOOH) for energy conversion and storage is considered as an economically feasible way¹. The key to this technology is development of efficient electrocatalysts. Compared with other metal-based catalysts, Bi-based catalysts are considered to be more promising electrocatalysts due to their low price and environmental friendliness. However, it still faces problems of low efficiency and poor stability in practical application, and the research on the influence of different composition and valence is still not sufficient. In this work, a series of Bi-based catalysts were prepared and applied for the electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH. An in-situ morphological transformation phenomenon was observed to help the improvement of electrocatalytic performance.

2. Experimental

The Bi coated electrodes were prepared by the potentiostatic deposition method in 0.05 mol/L BiCl₃ (Dissolved in 1M HCl) solution. In detail, the potential of -0.2 V was applied to a carbon paper (CP) support immersed in the BiCl₃/HCl solution for 10 minutes. The in-situ electrochemical treatment was conducted in CO₂-saturated 0.1 M KHCO₃ solutions at the potential of 1.6 V for 2 h. The electrochemical characterizations were measured by using a two-compartment electrochemical cell separated by a Nafion 117 membrane. Ag/AgCl electrode saturated with KCl and platinum wire were applied as the reference and counter electrodes, respectively. Gas and liquid products were analyzed by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC), respectively.

3. Results and Discussion

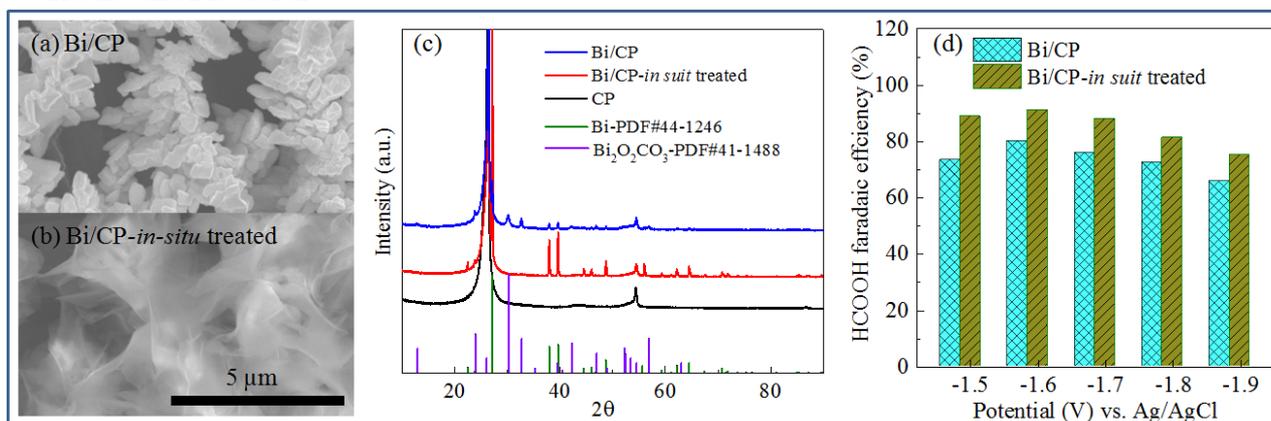


Fig.1. SEM images (a, b), XRD (c) and faradaic efficiencies (d) of Bi/CP and Bi/CP-*in-situ* treated electrodes.

Fig. 1 (a, b) shows that the *in-situ* electrochemical treatment results in a change in catalyst morphology from block to nanosheet structure. Fig. 1 (c) shows that before *in-situ* treatment, the main component of the material is metal Bi, however, after *in-situ* treatment, the new peaks appear corresponding to Bi₂O₂CO₃. This may be due to the formation of the Bi(OH)₃ during the electrochemical treatment, and then reacting with CO₂ to further generate Bi₂O₂CO₃. Fig. 1 (d) shows that that the *in-situ* treatment significantly increases the faradaic efficiency of HCOOH.

(1) S. Verma, B. Kim, H. R. Jhong, S. Ma, and P. J. Kenis, *ChemSusChem* **15**, 9 (2016).

2K09

Pt/C を用いた水素発生反応における Nafion 添加量の影響

○島 朋助¹, 荻原仁志¹, 黒川秀樹¹ (埼玉大¹)Effect of the Amount of Nafion on Hydrogen Evolution Reaction Using Pt/C
Tomosuke Shima,¹ Hitoshi Ogihara,¹ and Hideki Kurokawa¹ (Saitama Univ.¹)

1. 目的

水電解による水素製造を目指して水素発生反応(HER)に高活性な触媒の開発が行われている。多くの研究では触媒の HER 活性を評価する際、触媒層形成のバインダーとして Nafion が用いられている。Nafion は固体高分子形燃料電池において電解質およびバインダーとして用いられるイオノマーであり、燃料電池の触媒層における Nafion 添加量は詳しく検討されてきた。最近、Guang¹らは水電解の酸素発生反応(OER)における Nafion 添加量の影響を報告している¹。Nafion は水酸化物イオンや電子の移動を妨げるため添加量が少ないと OER 活性は良くなるが、Nafion が少なすぎると触媒粒子が触媒層から剥離することが示された。しかし水電解のカソード反応である HER に対する Nafion 添加量の影響は調査されていない。

そこで本研究では、Nafion 添加量が Pt/C 触媒の HER 活性に与える影響を調査し、触媒の HER 活性を正しく評価する指標を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

Pt/C は含浸法により調製した。Pt 前駆体に $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、カーボン担体に ketjenblack、溶媒にエタノールを用いた。 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の量を調整し、0.3, 3, 30wt% の Pt/C を調製した。

バイアル瓶に Pt/C 触媒を 5 mg 加え、エタノールと 5%Nafion 水溶液が合計で 1 mL になるように加えてから超音波分散し、触媒インクを調製した。触媒インク中の Nafion 量は、0~10 mg で変化させた。この触媒インクをグラスカーボン電極(0.196 cm^2)に $4 \mu\text{L}$ 塗布した。これを乾燥して触媒層を形成し、動作電極に用いた。触媒層に含まれる Nafion 量は、0~208 $\mu\text{g cm}^{-2}$ である。用いた触媒は、含浸法により調製した 0.3, 3, 30wt% Pt/C および市販の 30wt% Pt/C である。

触媒の HER 活性は LSV(Linear Sweep Voltammetry)で評価した。1 M H_2SO_4 を電解液、Ag/AgCl を参照電極、カーボンロッドを対極にして、走査速度 2 mV sec^{-1} で LSV 測定を行った。

3. 結果および考察

異なる Nafion 添加量で触媒層を形成した 3wt% Pt/C の LSV を Fig. 1 に示す。Nafion 添加量 0~62 $\mu\text{g cm}^{-2}$ では、添加量の増加により還元電流が大きくなり、HER の促進が観測された。Nafion をさらに添加すると(208 $\mu\text{g cm}^{-2}$)、反応開始電位は卑側にシフトし還元電流は小さくなった。つまり、HER 活性を最大化する Nafion 添加量の最適値が存在することがわかった。触媒層を光学顕微鏡で観察すると、Nafion 添加量が少ないときに触媒粒子の凝集体が多数観測された。一方、最適添加量(62 $\mu\text{g cm}^{-2}$)では触媒粒子の凝集体は少なかった。この結果より、Nafion が触媒粒子の表面に吸着することで触媒粒子の分散に寄与していると推定される。凝集した触媒粒子の HER 活性は低いため、少ない Nafion 添加量では HER の過電圧が上昇すると推察できる。一方 Nafion 添加量が多い場合、触媒粒子に吸着する Nafion の層が厚くなり、発生気体(H_2)の移動の阻害や Nafion の電気絶縁性による影響が大きくなるため、HER 活性の低下につながると考えられる。

本研究で用いたすべての触媒において、Nafion 添加量により HER 活性が変化し、HER 活性を最大化する Nafion 添加量が存在した。この最適添加量は用いた触媒によって異なり、触媒の比表面積が大きいほど最適な Nafion 添加量が多くなった。おそらく、比表面積の大きい触媒ほど、触媒粒子を分散させるのに必要な Nafion が多いためと考えられる。以上より、異なる触媒の HER 活性を評価する際は Nafion 添加量を最適化した上で比較する必要があることがわかった。

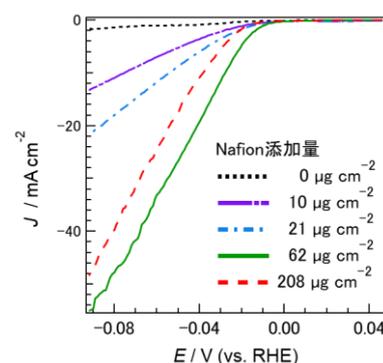


Fig. 1 Nafion 添加量の異なる Pt/C 触媒の LSV

(1) Guang-Fu Li et al., *ACS Catal.* **8**, 11688 (2018).

一般学術講演分類

電気化学応用 3 (一般講演3)

座長:原 正則(豊田工業大学)

2019年9月6日(金) 13:30 ~ 14:15 K会場 (N-32)

[2K10] ブーゼライト型二酸化マンガン薄膜を被覆した電気防食アノードのバック フィル環境における酸素/塩素発生挙動

○阿部 光¹、岡田 拓弥²、中山 雅晴^{2,3}、若林 徹¹、曾根 幸宏¹ (1. ナカボーテック、2. 山口大院創成科学、3. ブルーエナジーセンター)

13:30 ~ 13:45

[2K11] Fe-Pt/Al₂O₃系球状ペレットのVOC分解触媒性能

○綱島 麻由子¹、北折 典之¹、秋 康生²、齋藤 竜太郎² (1. 東京工業高等専門学校、2. ニッカ株式会社)

13:45 ~ 14:00

[2K12] 銅酸化被膜の形成方法による殺菌効果の変化

○山田 千帆¹、綱島 麻由子¹、北折 典之¹ (1. 東京工業高等専門学校)

14:00 ~ 14:15

2K10

ブーゼライト型二酸化マンガン薄膜を被覆した電気防食アノードのバックフィル環境における酸素/塩素発生挙動

○阿部 光¹, 岡田拓弥², 中山雅晴^{2,3}, 若林 徹¹, 曾根幸宏¹ (ナカボーテック¹, 山口大院創成科学², ブルーエナジーセンター³)

Oxygen/Chlorine Evolution Behavior of Buserite-Type MnO₂-Coated Anode for Cathodic Protection in Backfill Environment

Hikaru Abe,¹ Takuya Okada,² Masaharu Nakayama,^{2,3} Toru Wakabayashi,¹ and Yukihiro Sone¹ (Nakabohtec,¹ Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.², Blue Energy Center for SGE Technology)

1. 目的 外部電源方式の電気防食アノードには、Pt めっき Ti や IrO₂/Ti などの不溶性電極が使用される。不溶性電極におけるアノード反応は、酸素発生反応(OER)と塩素発生反応(CER)であり、この2つの反応が競合するが、通常は CER が優勢となる。これは OER の方が反応電子数および中間体が多く、速度論的に不利なためである。アノードでの生成物は防食効果に影響しないが、環境や生態系への負荷を考えると、アノードからの塩素を抑制し、酸素を発生させる方が好ましい。一方で、最近、遷移金属酸化物薄膜の被覆によって電極反応に選択性を付与する手法が提案された^{1,2}。本研究では、不溶性電極上に層状 MnO₂ 薄膜³を被覆することで CER の抑制を試みた。ここでは、バックフィルの使用を想定し、電解液には Mg²⁺を含む水溶液を用いた。

2. 実験 50 mM CTACl を含む 2 mM MnSO₄ 浴に Pt 電極(1.0 cm²)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 MnO₂ 薄膜を Pt 上に被覆した(CTA-MnO₂/Pt)。続いて、CTA-MnO₂/Pt を 0.5 M MgCl₂ に 24 h 浸漬してイオン交換することで、層間に Mg²⁺と 2 層の水分子を導入した buserite 型 MnO₂ を作製した(Mg-buserite/Pt)。比較対象として、50 mM Mg(NO₃)₂ を含む 2 mM MnSO₄ 浴中で電析を行い、層間に 1 層の水分子を導入した birnessite 型 MnO₂ 薄膜被覆 Pt を調製した(birnessite/Pt)。電極の OER/CER 特性は 0.25 M Mg(ClO₄)₂ および 0.25 M MgCl₂ 中でのリニアスイープボルタムメトリー(LSV)により評価した。

3. 結果および考察 Fig. 1a は 0.25 M MgCl₂ 中における Pt, Mg-buserite/Pt, birnessite/Pt の LSV である。ここでは OER および CER 電流が観測されるが、その電流の大きさは Mg-buserite/Pt < birnessite/Pt < Pt の順となっており、Mg-buserite/Pt が最も小さな電流を示した。Fig. 1b は 0.25 M Mg(ClO₄)₂ 中における LSV である。こちらでは OER 電流のみが観測される。層状 MnO₂ 被覆によって OER 電流はほとんど変化していない。したがって、Fig. 1a において低下した電流は CER 由来と考えられ、Mg-buserite が CER を大きく抑制することが分かった。Fig. 2a に Fig. 1a からの Tafel プロットを示す。MgCl₂ 中における Pt の Tafel 勾配は 45 mV dec⁻¹ であり、この値は白金族系アノードにおける CER の一般的な Tafel 勾配(40 mV dec⁻¹)に近い。層状 MnO₂ を被覆すると、この勾配は大きくなった。これは層状 MnO₂ 上での遅い CER を反映した結果と考えられる。また、Tafel 領域は Pt よりも貴側にシフトしたが、これは CER の活性サイトの減少を意味しており⁴、層状 MnO₂ が Pt 上の CER の活性サイトを抑えたと理解される。Fig. 2b は OER の Tafel プロットである。こちらでも同様に層状 MnO₂ 被覆によって Tafel 勾配は大きくなり、層状 MnO₂ 上での遅い OER が反映されている。しかし、Tafel 領域は Pt よりも卑側にシフトしており、OER の活性サイトはむしろ増加している。以上の結果から、層状 MnO₂ が CER 活性のみ選択的に低下させたことが明らかになり、その効果は Mg-buserite が最も大きいことが分かった。

4. 参考文献 (1) A. Gomes et al., *Electrocatal.*, **9**, 333(2018). (2) B. Endródi et al., *Appl. Cat. B*, **244**, 233(2019). (3) M. Nakayama et al., *Inorg. Chem.*, **43**, 8215 (2004). (4) M. Huyhn et al., *Chem. Sci.*, **8**, 4779(2017).

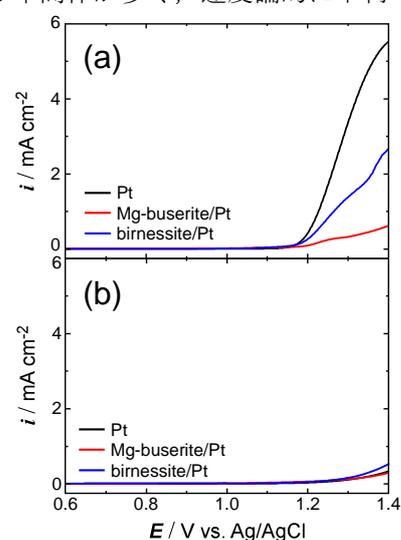


Fig. 1. LSVs for the bare and Mg-buserite- and birnessite-coated Pt electrodes in 0.25 M MgCl₂ (a) and 0.25 M Mg(ClO₄)₂ (b) solutions.

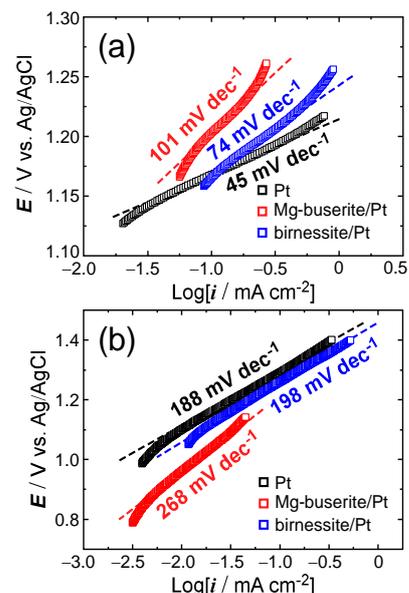


Fig. 2. Tafel plots obtained from the LSVs in Fig. 1a and 1b.

2K11

Fe-Pt/Al₂O₃系球状ペレットのVOC分解触媒性能

○綱島 麻由子¹, 北折 典之¹, 秋吉 康生², 齋藤 竜太郎²
 (東京工業高等専門学校¹, ニッカ株式会社²)

The Catalyst Performance of Fe-Pt/Al₂O₃ Spherical Pellets for Decomposing Volatile Organic Compounds
 Mayuko Tsunashima,¹ Noriyuki Kitaori,¹ Yasuo Akiyoshi² and Ryutaro Saito² (NIT,Tokyo.,¹ Nikka Ltd.²)

1. 目的

印刷工場では多くの有機溶剤を使用するため、VOC (Volatile Organic Compounds)ガスが発生する。VOCは、酢酸エチルやトルエンなどの揮発性有機化合物の総称である。これらの化合物は悪臭や健康被害の原因となる。そのため環境基準が定められており、酸化処理が必要である。その処理方法で主に用いられているのは、触媒燃焼法である。触媒を用いることにより、VOCを250°C~350°Cの低温の熱で分解できることが触媒燃焼法のメリットである。その分解能の高さから、触媒にはアルミナに白金を担持させたPt/Al₂O₃触媒が用いられている。しかしながら、白金は希少であり、高価である。そこで本研究室では、安価な金属を用いた触媒材料を開発している。その一環で、本研究では鉄を主成分とした触媒を開発した。鉄を用いることによって、触媒材料のコストダウンに成功した。本発表では、それらについて報告する。

2. 実験

鉄触媒は2通りの方法で作製した。まず含浸法を用いて作製した。触媒の担持体は球状の酸化アルミニウム(直径5mm)を用いた。担持体を硫酸鉄4.9%、11.7%の水溶液に5分間浸漬させた。その後、固液分離して、500°Cで焼成し、鉄触媒を得た。また、一方は浸漬溶液中に過酸化水素を添加することにより、鉄を担持体表面に固定した。以上の方法で作製した2種類の鉄触媒を0.1g/Lジニトロジアミン白金硝酸溶液に1時間浸漬させた。これにより、白金を鉄触媒の表面に少量添加した。その後固液分離し、乾燥してFe-Pt/Al₂O₃系球状ペレット触媒を得た。作製した触媒の分解性能は5000ppmの酢酸エチルガスを用いて評価された。ガスは流量3L/minで触媒層に流した。石英ガラス管(内径26mm)に触媒を20cm充填し、触媒層とした。触媒温度を200°C~400°Cの範囲で変化させ、評価した。市販の白金触媒についても同様の条件で測定した。

3. 結果および考察

作製した鉄触媒の触媒性能を評価した結果をTable 1に示す。500°Cで焼成した触媒は、11.7%硫酸鉄水溶液の浸漬液で作製した場合は400°Cで5000ppmの酢酸エチルが分解できた。一方、4.9%の浸漬液で作製した場合は400°Cで酢酸エチルが完全分解できなかった。また、過酸化水素を用いて作製した触媒は11.7%の浸漬液で作製した場合、350°Cで酢酸エチルが分解できた。一方、4.9%の浸漬液で作製した場合は350°Cで酢酸エチルが完全に分解できなかった。どちらの触媒についても、比較して11.7%の浸漬液で作製した触媒の性能が高いことが分かる。さらに、作製方法について比べると、過酸化水素を用いて作製した触媒の性能が高い。これについて、焼成した触媒は、表面積が担持体に依存する。一方過酸化水素を用いて溶液酸化して作製した鉄触媒は、溶液中で担持体表面に酸化鉄の沈殿が生成される。そのため、表面積は生成された鉄の沈殿に依存する。その鉄の沈殿粒子が微粒子であるため、触媒表面の表面積が高くなったと考えられる。過酸化水素を用いて作製した触媒の性能は、表面積の向上に伴い触媒反応に有利な活性部位が増加したため、高いと考えられる。その一方で、市販品白金触媒と性能を比較すると、鉄触媒は性能が低いことが分かる。市販品白金触媒は300°Cで酢酸エチルを完全分解することができた。それに対し、過酸化水素を用いて作製した鉄触媒(11.7%)は300°Cで触媒通過後のガスから酢酸エチルが573ppm検出された。そこで、市販品と同等の性能を持ち、かつ材料コストの低い触媒を作製するために、鉄触媒に白金を少量添加して性能を評価した。その結果、市販品と同等の性能を得ることができた。それらについては発表にて報告する。

Table 1 Performance of catalysts prepared by baking at 500°C and addition of H₂O₂

Concentration of FeSO ₄ for immersion liquid (wt%)	Oxidation method	Ethyl acetate concentration after passing the catalyst (ppm)		
		At 300°C	At 350°C	At 400°C
11.7	Baking at 500°C	1905	70	0
	Addition of H ₂ O ₂	573	0	0
4.9	Baking at 500°C	2775	23	2
	Addition of H ₂ O ₂	487	63	0
Platinum catalyst	-	0	0	0

2K12

酸化銅被膜の形成方法に伴う殺菌効果の変化

○山田千帆¹, 綱島麻由子¹, 北折典之¹ (東京工業高等専門学校¹)Changes in sterilized effect by generating method of Copper Oxide Films
Chiho Yamada,¹ Mayuko Tsunashima,¹ and Noriyuki Kitaori¹ (NIT,Tokyo.¹)

1. 目的

近年、衛生に関する意識が高まり、抗菌作用を持つ製品や材料が多く開発されている。銀や銅をはじめ、いくつかの金属イオンは高い殺菌性を有している。しかしながら、それら単体の殺菌性については知られているが、その酸化被膜の殺菌性についての報告は少ない。このような背景から、本実験では、大腸菌を用いて銅の酸化被膜の殺菌効果と、銅の酸化被膜の作製方法の違いによる殺菌効果の変化を調べた。

2. 実験

直径 5 mm 球状多孔質のアルミナ表面に、酸化銅被膜を形成させたサンプルを作製し、その殺菌効果を調査した。サンプルは 2 つの方法で作製した。まず、5 g/L の CuSO₄ 水溶液中に直径 5 mm 球状多孔質のアルミナを 5 分間浸漬させた。一つ目の方法では、この浸漬溶液中に 15 wt% H₂O₂ を添加し、アルミナ表面上に付着した CuSO₄ を酸化させ、酸化銅被膜を担持させた。二つ目の方法では、浸漬溶液中からアルミナを取り出し、アルミナを 600℃ 中で 1 時間焼成した。これにより、アルミナ表面上の CuSO₄ を空気酸化し、酸化銅被膜を得た。これら 2 つの方法で作製したサンプルの殺菌効果を比較した。また、両方のサンプルを 0.1 g/L Pt 水溶液に浸漬後、乾燥させたものを作製し、アルミナ表面上の酸化銅被膜に Pt を添加した。このサンプルにおける殺菌効果の調査も行った。殺菌効果の評価には、大腸菌(*Escherichia coil*, *E.coli*)を使用した。菌懸濁液を 2 mL 用意し、これにサンプルを 15 粒浸漬させ、酸化銅被膜と大腸菌を接触させた。浸漬開始から 10 分および 20 分後の菌懸濁液を 100 μL 採取し、培地表面での発育コロニー数を測定した。また、イオン交換水 4 mL に各サンプルを 30 粒浸漬させ、浸漬開始から 10 分および 20 分後の溶液を採取した。その時点での Cu²⁺濃度を測定した。

3. 結果および考察

各サンプルにおける殺菌効果の調査結果を Table 1 に示す。焼成によって酸化銅被膜を形成させたサンプルには殺菌効果が見られず、H₂O₂ による方法で作製したサンプルにおいても、10 分経過時点で殺菌効果が見られなかった。しかしながら、H₂O₂ により作製したサンプルは 20 分経過時点で、コントロールの菌数から最大でコロニー数が 3 桁減少した。一般に、殺菌効果は Cu²⁺濃度に比例することが分かっている。作製した各サンプルの Cu²⁺溶出量を調査した結果、焼成して作製したサンプルの Cu²⁺溶出量は約 30 ppm と微量であった。一方で、H₂O₂ により作製したサンプルは浸漬時間に比例して Cu²⁺溶出量が増え、その溶出量は最大で焼成したサンプルの約 8 倍だった。各サンプルの Cu²⁺溶出量を Table 2 に示す。また、作製したサンプルに Pt を添加し、Cu²⁺溶出量の促進を試みたが Cu²⁺溶出を阻害する結果となった。殺菌効果の向上も見られなかったことから、Cu²⁺濃度と殺菌効果の比例関係に一致したといえる。金属単体ではイオン化傾向によりイオンの溶出が促進されるが、酸化物では促進されないことが示唆された。以上の結果より、銅酸化被膜は作製方法によって Cu²⁺溶出量が異なり、それに伴い殺菌効果が変化することが分かった。

Table 1. sterilized effect by generating method of Copper Oxide Films

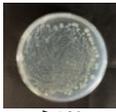
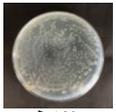
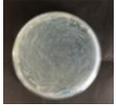
Generating method	10 min	20 min
H ₂ O ₂		
Colony forming unit	≥10 ⁶	≥10 ³
Baking		
Colony forming unit	≥10 ⁶	≥10 ⁶

Table 2. Cu²⁺ concentration of 10 min and 20 min from contact

Generating method		10 min (Cu ²⁺ /ppm)	20 min (Cu ²⁺ /ppm)
H ₂ O ₂	Cu	183	216
	Cu + Pt	87	84
Baking	Cu	28	29
	Cu + Pt	29	28

一般学術講演分類

電気化学応用 3 (一般講演)

座長:原 正則(豊田工業大学)

2019年9月6日(金) 14:15 ~ 14:30 K会場 (N-32)

[2K13] 高耐久性銀めっき圧延フープ材スーパーシルコートの結晶配向制御

○都丸 幸一¹、横堀 高志¹、木内 寛¹、野崎 博文¹、平野 輝美² (1. 信越理研シルコート工場株式会社、2. 平野技術士事務所)

14:15 ~ 14:30

2K13

高耐久性銀めっき圧延条材スーパーシルコートの結晶配向制御

○都丸幸一¹, 横堀高志¹, 木内寛¹, 平野輝美², 野崎博文¹, (信越理研シルコート工場株式会社¹, 平野技術士事務所²)

Crystal Orientation Control of High Durability SUPER SILCOAT Silver Plating Rolling Material
 Kouichi Tomaru¹, Takashi Yokobori¹, Hiroshi Kiuchi¹, Teruyoshi Hirano², Hirofumi Nozaki¹
 (SHINETSU RIKEN SILCOAT Co.,Ltd. ¹, HIRANO CE Office²)

1. 目的

銀めっき条材は、電子デバイス等の接点材料として広く活用されている。めっき技術を活用して成膜される銀めっき層は、銀結晶を(200)および(220)に配向させることによって、優れた耐久性を得ることができる¹⁾ことが知られている。銀結晶を配向させるには、成膜におけるめっき液に添加元素を加えるなどの手法が提案されていた¹⁾。しかし、添加した元素が銀めっき膜に導入されてしまうことは、銀の優れた電導性に対して好ましくない影響を与えてしまう懸念がある。

我々は、銀めっき後の圧延処理により銀結晶の配向を制御し、優れた耐久性を有する銀めっき圧延条材を得るプロセスを探索してきた²⁾。銀めっき膜に下地ニッケルめっき処理を施し更に圧延処理を施すことにより優れた耐久性を付与するプロセス技術を開発したので報告する。

2. 実験

2. 1 銀めっき条材の作製

銀めっき膜は、一般的に用いられる条材(銅合金:C5210R-H)を用いて、信越理研シルコート工場株式会社の銀めっき設備ラインを用いて作製した。作製した銀めっき膜の厚さは1 μm, 下地ニッケルめっき厚は1 μmに設定した。一般的な銀めっき条件, ニッケルめっき条件を用いた。

2. 2 スーパーシルコート処理

銀めっき条材に対してスーパーシルコート圧延処理を行い、銀めっき膜の配向処理を行った。

2. 3 X線回折

銀めっき条材について、スーパーシルコート処理前、および処理後の試料を用いてX線回折パターンを測定した。

3. 結果および考察

第1図にスーパーシルコート処理の有無によるX線回折パターンを示す。図よりわかるように、スーパーシルコート処理を行った試料では(200)結晶面がめっき面に対して配向していることが確認された。

本発表における結晶配向は、スーパーシルコート処理によるものであり、めっき工程とは独立の処理によるものである。このような圧延処理は、優れた耐久性を有する銀めっき条材を得る産業技術として極めて有効であると考えている。

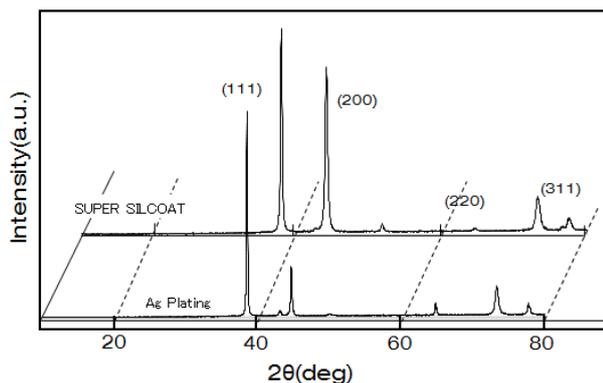


Figure 1 The results of XRD measurement of Ag layers (with and without the SUPER SILCOAT process)

(1) 宮澤寛, 銀めっき膜の結晶配向制御に関する研究, 群馬大学, 学位論文(2016)

(2) 平野輝美, 横堀高志, 都丸幸一, 木内寛, 田島創, 高耐久性銀めっきフープ材シルコートの結晶配向制御, 電気化学会第86回大会一般講演2J04, (2019)

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 I】

一般講演1

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

2019年9月6日(金) 09:45 ~ 10:45 L会場 (N-41)

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。以下の条件を満たし、指導教員からの推薦があれば、電気化学会技術・教育研究懇談会名で若手奨励賞を授与する。(条件: 少なくとも1回は「明日を開く技術・教育シンポジウム」での口頭発表を含み、登壇者として合計3回の電気化学会大会(春、秋)での口頭発表(PRIMEでの発表(口頭およびポスター)もカウント可)を行った大学院修士課程以下の学生または24歳以下の若手技術者)。また表彰時は「明日を開く技術・教育シンポジウム」で登壇者として口頭発表することを義務とする。受賞を希望される方は指導教員または上司から推薦書(書式は任意)を電気化学会技術・教育研究懇談会事務局に電子メールで当該大会の参加申し込み〆切までに送付すること。さらに、それらの成果を「技術・教育研究論文誌」に投稿することも推奨する。特別講演、招待講演および一般講演で企画。

[2L01] 安価な汎用 ADコンバータ/任意波形発生器を用いる電気化学計測 (3) ポテンショスタット拡張基板の試作

○大川 祐輔¹ (1. 千葉大学)

09:45 ~ 10:00

[2L02] 大学入学試験に見るリチウムイオン電池正極電位決定反応について

○神崎 愷¹、佐藤 生男¹、竹本 稔¹、松田 英二²、鈴木 憲子³ (1. 神奈川工科大学、2. 愛媛県立伊予農業高校、3. 昭和薬科大学)

10:00 ~ 10:15

[2L03] 鉛電極のサイクリックボルタメトリーに与える走査範囲の影響

○田邊 壮¹、平井 信充¹ (1. 鈴鹿工業高等専門学校)

10:15 ~ 10:30

[2L04] イオン液体ドーパ型ポリチオフェン誘導体の色素増感型太陽電池への応用

八杉 憲彰¹、山崎 百恵¹、○綱島 克彦¹、山口 利幸¹、山田 裕久²、松宮 正彦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. 横浜国立大学)

10:30 ~ 10:45

2L01

安価な汎用 AD コンバータ/任意波形発生器を用いる電気化学計測 (3) ポテンショスタット拡張基板の試作

○大川 祐輔 (千葉大)

Electrochemical Measurements Using an Inexpensive AD Converter/Arbitrary Wave Generator for General Electric Measurements (3) Trial Manufacture of a Potentiostat Extension Board
Yusuke Okawa (Chiba Univ)

1. 目的

これまで、安価な教育用 AD/DA コンバータである Analog Discovery (Digilent 社, 以下 AD) を市販のアナログポテンショスタット (PS) と組み合わせて、サイクリックボルタンメトリ (CV), パルスボルタンメトリ, ポテンシャルステップクロノアンペロメトリ (PSCA)¹⁾, 電気化学インピーダンス測定 (EIS)²⁾ 等への適用を紹介した. AD は一台で記録と制御信号生成の両方をまかなえ, また比較的安価であり標準操作ソフト Waveforms (WF) も高機能であるため, 電気的な測定を伴う実習や研究への利用に適している. しかし, 電気化学計測の場合, 計測の本体である PS の市販品は一般的には高価であり, 実習用に多数用意することは難しい. そこで実習に使用することを念頭に仕様を絞り込み, 安価な AD 用 PS 拡張基板を設計・試作した.

2. 設計・製作上のポイント

基本回路としては教科書³⁾ のものをそのまま採用した. 上述のように仕様を限定することで回路の簡略化, 製作の容易化, コストの低減を図った. すべての部品はプリント基板に直接はんだ付けして実装することとした. 多用される電流範囲として 10 μ A~10 mA 程度までを想定し, 電流感度設定としてトグルスイッチによる 1 mA/V と 0.1 mA/V の 2 点切り替えとした (上限電流は 3 mA 程度). 今回使用した汎用 OP アンプ IC JRC4580DD は 30 mA 程度までの出力ができるので, 抵抗を 1 本交換することで 10 mA/V に対応することはできる. 保護回路はとくに設けず, ノイズフィルタもなし, または IV 変換回路にコンデンサを追加した一次 LPF のみとした (WF でのソフトウェア的な平滑化は利用). 電源は外部から 15 V 程度の汎用 AC アダプタ等で供給するが, 電池駆動も可能である. プリント基板はフリーの基板用 CAD ソフト KiCad でガーバーデータを作製し⁴⁾, 基板自体の作製は外注した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に試作した拡張基板 (AD に接続) を示す. 部品点数を減らすように設計したため, はんだ付けにあまり慣れていなくても比較的容易に実装できるレベルになったと考えている. AD を除けば, 製作コストは周辺に必要なものを含めて 1 セット当たり 2500 円程度だった. 基板自体は 10 枚で \$35 程度, 実装部品も 1 枚当たり 1000 円程度に抑えることができたので, 製作そのものを実習に組み込むことも考えられる.

試作基板を用いて実際に電気化学測定を行った. WF を用いて適当な電位プログラムを与えることでさまざまな測定ができる^{1,2)}. 10^{-3} mol L⁻³ レベルの基質と数 mm²~1 cm² 程度の電極を用いて CV や PSCA を行ったところ, 良好な測定が行えた. また数 10 kHz 程度までの交流に対しても良好な応答性が確認され, EIS や界面微分容量測定でも妥当なデータが得られた.

著者の所属コースでは, このセットアップを実際に 6 台用意して, 学部 3 年次の学生実験で使用し, CV や PSCA を経験させている (2 人 1 組で使用). また, 通常の講義室での講義のさいの演習実験にも使用してみたが, 持ち運びも容易なうえ, リアルタイムに電流の様子をプロジェクタで表示でき, 解説上も有効であった.

なお, 本報告で使用した AD は現在, 流通在庫のみになっているが, 後継機種 Analog Discovery 2 でも本基板はそのまま動作する.

- 1) 大川, 電化第 83 回大会 1A25 (2016).
- 2) 大川, 電化第 84 回大会 1J25 (2017).
- 3) A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, NY, 1980, p.566.
- 4) 基板のガーバーデータは提供できますので, お問い合わせください.

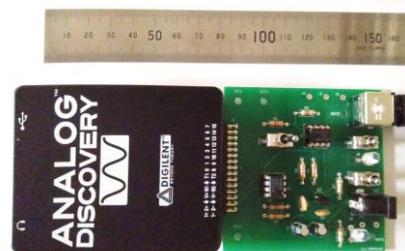


Fig. 1 試作した拡張基板.

2L02

大学入学試験に見るリチウムイオン電池正極電位決定反応について

- 神崎 愷¹, 松田 英二², 佐藤 生男¹, 竹本 稔¹, 鈴木 憲子³
 (神奈川工科大¹, 愛媛県立伊予農高², 昭和薬科大学³)

The Positive Electrode Reaction of Lithium-ion Battery in the Admission Test of Universities of Japan

Yasushi Kanzaki,¹ Eiji Matsuda,² Ikuo Satoh,¹ Minoru Takemoto,¹ and Noriko Suzuki,³
 (Kanagawa Inst. Technol.,¹ Iyo Pref. Agur. High Schol.,² Showa Pharm. Univ.³)

1. 目的

指導要領(理科)では、電池{化学反応(放電:正極活物質の還元反応)のエネルギー → 電気エネルギー}と電気分解{充電:電気エネルギー → 新規化学物質(活物質)の生成}と両者を区別し、二次電池として両者の可逆的關係を教える。一方電池技術者は先ずLiCoO₂(放電後の物質)を合成し、次に電池に組み込んだあと「充電(電気分解)」して、電池(活物質)として使う。しかし電池としての「活物質」と製造過程における「正極材料」の違いは明白である。これは指導要領においては学生の理解を深めるために「電池」と「電気分解」の項目を設け、各種エネルギー間の変換過程を理解させようとする目的に反している。

2018年の高校理科指導要領の変更に伴い、リチウムイオン電池が明記され、各教科書とも正極活物質とその還元反応を明記しなければならなくなった。その結果、「活物質」については以前のままの記述を保持、還元反応では電位決定反応(関係する元素種と電荷移動過程)ではなく、全反応が示されている。全反応では電池・電気分解に於いて酸化反応と還元反応が「別の場所」で起こっているという特性を明記できない。電池技術者が用いている「正極材料」=「正極活物質」という概念では、「充電 = 電気分解」つまり「電気エネルギー → (新規)化学物質の生成」という絶好の材料を見失ってしまう。

2. 実験

2018年の理科指導要領の改訂¹⁾に伴って改訂された高校教科書、実教出版(新編、改訂)、東京書籍(新編、改訂)、啓林館(改訂)、数研(新編、改訂)の合計4社、7種類の高校教科書について検討した^{2,3)}。

3. 結果および考察

(イ)正極活物質:本件には指導要領で(各社教科書中でさえ)「正極において酸化剤として働く(つまり還元反応を起こす)物質」と明記されている。従って、正極の還元半反応を明記しなければならない。一次電池の場合は還元反応だけで済むが、二次電池の場合には逆反応である充電反応(酸化反応)も考慮しなければならない。各教科書とも、活物質としてLoCoO₂と、(充電によりLi⁺が一部抜けた)Li_{1-x}CoO₂を併記し、「活物質」として両者を混在させている(高校生を惑わす)。実用的リチウムイオン電池ではCoO₂の結晶構造が壊れない範囲で充電・使用するの、後者のxの値はほぼ0.5、実際には安全面も考慮して0.43程度で実用化されている。このためリチウムイオン電池には充電制御装置を組み込まなければならない。この事実も教科書中で示すべきであろう。前者では放電後の物質であるLiCoO₂は「活物質」としての資格はなく、電池としての働き「化学反応の(自由)エネルギー → 電気エネルギー」を満たすことはできない。現実には正極の電位決定反応(電荷移動過程の半反応)は現在でも確固とした反応は未だ示されていない⁴⁾。

(ロ)本件にはもう一つ酸化数(原子価)と非化学量論的化合物の問題がある。指導要領(化学基礎)で採用しているボーア理論(前期量子論)では「電子は分割不可能な粒子」として扱われ、化学結合では電気陰性度の僅かな違いでも強引に一方の原子に押しつけ、酸化数を整数としている、これは「理解しやすい」が、電子が分割可能な物質と見做す波動力学(一次結合で表す)とは相反して「真の化学結合の姿」を現すことができない。非化学量論的化合物の電位決定反応は、ボーア理論に近い物質と波動力学的物質では放電電圧曲線が異なる⁵⁾。非化学量論的化合物について、リチウムイオン電池の項だけで、化学結合の本質を理解させることには無理がある。ましてや某大学(2019)の問題にあるような、「x=0およびx=1における正極活物質Li_{1-x}CoO₂のCoの酸化数をそれぞれ答えよ・・・」というような入学試験問題は論外であろう。

1. 文部科学省, 高等学校学習指導要領(平成30年告示)解説, July, 2018.
2. Y. Kanzaki, *et al.*, *Extend Abstract of the 83th Annual Meeting of ECSJ at Osaka*, 1R-22, March 2016.
- Y. Kanzaki, *et al.*, *Extend Abstract of the 2018 Fall Meeting of ECSJ at Nagasaki*, 1J-30, Sep. 2017.
- Y. Kanzaki, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 333 - 334 (1991).
- 神崎, 化学と教育, **48**, 816 -819 (2000).

2L03

鉛電極のサイクリックボルタンメトリーに与える走査範囲の影響

○田邊 壮¹, Kaylyn Ang¹, 平井 信充¹ (鈴鹿高専¹)

Influence of scanning range on cyclic voltammetry of lead electrode

So Tanabe,¹ Kaylyn Ang,¹ and Nobumitsu Hirai¹ (National Institute of Technology, Suzuka College.¹)

1. 目的

鉛電池は大容量電池として用いられている二次電池であるが、充電速度が小さいという欠点がある。充電性能に影響を与えているものとしてリグニンという負極活物質が添加されている。リグニン添加により低温急速放電性能の改善や水素過電圧の増加がある一方、充電性能がさらに悪化することより高頻度で充放電を行う環境では用いることが難しくなっている。そこで、充電性能を悪化させないリグニンが発見されればアイドリングストップ自動車のバッテリーなどにも利用できる。しかし、充電性能改善のために、実電池によりリグニンの充放電反応のみに及ぼす影響を評価することが必要であるが評価が困難であり、リグニンの評価方法が確立されていない。それは鉛電池の製造プロセスにおいて、リグニンが極板のペースト作製時や充放電反応など様々な工程での影響が複雑に絡んでいるためである。そこで、本研究ではペースト電極の代わりに鉛の平板電極を使用し、サイクリックボルタンメトリー (CV) と集束イオンビーム走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) により充放電反応に影響を及ぼすリグニン添加効果を評価することを目的としている。

従来の CV 測定は走査範囲-0.6~-1.5V を 200 サイクル行っており、その結果を図 1 に示す。図 1 よりリグニン添加時は無添加時に比べ充電量に相当するカソード還元ピークが大きく、実電池においてリグニン添加により充電性能が悪化するという傾向とは異なった。その原因は、アノード掃引時の走査範囲が広く完全放電後に充電を繰り返しており、電池の使用ではこのような操作を行わないため、実際の鉛電池の性能を評価できていなかったためだと考えられる。そこで、実電池での利用状況に近づけるために、アノード掃引時の折り返し電位を小さくして CV 測定を行い、リグニンが CV の形状に与える影響を評価した。

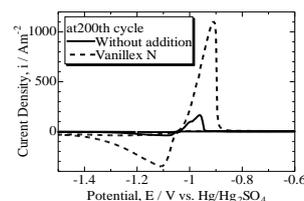


図 1. -0.6~-1.5V 時の CV

2. 実験

CV 測定は三電極方式で行い、作用極と対極に鉛平板電極、参照電極に Hg/Hg₂SO₄ 電極を用いた。電解液は 37% 硫酸水溶液を 50mL 用いた。測定条件として-1.2V で 40 分間初期充電を行い、初期充電の 20 分時にリグニン水溶液を 0.5mL 添加しリグニン濃度が約 10mgL⁻¹とした。走査速度は 10mVsec⁻¹、走査範囲は-1.0~-1.2V でサイクル数は 200 回行った。CV 測定後は作用極の鉛板を取り出し、FIB-SEM により断面観察を行った。

3. 結果および考察

図 2 に走査範囲-1.0~-1.2V における CV200 サイクル時のピークを示す。図 1 より、リグニン添加時はカソード還元ピークがブロードになっていることがわかった。また、リグニン添加時のカソード還元ピークの最大の電流密度が-0.961Am⁻²に対し、無添加時は-6.03Am⁻²でありリグニン添加時は無添加時の約 1/6 倍となっており、リグニン添加により充電速度が低下することが見られた。よって、CV 測定方法において完全放電を繰り返さない走査範囲に設定すれば充電性能を悪化させるというリグニンの性質を確かめることができた。

図 3, 4 にリグニン添加時の各サイクルにおける充放電量の変化を示す。アノード掃引時の電位が大きい時はサイクル数を増やすと充放電量ともに大きくなっていったが、走査電位が小さい時は 10 サイクル時をこえると充放電量がほぼ一定の値となり異なった。この原因を FIB-SEM 観察により考察しその詳細は当日報告する。

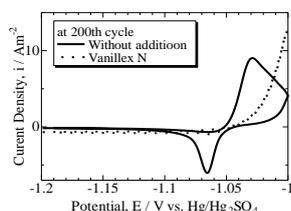


図 2. -1.0~-1.2V 時の CV

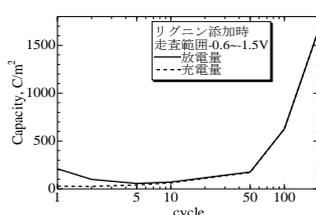


図 3. -0.6~-1.5V 時の充放電量

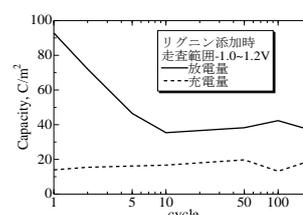


図 4. -1.0~-1.2V 時の充放電量

2L04

イオン液体ドーピング型ポリチオフェン誘導体の色素増感型太陽電池への応用

八杉憲彰¹, 山崎百恵¹, 〇綱島克彦¹, 山口利幸¹, 山田裕久², 松宮正彦³
 (和歌山高専¹, 奈良高専², 横浜国大院³)

Ionic Liquid Doped Polythiophene Derivatives and their Application to Dye-Sensitized Solar Cells
 Noriaki Yasugi,¹ Moe Yamazaki,¹ Katsuhiko Tsunashima,¹ Toshiyuki Yamaguchi,¹ Hirohisa Yamada,²
 and Masahiko Matsumiya³

(National Institute of Technology, Wakayama College,¹ National Institute of Technology, Nara College,²
 Yokohama National Univ.³)

1. 目的

近年、環境にやさしい色素増感型太陽電池 (Dye-sensitized solar cells, DSSCs) が次世代太陽電池として注目されている。DSSCs の対向電極の材料としては白金が候補となっているが、より低コストな導電性高分子が代替材料として検討されている。一方、我々は、高い熱安定性や輸送特性を有する四級ホスホニウム型イオン液体をデザインし、そのイオン種のドーピングにより導電性高分子に高い導電性を付与できることを報告してきた¹。そこで本発表では、ホスホニウムイオン液体および対応するアンモニウム型イオン液体 (Fig. 1) を用いて電解合成した poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT, Fig. 1) を対向電極に用いた DSSCs を作製し、その発電特性を解析することにより、当該 PEDOT 電極の DSSCs 対極としての可能性を評価した結果を報告する。

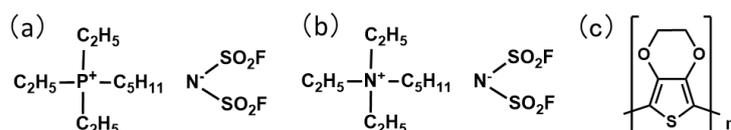


Fig. 1 Chemical structures of (a) P₂₂₂₅-FSA, (b) N₂₂₂₅-FSA and (c) PEDOT.

2. 実験

PEDOT 対極については、イオン液体中で EDOT モノマー (0.1 M) を定電位法 (1.2 V vs. Ag/Ag⁺) により電解酸化重合し、透明電極 (ITO) 上に PEDOT を生長させることにより製膜した。比較検討用に、対応するアンモニウムイオン液体中でも同様の条件にて PEDOT 電極を調製した。DSSCs については、LiI (0.1 M)、I₂ (0.05 M)、1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPI-I, 0.6 M) および 4-tert-butylpyridine (0.5 M) をメトキシアセトニトリルに溶解させたものを電解液とし、cis-Bis(iso-thiocyanato)-N,N-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) complex (N3) を吸着させた TiO₂ 電極 (Naoxide T) を PEDOT 対極と組み合わせて構成した²。発電性能の測定には、ソーラーシミュレータ (ペクセル, AM1.5) を用いた。

3. 結果および考察

得られた PEDOT 対極を用いた DSSCs の光電流-電圧曲線を Fig. 2 に示す。P₂₂₂₅-FSA 中で電解重合した PEDOT 膜を対極に用いた DSSC は 9.68 mAcm⁻² の光電流密度を示した。これは、N₂₂₂₅-FSA 中で調製した PEDOT 膜を対極とした DSSC のそれよりも高い値となった。この要因としては、ホスホニウムイオン液体により高められた PEDOT 膜の電気伝導性によると考えられる。加えて、重合時の高い電流密度により大きな表面積を有する膜が生長することから、電極界面でのキャリア移動に有利になることも一因として考えられる。

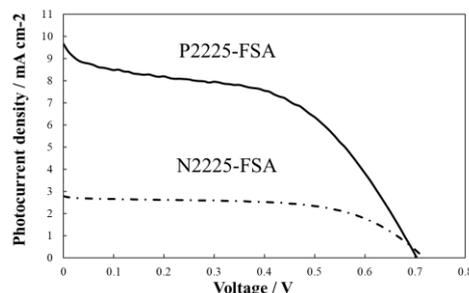


Fig. 2 Photocurrent-voltage curves of DSSCs.

(1) K. Nishihata, K. Tsunashima, Y. Ono, and M. Matsumiya, *ECS Trans.*, **75**, 99 (2017).

(2) Y. Kunugi, H. Hayakawa, K. Tsunashima, and M. Sugiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2473 (2007).

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Ⅱ】

招待講演1

座長:田村 健治(東京都立産業技術高等専門学校)

2019年9月6日(金) 10:45 ~ 11:30 L会場 (N-41)

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。以下の条件を満たし、指導教員からの推薦があれば、電気化学会技術・教育研究懇談会名で若手奨励賞を授与する。(条件: 少なくとも1回は「明日を開く技術・教育シンポジウム」での口頭発表を含み、登壇者として合計3回の電気化学会大会(春, 秋)での口頭発表(PRIMEでの発表(口頭およびポスター)もカウント可)を行った大学院修士課程以下の学生または24歳以下の若手技術者)。また表彰時は「明日を開く技術・教育シンポジウム」で登壇者として口頭発表することを義務とする。受賞を希望される方は指導教員または上司から推薦書(書式は任意)を電気化学会技術・教育研究懇談会事務局に電子メールで当該大会の参加申し込み〆切までに送付すること。さらに、それらの成果を「技術・教育研究論文誌」に投稿することも推奨する。特別講演, 招待講演および一般講演で企画。

[2L05] フリーの電気化学測定・分析ソフトウェア ECHANの開発と応用

○城石 英伸¹ (1. 東京工業高等専門学校)

10:45 ~ 11:30

2L05

フリーの電気化学測定・分析ソフトウェア ECHAN の開発と応用

城石 英伸 (東京工業高等専門学校)

Development of electrochemical measurement and analysis software "ECHAN" and its applications

Hide Nobu Shiroishi (National Inst. of Tech., Tokyo College)**1. 緒言**

触媒のスクリーニングや学生実験のテーマとして使用するためには、まとまった台数の電気化学測定装置が必要となるが、デジタル化された電気化学測定装置は100万円以上することが多いため、予算の少ない教育機関においては、装置の台数を確保することが難しいのが現状である。著者は、2002年から連続自動測定のためのマクロ言語を装備したオープンソースの電気化学測定システム (ElectroCHemicalANalyzer, ECHAN)を開発してきた¹⁾。最小システムはContec社やADLink社のAD変換ボードさえあればアナログのポテンシオ/ガルバナスタットのデータをサンプリングしてデジタル化することができる。また、HB-104(北斗電工)やFG-02(東方技研)のFunction GeneratorをContec社のGPIBボードを用いて接続すると、コンピュータ上から測定パラメータを設定し、簡易な電気化学測定システムを構築できる。また、マクロに電磁弁の制御命令を備えるため、雰囲気制御して連続測定することができ、電気化学測定を省力化することができる。更に、1つのファイルに70トラックのデータを記録でき、トラック間の演算機能を有するという特徴がある。本発表では、ECHANの測定・解析機能紹介とその応用例および、他のフリーソフトを利用した電気化学測定解析事例について報告する。

2. 測定・演算・解析機能

ECHANには、CV測定、回転リングディスク電極(RRDE)測定、ポテンシャルステップ測定、マルチポテンシオスタット測定、定常状態ボルタモグラム測定、インピーダンス測定、三角波または矩形波による劣化加速試験測定、電流ステップ測定、発電試験(電流ステップ)、チャンネルフロー測定、ノーマルパルスボルタモグラム等の任意波形測定機能を有す。

演算機能としては、FFTによるノイズ除去、二次・三次適応化平滑法等による平滑化、リング電極のベース電流補正、トラック間の演算(加算、減算)を有す。

解析機能としては、Koutecky-Levich解析、RRDE測定における4電子還元率測定、Cottrell解析、電荷量算出、Tafel解析、定常状態ボルタモグラム解析機能を有す。

3. 応用事例

表面増強赤外分光測定をする際には、定期的に電極に高電位をかけて、吸着してくる有機物を除去するクリーニングが必要になる。ECHANの定常状態ボルタモグラム測定機能に、このクリーニングモードを実装して表面増強赤外分光測定に使用した例について報告する。

また、マクロ機能では、電磁弁の制御が可能であるためガスフローを切り替え、酸素還元能の評価から劣化加速試験まで、一連の流れを自動化して測定した例についても報告する。

教育への応用としては、東京高専物質工学科3年前期の実験に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ のCV測定により、走査速度とピーク電流の関係を調べるテーマを実施した。

他のフリーソフトを利用した電気化学測定の解析事例として、Geogebraを利用して、腐食電流を解析したり、CVから電荷量を算出したり、Sand式の解析事例を紹介する。また、拡散方程式を解いてポテンシャルステップやCVのシミュレーションを授業に取り入れる際にExcelワークシート上での計算から導入し、VBAを用いたシミュレーション事例についても時間の許す限り紹介したい。とりわけ、定電流測定をシミュレートした事例については、他にあまり例がないと思われる。

参考文献

- 1) H. Shiroishi and T. Okada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **3**, 71–76 (2004).

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Ⅲ】

招待講演2

座長: 綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

2019年9月6日(金) 13:00 ~ 13:45 L会場 (N-41)

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。以下の条件を満たし、指導教員からの推薦があれば、電気化学会技術・教育研究懇談会名で若手奨励賞を授与する。(条件: 少なくとも1回は「明日を開く技術・教育シンポジウム」での口頭発表を含み、登壇者として合計3回の電気化学会大会(春, 秋)での口頭発表(PRIMEでの発表(口頭およびポスター)もカウント可)を行った大学院修士課程以下の学生または24歳以下の若手技術者)。また表彰時は「明日を開く技術・教育シンポジウム」で登壇者として口頭発表することを義務とする。受賞を希望される方は指導教員または上司から推薦書(書式は任意)を電気化学会技術・教育研究懇談会事務局に電子メールで当該大会の参加申し込み〆切までに送付すること。さらに、それらの成果を「技術・教育研究論文誌」に投稿することも推奨する。特別講演, 招待講演および一般講演で企画。

[2L06] 電極反応の運動方程式について—イオン空孔の生成

○青柿 良一^{1,2} (1. 職業能力開発総合大学校、2. 物質・材料研究機構)

13:00 ~ 13:45

2L06

電極反応の運動方程式について-イオン空孔の生成

○青柿良一^{1,2} (職業大¹, 物材機構²)On the momentum equation of electrode reaction – Evolution of ionic vacancy
R. Aogaki^{1,2} (Polytechnic Univ.,¹ National Institute for Materials Science²)

1. 目的 一般的に粒子の運動を記述する運動方程式はニュートンの運動の第二法則に基づいた粒子の運動量保存式として表されます。そこで電極反応の電子移動について運動方程式を立てると、電極中の自由電子の運動量を保存するためにイオン空孔が生成することが導かれます。ここではイオン空孔の生成過程についてわかりやすく解説します。

2. 運動方程式とは何か ここでのお話は電極反応を今までと少し違った観点から見てみようというものです。皆さんもよくご存じのように電気化学はボルタの電池の発明から始まり、ファラデーの時代を経て現代にいたる長い歴史と伝統を持っています。この間、幾多の先人たちの努力によりその理論的基盤が築かれてきました。特に電極反応については熱力学と反応速度論に基づいて強固な理論的基盤が確立しています。電極反応は金属でできた電極中の自由電子が溶液中にある化学種との間を移動する問題と考えることができます。したがって、この過程は自由電子と化学種の衝突問題とみなせます。粒子の衝突問題はニュートンの運動の第二法則による運動方程式により解くことができます。不思議なことに今まで電極反応論ではこの様な運動方程式は作られていません。運動方程式は粒子の運動量の保存式です。確かに反応速度論では粒子衝突を議論するものの、これは粒子数の保存式から反応種と生成種の濃度変化を計算するもので、運動量の保存式である運動方程式は用いられません。

電極反応に運動方程式を適用するうえで最も重要なものは Frank-Condon 原理です。よく知られているように、この原理は反応時には電子移動の速度が大きいので化学種の位置や電子配置に変化はないというものです。少しぐらい動いてもよいではないかという議論は量子力学的には間違いとなります。反応の生成状態は初期状態をもとに計算されるので反応中に初期状態が変化してはいけないからです。すなわち電子移動中に化学種は静止していなければならず運動量ゼロの状態を維持しなければなりません。ここで簡単のために自由電子を人間、化学種を別の人間が乗ったボートとみなすと、カソード反応は岸から人間がボートに飛び乗る場合に当たります。飛び乗った人間の運動量によりボートは同じ方向に動こうとするので、静止状態を保つためにはボートに乗っていた人間が反対側に飛び込まなければなりません。これを電子移動の場合に引き戻すと、電子移動に際しては自由電子と同じ運動量を持つ粒子が溶液相中に放出されなければいけないことを意味します。この新しい粒子がイオン空孔ということになります。この時、電荷保存のために移動電子と同じ電荷が溶媒分子の分極により誘起されることがわかっています。

3. イオン空孔を無視できる条件 以上の説明のようにイオン空孔はもともとは溶液中に存在しません。したがってその核部分は真空の周りを溶媒分子が取り囲んだだけのものにすぎません。したがって静止状態では質量はゼロですが、常に熱運動していることで質量を獲得しています。大事な点は粒子として必要な運動量と運動エネルギーを持っており、溶媒分子から一秒間に 10^{10} 回もの衝突があるにも関わらず一秒という非常に長い寿命を持っていることです。また空孔が持つ電荷も真の電荷ではなく溶媒分子が分極したものにすぎません。このように真空の周りを分極した溶媒分子が取り囲んでいることから「イオン空孔」よりも「分極空孔」といったほうが良いかもしれません。同じ符号のイオン空孔が衝突するとナノバブルが生じ、ナノバブルの衝突からマイクロバブルが生み出されることがわかっています。一方、異符号イオン空孔の衝突では対消滅による熱発生が生じます。このようにイオン空孔は電極反応にだけでなく、様々な効果をもたらすことが明らかになっています。しかしながら、イオン空孔は一秒という寿命のため電極面から $1 \mu\text{m}$ の距離にしか存在できませんから、通常は全くその存在を気にする必要はありません。

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 IV】

一般講演2

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)

2019年9月6日(金) 13:45 ~ 14:45 L会場 (N-41)

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。以下の条件を満たし、指導教員からの推薦があれば、電気化学会技術・教育研究懇談会名で若手奨励賞を授与する。(条件:少なくとも1回は「明日を開く技術・教育シンポジウム」での口頭発表を含み、登壇者として合計3回の電気化学会大会(春、秋)での口頭発表(PRIMEでの発表(口頭およびポスター)もカウント可)を行った大学院修士課程以下の学生または24歳以下の若手技術者)。また表彰時は「明日を開く技術・教育シンポジウム」で登壇者として口頭発表することを義務とする。受賞を希望される方は指導教員または上司から推薦書(書式は任意)を電気化学会技術・教育研究懇談会事務局に電子メールで当該大会の参加申し込み〆切までに送付すること。さらに、それらの成果を「技術・教育研究論文誌」に投稿することも推奨する。特別講演、招待講演および一般講演で企画。

[2L07] 製造業関連企業との連携を基盤とする集中講義形式での課題研究の展開

○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)

13:45 ~ 14:00

[2L08] 貴金属担持 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元(1)

○今野 龍刀¹、城石 英伸¹、白石 美佳²、蒲生西谷 美香² (1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)

14:00 ~ 14:15

[2L09] 赤土と廃石膏ボードの混合による赤土流出の抑制

○櫻沢 裕平¹、庄司 良¹、盛岡 秀一²、川満 洋²、照井 教文³、二階堂 満³、福村 卓也⁴、佐野 博文⁵ (1. 東京工業高等専門学校、2. 株式会社 森岡産業、3. 一関工業高等専門学校、4. 沖縄工業高等専門学校、5. 大分工業高等専門学校)

14:15 ~ 14:30

[2L10] 金属内包多層グラフェン微粒子の表面改質と電極特性(II)

○齋藤 史恵¹、佐藤 舜¹、吉田 生未^{1,2}、宮越 昭彦¹、梅田 実³、小寺 史浩¹ (1. 旭川工業高等専門学校、2. 北大院 環境科学、3. 長岡技術科学大学)

14:30 ~ 14:45

2L07

製造業関連企業との連携を基盤とする集中講義形式での課題研究の展開

○田村 健治¹ (首都大・産技高専品川¹)Development of Task-Based Studies with Intensive Study Type Based on Collaboration
with Manufacturing Related CompaniesKenji TAMURA¹ (Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology¹)**1. 当該科目の概要**

「課題研究」は、産業技術高等専門学校（産技高専）において、本科第4学年を対象とするアクティブ・ラーニング科目として開講され、2019年度で3年目を迎えている。当該科目は、一般科目の選択科目として集中講義形式（授業時間外における教育）で実施されている。一般科目担当教員が輪番で3名ずつ担当し、教員1名当たり8名程度の学生に対して、それぞれが単年度で教育指導を行っている。当該科目では、専門科目における本科「ゼミナール」・「卒業研究」あるいは専攻科「特別研究」における研究活動に資することを実践的に想定して学生が能動的に①議論を重ね、②課題を設定し、③調査あるいは研究させ、④その成果を要約・報告させる教育科目である。当該科目の履修を通して、教員や他の学生らとの建設的な議論・課題設定・調査・研究・成果報告などの経験を促し、自主的・継続的に学習する能力を育むことを主たる目的としている。産技高専が設置する2キャンパス（荒川・品川）は、いずれも機械系と電気系を母体として構成され、ものづくり工学科1学科に各キャンパス4コースずつが設置されている。本科第4学年は、夏季休業期間を中心に「インターンシップ」や「東京工学科目群」の集中講義が開講される他、「国際交流プログラム」・「各種資格取得支援講座」などが実施されており、課外活動であるクラブ・コンテストに関する大会等の開催時期でもあり、キャンパス毎の学年定員160名の学生のうち当該科目が履修可能な本科第4学年の学生数は必ずしも多くない。開講時期・形態についても、長期休業期間を避けた授業時間外対応が必要であり、各系列の履修学生と協議して対応せざるを得ないためコンタクトタイム管理を基盤とした運用となっている。

2. 当該科目における化学分野での課題設定の概要

2019年度は国語系・数学系・化学系の3名の教員が当該科目を担当している。このうち、化学系の履修を希望した本科第4学年の学生は、機械システム工学コース3名・電気電子工学コース1名・電子情報工学コース3名の計7名である。今年度の化学系においては、ものづくり技術者を目指している学生自身が、所属コースに関連する分野・領域の製造業を中心とする企業などにおいて、第三者的な見地から製品の製造現場を俯瞰的に学習することで、これまでに座学や実験実習で学んできた知識・経験を体系的に整理し、これまでの教科学習などで学習成果が足りている項目と今後の学習で意識的に補う必要性の高い項目を精査し、履修後の学習に反映させる「気づき」を促すことを念頭において、課題設定を行わせている。品川区・大田区などを中心とする製造業関連企業の中から学生自ら興味を抱いた企業などを設定させ、その受け入れ側となる企業などに教育的支援の協力を要請し、許可を得て、学生を製造現場に出向させる。見学・調査・インタビューなどを通して、対象地域に特化した製造技術・製品開発の短期的・長中期的課題などに関する考察を行わせることで俯瞰的学習を实践させる。学生自らに多くの「気づき」を獲得させる機会を与えているものと確信している。企業体験・就労体験などを得るための「インターンシップ」では、業務や作業などに直接従事する場合が多く、当事者としての「気づき」が得られるものと考えられるが、第三者的な見地から俯瞰して自分自身を客観的に顧みることが困難であろう。これに対して、当該科目では、上述の通り俯瞰的な見地からの学習を通して自己分析を行わせるため、全く異なる「気づき」が得られることを目論んでいる。

3. おわりに

これまでは、化学・医療・環境などに関連する企業の技術的支援¹を行って来ていたが、当該科目では機械系あるいは電気・情報系という異なる業種との連携を構築させる必要があり、著者が奔走しているところであるが、教育的支援の協力要請について許諾を得ることに難航している。その最大の要因は、履修学生が設定する課題自体にかなり問題が多く、様々な「気づき」が欠落していることを痛感している学生が多い。

参考文献等(1) K. Tamura, *Annual Meet. Electrochem. Soc. Jpn.*, 1M08, Kyoto (2019).

2L08

貴金属担持 TiO_{2-x}N_x ナノ粒子触媒を用いた低温常圧下における電気化学的窒素還元(1)

○今野 龍刀¹, 城石 英伸¹, 白石 美佳², 蒲生西谷 美香²
 (東京工業高等専門学校¹, 東洋大学²)

Electrochemical nitrogen reduction at low temperatures and atmospheric pressure using precious metal-loaded TiO_{2-x}N_x nanoparticle catalyst (1)

Ryuto Konno¹, Hidenobu Shiroishi¹, Mika Shiraiishi², Mikka Nishitani-Gamo² (National Institute of Technology, Tokyo College¹, Toyo University²)

1. 目的

近年, 地球温暖化や化石資源の枯渇問題の解決策として, 「水素社会」が提言されており, 水素キャリアーとしてアンモニアが注目されている. 変動が大きい自然エネルギーを用いてアンモニアを製造する場合, ハーバー・ボッシュ法よりも低温・常圧下における電解合成が適していると考えられる. そこで, 本研究では低温・常圧下で高活性な窒素還元電解触媒を開発することを目的とし, 本発表では, Ru ナノ粒子担持 TiO₂ 触媒の調製と電気化学的窒素還元能について報告する.

2. 実験

TiO₂ ナノ粒子(P25, 日本アエロジル)を懸濁液とし, 攪拌しながら 2 mM RuCl₃ 水溶液 6 mL, 6 mM タンニン酸水溶液 25 mL を添加した. 得られた沈殿を Milli-Q 水, エタノールを用いて洗浄し, 真空乾燥を行うことによって触媒を得た.

合成した触媒にケッチェンブラック, 5 wt% Nafion®-i-PrOH 溶液, Milli-Q 水を加え, 攪拌して触媒インクとした. この触媒インクをカーボンペーパー上にスプレー法で塗布をし, Nafion 膜(NR212)に圧着させ, Fig. 1 に示す電解セルに組み込んだ. 電気化学的窒素還元能の評価については, CV 測定を行ったのち, 作用極側に窒素ガスを約 10 mL min⁻¹ で流通し, 電解合成を -0.1 ~ -0.6 V vs. RHE で 0.1 V ずつ各 40 分間行った. 発生したアンモニアガスは 4 mM メタンスルホン酸水溶液に通すことで捕捉した. 捕捉したアンモニアは, 陽イオンクロマトグラフィー(カラム: Shodex IC YS-50, 溶離液: 4 mM メタンスルホン酸, 流速: 1 mL min⁻¹)を用いて定量した.

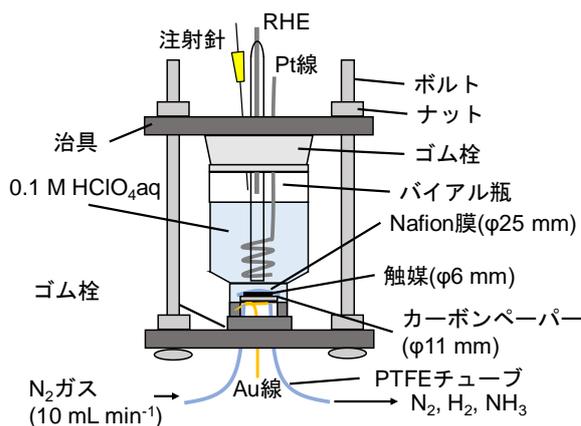


Fig. 1 Scheme of an electrochemical cell.

3. 結果および考察

-0.1 ~ -0.6 V vs. RHE で電解した際のファラデー効率とエネルギー変換効率, アンモニア生成速度を Fig. 2 示す. アンモニア生成速度は電位が下がっていくにつれて大きくなっており, -0.2 V vs. RHE において最大の生成速度を示していることがわかった. また, ファラデー効率とエネルギー変換効率についても電位が下がるにつれて高くなる傾向にあり, -0.1 V vs. RHE において最大の効率を示すことがわかった. これは, 低い電位で電解合成を行ったことによって, 副反応である水素発生を抑制できたためであると考えられる.

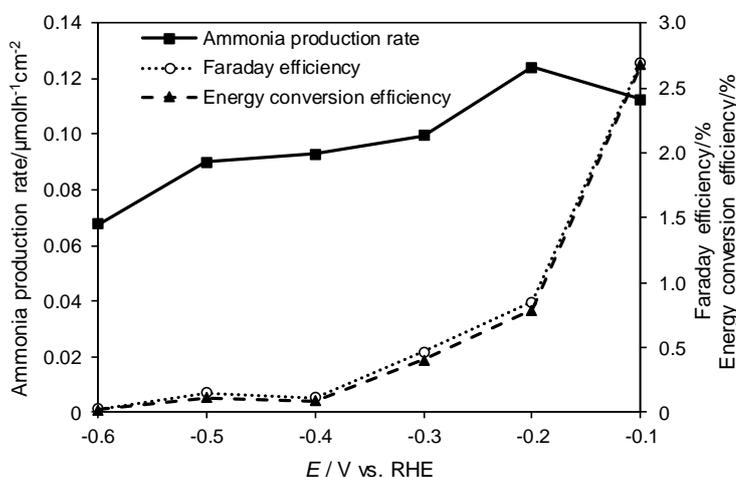


Fig. 2 Potential dependence of Faraday efficiency, energy conversion efficiency and ammonia production rate.

2L09

赤土と廃石膏ボードの混合による赤土流出の抑制

○櫻沢 裕平¹、庄司 良¹、森岡 秀一²、川満 洋²、照井 教文³、二階堂 満³、福村 卓也⁴、佐野 博昭⁵ (1. 東京工業高等専門学校、2.株式会社 森岡産業、3.一関工業高等専門学校、4.沖縄工業高等専門学校、5.大分工業高等専門学校)

Mixture of red soils and waste gypsum board to prevent the elution of fertilizer of agricultural field

Yuhei Sakurazawa¹, Ryo Shoji¹, Syuichi Morioka², Hiroshi Kawamitsu², Norihumi Terui³, Mituru Nikaido³, Takuya Fukumura⁴, Hirohumi Sano⁵ (1.National Institute of Technology, Tokyo College, 2.Moriokasangyo Co., Ltd., 3.National Institute of Technology, Ichinoseki College, 4.National Institute of Technology, Okinawa College, 5.National Institute of Technology, Oita College)

1. 目的

現在、沖縄県が抱える環境問題として赤土等流出問題がある。本土復帰以降の農地の開発により、粒径が小さい赤土が降雨により周辺海にまで流出している。田畑からは赤土とともに肥料分が流出し、流出した赤土は海・川の底質汚染やサンゴの減少を引き起こして漁業や観光業に深刻な影響を与えている¹。

本研究では、赤土と Ca 供給源として管理型廃棄物である廃石膏ボードを用いて混合土壌を作成し赤土と赤土に含まれる肥料分の流出を抑制することを目的とした。混合土壌を用いて溶出試験と沈降試験を行い、廃石膏ボードに含まれる有害物質としてのフッ素と赤土に含まれる肥料分としての硝酸体窒素の溶出量の測定、並びに土壌粒子の沈降速度を測定した。

2. 実験

環境省告示 46 号法溶出試験に従って赤土(沖縄県で採取された赤土 A 並びに B)のみ、廃石膏(沖縄県内で排出)のみ、赤土に対して廃石膏を混合し 10 g としたものをそれぞれポリ容器 (500 mL) に入れ、Milli-Q 水 (100 mL) を加え 200rpm で 6 時間振とうした。振とう後、20 分間静置し溶出液を遠沈管に移し 3000 rpm で 20 分間遠心分離を行った。上澄み液をプラスチックシリンジで分取し 0.45 μ m メンブレンフィルターでろ過しサンプルを作成した。サンプル (10 mL) に TISAB-11 (1 mL) を加えフッ化物イオン電極でフッ化物イオン濃度、pH メーターで pH と温度を測定した。また、振とう後のサンプル 15 mL を試験管に入れ沈降速度を比較し沈降促進効果の出る最小の廃石膏添加量を評価した。

器具は、ラボシェーカー (アズワン, SR-1), 遠心分離機, オールプラスチックディスポシリンジ, 0.45 μ m メンブレンフィルター (大阪ケミカル), ポリ容器, フッ化物イオン電極 (東亜 DDK, F-2021), pH メーター (東亜 DDK) を使用した。

3. 結果および考察

混合土壌の溶出試験の結果を図 1 に示す。図中の予測値の直線は赤土のみ、石膏のみで溶出試験を行った際のフッ化物イオン濃度から内挿した線型回帰直線である。

赤土に廃石膏を加えたことでフッ素の溶出量が予測値よりも大きく増加した。原因として、振とう中に赤土中の Na⁺と廃石膏中の CaF₂がイオン交換反応したことが考えられる。カルシウムはナトリウムよりもイオン化傾向が高いため、溶解度の高いフッ化ナトリウムが生成し、フッ素溶出量が回帰直線を上回ったと考えられる。硝酸体窒素は赤土のみの溶出量は 10 ppm だったが廃石膏ボードを加えることで 1~2ppm に溶出量が低下した。これは、土壌粒子の負の電荷が Ca²⁺によって中和され硝酸体窒素の吸着能力が向上したためと考えられる。

振とう後のサンプルを用いて沈降速度を比較した結果は赤土のみでは 0.00138 mm/min の沈降だったが、石膏を 0.077% 添加したところ 2.5 mm/min の沈降が確認できた。これはカルシウムイオンの塩析効果によるものと考えられる。

これらの結果から、廃石膏ボードの混合率が 5%以内ならばフッ素溶出量は基準値の 0.8 ppm 以下を満たすことが分かった。赤土に廃石膏ボードを加えることで硝酸体窒素の保持能と沈降速度を向上させる性質があることが示唆された。

(1) 齊藤和伸ら (2008), 商経論集, 29 (1)

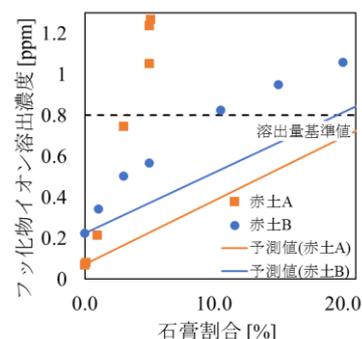


図1 溶出液に対するF⁻濃度測定の結果

2L10

金属内包多層グラフェン微粒子の表面改質と電極特性 (II)

○齋藤史恵¹, 佐藤舜¹, 吉田生未^{1,2}, 宮越昭彦¹, 梅田実³, 小寺史浩¹(旭川高専¹, 北大環境², 長岡技大³)

Electrode Characteristic & Chemical Surface Modification of Microparticulate Multilayer Graphene Covered Metal(II)
 F. Saitou,¹ S. Satou,¹ N. Yoshida,^{1,2} A. Miyakoshi,¹ M. Umeda,³ and F. Kodera¹
 (National Institute of Tech., Asahikawa College,¹ Hokkaido University,² Nagaoka University of Tech.³)

1. 目的

次世代電極材としてナノカーボンが注目を集めている。なかでもカーボンオニオン構造を有する metal nanoparticles with onion-like graphite nanoshell (metal@onion-like C) は、特異な幾何構造や電子移動によりユニークな電極特性を示すことが報告されており、多くの可能性を有していると考えられる。我々は、マイクロ波と固体触媒を組み合わせたメタン直接分解法を用いてカーボンオニオン構造を持つ Ni-metal@onion-like C を主成分とする炭素粉粒体を合成し、耐食性、静電容量、電極活性等の評価に取り組んできた。これまでの研究から、炭素粉粒体の表面改質により、電極活性の向上などグラフェン層数に起因すると考えられる影響が見出された。本研究では、前報¹⁾に引き続き炭素粉粒体の表面改質に関する検討をおこなった。加えて、水溶液中における負の電位範囲についても評価を行ったので報告する。

2. 実験

主成分を Ni-metal@onion-like C とする炭素粉粒体は、文献²⁾に従い合成し、分離・精製後、試料として供した。表面改質法として、前報¹⁾に引き続き混酸を用いた化学的処理を選択した。炭素粉粒体を混酸 (conc. H₂SO₄ + conc. HNO₃) に浸漬させ、130°Cで任意の時間加熱し、時間毎に浸漬液をサンプリングし、分光光度計を用いてその評価を実施した。

電気化学測定は、HZ-5000 (HAG-1512m, 北斗電工) を用い、電位掃引法にて実施した。測定セルは、作用極として炭素粉粒体を充填したカーボンペースト電極 (CPE, φ=3 mm, BAS) または多孔質マイクロ電極 (φ=50μm), 対極として螺旋白金線, 参照極として Ag/AgCl (3M-NaCl, BAS) で構成される3電極式を用いた。測定溶液として、0.1M-H₂SO₄ (aq), 0.1M-Na₂SO₄ (aq), 0.1M-NaOH (aq)を用い、各々の溶液 pH は、SK-620PH II (佐藤計量) にて測定した。全て測定は、空調室温下にて実施した。

3. 結果および考察

Fig.1 は、炭素粉粒体を充填した CPE における窒素バブリング後の各 pH 溶液におけるサイクリックボルタモグラム、Fig.2 は、酸素飽和後の各 pH 溶液におけるリニアースweepボルタモグラムである。Fig.1 および Fig.2 の比較から、各々の液性において、酸素の還元および還元生成物の再還元によるものと考えられる還元電流が観測された。

参考文献

- 1) 吉田, 宮越, 梅田, 小寺, 電気化学会第 86 回大会講演要旨, 1M16 (2019).
- 2) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).

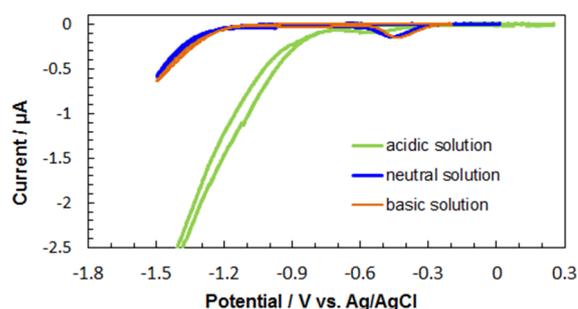


Figure 1 Cyclic voltammograms at carbon paste electrodes ($\phi=3$ mm) under different pH conditions in N₂-saturated aqueous solution. SR=10mV/s.

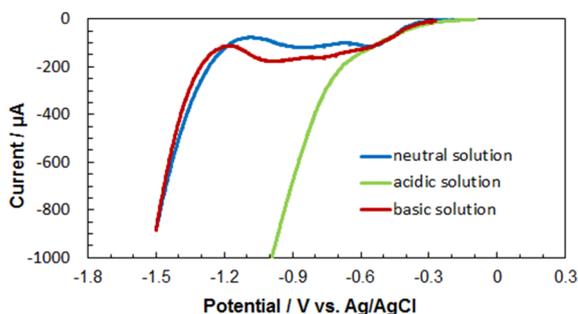


Figure 2 Linear sweep voltammograms at carbon paste electrode ($\phi=3$ mm) under different pH conditions in O₂-saturated aqueous solution. SR=10mV/s.

S13. 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6)

座長:脇田 慎一(産業技術総合研究所)

2019年9月6日(金) 09:00 ~ 10:00 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[2M01] 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おける共存するイオンの影響

○篠原 そのこ¹、松永 真理子¹ (1. 中央大学)

09:00 ~ 09:15

[2M02] グラフェン FRET アプタセンサにおける蛍光強度の層数依存性

○上野 祐子¹、宮廻 裕樹¹、古川 一暁² (1. NTT物性科学基礎研究所、2. 明星大学)

09:15 ~ 09:30

[2M03] 液絡の代替としての pH 応答性金属接続とその応用

○佐藤 優成¹、馬 成睿¹、鈴木 博章¹ (1. 筑波大学)

09:30 ~ 09:45

[2M04] バイオセンサ用電極に向けた窒素化カーボン膜の開発

○丹羽 修¹、太田 早紀¹、芝 駿介²、矢嶋 龍彦¹、鎌田 智之³、加藤 大³ (1. 埼玉工業大学、2. 愛媛大学、3. 産業技術総合研究所)

09:45 ~ 10:00

2M01

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おける共存するイオンの影響

○篠原 そのこ, 松永 真理子 (中央大)

Influence of Coexisting Ions for Glucose Sensing Using Mesoporous Platinum Electrode
Sonoko Shinohara, Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

1. 目的

非酵素型 glucose センサは酵素を使用しないために、センシング時に様々な電解質を用いることができる。我々は過去の研究において電解質として H_2SO_4 , NaOH を電解質とし、メソポーラス白金電極を用いた glucose センシングの感度について検討を行った⁽¹⁾。その結果、 NaOH 水溶液中において H_2SO_4 の場合と比較し、感度が高まることがわかった。これは高 pH では glucose の変旋光により、メソポーラス白金電極上での酸化反応に対する反応性の高い光学異性体である β 型の存在比率が高まることが要因の一つであると考えた。

今回は過去に感度の高かった NaOH と近い pH である LiOH , KOH を電解質とし、メソポーラス白金電極を用いた glucose センシングにおいて水溶液中で共存するイオンが与える影響について検討を行い、glucose センシング感度の向上を試みた。

2. 実験

メソポーラス白金電極は、1 wt% の界面活性剤 Brij 58 ($\text{C}_{16}\text{EO}_{20}$) 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、反応する白金量を規定するため、電荷量 -1.98 mC で白金を還元析出させた。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 を含む LiOH , NaOH または KOH 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 -1.0 ~ 0.8 V とし、走査速度は 50 mV/s とした。紫外可視分光法 (Ultraviolet Visible Absorption Spectroscopy: UV-vis) には光源はハロゲンランプ、セルに石英製の角形マイクロセルを用いた。比旋光度測定は光源にナトリウムランプを用いた。

3. 結果および考察

Fig.1 に 50 mM LiOH , NaOH , KOH を電解質として用いた 5 mM glucose センシングの CV を示す。-0.2 V 付近に glucose に起因するピークが見られる。ピーク電流密度はそれぞれ 3.49, 4.80, 4.03 mA/cm^2 であり、 NaOH において最も大きいことがわかる。pH は 12.25, 12.30, 12.55 であり、ピーク電流密度の大きさと相関性は確認できなかった。反応活性の高い β 型の存在比はそれぞれ 81.9, 80.2, 76.3% であった。Fig.2 に 30 min 経過時の 5 mM glucose を含む 50 mM LiOH , NaOH , KOH の UV 吸収スペクトルを示す。270 nm 付近にピークがみられる。このピークは Li^+ , Na^+ , K^+ がそれぞれ glucose と形成する錯体によるものと考えた。時間経過でピークが増大することからも溶液内で錯体形成が進行することが考えられる。UV 吸収スペクトルのピーク強度はピーク電流密度の大きさと相関関係があることが示唆された。

(1) 篠原そのこ, 松永真理子, Chemical Sensors, Vol.35 Supplement A, 4-6(2019).

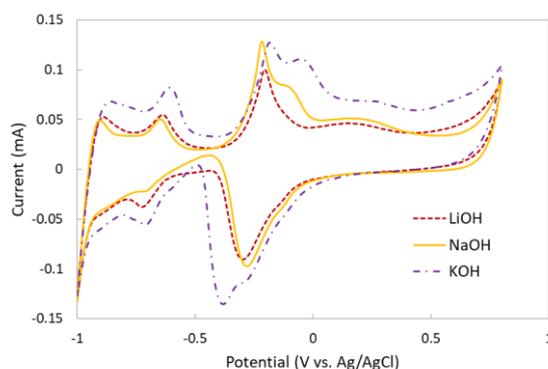


Fig.1. Cyclic voltammograms of the mesoporous Pt electrodes in 50 mM LiOH , NaOH , KOH solutions containing 5 mM glucose.

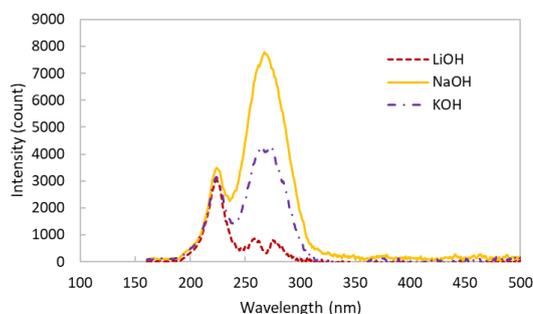


Fig.2. UV absorption spectrums of 5 mM glucose in 50 mM LiOH , NaOH , or KOH solution at R.T.

2M02

グラフェン FRET アプタセンサにおける蛍光強度の層数依存性

○上野祐子¹, 宮廻裕樹¹, 古川一暁² (NTT 物性基礎研¹, 明星大²)Layer Number Dependence on Fluorescence Intensity in Graphene FRET Aptasensor
Yuko Ueno,¹ Hiroki Miyazako,¹ and Kazuaki Furukawa² (NTT-BRL,¹ Meisei Univ.²)

1. 目的

グラフェンや酸化グラフェン (GO) の表面を、蛍光色素で片方の末端を標識したアプタマ (ガンマーカなどの生体内で重要なタンパク質を分子認識する 1 本鎖 DNA) で修飾し、選択的かつ高感度な蛍光検出型アプタセンサを構築してきた¹。これは、グラフェン/GO が可視光のすべての波長領域において、蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) の優れたアクセプターとして動作すること、 $\pi-\pi$ 相互作用により、 sp^2 ドメインに 1 本鎖 DNA がよく吸着すること、という 2 つの特徴を利用する。従って、このアプタセンサでは、グラフェン/GO と色素の FRET 効率に応じて、タンパク質検出時の蛍光強度が変化する。これまで、蛍光色素修飾したアプタマとグラフェン/GO との間にスペーサを加えるプローブ分子の設計により、タンパク質検出時の FRET 効率を低減させることで蛍光強度を増加させ、センサの高感度化に成功している²。本研究では、グラフェン/GO の積層層数によるタンパク質検出時の蛍光強度変化を調べ、FRET 効率との関連を考察したので、報告する。

2. 実験

ガラス基板表面に、GO 水分散液を用いてスピコートにより GO を固定した。その際、GO の積層層数が単層または多層積層となる箇所が共存するように、分散液およびコーティング条件を調整した。続いて 5'末端に緑色蛍光色素 (FAM) を修飾したトロンビンアプタマを既報の方法により修飾し、アプタセンサを作製した。共焦点レーザー顕微鏡を用いて、GO 上の緑色蛍光強度の変化から、トロンビン (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ aq.) の検出を行った。また、赤色蛍光の観測によって GO の固定位置を確認し、蛍光強度によって層数を判定し、緑色蛍光強度との対応から、センサ応答の蛍光強度の層数依存性を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1. に、トロンビン検出時に観測されたアプタセンサの応答 (緑色, 左) および GO の発光 (赤色, 右) の蛍光イメージを示す。GO は微弱な赤色蛍光を発するが、これまでに調べた原子間力顕微鏡像およびラマン分光イメージとの対応から、積層層数の増加に伴って赤色蛍光強度は強くなるのが既知である³。よって、右図において赤色蛍光強度の強い領域は、GO が 2 層、弱い領域が 1 層と判定される。これらに対応する領域の緑色蛍光の比較から、GO の層数が 1 層から 2 層になると、蛍光強度が強く観測され、センサが高感度化することが確認された。この変化は、2 層積層した GO では、単層の GO と比較して、FAM-GO 間の FRET におけるフェルスター半径が短くなる方向に電子状態が変化していると考えられることで説明できる。これらの結果から、層数制御によりセンサ感度を調節できる可能性が示された。

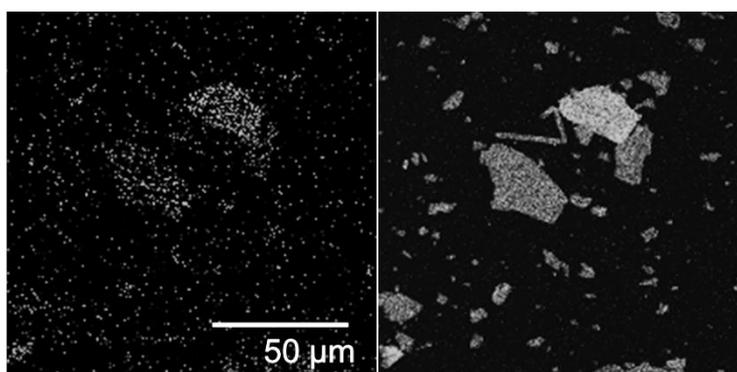


Fig. 1. Fluorescence images of aptasensor at thrombin detection (left) and GO (right).

(1) Y. Ueno, K. Furukawa, K. Matsuo, S. Inoue, K. Hayashi, and H. Hibino, *Anal Chim Acta*, **866**, 1 (2015).

(2) Y. Ueno, K. Furukawa, K. Matsuo, S. Inoue, K. Hayashi, and H. Hibino, *Chem. Commun.*, **49**, 10346 (2013).

(3) Y. Ueno, K. Furukawa, S. Suzuki, E. Tamechika, and H. Hibino, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **10**, 513 (2012).

謝辞

This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP17H02759.

2M03

液絡の代替としての pH 応答性金属接続とその応用

○佐藤優成¹, 馬 成睿¹, 鈴木博章¹ (筑波大¹)

pH-sensitive metal junction as an alternative to a liquid junction and its applications

Yusei Sato, Chengrui MA, and Hiroaki Suzuki (Univ. of Tsukuba)

1. 目的

医療、環境、食品等への応用を目指し、多機能電気化学マイクロデバイスの開発が進められているが、素子の集積化を進める上で問題となるのが、液絡による接続である。前回、作用極、参照極、対極を収容する区画を分離し、それぞれに満たされた溶液を金属線で相互に接続したデバイスの挙動について報告し、pH に応答する酸化イリジウム線による接続について提案した¹。今回はその応用例について報告する。

2. 実験

Fig. 1 に使用したデバイスの一例を示す。デバイスは、6 つの作用極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、参照極区画を接続する金属線としては両端に酸化イリジウムを形成したイリジウム線を用いた。特性評価は 10 mM フェリシアンカリウムを含む 0.2 M KCl 溶液 (pH 7.0) を作用極区画に満たし、そのサイクリックボルタモグラムの取りにより行った。

Fig. 2 に送液制御デバイスを示す (Fig. 2)。デバイスは、白金電極を形成したガラス基板と、メイン流路と制御用流路を有する PDMS により構成される。メイン流路中の白金電極には、電解重合によりポリピロロール膜を、制御用流路中の白金電極には、亜鉛を堆積させた。

3. 結果および考察

Fig. 3 に酸化イリジウム線で作用極と参照極を接続し、6 個の作用極を順次用いて得られたサイクリックボルタモグラムの重ねたものを示す。イリジウム線両端での分極の影響も少なく、ピークも明瞭なサイクリックボルタモグラムが得られた。また、6 個の作用極を用いて得られたサイクリックボルタモグラムは非常に良い一致を示した。

Fig. 4 に送液制御デバイス中での送液の様子を示す。メイン流路に溶液を導入すると、これは毛細管現象により自発的に進行し (Fig. 4(a))、バルブ領域で停止した (Fig. 4(b))。次に、制御用流路へ電解液を導入し、これが亜鉛電極に到達すると (Fig. 4(c))、メイン流路中のバルブが開き、送液が再開した (Fig. 4(d))。



Fig. 4 (a) A solution moved in the main flow channel. (b) The solution stopped at the valve. (c) A solution in the control flow channel reached the zinc electrode. (d) The solution in the main flow channel started to move again.

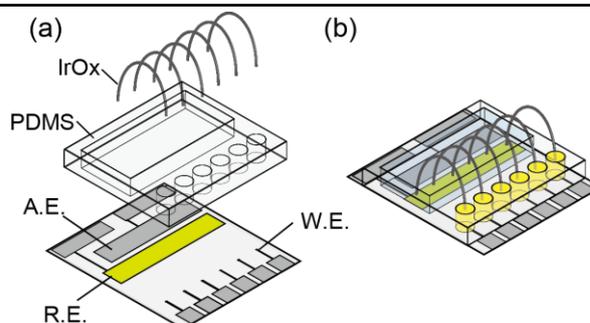


Fig. 1 Device with six working electrodes (W.E.) connected to the compartment with the reference (R.E.) and auxiliary electrodes (A.E.) with Ir/IrOx wires. (a) Exploded view. (b) Completed device.

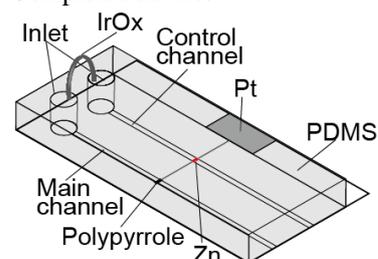


Fig. 2 Structure of the microfluidic device.

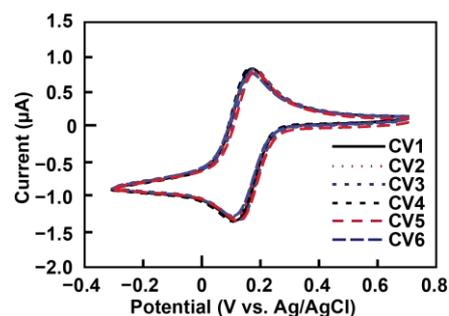


Fig. 3 Cyclic voltammograms of 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ obtained using the working electrodes on the device shown in Fig. 1.

(1) Y. Sato, K. Kariya, T. Kurihara, and H. Suzuki, *Proceedings of the 65th Chemical Sensors Symposium*, **35**, 64 (2019).

2M04

バイオセンサ用電極に向けた窒素化カーボン膜の開発

○丹羽 修¹, 太田早紀¹, 芝 駿介², 矢嶋龍彦¹, 鎌田智之³, 加藤 大³
(埼玉工大¹, 愛媛大², 産総研³)

Development of Nitrogen Containing Carbon Films for Biosensing Electrodes
Osamu Niwa,¹ Saki Ohta,¹ Shunsuke Shiba², Tatsuhiko Yajima¹, Tomoyuki Kamata³, Dai Kato³
(Saitama Institute of Technology,¹ Ehime University,² AIST³)

1. 目的

炭素材料は、電位窓が広くかつ安価なため化学・バイオセンサの電極として幅広く利用されている。また、sp²とsp³の2種類の構造や多様な表面置換基により電極活性は大きく変化する。窒素を含むカーボン、カーボンアロイとして高い電極触媒活性が知られており、燃料電池の酸素極に利用されている¹。一方、生体分子測定に対しても窒素を含むことで、電子移動速度の向上や高い生体適合性の向上が期待される。本研究では、プラズマ処理やスパッタ時に導入した異なる窒素置換基を有するカーボン膜の電気化学特性や、その生体分子計測応用、更に電極汚染の原因となる蛋白質を含む溶液中での吸着抑制の効果について報告する。

2. 実験

カーボン薄膜は、アンバランストマグネトロンスパッタ法を有した。窒素化には、窒素ガス存在下でカーボン膜形成を行うか、或いはピュアなカーボン膜を作製した後、アンモニア雰囲気中で熱処理を行う方法を用いた。親水化したカーボン膜は、アンモニアプラズマ処理により行った。更に比較の為、水蒸気プラズマにより親水化したカーボン膜も形成した。作製した膜はXPS、AFM、接触角測定により構造解析を行った。電気化学活性の評価はサイクリックボルタンメトリ(CV)法により、酸素還元特性、NADH、L-アスコルビン酸等の測定を行い各カーボン膜の特性を比較した。更に生体適合性の評価では、高濃度の牛血清アルブミン(BSA)を含む溶液中で電気化学活性種(Fe(CN)₆^{3-/4-})の測定を行い、電極毎の応答の比較を行った。

3. 結果および考察

窒素ガス共存化でスパッタを行い作製したカーボン膜とカーボン膜作製後、300°Cでアンモニアを含む雰囲気中で熱処理を行った膜を比較した。窒素濃度を1%及び4%に揃えた膜でXPS測定を行ったところ、前者では、グラファイト環構造中に窒素を含む構造が、後者では、ピリジン構造が多いことが分かった。両者の酸素還元特性を測定すると、そのピークは、ピリジン構造が多いアンモニア熱処理膜が最も高電位側に観測され過電圧が低いことが分かった³。また、NADHやL-アスコルビン酸の測定を行ったところ、窒素化したカーボン膜では、窒素を含まない膜に比べて酸化電位が低下すること、酸素還元と同様にピリジン環を多く含む膜で過電圧が最も低下し低い電位にピークが観測されることが分かった。一方、蛋白質など生体高分子が含まれる試料の電気化学測定では、その電極表面への吸着により電子移動が阻害され酸化と還元ピークの差(ピークセパレーション: ΔE)が増加する。そこで、カーボン膜をアンモニアプラズマ処理したカーボン膜を作製し、水蒸気処理した膜、及び未処理の膜と特性を比較した。Fig. 1に高濃度のBSA(100 mg/mL)を含む溶液中で1mMのFe(CN)₆^{3-/4-}の測定を行った結果を示す。未処理のカーボン膜では、ΔEが急激に増加し感度も低下することからBSAが電極上に強く吸着したことを示唆している。一方、アンモニアプラズマ処理膜では、ΔEは、殆ど増加せず、酸素を含む置換基が導入された水蒸気プラズマ処理膜よりΔEの増加が抑制され極めて高い生体適合性を示した。

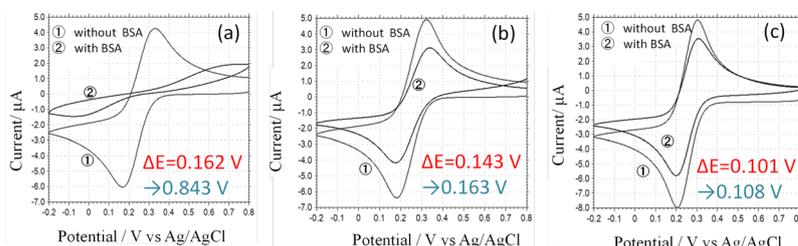


Fig.1 Voltammograms of 1mM Fe(CN)₆^{3-/4-} with or without 100 mg/mL BSA (a) Pure carbon film, (b) H₂O plasma treated carbon film, (c) NH₃ plasma treated carbon film

(1) T. Ikeda, M. Boerp, S-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima and J-i. Ozaki, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14706 (2008).

(2) T. Kamata, D. Kato, H. Ida and O. Niwa, *Diamond & Related Materials*, **49**, 25 (2014)

(3) T. Kamata, D. Kato and O. Niwa, *Nanoscale*, **11**, 10239 (2019).

(4) S. Ohta, S. Shiba, T. Yajima, T. Kamata, D. Kato and O. Niwa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **32**, 523 (2019).

S13. 化学センサの新展開

セッション10 (一般講演7)

座長:上野 祐子(NTT)

2019年9月6日(金) 10:00 ~ 11:00 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[2M05] 分子インプリント固定カーボンペーストを用いた薬剤センシング用センサチップの開発

○吉見 靖男¹、武田 悠利¹、金井 百恵¹、餌取 里紗¹ (1. 芝浦工業大学)

10:00 ~ 10:15

[2M06] 溶存酸素濃度測定用マイクロデバイスによる細胞の呼吸活性測定

○薛 安汝¹、佐藤 達哉¹、朴 善浩¹、木下 学²、鈴木 博章¹ (1. 筑波大学、2. 防衛医科大学)

10:15 ~ 10:30

[2M07] 汗成分計測を目指した印刷有機トランジスタ型酵素センサの開発

○長峯 邦明¹、市村 祐介¹、井澤 良太¹、野村 綾子¹、松井 弘之¹、時任 静士¹ (1. 山形大学)

10:30 ~ 10:45

[2M08] 転写印刷によって繊維基板上へ形成したウェアラブルマルチイオンセンサの応答評価

○高橋 七海¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2,3}、松井 弘之³、時任 静士³、板垣 昌幸^{1,2} (1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究機構、3. 山形大学)

10:45 ~ 11:00

2M05

分子インプリント固定カーボンペーストを用いた薬剤センシング用センサチップの開発

○吉見靖男, 武田 悠利, 金井 百恵, 餌取 里紗 (芝浦工大)

A Sensor Chip using Carbon Paste Electrode Grafted with Molecularly Imprinted Polymer for Drug Monitoring
Yasuo Yoshim, Yuuto Takeda, Momoe Kanai and Risa Etori (Shibaura Inst. Technol.)

1. 目的

治療薬の多くは、毒性を示す最低限の濃度と治療効果を示す最低限濃度の差（有効域）が著しく狭いものがある。そのような薬で治療を行うには、薬の血中濃度を管理しながら投与計画を立てる治療薬モニタリング（Therapeutic Drug Monitoring: TDM）が必要である。とくにバンコマイシンなどの抗菌薬は過少投与すると耐性菌を発生することがあるため、TDMが強く推奨されている。現状のTDMでは、血中濃度分析に免疫アッセイ、もしくはタンデム質量計で検出する液体クロマトグラフィーが用いられるが、一般の病院で実行するにはコストが大きく、操作も煩雑であるため、厳密な濃度管理を行えるほど頻繁に分析できないのが現状である。TDMを有効に行うためには、血糖値センサのような簡便さと迅速さで薬剤の濃度を測定できるセンサを開発し、頻繁な血中濃度分析を可能にすることが望まれる。

演者は分子インプリント高分子（Molecularly Imprinted Polymer: MIP）を固定したグラファイト粒子をペースト化して、本体に埋め込んだ TDM 用のセンサチップを試作し、性能を評価した。対象は、インドなど熱帯でよく使われる抗菌薬メロペネムとした。

2. 実験

グラファイト粒子の表面にラジカル重合開始剤を固定し、メロペネムの存在下でメタクリル酸とメチレンビスアクリルアミドをグラフト共重合した。食塩水で鋳型のメロペネムを除去することで、MIPを固定したグラファイトを得た。フェロセンを溶解したシリコーンオイルとMIP固定グラファイトを混練し、MIP固定ペーストを得た。

一方で、Fig. 1に示すセンサチップの基盤を作製した。厚み100 μmのポリエチレンテレフタレート（PET）のフィルムに、銀粒子インクを印刷して、センサチップの配線部を作製した。そこにペースト充填用の孔をカッティングプロッタ穿けたフィルムと、試料溜め用の孔を切り抜いたフィルムを順に貼り付けた。各孔にMIP固定ペースト、未修飾電極グラファイトペースト、銀/塩化銀ペーストを充填し、それぞれ作用極、参照極、対極とした。

3. 結果および考察

センサチップをポテンシオスタットに接続し、メロペネムを含んだ緩衝液で微分パルスボルタメトリーをおこなったところ、メロペネム濃度に依存した酸化電流が確認された。この結果からMIP固定電極でリジェントレスセンシングが可能なチップを作製できることが示された。

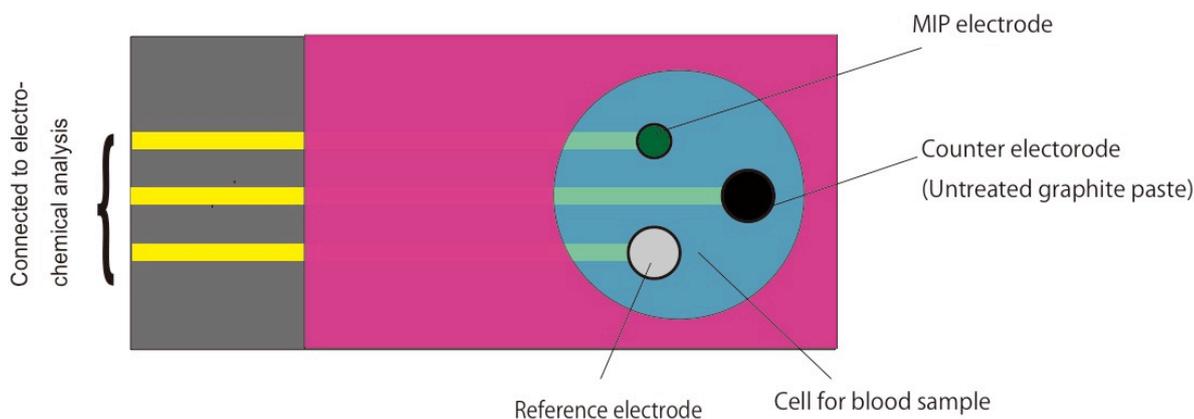


Fig. 1: Scheme of a sensor chip containing MIP grafted carbon paste electrode

謝辞：本研究は(有)ジーエヌコーポレーションおよび(株)第一三共より御支援いただきました。

2M06

溶存酸素濃度測定用マイクロデバイスによる細胞の呼吸活性測定

○薛 安汝¹, 佐藤達哉¹, 朴 善浩¹, 木下 学², 鈴木博章¹ (筑波大¹, 防衛医大²)Monitoring of the Respiratory Activity of Cells Using a Microdevice for the Measurement of Dissolved Concentration
An-Ju Hsueh,¹ Tatsuya Sato,¹ Sunho Park,¹ Manabu Kinoshita,² and Hiroaki Suzuki¹
(Univ. of Tsukuba,¹ National Defense Medical Coll.²)

1. 目的

近年、様々な状況、応用において、微量なサンプルや試薬を用いて細胞の呼吸活性を測定する必要性が増加しており、演者らのグループでも、大腸菌の呼吸活性の変化から好中球の殺菌活性を測定するストレス診断デバイスを報告している⁽¹⁾⁽²⁾。演者らのグループは、前回、この目的に用いる微小クラーク型酸素電極を有するマイクロセンシングデバイスの改良について報告した。これにより、取り扱いが容易になり、出力も安定するものが得られた。今回は、このデバイスの細胞の活性評価への応用について報告する。

2. 実験

Fig. 1.に使用したデバイスの構造を示す。溶存酸素の検出に用いるカソード（白金）とアノード（銀/塩化銀）は薄膜プロセスによりガラス基板上に形成した。電解質層は電解質溶液を直径 3.0 mm, 厚さ 20 μm の円形の紙にしみ込ませ、これをカソード, アノードを含む領域に置いた。また、電解質層を収容するために、直径 3.0 mm, 厚さ 25 μm の容器を厚膜フォトリソグリス(SU-8)により形成した。電解質溶液は 2.0 wt.%ポリビニルピロリドン, 1.0 M KCl, 1.0 M Tris-HCl, 4.0 wt.%ソルビトールを含む。ポリビニルピロリドンは紙を基板上に一時的に密着・固定するために、ソルビトールは水の蒸発を抑制するために使用した。紙中の水分を蒸発させた後、酸素透過膜となるシリコン接着剤（信越シリコン KE-3475-T）をコンタクトパッド以外の部分にスピコートして硬化させた。また、細胞を収容する微小容器を形成したアクリル基板をチップ上に固定した。このデバイスは、作製時には酸素の還元に必要な水分を含んでいない。水分は、チップを水中に浸漬し、水蒸気形で導入した。使用に際しては、アノードに対しカソードに -0.8 V を印加した。

凍結乾燥大腸菌をリン酸緩衝食塩水に懸濁し、グルコース濃度が 100 mM になるように調製し、異なる大腸菌濃度による呼吸活性の変化を調べた。

3. 結果および考察

デバイスの出力電流値は安定しており、酸素濃度の変化に対し、明瞭な電流値の変化が認められた。Fig. 2.に、グルコース濃度 100 mM の条件下における電流減少量の大腸菌密度依存性を示す。ここでは、電位印加後 100 秒後の電流値を示す。また、電流減少量は、大腸菌を含まない PBS を用いた場合の電流値との差とした。大腸菌密度の増加とともに、電流減少量すなわち大腸菌による酸素消費量の増加が確認された。

(1) A. Yamagishi, K. Tanabe, M. Yokokawa, Y. Morimoto, M. Kinoshita, and H. Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, **985**, 1 (2017).
(2) K. Tanabe, M. Kinoshita, M. Nakashima, K. Kariya, M. Yokokawa, Y. Morimoto, and H. Suzuki, *Med. Dev. Sens.*, **2**, e10030 (2019).

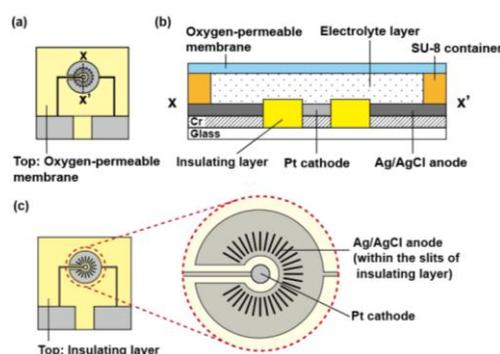


Fig. 1. Structure of the microdevice for the measurement of the respiratory activity of cells. (a) Top view of the electrode with the oxygen-permeable membrane. (b) Cross-section along the line X-X' in (a). (c) Top view of the electrode without the oxygen-permeable membrane and the SU-8 container.

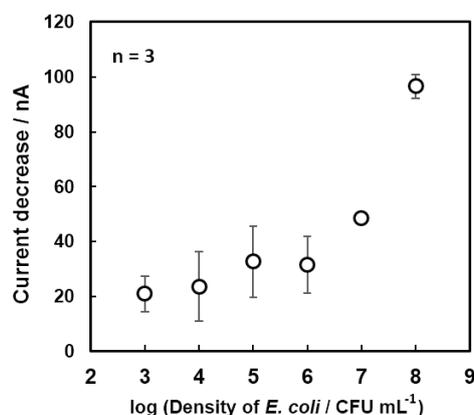


Fig. 2. Dependence of current decrease on the density of *E. coli*. Glucose concentration: 100 mM.

2M07

汗成分計測を目指した印刷有機トランジスタ型酵素センサの開発

○長峯邦明^{1,2}, 市村祐介¹, 井澤良太¹, 野村綾子², 松井弘之^{1,2}, 時任静士^{1,2}
(山形大有機材料シ¹, 山形大 ROEL²)

Printed organic transistor-based enzyme sensor for sweat analysis

Kuniaki Nagamine,¹ Yusuke Ichimura,¹ Ryota Izawa,¹ Ayako Nomura,² Hiroyuki Matsui,^{1,2} and Shizuo Tokito^{1,2}
(Grad.Sch.Org.Mat.Sci., Yamagata Univ.,¹ ROEL, Yamagata Univ.²)

1. 目的

血液診断を代替する非侵襲な日常健康管理用バイオセンサの開発が活発化している。当研究グループは、体表から採取可能な汗を対象に、延長ゲート型有機トランジスタを増幅器とする様々なバイオセンサを開発してきた。一方で、センシングに要する十分量の汗を日常的に採取する方法の開発が課題であった。その解決策として、皮膚にエタノール水溶液を暴露するだけで汗成分を採取可能とする簡易汗成分採取法に注目した^[1]。本研究ではこの簡易汗成分採取機構を小型酵素センサに組み込むことで、日常的な汗成分の採取と計測を実現し得る新規センサの開発することを目指した。その際、酵素活性に影響し得るエタノール水溶液を代替する新たな汗採取液も探索した。

2. 実験

Fig. 1a にセンサの構造を示す。ポリエチレンナフタレートフィルム基板に、作用極として酵素修飾電極、参照極として Ag/AgCl 参照電極を作製した。酵素修飾電極は、ブルシアンプルー (PB) 含有カーボン電極表面に、乳酸オキシダーゼ (LOx) が固定化された構造である。最後に、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) を含むアガロースゲルで 2 電極を被覆した。アガロースゲルに指先を触れると汗中乳酸がゲル内に採取され、その乳酸と LOx/PB 修飾電極が反応することで 2 電極間の電極差が変化する。これは、LOx による乳酸の酸化に伴い過酸化水素を生じ、その過酸化水素が PB を酸化することに起因する。

3. 結果および考察

予備検討の結果、PBS がエタノール水溶液と同等以上の汗成分採取作用を有することが分かった。Fig. 1b に PBS を含むアガロースゲルへ指を接触させたときのセンサ応答を示す。LOx 修飾電極を用いた場合、指を接触して約 50 秒後に電位差が増加した。一方、酵素未修飾電極では電位の変化が見られなかった。以上より本センサは汗中の乳酸を指先から採取しながら選択的に検出可能であることが示された^[2,3]。当日は、乳酸以外の各種成分の定量、及び日内変動を計測した結果も併せて報告する^[4]。

[1] T. Tsuda, S. Noda, S. Kitagawa, T. Morishima, *Biomed. Chromatogr.* **14**, 505 (2000).

[2] 長峯邦明, 時任静士, 特願 2019-006543

[3] K.Nagamine, T. Mano, A. Nomura, Y. Ichimura, R. Izawa, H. Furusawa, H. Matsui, D. Kumaki, S. Tokito, *Scientific Reports*, in press.

[4] K. Nagamine, A. Nomura, S. Sasaki, S. Tokito, submitted.

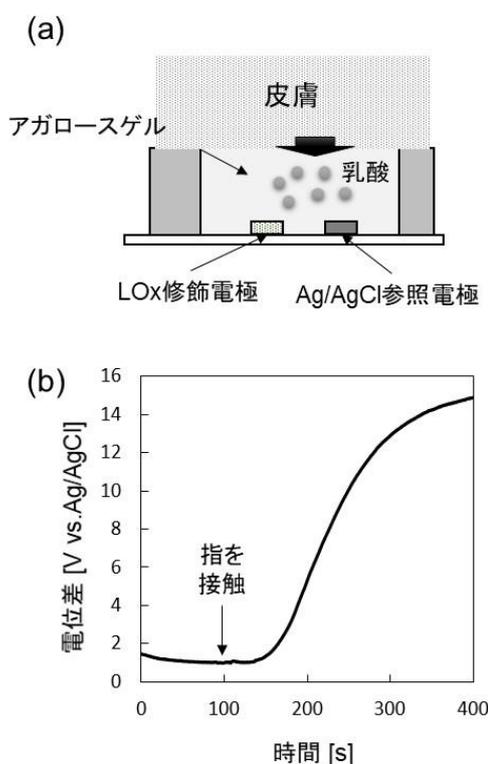


Fig. 1. (a) Construction of the L-lactate sensor covered with an agarose hydrogel in PBS. (b) Potentiometric response of the lactate sensor when the subject's forefinger contacted the agarose gel surface.

2M08

転写印刷によって繊維基板上へ形成したウェアラブルマルチイオンセンサの応答評価

○高橋七海¹, 星 芳直¹, 四反田 功^{1,2,3}, 松井弘之³, 時任静士³, 板垣昌幸^{1,2}
 (東理大理工¹, 東理大総研院², 山形大³)

Development of a Wearable Multi Ion Sensor Formed on Fabric Substrate by Heat Transfer Printing
 Nanami TAKAHASHI,^a Yoshinao HOSHI,^a Isao SHITANDA,^{a,b,c} Hiroyuki MATSUI,^c
 Shizuo TOKITO,^c and Masayuki ITAGAKI^{a,b}
 (Tokyo University of Science,¹ RIST TUS,² Yamagata University,³)

1. 目的

汗中のバイオマーカーをリアルタイムでモニタリングするためのウェアラブルイオンセンサが注目されている。これまでにタトゥーパーを基盤とした汗中のイオンを定量可能なウェアラブルセンサが報告されている¹⁾。我々は以前、汗中のナトリウムイオンのセンシングを目的とした繊維に転写可能な印刷型ウェアラブルセンサを報告した²⁾。本研究ではナトリウムイオンおよびアンモニウムイオンを同時定量可能な転写型センサの作製および評価を行った。

2. 実験

2種類のイオンを同時定量するためのセンサの模式図を Fig.1 に示す。センサの電極はスクリーン印刷により作製した。作用極 1 (WE1) のカーボン電極上には、ノナクチンを含むアンモニウムイオン選択膜を形成した。作用極 2 (WE2) には、ナトリウムイオンフォア X を含むナトリウムイオン選択膜を形成した。参照極には、Ag/AgCl 電極上に塩化カリウムを含む固体参照極膜を形成したものを用いた。転写機を用いて布上にセンサを形成した。転写後のセンサの応答性評価を塩化アンモニウム溶液、塩化ナトリウム溶液混合溶液の濃度を 0.1~100 mM で変化させ、開回路電位測定により行った。

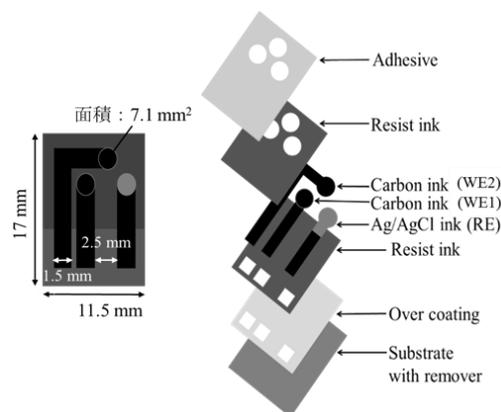


Fig.1 Schematic diagram of multi ion sensor (left) and Structure schematic diagram of electrode (right)

3. 結果および考察

塩化アンモニウム溶液、塩化ナトリウム溶液混合溶液中でのセンサの測定結果を Fig.2 に示す。ナトリウムイオンセンサは $57.2 \pm 3.6 \text{ mV}/\log \text{CNa}^+$ 、アンモニウムイオンセンサは $56.7 \pm 2.6 \text{ mV}/\log \text{CNH}_4^+$ のネルンスト応答が得られた (90% confidence interval, $n = 3$)。この結果から、混合溶液中でもセンサが正常に応答することが確認された。一般的なヒト汗中のアンモニウムイオン濃度は 0.1~1 mM、ナトリウムイオン濃度は 30~100 mM であるため、今回作製したセンサはヒト汗中のアンモニウムイオンおよびナトリウムイオンの定量に使用可能であることが示唆された。

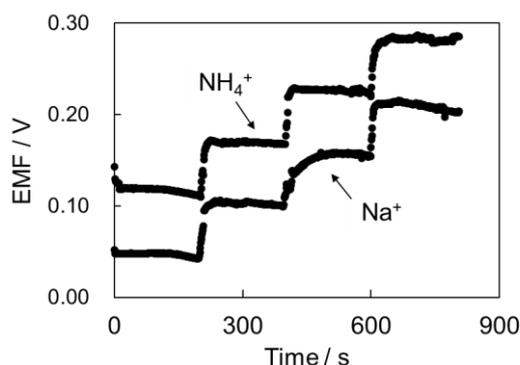


Fig.2 Dependence of membrane potential on ammonium and natrium concentration

4. 参考文献

- [1] T. Guinovart et al., *Anal. Chem.*, **138**, 7031-7038 (2013).
 [2] K. Watanabe et al., *Chemical Sensors*, **33**(Supplement A), 67-69 (2017).

5. 謝辞

本研究の一部は、JST-ASTEP (Grant No. JPMJTS1513)および科研費 (基盤 B) 17H02162 ならびに文部科学省私立大学研究ブランディング事業 (平成 29 年度~平成 31 年度) の支援を受けて行われました。

S13. 化学センサの新展開

セッション11 (一般講演8)

座長:吉見 靖男(芝浦工業大学)

2019年9月6日(金) 11:00 ~ 12:00 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[2M09] 電子線グラフト重合を用いた MgO 鑄型炭素表面への乳酸オキシダーゼの固定化による乳酸バイオセンサの作製と評価

○三本 将也¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也³、美川 務⁴、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、3. 筑波大学、4. 国立研究開発法人理化学研究所 生命機能科学研究センター)

11:00 ~ 11:15

[2M10] 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 (IX) 唾液硝酸 ISFET 用新規膜材料の探索

○脇田 慎一^{1,2,3}、大崎 脩仁^{1,3}、金時 卓哉^{4,1}、北村 健一^{5,1}、森内 隆代⁴ (1. 産総研・阪大 先端フォトバリオ、2. 神戸大学大学院、3. 大阪大学大学院、4. 大阪工業大学、5. 鳥羽商船高等専門学校)

11:15 ~ 11:30

[2M11] 全固体型残留塩素センサの補償極の開発

○氏家 俊太郎¹、吉田 和之¹、岡村 昂汰¹、岡崎 慎司¹、田中 善人²、五明 智夫² (1. 横浜国立大学大学院、2. 愛知時計電機株式会社)

11:30 ~ 11:45

[2M12] 電力を消費しないポテンシオメトリック型残留塩素センサの開発

○田中 善人¹、五明 智夫¹、岡崎 慎司²、岡村 昂太²、氏家 俊太郎²、吉田 和之² (1. 愛知時計電機株式会社、2. 横浜国立大学)

11:45 ~ 12:00

2M09

電子線グラフト重合を用いた MgO 鋳型炭素表面への 乳酸オキシダーゼの固定化による乳酸バイオセンサの作製と評価

○三本将也¹, 星芳直¹, 四反田功^{1,2}, 美川務³, 辻村清也⁴, 板垣昌幸^{1,2},
(東理大理工¹, 東理大総研院², 理研³, 筑波大⁴)

Preparation and Evaluation of Lactate Biosensor fabricated by Immobilization of Lactate Oxidase
on MgO-Templated Carbon Surface using Electron Beam Graft Polymerization

Masaya Mitsumoto,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda,^{1,2} Tsutomu Mikawa,³ Seiya Tsujimura,⁴ and Masayuki Itagaki^{1,2}
(Tokyo University of Science,¹ RIST TUS,² RIKEN,³ University of Tsukuba⁴)

1. 目的

汗中の乳酸濃度は運動強度と密接な関係があり、乳酸濃度のリアルタイムモニタリングはアスリートのトレーニング性の向上および健康管理上極めて重要である。そこで、ウェアラブル乳酸バイオセンサを用いて汗中の乳酸濃度の変化を長時間にわたりモニタリングする手法が求められている。長時間モニタリングのためには、酵素を安定に電極表面に固定化することが重要である。そこで本研究では、MgO 鋳型炭素の表面改質をおこなうことで乳酸オキシダーゼ (LOx) を電極に固定化することで長時間の動作安定性を有する酵素固定化電極を作製した。

2. 実験

MgO 鋳型炭素 (MgOC) は、東洋炭素製の平均細孔径が 100 nm の粒子を用いた。電子線照射により、MgOC 表面にラジカルを発生させ、そこへエポキシ基を有するメタクリル酸グリシジル (GMA) をグラフト重合¹させた。エポキシ基は酵素のもつアミノ基と結合する。以後、作製した MgOC を GMgOC と表記する。GMgOC およびポリフッ化ビニリデンを N-メチルピロリドン中に分散させ、グラフト炭素インクを作製した。スクリーン印刷により印刷型三電極チップを作製し、グラフト炭素インクをチップの作用極上にハンドスクリーン印刷後、メディエータとして 1,2-ナフトキノン、酵素として乳酸オキシダーゼを修飾することで酵素固定化電極を作製した。サイクリックボルタメトリーを 10 サイクル行うことにより、酵素固定化電極の安定性を評価した。測定は 25mmol dm⁻³ 乳酸を含む 1 mol dm⁻³ リン酸緩衝液 (pH.7.0) 中にて三電極系でおこない、作用極に作製した酵素固定化電極、対極に白金線、参照極に Ag / AgCl 電極を用いた。

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 vs. Ag / AgCl から触媒酸化電流の増加がみられた。最大電流密度は約 0.13 V vs. Ag/AgCl において 1.09 mA cm⁻² 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 0.4 V vs. Ag/AgCl 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。GMgOC では、10 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 70% であり、MgOC 表面にグラフト重合をおこなって電極を作製することで、10 サイクル後も電流値の大幅な変化は見られなかった。これは、LOx が GMgOC に化学的に多点で固定化されたことで、酵素の溶出が抑制されたためである。乳酸センサの作製とその他の測定および評価についての詳細は当日報告する。

4. 参考文献

(1) T. Takarada et al., 2017 年電気化学会秋季大会 講演要旨集 (2017).

5. 謝辞

本研究の一部は、JST-ASTEP (Grant No. JPMJTS1513) および科研費 (基盤 B) 17H02162 ならびに文部科学省私立大学研究ブランディング事業 (平成 29 年度~平成 31 年度) の支援をうけて行われました。

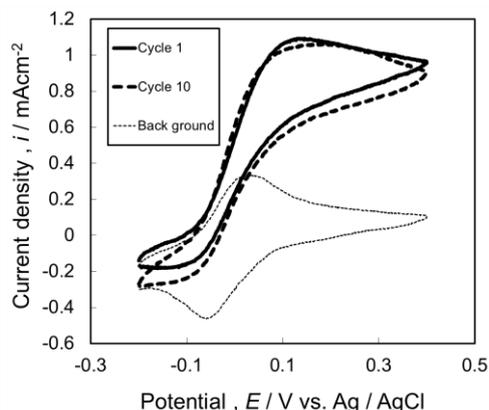


Fig.1 Cyclic voltammogram of the LOx modified grafted MgOC electrode in 25 mM Lactate

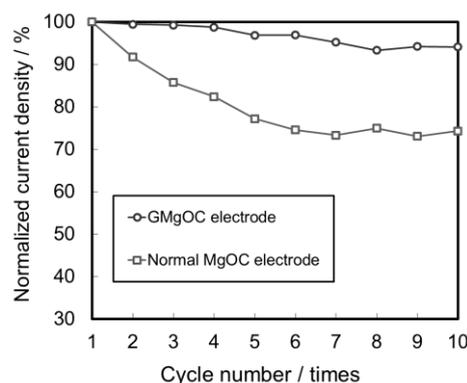


Fig.2 Change in the normalized current density per cycle number at 0.4 V vs. Ag/AgCl

2M10

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 (IX)
唾液硝酸 ISFET 用新規膜材料の探索

○脇田 慎一^{1,2,3}, 大崎 脩仁^{1,3}, 金時 卓哉^{4,1}, 北村 健一^{5,1}, 森内 隆代⁴
(産総研・阪大 先端フォトバイオ¹, 神戸大学大学院², 大阪大学大学院³, 大阪工業大学⁴, 鳥羽商船高等専門学校⁵)

R & D of Biosensing Devices for Stress Monitoring (IX) Study on novel polymer matrix for Salivary Nitrate ISFETs
Shin-ichi Wakida,^{1,2,3} Shuto Osaki,^{1,3} Takuya Kintoki,^{4,1} Kenichi Kitamura,^{5,1} and Takayo Moriuchi⁴
(AIST PhotoBIO-OIL,¹ Grad. Sch. Hum., Develop. Environ., Kobe Univ.,² Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.,³
Fac. Eng. Osaka Inst. Technol.,⁴ Natl. Inst. Technol., Toba College,⁵)

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、唾液硝酸イオン ISFET の研究開発を行っている¹。ISFETs に使用する膜材料はポリ塩化ビニル (PVC) が一般的であるが、ヒト唾液硝酸イオン計測時にドリフトが生じる課題があった²。本研究では、非侵襲試料の連続モニタリングを目指して、ドリフト特性に優れた新規高分子膜材料の探索研究を行った結果、比較的ドリフトの少ないポリウレタン (KP-13)¹よりも、飛躍的にドリフトが少ない膜材料を見いだしたので報告する。

2. 実験

硝酸イオン ISFETs は、イオン感応物質に脂溶性の高い銅フェナントロリン誘導体硝酸塩、液膜溶媒となる可塑剤には脂溶性の高いニトロフェニルエーテル誘導体、センサ膜とゲート膜上に固定化する高分子として PVC 及び新規高分子を溶解させた液膜カクテルを特注 mV チェッカ (Vgs mV Meter) の pH 感応ゲート部にキャストして作製した。一晚揮散させた後、各硝酸イオン ISFETs に関する検量線、選択性、初期ドリフトの評価を行った³。初期ドリフトは、1 mM 硝酸カリウム標準液、人工唾液、10 mM 炭酸水素塩添加標準液に約 8 時間浸漬して評価した。

3. 結果および考察

センサ膜が均一でない再現性が得られない ISFET を除いて $10^{-5.5}$ M からほぼ Nernst 理論応答が得られ、選択性もほぼ同一であった。これは、イオン感応物質を含む液膜がセンサ膜表面でおもな電気化学応答を担っていると考えられた。

一方、初期ドリフト評価では、硝酸カリウム標準液ではほとんど観測されなかったが、人工唾液標準溶液では顕著な初期ドリフトが観測される膜材料が多かった。初期ドリフトがほとんど無い新規高分子膜を用いた硝酸 ISFET ではヒト唾液に含まれる糖タンパク質であるムチン吸着によるドリフトでは無いことから⁴、この現象は、人工唾液標準溶液に存在するドリフト原因物質がセンサ膜内を拡散してセンサ膜とゲート界面に極薄く存在する水層の pH が変化してドリフトが生じたと考えられた。

生体試料中のドリフトは、センサ膜中を拡散する酢酸等の有機酸や二酸化炭素が原因であると報告⁵とは異なった現象であり、本研究では、ドリフト原因物質を検討し、そのドリフトメカニズムについても考察した結果を報告する。

4. 文献

- (1) S. Wakida, *Proc. SPIE, Advanced Environ., Chem., and Biological Sensing Technologies XV*, 1100702 (2019).
- (2) 脇田慎一, *ストレス科学*, **30**, 276-284 (2016).
- (3) 脇田慎一, 北村健一, 村井康二, 大崎脩仁, 金時卓哉, 森内隆代, *Chemical Sensors*, **34**(Suppl. B), 1-3 (2018).
- (4) S. Osaki, T. Kintoki, T. Moriuchi, K. Kitamura, S. Wakida, *Sensors*, **19**, 2713 (2019).
- (5) E. J. Fogg, D. F. Untereker, M. S. Norenberg, M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **57**, 1995 (1985).

2M11

全固体型残留塩素センサの補償極の開発

○氏家 俊太郎¹, 吉田 和之¹, 岡村 昂汰¹, 岡崎 慎司¹, 田中 善人², 五明智夫² (横浜国立大学院¹, 愛知時計電機株式会社²)

Development of compensation electrode for an all-solid-state residual chlorine sensor

Shuntaro Ujiiie,¹ Kazuyuki yoshida,¹ Kota Okamura,¹ Shinji Okazaki,¹ Yoshito Tanaka,² and Toshio Gomei² (Yokohama national univ,¹ Aichi Tokei Denki Co., Ltd.²)

1. 目的

わが国では水系感染症の病原物質を殺滅するために、給水栓末端における適切な残留塩素濃度の下限保持が義務付けられている¹。しかし、残留塩素の過剰投与は味の劣化、有害な物質の発生などの問題が生じる可能性がある。従って残留塩素濃度の常時モニタリングが望まれる。また IoT 技術の発展に伴い、水道メーターにより浄水場で水道水の使用量と残留塩素濃度を一括管理することによる安心・安全な水道システムの実現が望まれている。しかし、水道メーターに搭載可能な残留塩素センサは実用化されていない。発表者らは水道メーター用の全固体型残留塩素センサの開発を行っている。このセンサは遊離残留塩素に対して応答性の異なる2つの金属電極を用い、その応答性の差異から残留塩素濃度を測定するもので、Pt と SUS316 電極の組み合わせが高感度であることが明らかとなっている²。しかし、これらの金属が妨害成分である水質因子に対してどのような影響を受けるかは分かっていない。pH は多くの電極反応に影響を及ぼす最も重要な水質因子の一つであり、影響が大きいと予想される。本研究では、主に上記の金属電極の自然電位が低濃度電解質溶液において pH 変化により受ける影響を明確化することを目的とする。また pH のほかに導電率、溶存酸素の電極電位に対する影響の調査も行った。

2. 実験

水道に近い環境で測定するため、蒸留水に残留塩素以外の水道の成分(NaCl, CaSO₄, MgSO₄)を電解質として添加した模擬水道水を用いた。参照電極には飽和銀塩化銀電極、作用極には Pt と SUS316L を使用した。また測定前に電極電位を安定させるため、両電極を溶液中に所定時間あらかじめ浸漬させた。安定中及び測定中は溶液をスターラーで攪拌し続けた。

pH の影響の評価では 0.1M NaOH 及び 0.5M H₂SO₄ で pH を調整した。範囲は 6.0~9.0 とし、最初に pH 9.0 まで上げた後折り返し、pH を下げていき pH 6.0 で再び折り返すという操作を繰り返した。

3. 結果および考察

模擬水道水中の Pt 及び SUS316L の飽和銀塩化銀参照電極に対する電位の経時変化を Fig.1 に示す。最初の変化は攪拌によるものと考えられ、それ以降の両電極電位はほぼ一定の値を示している。SUS316L の 23h 付近のデータは電極のテフロン樹脂で覆われていない箇所が水に触れてしまったため、電位が一時的に貴にシフトしたことに起因する。

pH に対する電位応答では両金属で直線関係が得られた。結果を Fig.2 に示す。Pt では傾きは約-40 mV/pH となり、SUS316L の傾きは約-20 mV/pH となった。どちらの金属も折り返しのものより 1 巡目のデータの方の直線性が高い。また電位レベルが 60 mV 程シフトしていることが分かる。

(1) 本山 智啓, 上水道工学, 5, 116 (2018)

(2) Naoki Kato, Natsumi Hirano, Shinji Okazaki, Satoru Matsushita, and Tomoo Gomei, Sensors and Actuators B, 248, 1037 (2017)

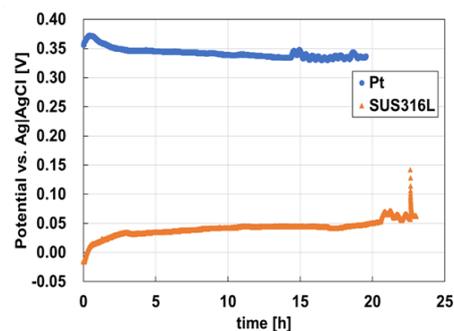


Fig.1 Long-term potential drift of Pt and SUS316L in synthetic tap water during a day.

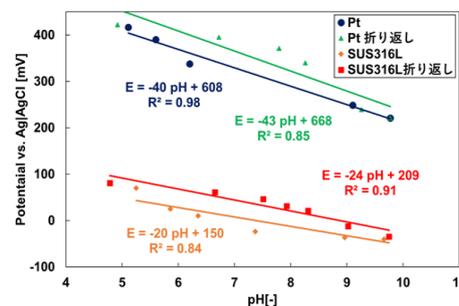


Fig.2 Dependence of the electrode potential on pH in synthetic tap water at room temperature. (Sampling time for potential reading was 2 min.)

2M12

電力を消費しないポテンシオメトリック型残留塩素センサの開発

○田中 善人¹, 五明 智夫¹, 岡崎 慎司², 岡村 昂太², 氏家 俊太郎², 吉田 和之² (愛知時計電機株式会社¹, 横浜国立大学²)

Development of low power potentiometric residual chlorine sensor

Yoshito Tanaka,¹ Tomoo Gomei,¹ Shinji Okazaki,² Kouta Okamura,² Shuntaro Ujiie² and Kazuyuki Yoshida²
(Aichi Tokei Denki Co.,Ltd,¹ Yokohama National Univ.²)

1. 目的

残留塩素は、水道水に消毒成分として残留させている水道法で定められた成分で、消毒に必要とされる一方で、多量に存在するとカルキ臭の原因にもなり、適切な濃度にコントロールする必要がある。

一般的な残留塩素濃度の計測方法は、残留塩素と反応する試薬を用いて呈色させ、色の変化を吸光度で測定する手法や、金属電極に還元電位を印加し、還元電流を測定する手法が知られているが、前者は測定に都度煩雑な操作を必要とし、後者は電極の溶出や、大型で高価、また使用時には定期的なメンテナンスが必要になる為、いずれも利便性が悪く、末端給水栓までの普及には至っていない。本発表者らは、遊離残留塩素濃度に対して異なる応答性を持つ2つの金属電極を用い、電位差を測定するポテンシオメトリック型残留塩素センサを提案し、先行研究では、PtとSUS316の電極の組合せにて、残留塩素濃度に対する電位の応答性が得られることを確認している¹。しかしながら、実水道環境下での残留塩素に対する電位の応答性や水道水に含まれる残留塩素以外の水質因子に対する応答は、これまで明らかになっていない。実水道環境下では、水道水中に含まれるイオン成分といった様々な水質因子や環境因子の影響を強く受けることが予想される。そのため、本研究では、Pt-SUS316の電極の組合せにて、水道環境下で影響が予想される2つのイオン成分に対する影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

【実験1】 Fig.1で示す様なバッチ系にPt-SUS316電極を設置し、溶液にNaClを、水道水中に含まれるNaイオンより十分に多くなるまで投与した。この間のPt-SUS316電極間の電位差を評価した。

【実験2】 Fig.1で示す様なバッチ系にPt-SUS316電極を設置し、溶液にCaCl₂を、水道水中に含まれるCaイオンより十分に多くなるまで投与した。この間のPt-SUS316電極間の電位差を評価した。

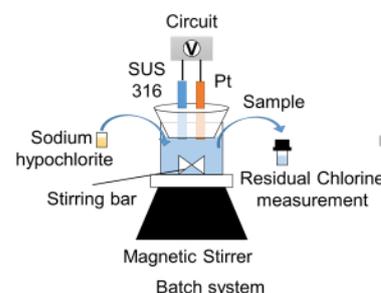


Fig.1 Example of Batch system

3. 結果および考察

Fig.2で示す通り、Naイオン濃度0~118mg/Lの範囲で約10mVの電位変化が確認された。一方で、水道水中に含まれるNaイオンは約6~9mg/L程度であり、水道水中下では、Naイオンによる電位変化は2mV程度であると考えられる。また、Caイオンでも同様に、Fig.2で示す通り、Caイオン濃度2~26mg/Lの範囲で約50mVの電位変化が確認された。水道水中に含まれるCaイオンは18~26mg/L程度であり、水道水中下では、Caイオンによる電位変化は12mV程度であると考えられる。

以上より、実水道環境下で新たに測定の阻害要因となる可能性のあったNa, Caイオンの2種について検討した結果、Naイオンの影響については電位ドリフト量より小さいことを確認し、電位ドリフトの主要因ではないことが判った。

【謝辞】 本研究成果は、横浜国立大学大学院卒業生の平野 菜津未 氏の支援を受けており、平野氏に感謝の意を表す。

参考文献

(1) Naoki Kato, Natsumi Hirano, Shinji Okazaki, Satoru Matsushita, and Tomoo Gomei, *Sensors and Actuators B*, 248,1037 (2017)

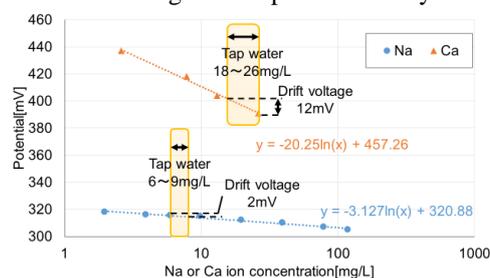


Fig.2 Dependence of output of residual chlorine sensor (Pt-SUS316) on Na ion concentration or Ca ion concentration.

S13. 化学センサの新展開

セッション12 (一般講演9)

座長:長峯 邦明(山形大学)

2019年9月6日(金) 13:00 ~ 14:00 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[2M13] FETバイオセンサによる非荷電分子検出の感度向上を目的としたターゲット-アプタマー複合体を用いた認識界面の構築

○遠山 良¹、黒岩 繁樹¹、林 宏樹¹、大橋 啓之¹、門間 聰之¹、逢坂 哲彌¹ (1. 早稲田大学)

13:00 ~ 13:15

[2M14] 大面積化学イメージセンサシステムの構築と植物根圏 pHの観察

○宮本 浩一郎¹、佐藤 大介¹、Werner Frederik¹、吉信 達夫¹ (1. 東北大学)

13:15 ~ 13:30

[2M15] マイクロ流路デバイスを連結した延長ゲート有機トランジスタ型化学センサの開発

○南 豪¹、Didier Pierre¹ (1. 東京大学)

13:30 ~ 13:45

[2M16] 分子インプリント高分子固定グラファイト電極の血中バンコマイシンセンシングの安定化

○武田 悠利¹、幡野 明彦¹、吉見 靖男¹ (1. 芝浦工業大学)

13:45 ~ 14:00

2M13

FET バイオセンサによる非荷電分子検出の感度向上を目的とした ターゲット-アプタマー複合体を用いた認識界面の構築

○遠山 良、黒岩 繁樹、林 宏樹、大橋 啓之、門間 聰之、逢坂 哲彌
(早稲田大学)

Fabrication of Aptamer-Immobilized FET Biosensor for Sensitive Detection of Uncharged Molecules Using Target-Aptamer Complex

Ryo Toyama, Shigeki Kuroiwa, Hiroki Hayashi, Keishi Ohashi, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka
(Waseda Univ.)

1. 目的

電界効果トランジスタ (FET) バイオセンサを用いた非荷電分子の検出において、我々は電荷を有するアプタマーを受容体として用いた。同センサは、対象分子の捕捉に伴うアプタマーの構造変化に起因するデバイ長内の電荷量の変化を測定する。しかし、隣接するアプタマー同士の立体障害による感度の低下が懸念された。本検討では、ターゲットとの結合により構造変化したアプタマー (ターゲット-アプタマー複合体) を、ゲート表面に結合させて認識界面を構築し、その後にターゲットを脱離することで、立体障害の低減を試みた。非荷電分子としてコルチゾールを選定し、コルチゾール-アプタマー複合体の形成条件の探索を行った。また、コルチゾールの検出を行い、従来手法で作製したアプタマー固定化 FET バイオセンサと比較した。

2. 実験

FET ゲート表面に O_2 プラズマアッシングを施し、自己組織化単分子膜である 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES)、架橋剤である Glutaraldehyde (GA) を修飾した。続いて、アプタマーとコルチゾールを混合し、コルチゾール-アプタマー複合体 (C-A 複合体) を形成した。この際、C-A 複合体の固定化前後における V_g - I_d 特性の閾値電圧シフト (ΔV_g) を算出し、溶媒、コルチゾール濃度、反応時間の条件を探索した。続いて、尿素水溶液への浸漬によりコルチゾールを脱離し、アプタマー固定化 FET を作製した。その後、検出対象としてコルチゾール含有 $1\times$ PBS を添加し、 V_g - I_d 特性より添加前後の ΔV_g を算出し、評価した。

3. 結果および考察

初めに、C-A 複合体の形成を目的に、溶媒、コルチゾール濃度、反応時間の条件を探索した。溶媒に、PBS の成分の Na^+ を K^+ に変更した緩衝液である $1\times$ PBS_K を用いた際に、C-A 複合体の固定化に伴う ΔV_g が得られた。アプタマーとコルチゾールの結合は K^+ 下で安定するため、C-A 複合体の形成が考えられた。次に、アプタマーと混合するコルチゾール濃度を $5\ \mu\text{M}$ - $50\ \text{mM}$ の範囲で変化させたところ、 $100\ \mu\text{M}$ 以上で ΔV_g が減少し、未反応コルチゾールによる C-A 複合体の結合の障害が考えられた。反応時間では、 ΔV_g が $0.5\ \text{h}$ で飽和したため、 $0.5\ \text{h}$ 以上の反応時間が必要であることが示された。以上より、C-A 複合体の形成条件をアプタマー濃度： $100\ \text{nM}$ 、コルチゾール濃度： $50\ \mu\text{M}$ 、溶媒： $1\times$ PBS_K、反応時間： $1\ \text{h}$ とした。最後に、コルチゾールを脱離した同センサを用いて、コルチゾールを検出したところ、従来手法で作製したセンサと比較して応答量が増加した (Fig. 1)。従って、FET バイオセンサによる非荷電分子の検出において、C-A 複合体を用いた認識界面構築の有用性が示された。

4. 謝辞

本研究の一部は科学技術振興機構の「センター・オブ・イノベーション (COI) プログラム」(JPMJCE1303) の支援を受けた。また、研究で使用したアプタマーは NEC ソリューションイノベータ (株) より提供された。

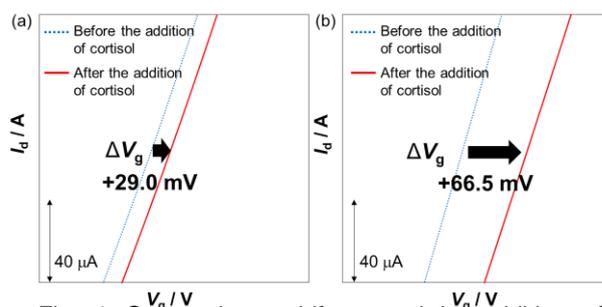


Fig. 1 Gate voltage shift caused by addition of cortisol to the aptamer-immobilized FET biosensor fabricated by (a) conventional method or (b) C-A complex method.

2M14

大面積化学イメージセンサシステムの構築と植物根圏 pH の観察

○宮本浩一郎¹, 佐藤大介¹, Werner Carl Frederik¹, 吉信達夫^{1,2} (東北大工¹, 東北大医工²)

Development of large-area chemical imaging sensor system and observation of rhizospheric pH value
 Ko-ichiro Miyamoto,¹ Daisuke Sato¹, Carl Frederik Werner¹, and Tatsuo Yoshinobu^{1,2}
 (Dept. Electronic Engineering, Tohoku Univ.¹ Dept. Biomedical Engineering, Tohoku Univ.²)

1. 緒言

化学イメージセンサ[1, 2]は半導体中の電界効果を用いた化学センサの一種であり、非標識に化学種を可視化できること、さらに、センサ表面が平坦で大面積化も可能等々の特徴を有する。化学イメージセンサの測定システムの性能向上や種々のアプリケーションについては様々な報告がある。しかしながら、化学イメージセンサを用いた大面積試料の測定はこれまで十分な検討がされていない。一方で、Poghossian らの報告[3]によればセンサの大面積化に伴うセンサ信号の低下などの問題も予測され、アプリケーションに合わせた最適化が必要となる。そこで本研究は、植物の根圏においては、呼吸・代謝あるいは土壌内の細菌等との相互作用によって周辺土壌の pH が変化し得ることに着目し、センサ上で植物が生育可能な大面積化学イメージセンサシステムを構築した。

2. 測定システム

本研究の測定システムの概要を図1に示す。平面走査機構とLEDを光源とする化学イメージセンサ測定系に加えて、植物生育環境の制御系、さらに光学観察系を有する。センサは、6インチn型シリコンウェハの表面に熱酸化層と窒化シリコン層を成膜し、裏面の一部に測定用の電極が蒸着されている。大面積測定のため6インチのセンサをそのままの大きさで使用することとした。センサ上で植物が生育する環境を整備するため、溶液プールには液体肥料を含む寒天培地を注入した。また、日照を模擬するLED照明の制御回路、気温を測定する温度センサ、根の伸張を光学観察するカメラモジュールを設置した。

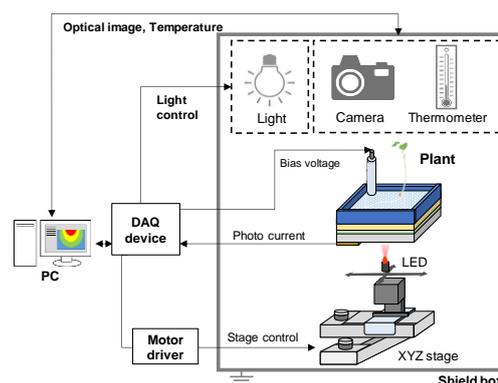


図1: 大面積化学イメージセンサシステムの概要

3. 植物根圏の pH 分布観察

センサ上の寒天培地にカイワレダイコンの種子を播種し、発芽後の根の伸張を光学観察しながら pH 分布を測定した。例として実験開始から170時間後の pH 分布を示す(図2)。中央から左下方向に pH 低下領域が進展する様子が観察され、その方向は根の伸張方向と良く一致していることが光学像との比較から明らかとなった。なお、pH の低下は最大でおよそ1であった。本研究では、大面積化学イメージセンサを構築し、根付近の局所的な pH 変化を可視化することに成功した。

- (1) M. Nakao, T. Yoshinobu, and H. Iwasaki, *Sens. Act. B*, **20**, 119, (1994).
- (2) T. Yoshinobu, K. Miyamoto, T. Wagner and M. J. Schöning, *Sens. Act. B*, **207 (Part B)**, 926 (2015).
- (3) A. Poghossian, C. F. Werner, V. V. Buniatyan, T. Wagner, K. Miyamoto, T. Yoshinobu and M. J. Schöning, *Sens. Act. B*, **244**, 1071 (2017).

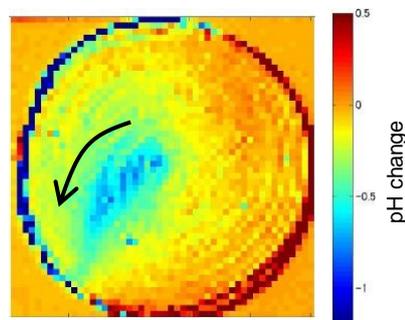


図2: カイワレダイコン根圏 pH 像 (矢印は根の伸長方向を示す)

2M15

マイクロ流路デバイスを連結した延長ゲート有機トランジスタ型化学センサの開発

○南 豪¹, Didier Pierre¹ (東大生研¹)

Development of a Chemical Sensor based on an Extended-Gate type Organic Field-Effect Transistor Connected with a Microfluidic Device

Tsuyoshi Minami,¹ and Pierre Didier¹ (IIS, Univ. of Tokyo¹)

1. 目的

細胞活性やその代謝過程の連続的モニタリングは分子生物学的に重要であり、事実、様々な分析システムの開発が今日まで試みられている。生理活性物質の中で、グルコース (Glc) は肝細胞機能評価における指標となりうるため、その検出は意義深い。我々は、有機電界効果トランジスタ (OFET) を用いた化学センサの開発に取り組んでおり¹⁾、その一環として、Glc の人工レセプタであるフェニルボロン酸 (PBA) を金電極表面に自己組織化単分子膜として導入した延長ゲート型 OFET を開発し、当該物質を定量的に検出できることを見出している²⁾。更なる展開として、今回、マイクロ流路を組み合わせた OFET 型化学センサを作製し、連続的な Glc 濃度変化のモニタリングを試みたので報告する。

2. 実験

駆動部である OFET と延長ゲートは導電ケーブルで接続され、ゲート電圧は Ag/AgCl 電極より印加された。マイクロ流路は、PBA を修飾した延長ゲート電極上にポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いて構築され、25 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流速にてリン酸緩衝液 (PBS) (100 mM, pH 7.4, NaCl (10 mM)) の送液を行った。本デバイスは良好なトランジスタ特性を示したことから、Glc を 0 から 20 mM の範囲において連続的に濃度変化させ、トランジスタのドレイン電流値をモニタリングした。

3. 結果および考察

Fig.2(a) に、時間経過に伴って連続的に Glc を濃度増加させた際のドレイン電流値変化を示す。Glc 添加前は、本デバイスの電流値は定常状態であったが、Glc 濃度増加に伴う段階的な電流値増大が観測された。当該応答は、Glc 捕捉に基づく PBA のボロネートエステル化によって誘起された負電荷が延長ゲート電極の表面電位変化を引き起こし、それに続いて OFET 特性が変化したこと起因する。次に、その可逆性を確認するため、Glc を添加した PBS を送液した後、続いて非添加の PBS の送液を交互に繰り返す実験を試みた。その結果、Glc 濃度変化及び PBS 洗浄に伴う可逆的なドレイン電流値変化が観測された (Fig.2(b))。これらの結果は肝細胞活動のモニタリングに適用しうることを示唆する。当日の発表にて、それらの詳細について報告する。

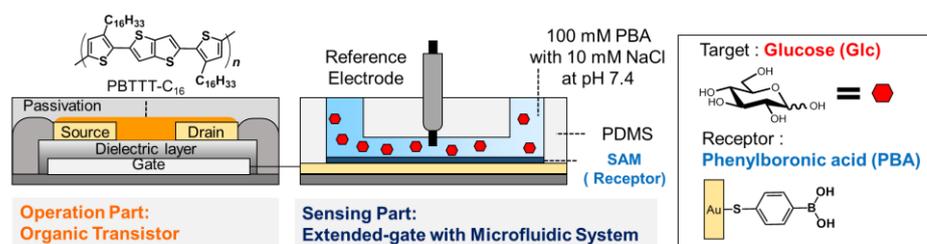


Fig.1 Schematic illustration of an extended-gate type OFET connected with a microfluidic system for real-time glucose monitoring.

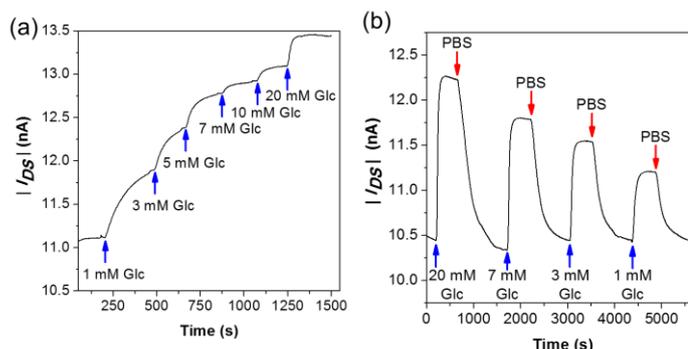


Fig.2 (a) Time course change of the drain current (I_{DS}) with (a) an increase or (b) a reversible change in the concentration of Glc ($V_{DS} = -1.0$ V, $V_{GS} = -1.5$ V).

(1) Review, see: R. Kubota, Y. Sasaki, T. Minamiki, T. Minami, *ACS Sens.* in revision.

(2) T. Minami, S. Tokito et al., *Chem. Commun.* **50**, 15613 (2014).

2M16

分子インプリント高分子固定グラファイト電極の 血中バンコマイシンセンシングの安定化

○武田 悠利¹, 吉見 靖男¹, 幡野 明彦² (芝浦工大応用化学科¹, 芝浦工大材料工学科²)

Stabilization of blood vancomycin sensing using molecularly imprinted polymer-fixed graphite electrode

Yuuto Takeda,¹ Yasuo Yoshimi,¹ and Akihiko Hatano²

(Department of Applied Chemistry Shibaura Inst of Tech.,¹ Materials Engineering Shibaura Inst. of Tech.²)

1. 目的

バンコマイシン(VCM)は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。感染患者に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ため、バンコマイシンの使用には薬物治療モニタリング(TDM)による最適な投与設計が必要である。現状のTDMでは血中濃度測定にイムノアッセイが用いられている。イムノアッセイは操作が煩雑で、キットの在庫リスクが大きい、ほとんどの病院では分析機関に外注している。そのため、投与開始数日間は、適正な投与が行えたかを確認できていないのが現状である。そこで本研究室では、在庫リスクが小さく、簡便なリアルタイム計測が可能な、ベッドサイド型のVCMセンサを開発している。今回は、鑄型物質に対して特異的結合能を持つ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固定した電極によるバンコマイシンセンサの開発を行った。このセンサが全血中のバンコマイシンセンシングが可能か確認し、さらに測定値に干渉する血中因子の特定を試みた。

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

開始剤固定グラファイト表面にMIPのグラフト重合を行った。蒸留水とN,N'-ジメチルホルムアミドの混合溶液に、鑄型物質のバンコマイシン塩酸塩、機能性モノマーのメタクリル酸、架橋性モノマーのN,N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)、架橋度調整用モノマーのアクリルアミド、レドックス性モノマーのアリルアミンカルボキシプロピオン酸-3-フェロセンを溶解した。この溶液を重合溶液とした。

開始剤導入グラファイト粒子を重合溶液に分散させ、攪拌すると同時に窒素でバブリングしながら、キセノンランプ光を0.5 h照射することでグラファイト表面にMIPを固定した。その後、1 MのNaCl水溶液中で鑄型物質を除去することでバンコマイシン MIP カーボンを得た。そのMIPカーボンをシリコンオイルで練りペースト状にし、ガラス管に充填することで、バンコマイシン MIP 固定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 0~30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ のバンコマイシンを含む、リン酸緩衝試料液またはウシ全血試料液、血漿、洗浄血球浮遊液、膜濾過で低分子量成分を除去した液の中での電極の感度を微分パルスボルタメトリー(DPV)法により評価した。

3. 結果および考察

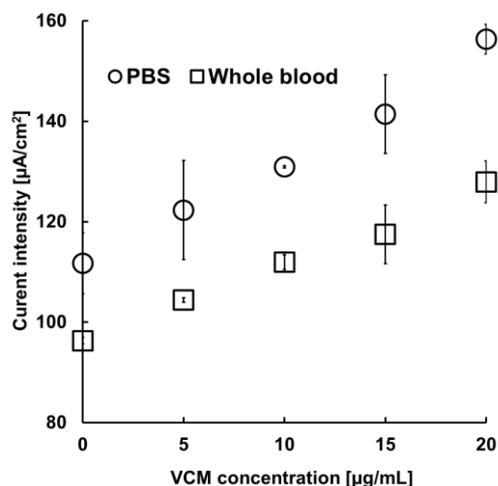


Fig. 1 : Relationship current at the MIP electrode

Table 1 : Sensitivity of MIP electrode in each measurement solution

Medium	Sensitivity [$\text{A} \cdot \text{cm}/\text{g}$]
PBS	2.17
Whole blood	1.53
Plasma	1.66
Washed blood cells dispersion	1.98
Membrane-treated blood	2.21

バンコマイシン MIP カーボンペースト電極の電流とバンコマイシン濃度の相関を Fig. 1 に示す。PBS 中、ウシ全血中においてもバンコマイシン濃度と共に電流値は増加したが、感度はウシ全血中の方が低かった。そこで、感度低下の因子を特定するために血漿、血球浮遊液、除低分子量成分溶液に VCM を溶解して測定した結果を Table1 に示す。膜濾過で低分子量成分を除いた血液中的感度は PBS 中とほぼ等しかった。これによりウシ全血中の低分子量成分が感度減少の原因であることが解った。このことから、低分子を除去するか、あるいは因子となる低分子成分の濃度で補正すれば MIP カーボンペースト電極は血中バンコマイシン濃度の正確なモニタリングが可能となる。

S13. 化学センサの新展開

セッション13 (一般講演10)

座長:南 豪(東京大学)

2019年9月6日(金) 14:00 ~ 15:00 M会場 (S1-11)

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、 μ TAS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66回化学センサ研究発表会として開催する。特別講演(1件)、受賞講演(2件)および一般講演を企画する。

[2M17] 分子インプリント高分子固定酸化インジウムスズ電極を用いたバンコマイシンセンシングに与える血中成分の影響

○江口 晴登¹、幡野 明彦¹、吉見 靖男¹ (1. 芝浦工業大学)

14:00 ~ 14:15

[2M18] ラインイメージングセンサを用いたコロニーフィンガープリンティングによる真正細菌判別のハイスループット化

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

14:15 ~ 14:30

[2M19] MCA/GCM法を用いた簡易・迅速な血中循環腫瘍細胞の単一細胞遺伝子発現解析システムの構築

○根岸 諒¹、下山 達²、小泉 史明²、山川 ひとみ¹、堀川 万優子¹、松永 是¹、田中 剛¹、吉野 知子¹ (1. 東京農工大院工、2. がん・感染症センター都立駒込病院)

14:30 ~ 14:45

[2M20] 細胞の一括電気回転計測で同定した膜容量に基づく細胞種の識別

○河合 志希保^{1,2}、有本 聡²、是永 継博²、鈴木 雅登¹、安川 智之¹ (1. 兵庫県大院物質理、2. パナソニック株式会社)

14:45 ~ 15:00

2M17

分子インプリント高分子固定酸化インジウムスズ電極を用いた バンコマイシンセンシングに与える血中成分の影響

○江口晴登¹, 幡野明彦², 吉見靖男¹ (芝浦工大応用化学科¹, 芝浦工大材料工学科²)

Effects of blood components on vancomycin sensing by molecularly imprinted polymer-fixed indium tin oxide electrode

Haruto Eguchi,¹ Akihiko Hatano,² and Yasuo Yoshimi¹

(Department of Applied Chemistry Shibaura Inst. of Tech.,¹ Material engineering Shibaura Inst. of Tech.²)

1. 目的

抗菌薬であるバンコマイシンを投与する際には治療薬物モニタリングが必要とされているが、既存のバンコマイシン検出法ではそれが十分に果たせていない。そこで本研究室では、分子インプリント高分子(MIP)を酸化インジウムスズ(ITO)電極表面にグラフト重合したバンコマイシンセンサを開発している。現在、緩衝溶液中と血液中で電流値に差が生じてしまう問題があるため、本研究ではこれを解決するために全血、血漿、洗浄血球浮遊溶液、除タンパク血漿を用いて補正方法の検討を行った。

2. 実験

鋳型としてのバンコマイシン存在下で、機能性モノマーのメタクリル酸、架橋性モノマーのメチレンビスアクリルアミド、架橋度調製モノマーのアクリルアミド、およびレドックス性モノマーのアリルアミンカルボキシプロピオン酸-3-フェロセン(ACPF)を開始材導入済み ITO 電極表面にグラフト共重合した。その後、1 M NaCl 水溶液で洗浄して鋳型を除去することで、バンコマイシン MIP 電極を作製した。溶媒にリン酸緩衝生理食塩水またはウシ全血を用いて、濃度 0~40 μM のバンコマイシン溶液を調製した。各溶液について微分パルスボルタンメトリー(DPV)測定を行い、電流値とバンコマイシン濃度の関係を評価した。

3. 結果および考察

MIP 電極を用いてバンコマイシン濃度を上昇させながら、DPV測定を続けて行なった。測定溶液中のバンコマイシン濃度に対して電流値をプロットし、直線回帰した傾きを感度として評価した。

全血中でのバンコマイシン MIP 電極の感度の確認のために、ウシ全血を測定溶液として DPV測定を行った。また、緩衝溶液を測定溶液として同様に DPV測定を行った。その結果を Fig. 1 に示す。

測定溶液に全血と緩衝溶液を用いた際に、双方の感度はほぼ一致した。このことから、本電極は夾雑物の多い血液中でもバンコマイシン感度が保持できることを見出せた。

しかし測定溶液に血液と緩衝溶液を用いたときで、切片の電流値の差は無視できない大きさだった。そこで、この現象が何に因るものかを確認するために、血漿、洗浄血球浮遊溶液、除タンパク血漿を測定溶液として同様に DPV測定を行った。その結果を同じく Fig. 1 に示す。

測定溶液に血漿を用いた場合では切片の電流値が全血を用いたときとほぼ同じだったのに対し、洗浄血球浮遊溶液を用いた場合では、切片の電流値が緩衝溶液を用いたときの結果に近かった。このことから、緩衝溶液中と全血中で電流値に差が生じてしまう原因は、血漿成分に因るものだと言える。また、除タンパク血漿を用いた結果、除タンパク血漿中を用いた場合では電流値が全血を用いたときよりも大きくなったことから、血液中の低分子量成分が測定に影響を及ぼしていることが分かった。よって、血液中の低分子量成分に起因する電流値を全血中の電流値から差し引くことで、全血中のバンコマイシン濃度が測定できると考えている。

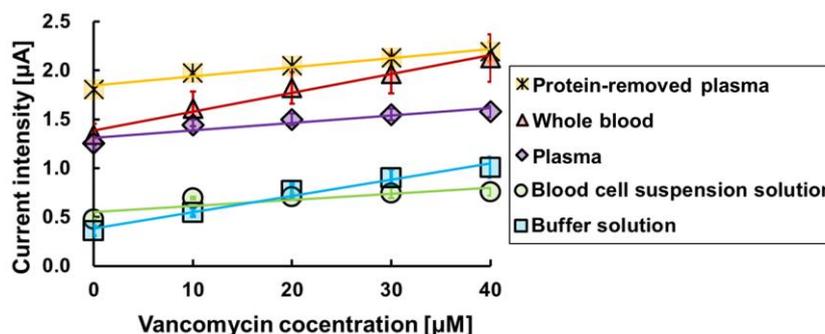


Fig. 1 : Relationship between current intensity and vancomycin concentration in each measurement solution

2M18

ラインイメージングセンサを用いたコロニーフィンガープリンティングによる
真正細菌判別のハイスループット化

○ 瀬戸 宏也¹, 前田 義昌¹, 林 泰圭², 原田 学², 吉野 知子¹, 松永 是¹, 田中 剛¹(東京農工大院工¹, 株式会社マルコム²)

High-throughput Discrimination of Eubacteria based on Colony Fingerprinting using Line Imaging Sensor
Hiroya Kohketsu,¹ Yoshiaki Maeda,¹ Tae-kyu Lim,² Manabu Harada,² Tomoko Yoshino,¹ Tadashi Matsunaga¹ and
Tsuayoshi Tanaka¹ (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.,¹ Malcom Co., Ltd.²)

1. 目的

微生物の判別試験は食品や医薬品の製造現場など幅広い分野で行われている。菌種判別の従来法として、生化学的特性に基づく培養法や遺伝子配列に基づく手法がある。しかし、数日の培養を必要とすること、熟練したオペレーターを必要とすることが問題である。そこで当研究室では簡便、迅速な菌種判別方法としてコロニーフィンガープリンティングを開発してきた¹。本手法は、2次元イメージングセンサを用いて微生物コロニーを撮像して得られた光学パターン(コロニーフィンガープリント)から画像特徴量を抽出し、その機械学習から菌種判別を行う手法である。しかし、2次元イメージングセンサの撮像面積は数十 mm²であり、一般的な微生物試験で用いる培養シャーレの一部しか撮像できなかつた。一方、広視野撮像するラインイメージングセンサを走査する方式を採用することで、原理上、多数の培養シャーレを一括で全面撮像することが可能となり、コロニーフィンガープリンティングのハイスループット化が期待できる。そこで本研究では、ラインイメージングセンサを用いて真正細菌 (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*)のコロニーフィンガープリントを取得し、機械学習により判別可能であるかを検証した。

2. 実験

前培養により取得した真正細菌 3 菌種の菌体懸濁液を Lysogeny Broth 寒天培地 13.2 ml を含むシャーレ (直径: 9.2 cm) 上にそれぞれ播種した。下部から波長 465 nm である青色 LED 光を照射し、3 枚のシャーレを走査させ (走査距離: 9.5 cm)、上方に固定したラインイメージングセンサ (幅: 5.75 cm) を用いて、5 分間隔で自動撮像を行った。数値計算言語 MATLAB (The MathWorks, Inc., Natick, MA, USA) を用い、面積が 0.35 mm² に最も近いコロニーフィンガープリントから、2次元イメージングセンサを用いた際と同様に、輝度値や形状等に基づく 13 種類の画像特徴量を算出した。次に、統計分析ソフト R を用いてサポートベクトルマシン (SVM)、ランダムフォレスト (RF) による判別分析を行った。

3. 結果および考察

ラインイメージングセンサを用いて、2次元イメージングセンサを用いた際の約 200 倍の面積の撮像を一度の走査により達成した。これにより、複数の培養シャーレを一括で撮像可能となった。コロニーフィンガープリントから算出した 13 種類の画像特徴量について *E. coli* と *S. aureus* 間でウェルチの *t* 検定を実施した結果、12 種について有意差を確認した ($p < 0.05$)。一方、近縁種である *S. aureus*, *S. epidermidis* の 2 菌種でウェルチの *t* 検定を行った結果、8 種について有意差を確認した ($p < 0.05$)。 *S. aureus* と *S. epidermidis* はコロニーフィンガープリントの輪郭や模様が類似しているため、有意差のある画像特徴量が減少したと考えられた。13 種類の画像特徴量に基づき、SVM、RF を用いて判別分析を実施した結果、各菌種を正しく判別し、正答率は 100% (120/120) であった。これにより、ラインイメージングセンサを用いて取得したコロニーフィンガープリントに基づき、*Escherichia* 属と *Staphylococcus* 属の属レベル、*Staphylococcus* 属内での種レベルの判別が可能であることが示された。本研究で採用したラインイメージングセンサを用いる方式では、走査距離の拡大等により一括で多数の培養シャーレを撮像可能である。このことから、コロニーフィンガープリンティングによる微生物判別試験の飛躍的なハイスループット化が可能であることが示唆された。

(1) Y. Maeda, Y. Sugiyama, A. Kogiso, T. K. Lim, M. Harada, T. Yoshino, T. Matsunaga, T. Tanaka, *Sensors* **18**, 9 (2018).

2M19

MCA/GCM 法を用いた簡易・迅速な 血中循環腫瘍細胞の単一細胞遺伝子発現解析システムの構築

○根岸諒¹, 下山達², 小泉史明², 山川ひとみ¹, 堀川万優子¹, 松永是¹, 田中剛¹, 吉野知子¹ (東京農工大院工¹, がん・感染症センター都立駒込病院²)

Development of MCA/GCM-based Simple and Rapid
Single-cell Gene Expression Analysis System for Circulating Tumor Cells

Ryo Negishi,¹ Tatsu Shimoyama,² Fumiaki Koizumi,² Hitomi Yamakawa,¹ Mayuko Horikawa,¹ Tadashi Matsunaga,¹ Tsuyoshi Tanaka¹ and Tomoko Yoshino¹ (Tokyo Univ. of Agriculture. & Technol.,¹ Tokyo Metropolitan Cancer and Infectious Diseases Center Komagome Hospital²)

1. 目的

血中循環腫瘍細胞 (Circulating tumor cell: CTC)は、がん組織から血管内に侵入し、血流に乗り全身を循環するようになったがん細胞である。CTC はがんの血行性転移に直接的に関与するがん細胞であり、がんの診断や転移メカニズムを理解する上で有用なターゲットであると期待されている。一方で、CTC は血液 1 ml 中に含まれる約 50 億個の正常血球に対して、僅か 100 個程度しか存在しない希少な細胞であり、検出・単一細胞レベルでの分離は非常に煩雑なプロセスが必要となる。したがって、簡易・迅速に CTC を分離する技術が求められている。本研究では、当研究室で開発を進めてきた簡易・迅速な単一細胞分離技術 Microcavity array (MCA)/Gel-based cell manipulation (GCM)法¹を用いた CTC の単一細胞遺伝子発現解析プロセスを確立し、その有効性を評価した。さらに、実証試験として転移性がん患者由来 CTC の遺伝子発現解析を試みた。

2. 実験

電鍍加工技術にて孔径 8 μm の微細孔を有する Ni 製 MCA を作成し、PDMS 製の流路と統合することにより CTC 濃縮デバイスを作成した。デバイスに対しがん細胞を添加した模擬サンプルあるいは、転移性胃がん・膵臓がん患者血液 1 ml を導入し、サイズ選択的に CTC を濃縮した。濃縮した細胞を CellTracker Green 及び抗 CD45 抗体、Hoechst 33342 にて染色し、RNA 安定化処理を行った。デバイスを Polyethylene glycol diacrylate (PEGDA)にて満たし、蛍光顕微鏡観察にて CellTracker Green 陽性、CD45 陰性、Hoechst 陽性細胞を CTC 候補として検出した。CTC 候補に対して光照射($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$)し、ハイドロゲルに包埋した。細胞を包埋したハイドロゲルを分離し、Quartz-seq 法²にて cDNA を増幅した。増幅した cDNA に対し、qPCR 及び RNA-seq による遺伝子発現解析を行った。

3. 結果および考察

複数の株化がん細胞を用いた性能評価を行った。結果、MCA/GCM 法で分離したいずれの単一がん細胞においても qPCR 及び RNA-seq 解析に十分な量の cDNA を取得することが可能であった。また、qPCR にて 11 遺伝子の発現量を測定したところ、従来法で分離した単一細胞と顕著な違いは見られなかった (Fig. 1)。さらに、MCA/GCM 法の単一細胞の分離に要する時間は約 30 秒程度であり、従来法と比較して簡易・迅速に単一細胞を分離することが可能であった。以上より、MCA/GCM 法に基づく単一細胞遺伝子発現解析プロセスを確立した。胃がん患者 10 症例、膵臓がん患者 3 症例から分離した合計 27 個の CTC 候補に対して RNA-seq 解析を行った結果、23 細胞から十分量のデータを獲得することが可能であった。胃がん及び膵臓がん CTC はいずれも胃がん細胞と比較して、がんの浸潤に関連する細胞外マトリクス関連遺伝子が強く発現していた。また、いずれの CTC も一般的に CTC の特徴とされる上皮性の遺伝子の発現量が低い傾向が見られ、がんの転移に関与する上皮間葉転換(Epithelial Mesenchymal Transition: EMT)を誘導する転写因子の発現量が高い傾向が見られた。以上より、CTC は EMT が進行し、強い浸潤性を獲得したがん細胞であることが示唆された。

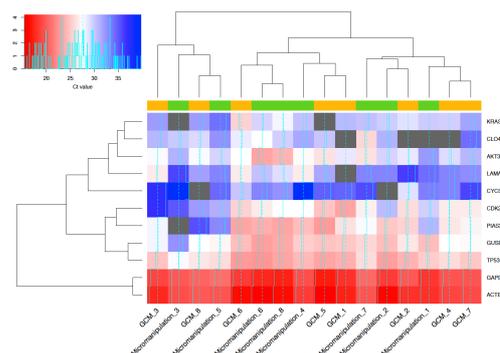


Fig. 1 qPCR analysis of WTA products from single-cell isolated by GCM and micromanipulation.

(1) T. Yoshino et al., *Anal. Chem.* **88**, 14 (2016).

(2) Y. Sasagawa et al., *Genome Biol.* **14**, 4 (2013).

2M20

細胞の一括電気回転計測で同定した膜容量に基づく細胞種の識別

○河合 志希保^{1,2}, 有本 聡², 是永 継博², 鈴木 雅登¹, 安川 智之¹
(兵庫県大院物質理¹, パナソニック株式会社²)

Identification of Cell Types Based on Membrane Capacitance Determined By Electrorotation Measurements
Shikiho Kawai,^{1,2} Satoshi ARIMOTO,² Tsuguhiro KORENAGA,² Masato SUZUKI,¹ and Tomoyuki YASUKAWA¹
(Hyogo Univ.,¹ Panasonic Corp.²)

1. 目的

本研究では、2枚の交互くし型アレイ電極を組み合わせた3次元グリッド電極デバイス(3D-IDA)を用いて一度に300個の単一細胞を電気回転させ、細胞膜容量を決定した。本デバイスを用いて形状が類似した4種類の血球系細胞(Jurkat細胞, THP-1細胞, K562細胞, WEHI-231細胞)の電気回転速度から、それぞれの細胞膜容量を計測し、その膜容量から細胞の種類が識別可能なことを明らかにした。

2. 実験

2枚の交互くし型電極基板(電極幅20 μm 、電極間隔30 μm)をそれぞれのバンドが直交するように厚み30 μm のスペーサーで張り合わせて3D-IDAとした。本構成により、4種類のマイクロバンド電極で囲まれたマイクログリッド空間を密に創出し、一括電気回転を実現させた。誘電泳動用緩衝液(マンニトール水溶液で希釈したRPMI培地、導電率0.36 S/m)に分散させた細胞懸濁液をデバイス内に導入し、交流電圧を印加した。印加周波数を変化させた時の、それぞれの細胞の電気回転速度を計測した。電気回転速度、溶液の導電率および細胞の半径から、電気回転の理論に従い、細胞膜容量を導出した¹。膜容量の導出には、電気回転速度の実験データと理論値を細胞質導電率と細胞膜容量を変数にして、最小二乗法によってフィッティングさせた。

3. 結果および考察

4×10^7 cells/mLに調整したK562細胞懸濁液を3D-IDAデバイスへ導入し、交流電圧を印加した。交流電圧の印加によって180 grids中84 gridsで電気回転計測に適した単一細胞での補足が観測された(Fig. 1)。K562細胞の印加周波数が100 k -1000 kHz、印加電圧が5 Vppにおける電気回転速度の変化をFig. 2に示した。印加周波数の増加に伴い、回転速度が増加し、600 kHzにおいて回転速度は最大となった。それ以上の周波数を印加した場合、回転速度が減少した。この実験値に対して理論値をフィッティングさせ、膜容量を算出した。結果、 $12.0 \pm 0.09 \text{ mF/m}^2$ となり先行研究と同等の値²となった。同様に、Jurkat, THP-1, WEHI-231細胞の膜容量を導出した。Jurkat, THP-1膜容量はそれぞれ 11.0 ± 0.20 , $12.8 \pm 0.09 \text{ mF/m}^2$ となり先行研究と同等の値^{3,4}となった。WEHI-231の膜容量を電気回転によって計測した先行研究はなく、 $11.9 \pm 0.68 \text{ mF/m}^2$ と初めて同定することができた。また、WEHI-231細胞とJurkat細胞の半径に差はみられないが、WEHI-231細胞の膜容量はJurkat細胞に比べて大きく、THP-1細胞はK562細胞よりも半径が小さいが、膜容量に大きいことが確認できた。このことから膜容量は細胞の大きさだけでなく、表面の形状も影響していることがわかった。本デバイスを用いると一度の実験で膜容量を決定でき、細胞半径と膜容量によって細胞種の同定が可能であることが示唆された。

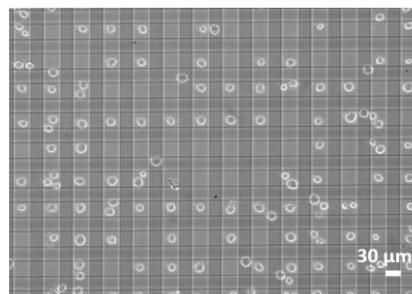


Fig.1 Microscopic image showing electrorotation of K562 cells by 3D-IDA device.

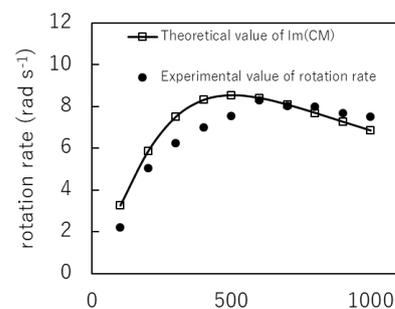


Fig. 2 Electrorotation rate of K562 cells at various frequencies.

- (1) K. V. I. S. Kaler *et al.*, *Biophys J*, **57**, 173 (1990)
- (2) M. Kiesel *et al.*, *Biophys J*, **90**, 4720 (2006)
- (3) Michael B. Sano *et al.*, *Electrophoresis*, **32**, 3164 (2011).
- (4) Sue Chin *et al.*, *Int J Nanomedicine*, **1**, 333 (2006).

S 4. 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)

座長:舟橋 久景(広島大学)

2019年9月6日(金) 09:00 ~ 10:00 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[2N01] SWCNT電極上におけるアーキア由来マルチ銅酵素の酸素触媒還元反応の pHと温度依存性○中尾 紫乃¹、鷹取 拓弥¹、里村 武範²、末 信一朗²、富永 昌人¹ (1. 佐賀大学、2. 福井大学)

09:00 ~ 09:15

[2N02] Employing a stable electron mediator for disposable enzyme sensor○フィットリアナ マヤ¹、レーヴ ノヤ²、平賀 健太郎¹、早出 広司²、池袋 一典¹、津川 若子¹ (1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

09:15 ~ 09:30

[2N03] 多点共有結合によるビリルビンオキシターゼ修飾 MgO鑄型炭素電極の作製と電気化学評価○加藤 貴尚¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、板垣 昌幸^{1,2}、辻村 清也^{2,3} (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院、3. 筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻)

09:30 ~ 09:45

[2N04] 改良型フラボシトクロム b_2 を用いた直接電子移動型乳酸センサーの開発○平賀 健太郎¹、本橋 早紀¹、津川 若子¹、浅野 竜太郎¹、小嶋 勝博¹、池袋 一典¹、早出 広司² (1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

09:45 ~ 10:00

2N01

SWCNT 電極上におけるアーキア由来マルチ銅酵素の酸素触媒還元反応の pH と温度依存性

○中尾紫乃¹, 鷹取拓弥¹, 里村武範², 末 信一郎², 富永昌人^{1*} (佐賀大院工¹, 福井大院工²)

Effect of pH and temperature on bioelectrocatalysis of archea-type multi copper oxidase immobilized onto single-walled carbon nanotubes-modified electrode

Shino Nakao¹, Takuya Takatori¹, Takenori Satomura², Shin-ichiro Suye², Masato Tominaga^{1*}
(Saga Univ.¹, Univ. Fukui²)

1. 目的

アーキア(*Pyrobaculum aerophilum*)由来の耐熱型マルチ銅酵素(アーキア MCO)は、酸素触媒還元能を有する。さらに、耐熱性(80 °C)にも優れているのみならず、比較的フラットな至適 pH も有する。細菌や真菌から得られる酸素触媒還元能を有するそれらと比較しての高い熱・pH 安定性は、長時間稼働可能な酵素燃料電池のカソード触媒としての活用が大いに期待できる。しかしながら、アーキア MCO は室温での活性が極めて低くバイオカソード触媒への応用展開がこれまで困難であった。本研究では、アーキア MCO を単層カーボンナノチューブ(SWCNT)上に固定化することにより、室温での活性向上を期待するとともに、pH と影響を検討した。

2. 実験

アーキア MCO は大腸菌(*BL21-Codon Plus(DE3) -RILP*)中で発現させて抽出・精製した。*Trametes sp* 由来ラッカーゼ(Lac)は、天野エンザイム社製のものを精製して用いた。SWCNT は CVD 法を用いて金ワイヤー上に合成した。SWCNT 電極にアーキア MCO を修飾した(MCO-SWCNT)電極と、コール酸ナトリウムに(SC)に続いて Lac を修飾した(Lac/SC-SWCNT)電極を作製した。測定溶液には pH 3-11 に調製した Britton & Robinson (B&R) 緩衝溶液を用いた。電極の酸素触媒還元反応の検討にはサイクリックボルタンメトリー(CV)を用いた。

3. 結果および考察

B&R 緩衝溶液(pH 3)における MCO-SWCNT 電極での酸素触媒還元電流値は、Lac/SC-SWCNT 電極のそれに比べて小さいものの、これまで電極上で観測された触媒電流値よりも極めて大きい値を示した(Fig. 1)。細かい直径の SWCNT が MCO の T1 サイト付近の疎水部位に食い込むような強い相互作用が生じたため速い電子移動反応が達成できたと推測した。pH 4~5 付近では、MCO-SWCNT 電極の酸素還元電流値は、Lac/SC-SWCNT 電極のそれよりも大きな値を示した。さらに、pH 7~9 においては、Lac/SC-SWCNT 電極において観測されなかった触媒電流が、MCO-SWCNT 電極では観測された (Fig. 2)。

酸素触媒還元開始電位の pH 依存性は、MCO-SWCNT ならびに Lac/SC-SWCNT 電極ともに、それぞれ-56 mV/pH、-52 mV/pH を示し、酸素から水への 4 電子 4 プロトン反応から予想される -59 mV/pH に近い値を示した (Fig. 3)。

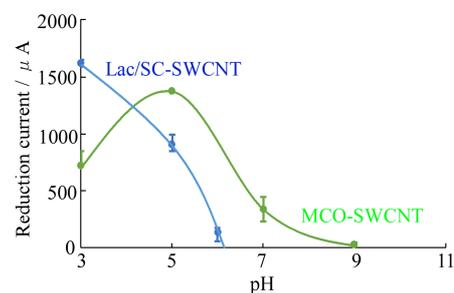


Fig. 1 pH vs. reduction current at Lac/SC-SWCNT and MCO-SWCNT electrodes.

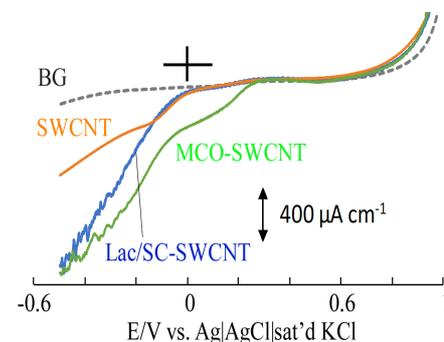


Fig. 2 Voltammograms at Lac/SC-SWCNT, MCO-SWCNT and SWCNT electrodes in B&R buffer (pH 7). Potential sweep rate: 10 mVs⁻¹.

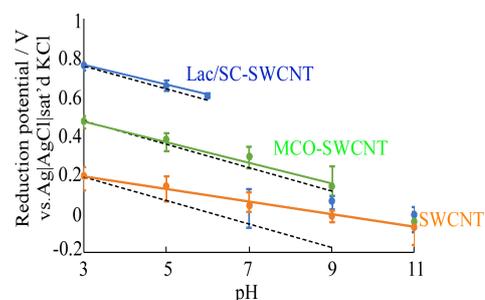


Fig. 3 pH vs. on-set reduction potential at Lac/SC-SWCNT, MCO-SWCNT and SWCNT electrodes.

2N02

Employing a stable electron mediator for disposable enzyme sensor

○ Maya Fitriana,¹ Noya Loew,² Kentaro Hiraka,¹ Koji Sode,² Kazunori Ikebukuro,¹ and Wakako Tsugawa¹

(Tokyo Univ. of Agric. and Technol., ¹ The Univ. of North Carolina at Chapel Hill²)

1. Objective

Construction of disposable enzyme sensors employing a stable electron mediator 1-methoxy-5-ethyl phenazinium ethylsulfate (mPES)

2. Methods

The lactate sensor was constructed in Screen-Printed Carbon Electrodes (SPCE) utilizing *Aerococcus viridans* lactate oxidase (*Av*LOx) A96L mutant, which is less oxygen sensitive¹, and mediated by a new commercially available organic electron mediator mPES². The lactate sensor was evaluated amperometrically, operated at the low potential of +0.2 V vs Ag/AgCl. The sensor response was evaluated in the presence of common redox interferences in blood, subsequently evaluating the storage stability in 25°C for 48 days. To evaluate the availability of mPES as a mediator for other enzymes, the disposable biosensors also were constructed utilizing *Aspergillus flavus* glucose dehydrogenase (*Af*GDH) and *Phanaerous nodum* (*Pn*FPOx) and evaluated following the same method.

3. Results and Discussion

The lactate sensor was constructed successfully and exhibits a high sensitivity ($0.68 \pm 0.12 \mu\text{A}/\text{mM}$) and a wide linear range (0-50 mM lactate) (Fig. 1). The low operation potential minimizes the interference from ascorbic acid, uric acid and acetaminophen. The lactate sensors remain adequate to use after 48 days storage at 25°C. It was proven that mPES also can be employed in other biosensors such as GDH-based glucose sensor and FPOx-based HbA1c sensor by showing the sensor response dependency toward glucose and fructosyl valine, respectively. The mediator mPES is promising to be used for disposable enzyme sensors resulting an accurate analyte measurement along with a good storage stability of enzyme sensors.

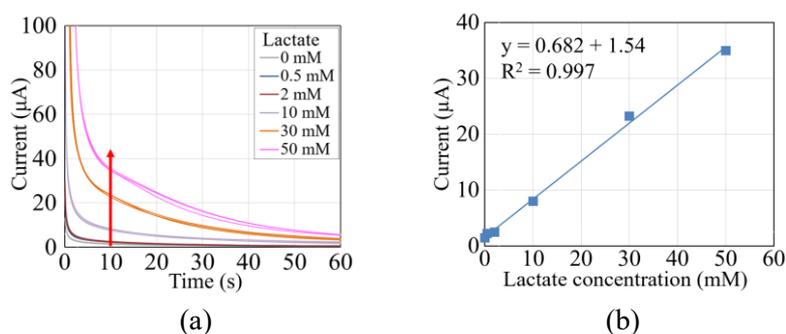


Fig. 1. Evaluation of sensor response of lactate sensor, showing the (a) time courses and (b) calibration curve. Increasing response currents with increasing lactate concentration (red arrow).

(1) K. Hiraka *et al.* *Biosens. Bioelectron.* **103**, 163 (2017).

(2) Dojindo molecular technologies, Inc. "1-methoxy-PES", <http://www.dojindo.com/store/p/1051-1-Methoxy-PES.html> (April 22, 2018).

2N03

多点共有結合によるビリルビンオキシターゼ修飾 MgO 鋳型炭素電極の作製と電気化学評価

○加藤 貴尚¹, 星 芳直¹, 四反田 功^{1,2}, 板垣 昌幸^{1,2}, 辻村 清也^{2,3}
(東理大¹, 東理大総研院², 筑波大³)

Preparation of Bilirubin Oxidase modified
MgOC-templated Porous Carbon by Multipoint Covalent Bonds

Takanao Kato,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda,^{1,2} Masayuki Itagaki,^{1,2} and Seiya Tsujimura^{2,3}
(Tokyo University of Science,¹ RIST TUS,² University of Tsukuba,³)

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た炭素(GMgOC)を使用し、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]。本発表では新たに、GMgOC に修飾したエポキシ基を利用し、ビリルビンオキシターゼを固定化したカソードの作製を行った。

2. 実験

MgOC は、東洋炭素製の平均細孔径 100 nm の粒子を用いた。電子線照射によるグラフト重合により glycidyl methacrylate (GMA) を MgOC に修飾することで GMgOC を合成した。作製した GMgOC をカーボンクロス電極上に塗布した。カソードには、2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)(ABTS)、酵素としてビリルビンオキシターゼ(BOD)を修飾した酵素固定化電極を作製した。作製した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酸素ガス存在下において、1 mol dm⁻³ リン酸緩衝液中にて 3 電極系にて測定した。

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。+0.5 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl)より卑な電位において、触媒酸化電流が観測された。また、1st サイクルの最大電流密度は-1.25 mA cm⁻²であった。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-0.1 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、10 サイクル後に 90%の電流値を保持していたのに対して、未修飾の場合は 65%であった。以上の結果より、本手法によって測定中の酵素およびメディエータの溶出を抑制することに成功したといえる。

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

本研究の一部は、JST-ASTEP (Grant No. JPMJTS1513)および科研費 (基盤 B) 17H02162 ならびに文部科学省私立大学研究ブランディング事業 (平成 29 年度~平成 31 年度) の支援をうけて行われました。

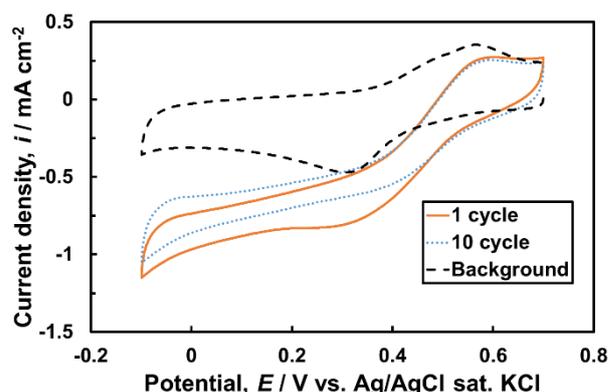


Fig.1 cyclic voltammogram of enzyme electrode using GMgOC

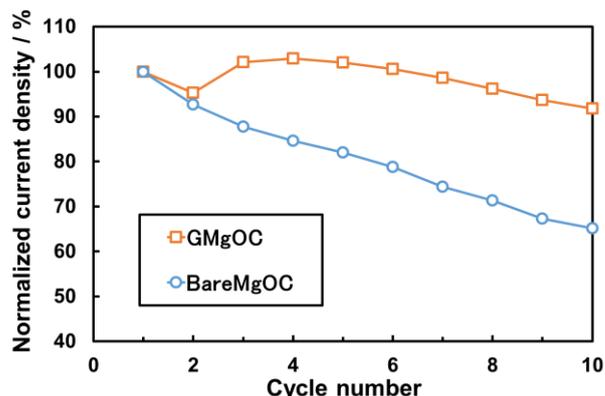


Fig.2 Change in the normalized current density per cycle number at -0.1 V

2N04

改良型フラボシトクロム b_2 を用いた直接電子移動型乳酸センサーの開発

○平賀健太郎¹, 本橋早紀¹, 津川若子¹, 浅野竜太郎¹, 小嶋勝博¹, 池袋一典¹, 早出広司²
(東京農工大¹, ノースカロライナ大学チャペルヒル校²)

Development of direct electron transfer type lactate sensor using engineered flavocytochrome b_2
Kentarō Hiraka¹, Saki Motohashi¹, Wakako Tsugawa¹, Ryutarō Asano¹, Katsuhiko Kojima¹, Kazunori Ikebukuro¹, and Koji Sode² (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,¹ The University of North Carolina at Chapel Hill.²)

1. 目的

L-乳酸は医療、スポーツ、食品の品質管理などにおける重要な指標である。試料中の L-乳酸濃度を正確かつ迅速に測定するため、近年では L-乳酸酸化酵素 (L-lactate oxidase; LOx) と人工電子メディエータを用いた酵素センサーが市販されている。LOx は L-乳酸に対する高い特異性を有することから乳酸センサー素子として応用されてきたが、埋め込み型センサーに応用する場合には酵素反応に由来する過酸化水素の発生や人工電子メディエータの漏出が問題である。そのため過酸化水素が発生せず、かつ人工電子メディエータを用いないセンシングシステムが望ましい。そこで我々はフラボシトクロム b_2 (flavocytochrome b_2 ; Fcb2) という乳酸脱水素酵素に着目した。Fcb2 は LOx と相同性の高い構造を有する触媒ドメインの N 末端側にシトクロム b_5 を有するフラボヘモプロテインである。本酵素は酸素を電子受容体に用いず、L-乳酸を酸化した後、補酵素である FMN、ヘムを介して電極へ直接電子移動することが知られている¹。本研究では Fcb2 の直接電子移動能を向上させるためカーボンナノチューブへの結合能を有するペプチド配列²を Fcb2 の N 末端側に付加した CNTBP-Fcb2 を調製し、カーボンナノチューブを載せた電極に固定することで Fcb2 の配向性を制御し、電極への直接電子移動能の向上を試みた。

2. 実験

Komagataella sp.X 由来 Fcb2 (KxFcb2) 及び CNTBP を付加した CNTBP-KxFcb2 は大腸菌を用いて組換え生産し、陰イオン交換クロマトグラフィー及びゲルろ過クロマトグラフィーによる精製を行った。得られた各精製酵素について人工電子受容体を用いた活性測定及びスペクトル測定を行うことで乳酸に対する脱水素酵素活性及びヘムへの分子内電子移動を確認した。次に多層カーボンナノチューブを積層したグラッシーカーボン電極に対して KxFcb2 及び CNTBP-KxFcb2 溶液を滴下、乾燥させたのち PEGDGE を架橋剤として滴下・乾燥させることで酵素電極を作製した。作製した電極は使用前に 20 mM リン酸緩衝液 pH 7.0 中で平衡化した後、参照極に Ag/AgCl、対極に白金線を用いて L-乳酸を添加しながらクロノアンペロメトリー測定 (印加電位; +300 mV vs. Ag/AgCl) 及びサイクリックボルタンメトリー測定 (掃引速度; 20 mV/sec) を行った。

3. 結果および考察

KxFcb2 及び CNTBP-KxFcb2 精製酵素はそれぞれ 20 mM の乳酸に対する比活性値がそれぞれ 91, 95 U/mg であった。また、スペクトル測定から精製酵素がヘムに由来する吸収ピークを示し、乳酸の添加に伴い速やかにヘムが還元されることが確認された。さらに、いずれの酵素も L-乳酸に対する高い特異性を有することが分かった。サイクリックボルタンメトリーの結果、いずれの酵素も非添加時と比べて乳酸添加時に 300 mV vs. Ag/AgCl 付近で高い電流値が確認されたが CNTBP-KxFcb2 を用いた場合の電流値の上昇の方が顕著だった。クロノアンペロメトリー測定の結果、乳酸濃度依存的な電流値の上昇が確認された。また、KxFcb2 と比較した際、CNTBP-KxFcb2 を用いた場合およそ 1.8 倍の応答電流値を得ることができた。また、カーボンナノチューブの量に依存して電流値が増加した。以上のことから、CNTBP を付加することにより KxFcb2 のカーボンナノチューブに対する配向性を制御し、応答電流値が向上したことが考えられた。

(1) O. Smutok, G. Gayda, M. Gonchar, W. Schuhmann, *Biosens. Bioelectron.* **20**, 1285 (2005).

(2) D. Nii, M. Miyachi, Y. Shimada, Y. Nozawa, M. Ito, Y. Homma, S. Ikehira, Y. Yamanoi, H. Nishihara, T. Tomo, *Photosynth. Res.* **133**, 155 (2017).

S 4. 生命科学と電気化学

セッション11 (一般講演9)

座長:西澤 松彦(東北大学)

2019年9月6日(金) 10:00 ~ 11:00 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[2N05] MgO鑄型炭素を用いたバイオカソード用インクの組成検討による乳酸バイオ燃料電池の出力向上

○後藤 媛香¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也^{2,3}、美川 務⁴、板垣 昌幸^{1,2} (1. 東京理科大学、2. 東京理科大学総合研究機構、3. 筑波大学、4. 理化学研究所)

10:00 ~ 10:15

[2N06] キトサンを用いたバイオ燃料電池用スクリーンインキの調製と評価

○織田 夏菜子¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、Zebda Abdelkader⁴、辻村 清也^{3,2}、美川 務⁵、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、3. 筑波大学、4. グルノーブル・アルプス大学、5. 国立研究開発法人理化学研究所 生命機能科学研究センター)

10:15 ~ 10:30

[2N07] バイオ電池への応用を目指したガス拡散酸素還元電極

○辻村 清也¹ (1. 筑波大)

10:30 ~ 10:45

[2N08] デンプンを燃料とする多酵素型バイオアノードの作製と電気化学特性

○戸田 瑠璃花¹、堀場 達雄¹、安島 怜甫¹、駒場 慎一¹ (1. 東京理科大学)

10:45 ~ 11:00

2N05

MgO 鑄型炭素を用いたバイオカソード用インクの組成検討による乳酸バイオ燃料電池の出力向上

○後藤媛香¹, 星芳直¹, 四反田功^{1,2}, 辻村清也^{3,2}, 美川務⁴, 板垣昌幸^{1,2}
(東理大理工¹, 東理大総研院², 筑波大³, 理化学研究所⁴)

Improvement of Performance of Printable Lactate Biofuel Cell by Composition Examination of Ink for Biocathode
Himeka Goto,¹ Isao Shitanda,^{1,2} Seiya Tsujimura,^{3,2} Tsutomu Mikawa,⁴ Yoshinao Hoshi,¹
and Masayuki Itagaki^{1,2} (Tokyo University of Science,¹ RIST TUS,² University of Tsukuba,³ RIKEN⁴)

1. 目的

近年、酵素を用いたさまざまな印刷型のウェアラブルデバイスが報告されている。我々はこれまで MgO 鑄型炭素(MgOC)を電極材料として用いた紙基板型バイオ燃料電池の作製を行ってきた¹⁻²⁾。本バイオ燃料電池は、汗中の乳酸と酸素がそれぞれ酵素と反応することで駆動し、乳酸濃度を測定する自己駆動型バイオセンサへの応用が期待されている。自己駆動型の乳酸センサとして使用するには、カソードの酸素還元反応が律速にならないようにする必要がある。そこで本研究では、カソードの電極界面に着目し、バインダーの検討やフィラーの検討によるカソードの出力向上を目的とした。本要旨ではカソードに用いる細孔径の検討について述べる。

2. 実験

Fig.1 に紙基板カソードの模式図を示す。まず基板の和紙に撥水剤を施し、スクリーン印刷によって、基板にリードとしてカーボンインク、酵素触媒反応部として MgOC, ポリフッ化ビニリデン(PVDF), N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を混合した多孔質炭素インクを印刷した。電極が乾燥した後、酸素を基質とする酵素として BOD 溶液を電極上に滴下しカソードとした。本要旨ではフィラーである MgOC の細孔径(30, 72, 100 nm)の検討について述べる。

MgOC の細孔径の検討を行うための評価としてサイクリックボルタンメトリーを行った。測定は三電極法で作用極に自作電極、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に白金線を用い、測定溶液として 1.0 M のリン酸緩衝液(PBS, pH 7.0)を用いて電気化学特性を評価した。

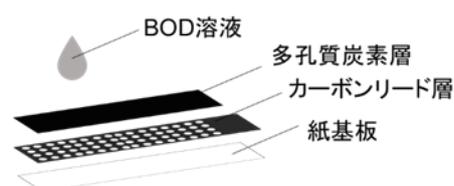


Fig.1 Structure of paper-based biocathode

3. 結果および考察

Fig.2 に異なる細孔径を有した電極のサイクリックボルタモグラムの示す。72 nm の細孔径の電極はシグモイド曲線を描き、ヒステリシスが小さくなった。これは酵素に適当な細孔径を有する MgOC を用いたことで配向性を制御できたことによる。細孔径の検討結果を踏まえて、本研究ではさまざまなバインダーや添加剤を用いた電極について検討した。詳細は当日報告する。

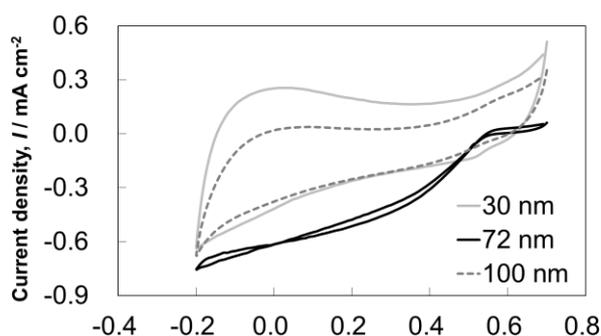


Fig.2 Cyclic voltammograms of paper based biocathode

4. 参考文献

- (1) I.Shitanda et al., *Chem.Lett.*, **46**, 726 (2017).
- (2) I.Shitanda et al., *Journal of Power Sources*, **360**, 516 (2017).

5. 謝辞

本研究の一部は、JST-ASTEP (Grant No. JPMJTS1513)および科研費(基盤B)17H02162ならびに文部科学省私立大学研究ブランディング事業(平成29年度~平成31年度)の支援をうけて行われました。

2N06

キトサンを用いたバイオ燃料電池用スクリーンインキの調製と評価

○織田夏菜子¹, 星芳直¹, 四反田功^{1,2}, Abdelkader Zebda³, 美川務⁴, 辻村清也^{2,5}, 板垣昌幸^{1,2}
(東京理科大学¹, 東京理科大学総合研究院², グルノーブル大学³, 理化学研究所⁴, 筑波大学⁵)

Preparation and evaluation of screen ink using chitosan for printable biofuel cell

Kanako Oda,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda,^{1,2} Abdelkader Zebda,³
Tutomu Mikawa,⁴ Seiya Tsujimura,⁵ and Masayoshi Itagaki^{1,2}

(Tokyo University of Science,¹ RIST TUS,² Université Grenoble Alpes,³ RIKEN,⁴ University of Tsukuba.²)

1. 目的

体液中の乳酸を燃料とするバイオ燃料電池は、次世代のウェアラブル電源として注目されている¹⁾。当研究室ではこれまでに、酵素に適したメソ孔を有する MgO 铸型炭素(MgOC)に乳酸オキシダーゼ(LOx)およびメディエータを物理吸着によって固定化した印刷型乳酸電池を作製してきた¹⁻²⁾。MgOC を用いることで、他の多孔質炭素材料と比べて酵素の溶出が抑制され、バイオ燃料電池の保存および駆動安定性が向上することが知られている。一方、駆動安定性のさらなる向上には生体親和性の高い酵素固定化膜を印刷することが有効であると考えられた。そこで本研究では、生体親和性に優れるキトサン膜をスクリーン印刷によって電極に修飾し LOx の溶出を抑制することでバイオ燃料電池の駆動安定性を向上させることを試みた。

2. 実験

撥水加工した紙基板上にスクリーン印刷によって、カーボンリードおよび MgOC インクを印刷することで多孔質炭素電極を作製した。多孔質炭素電極表面にメディエータである 1,2-ナフトキノンと LOx を順次滴下した。架橋剤であるゲニピンを添加したキトサン溶液を、酵素及びメディエータを滴下した多孔質炭素電極上にスクリーン印刷し、冷蔵庫で 2 晩乾燥させることでバイオアノードを作製した。作製したバイオアノードを用いてクロノアンペロメトリーを行った。測定は三電極法で行い、対極に白金線、参照極に飽和 KCl/Ag/AgCl 電極を用いた。測定溶液は 1 mol dm⁻³ のリン酸緩衝液に乳酸を 0.1 mol dm⁻³ となるように溶解させたものを用いた。測定電位は 0.25 V vs. Ag/AgCl とした。

3. 結果および考察

図 1 にキトサン膜を修飾したバイオアノードと未修飾のバイオアノードの 2 種類を用いて測定したクロノアンペログラムを示す。修飾膜の有無にかかわらず、測定初期(1000 s)では約 1.2 mA cm⁻² の触媒酸化電流が観測された。このことよりキトサン膜は燃料である乳酸の透過を阻害しないことがわかった。未修飾のバイオアノードでは、測定から 30000 s 経過後に電流値が 81%減少した。一方で、キトサン膜を修飾したバイオアノードは、電流値の減少率が 48%となった。これは、キトサン膜によって LOx の溶出が抑制されたことに起因すると考えられた。

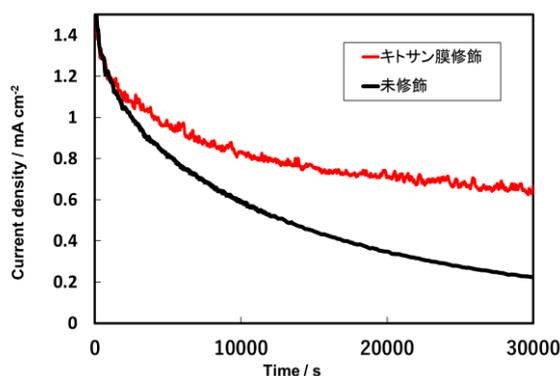


図 1 スクリーン印刷でキトサン膜を修飾したバイオアノードのクロノアンペログラム

4. 謝辞

本研究の一部は、JST-ASTEP (Grant No. JPMJTS1513) および科研費 (基盤 B) 17H02162 ならびに文部科学省私立大学研究ブランディング事業 (平成 29 年度~平成 31 年度) の支援をうけて行われました。

5. 参考文献

- (1) I. Shitanda et al., *Chem. Lett.*, **46**, 726 (2017).
- (2) I. Shitanda et al., *Journal of Power Sources*, **360**, 516 (2017).

2N07

バイオ電池への応用を目指したガス拡散酸素還元電極

○辻村清也 (筑波大)

Air-breathing cathodes for biofuel cell application

TSUJIMURA Seiya (Univ. Tsukuba)

本講演では、これまで我々のグループで取り組んできたバイオ燃料電池への応用を目指したガス拡散酸素還元電極について紹介する。バイオ燃料電池では、ナノ電極材料や高活性酵素の開発によりその性能は向上しており、カソードでの酸素の供給が性能を制限する主な要因となっている。酸素の溶解度は低く、また溶液中の酸素の拡散係数も高くない。この問題を解決するために、空気中の酸素を取り込み、電解質溶液層を薄くすることで、電極表面付近の酵素への酸素の供給不足を解消する検討がこれまでなされてきた。20__年に EDLC の電極デザインを参考に、PTFE を結着材として用い、カーボンブラックと PTFE を適当な比率で混ぜてカーボンペーパーに塗布し、酵素に非常に高い電極触媒活性を有する大腸菌由来の CueO を用いることで、ガス拡散型の酵素電極を発表した[1]。材料の特性に応じて適当な組成のインクを調製することで電極表面の親水性・疎水性を制御する技術である。しかし、この撥水性の制御は容易ではなくノウハウを要する。また、カーボンペーパーは割れやすく、それを保護する構造を有する容器が必要になる。一方で、集電体としてフレキシブルなカーボンクロスを用いることもでき、これはウェアラブル用途に適している[2]。

Nafion のような固体高分子型電解質ではなく、電解質溶液が存在する場合、電極表面から溶液が漏れだすことがある。溶液の透過を抑制する膜を溶液と電極の間に導入することで液漏れを抑えることもできる[2, 3]が、同時に物質輸送を妨げる場合もある。PTFE などの撥水層を厚くガス拡散層（集電体）に塗布することで撥水性を制御できる。塗布の方法について、PTFE 分散液にカーボンクロスを浸し引き揚げた後に乾燥させる方法[4]、PTFE 懸濁液をブラシあるいはスプレーでコートする方法[5]がある。用途、デバイスデザインに応じて撥水性を制御する。

酵素を電極触媒に用いる場合、カーボンブラックや多孔質炭素を塗布し、その上に酵素を担持する。CueO のみならず、適切な多孔質炭素と組み合わせることでビリルビンオキシダーゼも利用可能である。この時に、炭素のインクを電極上に担持するために用いる結着材には、撥水性を高める場合には PTFE のような撥水性の高いバインダーを[1,2]、先述のようにガス拡散層の撥水性を制御できれば PTFE でなくてもよい。また、酵素を先に電極に担持した後に、撥水剤をその上から塗布することもでき、この時に撥水剤を極性の低い溶媒に分散することで水層に存在する酵素へのダメージを減らすことができる[5]。

微生物燃料電池（MFC）に応用する場合、その作動時間の関連から、酵素ではなく白金以外の無機の触媒が適している。白金は MFC の燃料液、例えば廃水や尿など、に含まれる物質によって活性を失うことがある。白金にかわる適切な触媒を選ぶことで長時間の運転が可能になる[6]。ただし、界面活性剤の働きをする化合物は撥水性を低下させ、ガス拡散電極の活性を低下させる[7]。MFC への応用の難しさは、長期安定性であり、それには燃料以外の物質の触媒への影響のみならず、電極の撥水性への影響も考慮しないとイケない。

[1] R. Kontani et al., *Bioelectrochemistry*, 76 (1/2), 10-13 (2009).

[2] A. Niiyama, *J. Power Sources*, 427, 49-55 (2019)

[3] H. Sakai et al., *Energy Environ. Sci.*, 2 (1), 133-138 (2009).

[4] I. Shitanda, et al., *J. Power Sources*, 436, 226844 (2019)

[5] T. Nakagawa et al., *Electrochem. Commun.*, 36, 46-49 (2013).

[6] S. Freguia, submitted

[7] S. Harakawa, in preparation

2N08

デンプンを燃料とする多酵素型バイオアノードの作製と電気化学特性

○戸田 瑠璃花, 安島 怜甫, 阿部 善也, 堀場 達雄, 駒場 慎一 (東京理科大)

Electrochemical Performance of Multi-Enzyme Modified Bioanode to Utilize Starch as a Fuel
Rurika Toda, Reiho Yasujima, Yoshinari Abe, Tastuo Horiba, and Shinichi Komaba
(Tokyo University of Science)

1. 目的

バイオ燃料電池は、酵素の触媒作用による基質の酸化還元反応を利用した発電デバイスであり、温和な条件（中性、常温）で作動し、生体適合性が高いという利点を持つため、ペースメーカーなどの体内埋め込み型医療機器の電源や簡易可搬電源としての応用が期待されている。当研究室では、加水分解酵素、異性化酵素、酸化酵素の3種類の酵素を用いることで、ショ糖、ブドウ糖、果糖、麦芽糖を燃料とするバイオ燃料電池用多酵素型バイオアノードの開発を進め、優れた電極特性を報告してきた¹。本研究では、バイオ燃料電池の適用性のさらなる拡張のため、穀物に含まれる多糖類のデンプンに着目し、デンプンおよびブドウ糖を燃料として使用できる新規多酵素型バイオアノードを作製し、電気化学特性を評価した。

2. 実験

カーボンフェルト: CF (2 mm 厚, 直径 11 mm) 上に、還元型酸化グラフェン: RGO/カーボンナノチューブ: CNT 分散液、メディエータ (9,10-フェナントレンキノン: PQ) 溶液、酵素 (α -アミラーゼ: α -AMY, グルコアミラーゼ: GAL, ムタロターゼ: MUT, フラビンアデニンジヌクレオチド依存性グルコース脱水素酵素: FAD-GDH) 溶液をそれぞれ滴下し、多酵素型バイオアノードを作製した。三電極式セル (作用極: バイオアノード, 参照極: Ag/AgCl 電極, 対極: 白金線) を用い、0.8% (w/v) デンプンを分散したリン酸緩衝液 (pH 7.0) 中、25°C で電気化学特性を評価した。RGO/CNT は酸化グラフェン(GO)と CNT の混合分散液をテフロン容器にて 180°C で 24 時間オートクレーブ処理することで合成した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に多酵素型バイオアノードによるデンプン分解機構を示す。(i),(ii)における加水分解、(iii)の異性化反応を経て (iv) の脱水素酸化反応

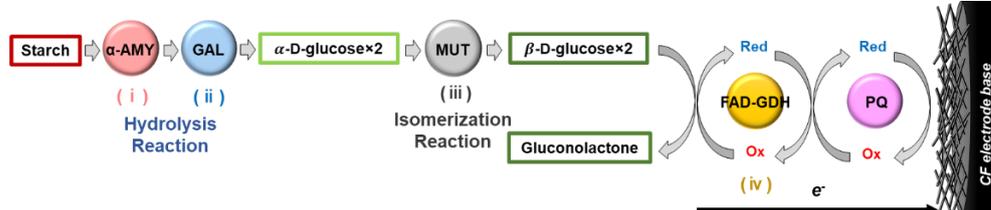


Fig. 1. Schematic diagram of starch-oxidizing process in the multi-enzyme modified electrode.

に至る一連の過程が一つの電極上で進行することを期待している。標記バイオアノードで得られるサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。デンプンを含む電解液中において -0.05 V 以上で酸化電流が得られ、過去に報告されたデンプンを燃料とする多酵素型バイオアノード²よりも高出力なバイオアノードの実証に成功した。これは、酵素の分子サイズより大きな空隙を有する RGO/CNT を電極材料に用いたことで酵素-電極間の接触面積が増加したこと、および空隙を活用した修飾方法によって酵素の変性が抑制され、安定性が高まったためと推測される。また α -AMY と GAL の併用により、デンプンが効率的に分解されたことも寄与していると考えられる。発表では電極の表面形態やグルコース系との特性の比較についても詳細に議論する。

(1) R. Yasujima *et al.*, *ChemElectroChem*, **5** (16), 2271 (2018).

(2) A. Kondo *et al.*, *New Biotechnology*, **30** (5), 531 (2013).

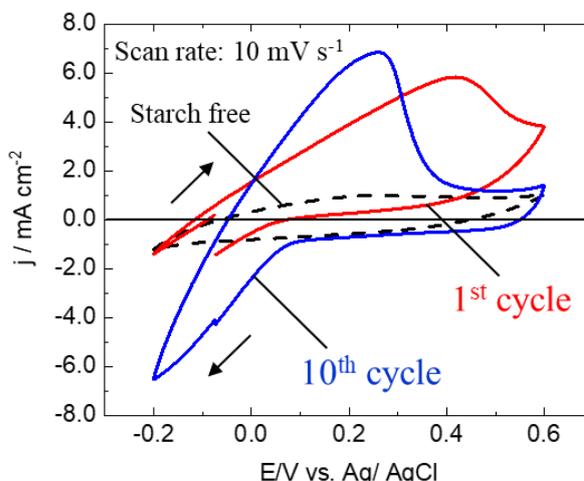


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the bioanodes examined in 40 mmol dm^{-3} PBS (pH 7.0) containing 0.8% (w/v) starch at 25 °C.

S 4. 生命科学と電気化学

セッション12 (一般講演10)

座長:富永 昌人(佐賀大学)

2019年9月6日(金) 11:00 ~ 12:00 N会場 (S1-14)

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・化成品・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。

[2N09] MgO鑄型炭素修飾カーボクロスを基板とする 3種類の酵素を利用した4電子反応型乳酸バイオ燃料電池

○津永 幹¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也³、美川 務⁴、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院、3. 筑波大学 大学院数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻、4. 国立研究開発法人 理化学研究所 生命機能科学研究センター)

11:00 ~ 11:15

[2N10] MgO鑄型炭素修飾カーボクロスを用いたバイオ燃料カソードの電気化学インピーダンス評価

○井上 裕迪¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也^{2,3}、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、3. 筑波大学)

11:15 ~ 11:30

[2N11] 皮膚イオントロニクスデバイスの研究と開発-4

水野 貴也¹、草間 慎也¹、吉田 昭太郎¹、○西澤 松彦¹ (1. 東北大)

11:30 ~ 11:45

[2N12] 紙基板グルコースバイオ燃料電池の人工尿に対する応答性評価ならびに無線伝送デバイスを利用した自己駆動型バイオセンサへの応用

○藤村 優輝¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也^{2,3}、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院、3. 筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻)

11:45 ~ 12:00

2N09

MgO 鑄型炭素修飾カーボクロスを基板とする 3 種類の酵素を利用した 4 電子反応型乳酸バイオ燃料電池

○津永幹¹, 星芳直¹, 四反田功^{1,2}, 美川務³, 辻村清也⁴, 板垣昌幸^{1,2},
(東理大理工¹, 東理大総研院², 理研³, 筑波大⁴)

Preparation and electrochemical evaluation of lactic acid biofuel cell
based on a multiple enzyme modified carbon cloth anode

Motoki Tsunaga,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda,^{1,2} Tsutomu Mikawa,³ Seiya Tsujimura,⁴ and Masayuki Itagaki^{1,2}
(Tokyo University of Science,¹ RIST TUS,² RIKEN,³ University of Tsukuba⁴)

1. 目的

我々はこれまでにカーボクロスに MgO 鑄型炭素(MgOC)を修飾した高出力なバイオ燃料電池を研究してきた^{1,2}。現在主に研究されている乳酸バイオ燃料電池では乳酸オキシダーゼ(LOx)を用いた乳酸からピルビン酸への 2 電子酸化を利用している²。一方で、酵素カスケードを利用することで乳酸バイオ燃料電池の性能を向上させることが可能である³。そこで本研究では、アノードに LOx に加えて、ピルビン酸脱炭酸酵素(PDC)とアセトアルデヒド脱水素酵素(ALDH)を修飾させた新たなバイオ燃料電池を開発した。これにより生成したピルビン酸から、さらにアセトアルデヒドを経由し、酢酸が生成する 2 電子反応を生じさせることで合計 4 電子を取り出すことができる。

2. 実験

MgOC を修飾したカーボクロスのカソード, MgOC を修飾していないカーボクロスのアノードとした電極を作製した。アノードには 1,2-ナフトキノンとアセトアルデヒド脱水素酵素 (ALDH), ピルビン酸脱炭酸酵素 (PDC), 乳酸オキシダーゼ (LOx)を滴下した。カソードではビリルビンオキシダーゼ (BOD) を滴下した。バイオ燃料電池の性能はクロノポテンシオメトリーを電流密度 1 mA cm²で行うことで評価した。電解液には乳酸 100 mmol dm⁻³ を含む 1 mol dm⁻³ リン酸緩衝液 (pH 7.0) を用いた。

3. 結果および考察

アノードに LOx 20 unit, PDC 40 unit, ALDH 20 unit を滴下修飾したバイオアノードと BOD 9unit を滴下修飾したバイオカソードを組み合わせたバイオ燃料電池とアノードに LOx 20 unit のみを修飾したバイオアノードを用いたバイオ燃料電池について、電流密度 1 mA cm²でクロノポテンシオメトリーを行った (図 1)。

乳酸オキシダーゼのみを修飾したアノードを用いた場合、50 s で電圧が 0.4 V まで降下した。一方で、新たに作製したアノードを用いたバイオ燃料電池では、約 6 倍の 300 s まで 0.4 V 以上の電圧を維持していた。これは、複数の酵素を修飾したことで、乳酸の 2 電子酸化に加えて、アセトアルデヒドの 2 電子酸化が生じたためである。

また、生成したピルビン酸は濃度が高くなると乳酸の活性を阻害することが知られており、PDC を用いることで LOx の阻害が起こらなくなったことも要因の 1 つであると考えられる。

4. 参考文献

- (1) A. Niiyama et al., *Journal of Power Sources*, 427, 2019, 49.
- (2) I. Shitanda et al., *Journal of Power Sources*, 436, 2019, 226844.
- (3) D. Sokic-Lazic et al., *Electrochimica Acta*, 56, 2011, 0772.

5. 謝辞

本研究の一部は、JST-ASTEP (Grant No. JPMJTS1513) および科研費 (基盤 B) 17H02162 ならびに文部科学省私立大学研究ブランディング事業 (平成 29 年度~平成 31 年度) の支援をうけて行われました。

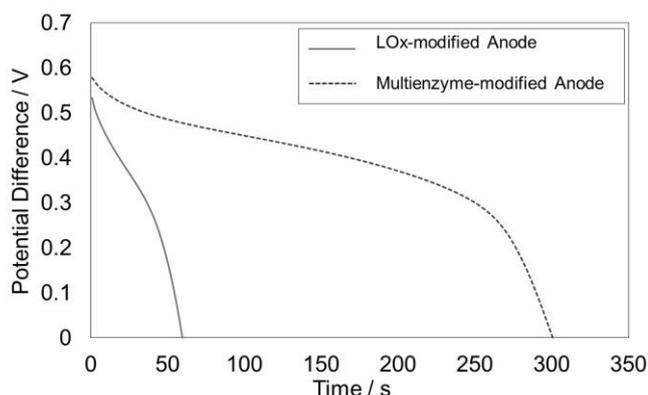


Fig.1 Galvanostatic evaluation of biofuel cells combining single enzyme modified anode or multiple enzyme modified anode and bilirubin oxidase modified cathode

2N10

MgO 鑄型炭素修飾カーボンをを用いた バイオ燃料カソードの電気化学インピーダンス評価

○井上 裕迪¹、星 芳直¹、四反田 功^{1,2}、辻村 清也^{2,3}、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、3.筑波大学)

Analysis on Biocathode based on MgO-templated Carbon-modified Carbon Cloth by Impedance Spectroscopy

Huromichi Inoue,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda,^{1,2} Seiya Tsujimura,³ and Masayuki Itagaki^{1,2}

(Tokyo University of Science,¹ RIST TUS,² University of Tsukuba³)

1. 目的

近年、高比表面積かつ酵素の固定化に適した細孔を有する MgO 鑄型炭素(MgOC)を用いることで、酵素の固定化量を飛躍的に向上させることでバイオ燃料電池の出力を向上させる試みがなされている^{1,2)}一方で、バイオ燃料電池のさらなる出力向上のためには、基質(燃料)やプロトンの供給を効率良く行うことが必要となる。そこで、本研究ではカーボンを MgOC を担持したバイオカソードを作製し、バイオカソードの電極構造および駆動安定性を 3D インピーダンス測定によって評価した。

2. 実験

細孔径 100 nm の MgO 鑄型炭素(東洋炭素製)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、アセチレンブラックを 2-プロパノール中に分散させることで多孔質炭素インクを作製した。作製した多孔質炭素インクにカーボンを浸漬させて、60 °C で 24 h 乾燥させた。その後、15 min UV 照射を行い、ビリルビンオキシターゼ (BOD) とメディエーターである 2,2'-アジノビス(3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸) (ABTS) を修飾することでバイオカソードを作製した。作製したバイオカソードのサイクリックボルタンメトリーおよび 3D インピーダンス測定は三電極法で行った。作用極にバイオカソードを、対極に白金メッシュを、参照極に飽和 KCl Ag/AgCl 電極を用いた。測定溶液には 1 mol dm⁻³ のリン酸緩衝液 (pH 7.0) を用いた。3D インピーダンスの測定周波数範囲は 100 kHz から 100 mHz とし、対数掃引 1 桁 5 点の条件で測定を行った。

3. 結果および考察

作製したバイオカソードのサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、約 0.5 V 付近から、酸素の触媒還元電流値の立ち上がりが確認された。また、0.1 V より卑な電位で酸素の拡散限界電流がみられた。

図 1 に 0.5 V におけるバイオカソードの 3D インピーダンススペクトルを示す。また図 2 に、0 s および 3000 s における瞬間のインピーダンスを示す。それぞれ、高周波数域には MgOC とカーボンクロス間の接触抵抗に起因する半円、低周波数域に電気二重層容量と電荷移動抵抗に起因する容量性半円が確認された。低周波数域に確認される容量性半円は時間が経過するにつれ、大きくなった。これは電極に固定された酵素の BOD およびメディエーターである ABTS の溶出による電荷移動抵抗の増加によると考えられた。また、中間周波数域に、細孔内の溶液抵抗と MgOC 間の接触抵抗に起因する 45° の直線領域が現れた。得られたスペクトルを、等価回路モデルを用いて評価した。詳細は当日報告する。

4. 参考文献

- (1) A. Niiyama et al., Journal of Power Sources, 427, 2019, 49.
- (2) I. Shitanda et al., Journal of Power Sources, 436, 2019, 226844.

5. 謝辞

本研究の一部は、JST-ASTEP (Grant No. JPMJTS1513) および科
研費(基盤 B) 17H02162 ならびに文部科学省私立大学研究ブランディング事業(平成 29 年度~平成 31 年度)
の支援をうけて行われました。

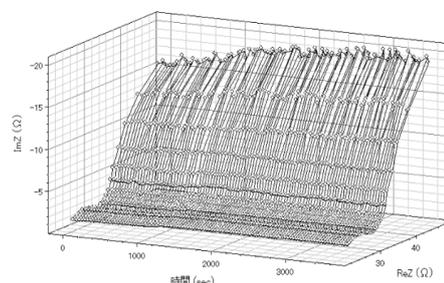


図 1 作製したバイオカソードの 3D インピーダンススペクトル

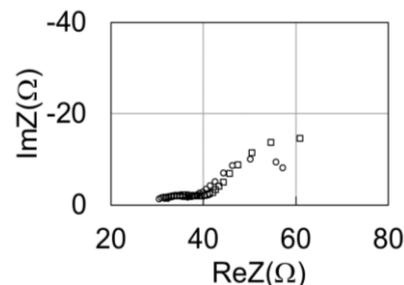


図 2 0 s (○) および 3000 s (□) におけるインピーダンススペクトル

2N11

皮膚イオントロクスデバイスの研究と開発-4

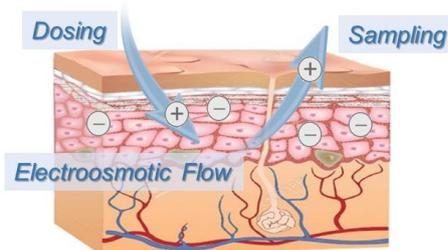
水野 貴也¹、草間 慎也¹、吉田 昭太郎¹、○西澤 松彦¹ (1. 東北大)

Skin Iontronic Device Engineering

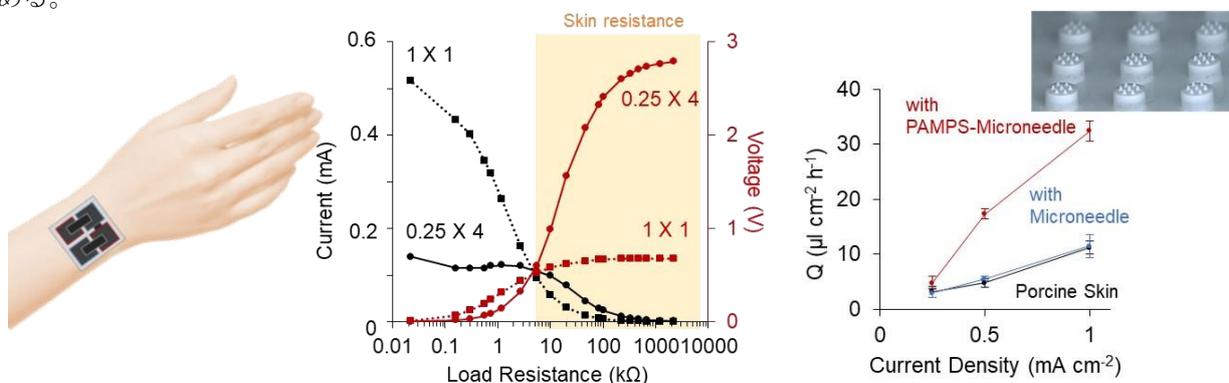
Takaya Mizuno,¹ Shinya Kusama,¹ Shotaro Yoshida,¹ Matsuhiko Nishizawa¹ (Tohoku Univ.,¹)

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氣的（イオニック）であることが次々に明らかとなり、例えば、表皮細胞のイオン輸送が作り出す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判明している。

本研究では、神経・筋肉系で確立を遂げた電氣的な計測・制御の技術体系を皮膚に展開し、皮膚の構造と機能を表皮層のイオン分布やイオン動態に対応付けて理解するとともに、電子デバイスによって計測制御する「皮膚イオントロクス工学」の開拓を進めている。今回は、赤色光の照射による皮膚バリア機能の回復促進効果について、表皮電位計測によって追跡した結果を中心に発表した。10分程度の赤色光照射によって速やかにバリア修復することが、独自に開発したプローブ型局所表皮電気計によって明示できた。今回は、固定電荷を有する表皮組織のイオン導体特性を利活用する、パッチ型の経皮電気浸透流制御デバイスの開発について発表する。①薬剤浸透の促進や、②皮下間質液のサンプリングのために、電気浸透流を効率的に発生させるための材料ベースのデバイスデザインが有効であり、特に、角質層を突破するマイクロニードルへの電気浸透流発生機能の付与が重要だと判ってきている。また、これら直流通電の電源オプションとして酵素バイオ電池の開発状況についても報告する予定である。



実験概要：薬剤浸透の促進や、皮下間質液のサンプリングのために、伸縮性有機電源（酵素電池）と電気浸透流発生機構の開発を進めてきた。皮膚親和性を保証するための柔軟性を、伸縮性酵素電極の搭載、薄型デザイン（~1.5mm）、小面積（~2cm²）で実現の見通しである。以下の図は、一定面積（1 cm²）に統一したバイオ電池について、単セルとシリーズ接続セルの出力比較であり、経皮抵抗の領域では、シリーズ接続セルが電圧だけでなく電流値においても優れることが判る。イオン伝導性マイクロニードルの利用で経皮抵抗を一定とし、電気浸透材料を充填することで浸透流量が格段に増大するデータも示す。実験と結果の詳細、および、これらの技術蓄積を盛り込んだバイオ発電パッチの製品化に向けた取り組みの進捗を説明する予定である。



PLOS ONE, 2019, 14, e0219198; Journal of Biomechanical Engineering, 10.1115/1.4043522; Biosensor and Bioelectronics, 123 (2019) 108; Analyst, 143 (2018) 5545; Advanced Healthcare Materials, 6 (2017) 1700465 など
 特願 2019- 39040; 特願 2019- 39041; 特願 2016-106831 など

2N12

紙基板グルコースバイオ燃料電池の人工尿に対する応答性評価 ならびに無線伝送デバイスを利用した自己駆動型バイオセンサへの応用

○藤村優輝¹, 星芳直¹, 四反田功^{1,2}, 辻村清也^{2,3}, 板垣昌幸^{1,2} (東理大理工¹, 東理大総研院², 筑波大³)

Evaluation of responsiveness to artificial urine of paper-based glucose biofuel cell and application to self-powered biosensor using wireless transmission device
Yuki Fujimura,¹ Yoshinao Hoshi,¹ Isao Shitanda,^{1,2} Seiya Tsujimura,³ and Masayuki Itagaki^{1,2}
(Tokyo University of Science,¹ RIST TUS,² University of Tsukuba³)

1. 目的

近年、小型かつ安全なウェアラブル電源としてバイオ燃料電池が注目されている¹。当研究室では、紙基板に多孔質炭素をスクリーン印刷したグルコースバイオ燃料電池を報告した^{2,3}。本研究では、このグルコースバイオ燃料電池をおむつに装着し、尿糖由来の発電データを無線モニタリングすることで、非侵襲に糖尿病診断が可能な自己駆動型バイオセンサへの応用を目指している。そこで今回、アノード、カソードの pH 依存性評価、人工尿を用いた性能評価および無線伝送装置の駆動実験をおこなった。

2. 実験

図 1 に電極の模式図を示す。アノードには、グルコースオキシダーゼ (GOD) とメディエータであるテトラシアフルバレン (TTF) を修飾した。カソードには、ビリルビンオキシダーゼ (BOD) を修飾した。アノードおよびカソードの単極評価はサイクリックボルタンメトリーでおこなった。また、アノードとカソードを貼り合わせて単セルを作製し、人工尿における出力評価をおこなった。単極および単セルの評価は、紙基板部の末端を、グルコースを含むリン酸緩衝液 (pH 7.0) または人工尿に浸漬させることで溶液を吸い上げた状態で測定した。

3. 結果および考察

本要旨では、人工尿に対する単極の性能評価の結果について記す。図 2 に、アノードおよびカソードの 1 M リン酸緩衝液 (PBS), 人工尿ならびに人工尿と同程度のリン酸濃度である 20 mM PBS を用いて測定した出力を比較した結果を示す。グラフは 1 M PBS における CV の最大電流値を 100 % として規格化したものである。またアノードは、100 mM のグルコースを含む溶液で測定をおこなった。人工尿での測定では、1 M PBS と比較して、より低い触媒電流密度 (アノード: 73%、カソード: 62%) を示した。また、20 mM PBS での測定においても、1 M PBS と比較して、両電極でより低い触媒電流密度 (アノード: 59%、カソード: 70%) を示した。これらの結果より、人工尿では、低いイオン伝導度および、低い緩衝能による酵素周辺の局所的な pH 変化によって性能低下が引き起こされていると考えられる。また、無線伝送装置を用いた自己駆動型グルコースセンシングをおこなった。詳細は当日報告する。

4. 参考文献

- (1) L. Zhang et al., Biosens. Bioelectron, 35 (2012)155-159.
- (2) I. Shitanda et al., Chem. Commun, 49 (2013) 11110-11112.
- (3) I. Shitanda et al., J. of Power Sources, 360 (2017) 516-519.

5. 謝辞

本研究の一部は、JST-ASTEP (Grant No. JPMJTS1513) および科研費 (基盤 B) 17H02162 ならびに文部科学省私立大学研究ブランディング事業 (平成 29 年度~平成 31 年度) の支援をうけて行われました。

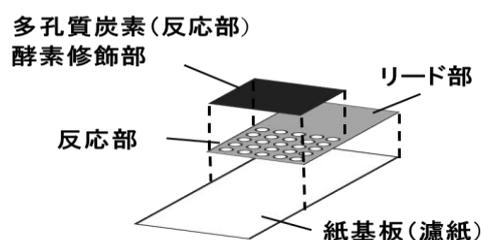


Fig. 1 電極の模式図

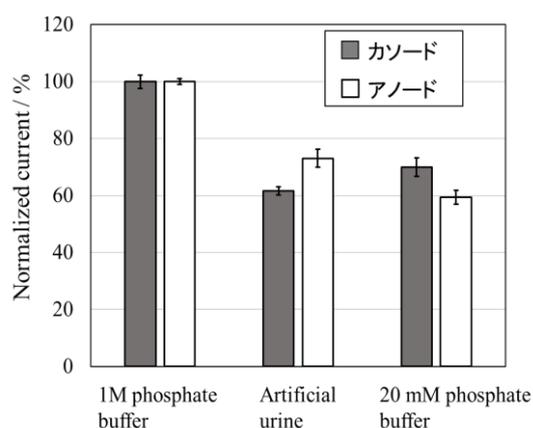


Fig. 2 1 M PBS, 人工尿, 20 mM PBS におけるアノードおよびカソードの性能評価